

PAUL FERNAND MILCENT

Contribuição ao Estudo da Hidrólise Contínua
da Sacarose por Catálise Heterogênea em Leito
de Resina Trocadora de Íons

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

CURITIBA
1989

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA HIDRÓLISE CONTÍNUA
DA SACAROSE POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EM
LEITO DE RESINA TROCADORA DE ÍONS

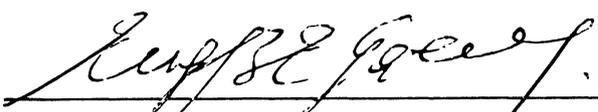
por

PAUL FERNAND MILCENT

Tese aprovada como requisito para obtenção do título de
Mestre no Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química,
pela Comissão formada pelos professores:

Orientador: _____


Prof. Dr. JOÃO BATISTA CHAVES CORRÊA


Prof. Dr. EUGÊNIO B. ENRICO GABELLINI


Prof. Dr. JOSÉ DOMINGOS FONTANA

CURITIBA, 27 de junho de 1989

HOMENAGEM

A minha família pelo incondicional apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. João Batista Chaves Corrêa, pela orientação na realização do presente trabalho.

Ao Professor Dr. Léo da Rocha Lima, pela co-orientação e estímulo ao longo de nossa carreira profissional.

Ao Professor Dr. Renato João Sossela de Freitas, pela compreensão, entusiasmo e igualmente pelo estímulo para a conclusão do estudo.

Aos que proporcionaram os meios materiais necessários, em especial a Refinações de Milho Brasil S.A, COPEL, aos Professores Renato e Eugênio Bernardo Enrico Gabellini, que permitiram o acesso aos seus laboratórios, bem como a COPERSUCAR.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram, cada qual a seu modo, para a execução deste trabalho, em especial aos colegas Professor Dr. Moacir Kaminsky, Professor M. Carlos Ricardo Soccol, Professor M. Paulo Sérgio Growoski Fountoura, Química Eloize Cristina Vassão, Professor Alberto Tadeu Martins Cardoso, Bibliotecária Eliane Maria Stroparo, Professor M. Nei Hansen de Almeida e funcionários das Usinas Piloto da Universidade Federal do Paraná.

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO</u>	1
1.1	OBJETIVO	29
2	<u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	31
2.1	ADOÇANTES NUTRITIVOS E NÃO NUTRITIVOS	31
2.1.1	Adoçantes Nutritivos	32
2.1.1.1	Aspartame	32
2.1.1.2	Polióis	35
2.1.1.3	Steviosídeo	37
2.1.1.4	Thaumatina (Talina).....	37
2.1.1.5	Glycyrrhizina (Mono Amônio Glicirrhizina-MAG)	38
2.1.1.6	Monelina	38
2.1.1.7	Sacarídeos	39
2.1.1.8	Mel	40
2.1.1.9	Dextrinas	40
2.1.1.10	Xaropes de dextrose enriquecidos em frutose	40
2.1.1.11	Lycasina	41
2.1.1.12	Miraculina	41
2.1.2	Adoçantes Não Nutritivos	42
2.1.2.1	Acesulfame K	42
2.1.2.2	Neosugar	43
2.1.2.3	Sacarina	43
2.1.2.4	Ciclamato	44
2.1.2.5	Neohesperidina	45
2.1.2.6	Cloro derivados da sacarose ...	45
2.1.2.7	L-Açúcares	46
2.1.3	Adoçantes de Classificação Não Perfeitamente Definida	46

2.2	PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS	48
2.2.1	Atividade Ótica	48
2.2.2	Configuração dos Monossacarídeos	49
2.2.3	Sacarídeos de Interesse	50
2.2.4	Condutividade Elétrica	52
2.2.5	Doçura	53
2.2.6	Viscosidade	54
2.2.7	Solubilidade	55
2.2.8	Densidade	58
2.3	POLARIMETRIA	59
2.3.1	Rotação Específica	59
2.3.2	Efeito da Concentração sobre a Rotação Específica	61
2.3.3	Efeito da Temperatura sobre a Rotação Específica	64
2.3.4	Mutarrotação	66
2.3.5	Outras Influências	70
2.3.6	Acompanhamento da Inversão por Via Pola- rimétrica	71
2.4	RESINAS DE TROCA IÔNICA	72
2.4.1	Estrutura	72
2.4.2	Campos de Atuação	75
2.4.3	Critérios de Seleção para Fins Catalí- ticos	75
2.4.4	Vantagens e Desvantagens da Catálise por Meio de Resinas Trocadoras de Íons em Relação a Reação Homogênea	76
2.4.5	Cuidados na Aplicação de Resinas pelas Indústrias de Alimentos	78
2.4.6	Armazenagem das Resinas	79
2.5	HIDRÓLISE HOMOGÊNEA DA SACAROSE	80
2.5.1	Ordem da Reação	80
2.5.2	Constante de Velocidade	84
2.5.3	Energia de Ativação	89
2.5.4	Influências Diversas	92
2.6	REAÇÕES SECUNDÁRIAS	94
2.6.1	Por ação Microbiana	94
2.6.2	Em Meio Alcalino	95

2.6.3	Por Ação de Temperatura	97
2.6.4	Em Meio Ácido	98
2.6.4.1	Considerações quanto à reati- vidade dos reagentes	99
2.6.4.2	Influência do pH	101
2.6.4.3	Influência da temperatura	102
2.6.4.4	Influência da concentração da solução	104
2.6.4.5	Substâncias formadas	104
2.6.4.6	Conseqüências da presença de produtos secundários no açúcar invertido	108
2.7	HIDRÓLISE DA SACAROSE POR RESINAS TROCADORAS DE ÍONS	109
2.7.1	Ordem da Reação	109
2.7.2	Efeito da Concentração de Sacarose so- bre a Constante de Velocidade de Reação de Primeira Ordem	113
2.7.3	Energia de Ativação	115
2.7.4	Transferência de Massa Tipo Filme na Reação de Inversão	120
2.7.5	Estudos Relativos ao Tamanho do Catali- sador	121
2.7.6	Importância da Difusão Intrapartícula sobre a Velocidade de Reação	125
2.7.7	Influência da Reticulação da Matriz so- bre a Velocidade de Reação	126
2.7.8	Influência de Outras Substâncias que não a Sacarose sobre a Reação	128
2.7.9	Considerações quanto ao pH da Solução ao Longo da Catálise Heterogênea	136
2.7.10	Efeito da Concentração de Catalisador na Velocidade de Reação	139
2.7.11	Hidrólise da Sacarose e Simultânea Sepa- ração dos Produtos de Reação	142
2.7.12	Estudos Complementares	143
2.8	FUNDAMENTOS DA CINÉTICA E CATÁLISE	148

3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	150
3.1	EQUIPAMENTOS	150
3.1.1	Unidade Principal	150
3.1.1.1	Bombas peristálticas	150
3.1.1.2	Serpentina de pré aquecimento .	150
3.1.1.3	Retentor de gases e vapores ...	150
3.1.1.4	Reator	152
3.1.1.5	Banho de aquecimento	152
3.1.1.6	Indicador de temperatura	153
3.1.1.7	Termômetro de mercúrio	153
3.1.2	Unidade de Regeneração	153
3.1.3	Polarímetro Digital	154
3.1.4	Condutivímetro	154
3.1.5	Balanças	154
3.1.6	Trompas de Vácuo	155
3.1.7	Estufa a Vácuo	155
3.2	INSUMOS	155
3.2.1	Água	155
3.2.2	Sacarose	156
3.2.3	Resina Amberlite IR-120 plus	156
3.2.4	Resina Amberlite IR-118 (H)	157
3.2.5	Resina Amberlyst 15	157
3.3	MATERIAIS DIVERSOS	157
3.4	SISTEMÁTICA DOS ENSAIOS DE CATÁLISE	159
3.4.1	Preparo da Solução de Sacarose	159
3.4.2	Coleta e Preparo da Amostra de Resina ..	159
3.4.3	Regeneração	160
3.4.4	Lavagem	160
3.4.5	Coleta de Amostra para Capacidade de Troca	161
3.4.6	Lavagem do Sistema	161
3.4.7	Montagem do Reator	161
3.4.8	Fixação do Reator no Suporte Definitivo.	162
3.4.9	Montagem Final do Sistema	162
3.4.10	Operação do Sistema	162
3.4.11	Destino Final do Leito Catalítico	164
3.5	MARCHA PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA .	164
3.6	MÉTODO DE CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	167

3.7	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS A PARTIR DA TÉCNICA POLARIMÉTRICA	168
3.7.1	Modelo para a Previsão da Composição da Amostra	169
3.7.2	Método da Determinação Polarimétrica ...	174
3.8	DETERMINAÇÕES CROMATOGRÁFICAS	174
3.9	LEVANTAMENTO DE CARACTERÍSTICAS DOS INSTRUMENTOS DE TRABALHO	175
3.9.1	Desempenho das Bombas Peristálticas	175
3.9.2	Inércia do Reator como Catalisador	176
3.9.3	Isotermicidade do Banho Termostático Agitado	176
3.9.4	Aferição do Sensor Digital de Temperatura	176
3.9.5	Aferição do Termômetro de Mercúrio	177
3.10	QUALIDADE DA SACAROSE EMPREGADA	177
3.10.1	Determinação da Umidade	177
3.10.2	Condutividade	178
3.10.3	Determinação Polarimétrica	178
3.11	DURABILIDADE DAS SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO	179
3.12	JUSTIFICATIVAS GERAIS	180
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	185
4.1	CONSTANTES DE VELOCIDADE	185
4.2	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO ...	192
4.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO ..	196
4.4	DIAGNÓSTICO DA ALTERAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO	197
4.4.1	Erros Experimentais Diversos	197
4.4.2	Imprecisões Analíticas	199
4.4.3	Comparação entre os Métodos de Análise Polarimétrico e Cromatográfico	203
4.4.4	pH das Soluções ao Longo da Catálise ...	207
4.4.5	Reações Secundárias	209
4.5	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO	211
4.6	ENERGIAS DE ATIVAÇÃO	217
4.7	PERFIL GRANULOMÉTRICO DAS RESINAS ESTUDADAS	223
4.8	COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS DIFERENTES RESINAS NA INVERSÃO	225

5	<u>CONCLUSÕES</u>	228
	APÊNDICE	231
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	253

LISTA DE TABELAS

1	Classificação e características dos açúcares líquidos comercializados na Europa e EUA	2
2	Consumo de açúcar pelas Indústrias de Alimentos nos Estados Unidos em 1974	9
3	Viscosidade de açúcares invertidos a 20°C	54
4	Solubilidade da sacarose, D-frutose, D-glucose e açúcar invertido em função da temperatura	58
5	Ponto de saturação de solução de sacarose parcialmente invertida em porcentagem	58
6	Parâmetros de ajuste para a previsão da influência da concentração sobre a rotação específica de açúcares	63
7	Equilíbrio na mutarrotação da D-glucose e D-frutose	68
8	Comparação entre as constantes de velocidade experimentais e aquelas oriundas da correlação de VUKOV	88
9	Cheiro e gosto de produtos isolados na formação de caramelo	98
10	Tempo necessário para a decomposição de 1% do total de D-frutose em solução aquosa em função do pH e temperatura	102
11	Variação da energia de ativação em função da concentração inicial da solução na catálise por LEWATIT SC 104-H	119
12	Efeito da superfície específica externa do catalisador na velocidade de reação com WOFATIT moída a 1% e a 80°C em solução a 20% de sacarose	123

13	Efeito da porosidade e funcionalidade de resinas trocadoras catiônicas gelulares na catálise da inversão da sacarose	127
14	Catálise homogênea e heterogênea descontínua; comparação das constantes de velocidade a 20°C e 20,8 g/100 cm ³ de solução	130
15	Efeito da forma iônica e tipo de resina associada à AMBERLITE IR-120-H ⁺ na constante de velocidade de inversão da sacarose	133
16	Valores das constantes "a" e "b" determinadas por McGOVERN e DRANOFF	135
17	Redução do pH de solução de açúcar refinado comercial pela passagem pelo leito catalítico	138
18	Redução do pH de solução descorada e deionizada pela passagem pelo leito catalítico	139
19	Efeito da quantidade de catalisador na velocidade de reação em descontínuo com WOFATIT-K moída, de diâmetro máximo de 0,2 mm em solução a 20% e a 80°C	140
20	Variação da constante de velocidade com a concentração de resina NALCITE. Reação de primeira ordem	141
21	Características básicas da unidade industrial descrita por SCHNEIDER para produção de açúcar invertido a 65%	144
22	Difusividade e constantes de velocidade de reação intrínsecas em DOWEX 50W-X8	146
23	Características de rótulo do índice de impurezas máximas da sacarose empregada	156
24	Características técnicas das resinas empregadas, segundo o fabricante	158
25	Densidade de soluções aquosas de sacarose e açúcar invertido nas concentrações em peso indicadas e a 20°C	171
26	Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem obtidas nos diversos experimentos efetuados	186

27	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50,2°C e numa concentração na alimentação de 30% em peso	188
28	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 60,4°C e numa concentração na alimentação de 30% em peso	189
29	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 70,5°C e numa concentração de alimentação de 30% em peso	189
30	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50,3°C e numa concentração de alimentação de 50% em peso	190
31	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 60,8°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso	190
32	Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 71,1°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso	191
33	Conversões obtidas pela resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso	191
34	Análises polarimétricas e cromatográficas de amostras oriundas da hidrólise de soluções a 50% em peso de sacarose e a 70°C	205
35	Conversões correspondentes ao início da observação visual de escurecimento das amostras	209
36	Análise granulométrica dos leitos catalíticos	224

LISTA DE FIGURAS

1	Fórmulas estruturais do Aspartame (a), Xilitol (b), Steviosídeo (c), Acesulfame k (d), Neosugar (e), Sacarina (f) e Ciclamato (g)	34
2	Produtos de Conversão do Aspartame	35
3	Fórmulas estruturais da Phyllo dulcina (h) Di-hidro-chalcona da Neohesperidina (i) e glycyrrhizina (j)	47
4	Formas mais estáveis da D-glucose em solução	50
5	Formas mais estáveis da D-frutose em solução	51
6	Fórmula estrutural da sacarose	52
7	Diagrama de equilíbrio do sistema D-glucose - D-frutose - água	56
8	Diagrama de equilíbrio do sistema sacarose-açúcar invertido-água	57
9	Mecanismo de hidrólise da sacarose apresentado por DAWBER et alii	81
10	Mecanismo de hidrólise da sacarose segundo SZEJTLI et alii	83
11	Interconversão de D-glucose, D-manose e D-frutose em meio alcalino	96
12	Mecanismo de conversão da D-glucose em 5-hidroximetilfurfural	100
13	Representação da unidade principal	151
14	Conversões de solução de sacarose a 10% pela AMBER-LITE IR-120, em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito e em quatro temperaturas de operação	193

15	Conversões de soluções de sacarose a 10%, pela AMBERLYST 15 em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito e em três temperaturas de operação	194
16	Conversões de soluções de sacarose a 10% pela AMBERLITE IR-118 em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito e em três temperaturas	195
17	Conversão de solução de sacarose a 15% pela AMBERLITE IR-120 em faixa granulométrica 30/35 USS a 70,1°C (K=0,162 min ⁻¹)	201
18	Cromatograma de amostra semi-hidrolisada	202
19	Conversões em função do tempo de permanência, de soluções de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 50°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador	212
20	Conversões em função do tempo de permanência, de soluções de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 60°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador	213
21	Conversões em função do tempo de permanência, de soluções de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 70°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador	214
22	Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução a 10% de sacarose pela AMBERLITE IR-120, em faixa granulométrica comercial	219
23	Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução a 10% de sacarose pela AMBERLYST 15, em faixa granulométrica comercial	220
24	Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução de sacarose pela AMBERLITE IR-118, em faixa granulométrica comercial	221

25	Comparação da atividade catalítica de diferentes resinas de troca iônica, presentemente estudadas	226
----	---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a	- Constante numérica
ACS	- American Chemical Society
b	- Constante numérica
c	- Concentração em porcentagem em peso por volume (g/100ml)
c'	- Concentração da sacarose (g/ml)
C	- Capacidade de troca da resina (meq/ml)
C'	- Capacidade de troca da resina (meq/g)
C _{AO}	- Concentração inicial do componente A (mol/l)
C _{BO}	- Concentração inicial do componente B (mol/l)
d	- Densidade da solução (g/ml)
d _j ⁱ	- Densidade relativa em "i" C em relação à água pura em "j" C
DE	- Dextrose equivalente
D _p	- Diâmetro médio do peneiramento (mm)
DVB	- Teor de divinilbenzeno
D ₁	- Difusividade nos poros de resina na forma H ⁺ (cm ² /s)
D ₂	- Difusividade nos poros de resina na forma Na ⁺ (cm ² /s)
e	- Constante numérica
E	- Energia de ativação (kcal/mol)
EUA	- Estados Unidos da América
f	- Constante numérica
FDA	- Food and Drug Administration
fH	- Fator da solução ácida
FIN	- Referente ao instante final
fNa	- Fator da solução alcalina
FRU	- Referente à D-frutose
g	- constante numérica
GLC	- Gas Liquid Chromatography
GLU	- referente à D-glucose
GRAS	- Generally Recognized as Safe
grs	- Massa final de resina seca

grud	- Massa de resina úmida drenada
HFCS	- High Fructose Corn Sirup
HMF	- Hidroximetilfurfural
HPLC	- High Perfomance Liquid Cromatography
i	- Enfatiza o fato de tratar-se de uma leitura no instante inicial
ICUMSA	- International Comission for Uniform Methods of Sugar Analysis
INV	- Referente ao açúcar invertido num determinado instante
INV _i	- Referente ao açúcar invertido no instante inicial
jSkCl	- fração molar de KCl na mistura
K'	- Constante de velocidade para hidrólise com HCl
K _K	- Constante de velocidade para hidrólise com HCl tendo KCl na solução
K'1	- Constante de velocidade intrínscica em resina (cm ³ /equiv. totais.min.)
K'2	- Constante de velocidade em solução 3N (cm ³ /equiv.min.)
l	- Comprimento do tubo do polarímetro (dm)
LG	- Líquido-Gás
MAG	- Mono Amônio Glicirrhizina
o	- constante numérica
OBS	- Enfatiza o fato de tratar-se de rotação observada
p	- Porcentagem em peso da substância dissolvida (g/100g) na solução
p'	- Porcentagem de açúcar hidrolisado
p.a.	- Pró análise
PA _o	- Concentração inicial da sacarose em peso da alimentação
PT	- porcentagem em peso total dos açúcares em solução
PVA	- Acetato de polivinila
Q	- Vazão (cm ³ /min)
R	- Constante dos gases 1,9872 x 10 ⁻³ Kcal/mol . k
SAC	- Referente à sacarose num determinado instante
SACi	- Referente à sacarose no instante inicial
S.S.	- Substância seca
t	- Temperatura (Celsius)
T	- Temperatura absoluta (Kelvin)
UHFS	- Ultra High Fructose Sirup
URSS	- União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

USS	- United Standard Sieves (Série ASTM)
V	- Volume do leite (cm ³)
V _{A1}	- Volume da alíquota de solução alcalina tomada para a titulação
VH	- Volume da solução ácida necessária para a neutralização
VN _a	- Volume da solução alcalina contactante
X _S	- Grau de conversão
X _A	- Grau de conversão do reagente A
X _B	- Grau de conversão do reagente B
α	- Rotação observada (graus)
[α]	- Rotação específica (graus)
[α] _D ^t	- Rotação específica (graus) na temperatura t e na faixa de comprimento de onda D do sódio
θ	- Tempo (minutos)
λ	- Comprimento de onda
λ'	- Coeficiente de absorção
μS	- Micro Siemens
τ	- Tempo espacial (minutos) = V/Q (tempo de permanência)
Ω	- ohm

RESUMO

Foi realizada uma revisão quanto à hidrólise da sacarose por resinas de troca iônica, a qual ofereceu fortes indicativos de se constituir em sistema que resulta em baixos custos de produção e em produto de elevada qualidade. Generalizando os estudos de diversos autores, tem-se que: a reação é de primeira ordem; desde que a baixas concentrações, conversões e temperaturas; a difusão intrapartícula controla o processo; a energia de ativação é influenciada pela temperatura, concentração de açúcar; tipo, granulometria e concentração do catalisador; resinas similares oriundas de diferentes fabricantes podem apresentar comportamento catalítico diverso. Como contribuição, levantou-se alguns dados cinéticos, principalmente nas faixas de 50 a 70°C e de 10 a 50% de concentração de alimentação, em reator tubular. As resinas estudadas foram a Amberlite IR-118, Amberlite IR-120 e a Amberlyst 15. Confirmou-se alguns pontos já mencionados, inclusive a ocorrência de desajustes a uma cinética de primeira ordem em condições mais severas de hidrólise. Tais desajustes vincular-se-iam a reações secundárias no sistema, afetando a velocidade intrínseca de reação e a de difusão. Para a ordem de reação já mencionada, as constantes de velocidade não são independentes da concentração da solução.

SUMMARY

A CONTRIBUTION FOR THE STUDY OF CONTINUOUS SUCROSE HYDROLYSIS BY HETEROGENEOUS CATALYSIS IN EXCHANGE RESIN BED.

A review on sucrose hydrolysis by ion exchange resins was realized. It was suggested that the method results in low cost production and in hydrolyzates of high quality. The conclusions of several authors were that the acid hydrolytic reaction is of first-order provided that substrate concentration, conversion rate, and processing temperature are low. The intraparticle diffusion controls the process. The temperature, sucrose concentration, and catalyst size, type and concentration influence the energy of activation. Similar resins from different commercial sources can offer different catalytic behaviours. Kinetic data were determined in the temperature range from 50 to 70°C and in feed concentration range from 10 to 50 g%, working with a tubular reactor. Resins used were Amberlite IR-118, Amberlite IR-120, and Amberlyst 15. Some of the conclusions, for these conditions and catalysts, as well the occurrence of deviations from first-order kinetics under more drastic hydrolysis conditions, has been confirmed. These deviations concern with secondary reactions in the system that influence the intrinsic rate of the main reaction and also the diffusion. Rate constants for the reaction order above mentioned were dependent on solution concentration.

I INTRODUÇÃO

O dissacarídeo O - α - D-glucopiranosil (1 \longrightarrow 2) - β - D-frutonosídeo denominado sacarose, ao ser hidrolisado dá origem à mistura dos monossacarídeos D-glucose e D-frutose, os quais em conjunto e em solução desviam um feixe de luz polarizada para a esquerda, enquanto que uma solução de sacarose o desviaria para a direita. A mistura dos dois monossacarídeos em meio aquoso, com ou sem a presença de sacarose, em grau de pureza variável e ainda em quantidades equimolares ou não, é comumente denominada de açúcar invertido e a reação de hidrólise, de inversão da sacarose. Um termo ainda mais abrangente é o de açúcar líquido, por definição, uma solução de açúcares em água e geralmente referindo-se a misturas de D-frutose, D-glucose e sacarose ⁽²³⁾. Suas características químicas físicas e bacteriológicas são fixadas pelo consumidor, atendendo por sua vez os parâmetros legais estabelecidos ao produto final. São classificados em cinco grandes grupos, segundo a Tabela 1. Os xaropes especiais e o melaço rico se constituem em misturas de sacarose, D-frutose, D-glucose e outros açúcares e ainda de impurezas diversas, sendo o melaço rico o de menor pureza ⁽⁸⁰⁾

Tanto a mistura hidrolisada quanto a D-frutose, que pode ser obtida por seu intermédio, apresentam atrativos técnicos e econômicos principalmente às indústrias de alimentos.

Tabela 1 - Classificação e características dos açúcares líquidos comercializados na Europa e EUA (23, 80, 107)

NOME	Substância seca %	Teor invertido g/100 g em substância seca	Condutividade máxima μ S/cm/ 100 g de S.S.	Máximo de cinzas %	pH mínimo	Cor ICUMSA a 420 nm
Sacarose líquida	65-67	até 2	122	0,07	4	até 25
Açúcar líquido	65-80	até 50	174	0,1	4	até 25
Açúcar invertido	65-80	mais de 50	-	0,1-0,4	4	até 25
Xarope de açúcar especial	65-75	variável	-	variável	4	variável
Xarope de alto teor (Melaço rico)	65-75	variável	-	variável	4	variável

A D-frutose (levulose, açúcar de frutas), um dos mais comuns açúcares naturais, é encontrado em teores elevados no mel, (40,5%), banana (5,85%), maçã (5,93%), pera (5,60%), uva (6,55%) e outros produtos ⁽³⁴⁾, tendo sido oficialmente aprovada nos EUA como substituto do açúcar em alimento para diabéticos, visto que sua metabolização é diferente daquela da D-glucose ⁽⁶³⁾. Este açúcar é absorvido em menor velocidade pelo sangue, e uma vez absorvido é metabolizado principalmente no fígado, por via independente da insulina ⁽⁸⁷⁾. Esta assim não é necessária no transporte deste sacarídeo para as células dos tecidos periféricos do fígado ou para sua fosforilação neste mesmo órgão onde a D-frutose é preferencialmente convertida a glicogênio, mesmo nos casos de diabetes severa ⁽³⁴⁾. Não produz uma elevação brusca nos níveis de D-glucose no sangue, tal como o ocasionado pela própria D-glucose e sacarose ^(46, 89). Apesar de alguma opinião conflitante, condenando o uso ou negando as virtudes deste monossacarídeo (RIGÓ, PASZTOR, PECZNIK, SZÉKESSY) ⁽⁸⁹⁾, desde 1874 já se havia observado sua melhor tolerabilidade por diabéticos ⁽³⁴⁾. É ainda indicada em geriatria, obesidade, intoxicações diversas, condições de esforços físicos severos, esquizofrenia, alcoolismo, neste caso dobrando a velocidade com que o corpo humano metaboliza o álcool, bem como em outros males onde se observa deficiências de metabolização da D-glucose ^(2, 34, 70, 87, 89).

Forma quelatos metálicos úteis nas deficiências orgânicas dos mesmos e se mostra ainda menos ativa para ocasionar cáries dentárias. A completa substituição de sacarose por frutose na alimentação humana por dois anos consecutivos demonstrou redução de mais de 25% na incidência de cáries, não oca-

sionando qualquer alteração metabólica nos voluntários (34,87).

Apresenta, paralelamente às suas vantagens de cunho médico, uma série de outras intimamente relacionadas à indústria de alimentos.

É o mais doce dos açúcares naturais. Numa escala sensorial onde se adota a sacarose como referência, constata-se uma doçura cerca de 1,3 a 1,5 maior, de acordo com as condições de medição (34,89). A doçura relativa da frutose varia com a concentração, pH e temperatura do meio, decrescendo com o aumento dos valores destas variáveis. As variações da doçura relativa se relacionam a variações no equilíbrio entre vários anômeros e a aceitabilidade da configuração dos mesmos pelos sítios receptores de doçura da língua. Esta maior doçura permite a fabricação de produtos de menor teor calórico sem qualquer prejuízo em termos de sabor (34).

A D-frutose tem se mostrado um excelente agente mascarador do sabor amargo final da sacarina e de outros adoçantes sintéticos. A máxima proporção na qual podem efetivamente atuar é de 1% deste adoçante e 99% de frutose, sendo a doçura sob tais condições cerca de 7 vezes maior em relação à sacarose. Neste campo, tem ainda efeito sinérgico com a sacarose. Isto é, uma mistura de sacarose e frutose é mais doce que a mesma concentração de cada um deles isoladamente (34).

Altamente higroscópica, é excelente umectante para o uso em confeitaria e indústrias de panificação.

Por apresentar em solução menor viscosidade que aquelas à base de sacarose, passa a ser de mais fácil manuseio. Tem uma mais ampla faixa metaestável em relação à sacarose e D-glucose o que facilita a estocagem em altas concentrações,

cristalizando ainda a uma velocidade menor que a inerente aos dois carboidratos citados (87).

Por ser muito reativa, em especial com grupamentos amina, permite o desenvolvimento de novos produtos à base de fontes protéicas tais como carne, leite e soja (34, 87), formando com aqueles, combinações aromáticas agradáveis. Igualmente é esta alta atividade química, que explica a intensificação do sabor e aroma naturais de certas frutas. Como degrada e escurece quando aquecida, reduz os custos de processamento em tempo e temperatura, visto que menos calor leva a coloração desejada. Tais reações de escurecimento estão dentre as razões do uso em produtos de panificação (34).

Pode ser empregada na formulação de produtos, tais como confeitos, massas, pickles, mostarda, sucos de frutas, biscoitos e tortas (34, 87). Na faixa de alimentos de baixa caloria, tem ampla utilidade devido ao seu alto poder adoçante em marmeladas, conservas e enlatados de frutas, reduzindo o poder calórico em 30%. No caso de sorvetes, devido ao abaixamento do ponto de congelamento, permite o manuseio em temperaturas de até -18°C .

Um ponto de grande atualidade é sua adição em bebidas dietéticas em proporção de 0,5 a 3%, com as vantagens de que a bebida ganha "corpo"; aumenta o poder adoçante do aditivo artificial e ainda mascara o sabor amargo do mesmo (63).

Enfocando-se especificamente o açúcar invertido, observa-se a inexistência de variação do mecanismo de metabolização deste produto, quando comparado ao da sacarose. Assim, apesar de alguma opinião conflitante, não há qualquer malefício no consumo direto ou indireto desta mistura de carboidra-

tos, exceto no caso de desordens enzimáticas que envolvam intolerância à D-frutose (89). As suas propriedades são particularmente favoráveis nos casos de grande esforço físico quando o organismo requer fontes energéticas facilmente disponíveis, sendo o consumo direto recomendado primariamente a esportistas e trabalhadores manuais (89).

As propriedades tecnológicas do hidrolisado, por sua vez, são muito análogas às anteriormente citadas, tendo em vista o conteúdo de D-frutose em solução (87). As propriedades de mascarar o sabor final amargo de adoçantes mais potentes, bem como o efeito sinérgico adoçante para a sacarose, são igualmente esperadas.

Extremamente higroscópica, absorve e retém umidade mesmo sob clima seco, podendo coletar até 25% de água do ar. Isto faz com que seja o mais efetivo ingrediente retentor de umidade de produtos alimentares ou não. Assim, em assados, auxilia na retenção de umidade ao longo do cozimento e resfriamento (87).

Ainda nos produtos à base de farinha, e como importante fator comercial, aumenta o tempo de prateleira, mantendo a aparência de recém fabricado, evitando a secagem e diminuindo o número de unidades quebradas e rachadas (83, 84, 87).

É mais solúvel que a sacarose e também cerca de 35% mais doce (133).

Juntamente com proteínas, sua alta reatividade permite o desenvolvimento de aromas e coloração desejáveis numa ampla gama de produtos tais como enlatados de carne, batata doce e feijão (133).

Favorece a caramelização, que é um importante fator na

indústria de confeitos e de outros alimentos, conferindo cor e aromas agradáveis a baixos custos, pois as reações de escurecimento iniciam já a partir de 60°C (87, 89, 107).

Mantém o ponto de congelamento baixo, permitindo a existência de recheios fluidos em sorvetes e similares (89).

Por ser composto por monossacarídios, exerce uma maior pressão osmótica que a sacarose, permeando mais rapidamente as membranas dos alimentos sob sua ação (89, 133). Favorece a fermentação e a solubilidade de certas matérias primas (89) e, em soluções concentradas, atua como retardante da cristalização (83).

Em massas como a de tortas, incrementa a interação entre açúcar e gordura e acelera a distribuição dos ingredientes (87). Até cerca de 10% de açúcar invertido é adicionado aos glacês para controlar a cristalização da sacarose. Nesta mesma proporção em doces duros, cremes e géis de amido. De 15 a 25% em caramelos, caldas de chocolate e outros, tais como biscoitos (87).

Além do emprego em confeitaria produz efeitos favoráveis e é usado extensivamente nas áreas de aromatizantes e extratos, xaropes para sorvetes, enlatados de frutas, conservas, enlatados de carnes, e outros. As indústrias de bebidas carbonatadas, vinhos, cervejarias e destilarias apresentam grande potencial de consumo do produto. Nas carbonatadas pode atuar como adoçante e auxiliar de corpo em concentrações de 8 a 14% dependendo do sabor da bebida (26, 87, 89).

De modo geral o açúcar invertido apresenta propriedades tecnológicas muito similares aos HFCS, presentes atualmente de forma corriqueira, nas formulações alimentícias norte

americanas (133).

Na área do desenvolvimento de novos produtos, uma das aplicações do açúcar invertido é o da produção de um mel semi-natural obtido da mistura do mel propriamente dito com um açúcar invertido de boa qualidade. Com o nome comercial de Honi-Mate, apresenta mesmo sabor e odor que o produto natural e as vantagens adicionais de padronização e menor custo (127).

Como pôde ser visto, a sacarose hidrolisada apresenta, por ela mesma, significativo valor tecnológico. Poderá ser produzida pelas próprias usinas e refinarias de açúcar ou ainda, como costumeiro no Brasil, por unidade existente na indústria de alimentos que a tem como insumo. O primeiro modelo é usado em boa extensão, e desde há muito, por número expressivo de países industrializados (89).

O início da fabricação e distribuição do açúcar líquido, em escala industrial, ocorreu em 1925 em New York com o uso da sacarose como matéria prima e, desde então, vem sofrendo contínuo crescimento nos EUA (80,89). Tornou-se importante na Europa a partir de 1950 com a operação de complexos industriais na França, Alemanha e Inglaterra (80). Em 1971, segundo BALDASSARI (11), todos os países de algum nível industrial produzem e comercializam açúcares líquidos que se constituem em geral, de sacarose e produtos de hidrólise em diversas proporções (11). Nesta época entrou em operação a primeira indústria italiana com esta finalidade (80). Nos EUA praticamente todas as indústrias de alimentos empregam açúcares líquidos, estimando-se que cerca de 40% destes estejam na forma de açúcar invertido. Dentre elas as de bebidas, conservas, sorvetes, laticínios, chocolate, doces, biscoitos, tortas e outros.

Tabela 2 - Consumo de açúcar pelas indústrias de alimentos nos Estados Unidos em 1974 ⁽⁵⁴⁾

	Açúcar cristali- zado x 1000 ton.	Açúcar líqui- do x 1000 ton.	Total x 1000 ton.	% de açúcar líquido
Biscoitos	1220	115	1335	9
Bebidas	900	1340	2240	60
Confeitaria e de produ- tos lácteos	1020	450	1470	31
Conservas	520	410	930	44
Outros usos	430	110	540	20

Em 1969, 5,75 milhões de toneladas de açúcar foram consumidos pelas indústrias, das quais 40,5% na forma de açúcares líquidos ⁽⁵³⁾. A Tabela 2 demonstra que em 1974 nos Estados Unidos, cerca de 37% do açúcar consumido por tais indústrias se encontravam na forma de açúcar líquido. De acordo com HERVÉ e LANCRENON ⁽⁵⁴⁾, em 1981 tal proporção era ainda maior.

A Inglaterra é a segunda maior produtora de açúcar líquido tendo um dos seus principais consumidores atuando na área de biscoitos, caramelos e doces em geral ⁽¹¹⁾. Lá, ao menos duas grandes fábricas se dedicam exclusivamente à fabricação do açúcar líquido ⁽⁸⁰⁾. França, Alemanha, Áustria, Bélgica Finlândia, Holanda, Canadá, Austrália, Japão, Polônia, Hungria e outros países produzem e consomem açúcares líquidos. No Chile, relata-se a existência de unidade produtora de 100.000 ton/ano atendendo às necessidades das indústrias de biscoitos,

sorvetes e caramelos (11). JERSCH (63), finalmente, salienta que a maior cooperativa produtora de açúcar de beterraba da Alemanha e uma das cinco maiores da Europa (1984), exporta cerca de 1/3 de sua produção (aproximadamente 1.000.000 de toneladas/ano), sendo parte considerável na forma de açúcar invertido.

Quanto às possibilidades de transporte viável do produto, menciona-se o deslocamento do material de New York a Detroit em navios e vagões tanque. A unidade citada por ANDERSON⁽⁴⁾ o entrega por caminhão tanque de 10.000 litros de capacidade num raio de 150 km da unidade produtora. Os maiores clientes desta unidade em particular são as indústrias de enlatados, geléias, conservas e picles.

Igualmente, WALTER⁽¹³³⁾ comenta que o açúcar líquido se encontra disponível na maioria das localidades dos EUA, graças a utilização de carros ou vagões tanque (1974).

Às indústrias que empregam o açúcar líquido como matéria prima, mencionam-se vários pontos favoráveis ao seu uso:

- . alta pureza química da solução isenta de, por exemplo, traços de ferro, cobre, cálcio, que gerariam precipitados e cor indesejáveis em conservas de frutas (80, 107);

- . ausência de traços de adsorventes e agentes floculantes, o que dificultaria a manutenção de CO₂ em bebidas gasificadas (80);

- . alta pureza microbiológica do produto adquirido, dispensando a necessidade de pasteurização da solução açucarada a ser usada como ilustração, em indústria de laticínios (80, 107);

- . economia nas despesas relacionadas com a implantação da unidade de purificação e inversão, com redução de 80% do ca-

pital inicial investido (11, 54, 80) visto a existência ainda da necessidade de sistema de recepção e estocagem da solução adquirida (89, 107),

- . economia das despesas operacionais, tais como energia, mão de obra, tratamento de água, esterilização, manutenção de qualidade e outras, igualmente da ordem de 80% (11, 54, 80);

- . custo de aquisição em base seca igual ou mesmo inferior ao açúcar cristal (11, 54, 80);

- . a maior parte das indústrias já utiliza o açúcar no estado dissolvido (89);

- . o usuário adquire um produto de composição adequada ao seu processo (107);

- . maior facilidade de controle do processo e de manutenção de condições higiênicas na instalação (107);

- . recebimento de açúcar invertido incolor, ao contrário do amarelado, normalmente obtido pelo próprio usuário (107).

Sob outro prisma, as usinas e refinarias de açúcar teriam igualmente vantagens na produção de açúcares líquidos em suas instalações:

- . comercialização garantida pelo aumento da demanda no mercado mundial (52);

- . redução dos custos de produção pela desnecessidade de operações de cristalização, centrifugação e secagem (54, 80);

- . menor porcentagem de perdas de produção pela inexistência do descarte de águas mães (53, 54, 55, 80, 94), isto é, a cristalização como etapa purificadora é substituída por outras, tais como a adsorção e troca iônica;

- . redução da poluição pela paralela redução do volume de águas mães;

. na Europa, o custo da instalação se amortiza em 12 meses (12). Na França, a margem de lucro é de 10% (54).

Assim, ERMOLAEVA e GALBÁN (38), em 1983, reafirmam que em muitas unidades processadoras de alimento se usa o açúcar líquido no lugar do açúcar granulado. Que o mesmo pode ser produzido de forma centralizada, sendo distribuído por caminhões e vagões tanque. Tal procedimento é economicamente vantajoso, visto que a fabricação do xarope em pequenas indústrias é trabalhoso, exigindo muita mão de obra e instalações.

Um processo típico de produção consiste na passagem da calda a 20-40ºBrix por unidades adsorventes e deionizadoras, inversão opcional, pasteurização e concentração final até 70-76ºBrix, obtendo-se solução com pureza de 99,7 a 99,9% (12, 55).

Para chegarmos a uma mistura de D-glucose e D-frutose, duas são as alternativas principais. O processamento de materiais ricos em amido, tais como o milho e a batata ou então ricos em sacarose, tais como a cana de açúcar e a beterraba.

O milho, extensivamente usado em ração animal, é uma matéria prima nobre, importante fonte de amido, proteínas e gorduras de utilidade óbvia ao atendimento das necessidades humanas. No Brasil, a cana de açúcar, cujo cultivo se estende em enormes áreas por praticamente todos os Estados da Federação, é reservada à produção de sacarose e etanol, e a ela se associam pelo incentivo ao plantio, pela proximidade e mesmo pela propriedade, grandes indústrias produtoras.

O uso do amido desenvolveu-se, em países de climas temperados, devido a dificuldades na produção em larga escala de sacarose, o que exigia a dispendiosa importação do produto (37).

De qualquer modo, antes que a questão econômica se tornasse crítica já em 1938 um processo ácido-enzimático hidrolisava satisfatoriamente o amido em dextrose ⁽⁸⁹⁾. No entanto o produto final era menos doce do que a sacarose, o que levou a realização de estudos para sua isomerização. Apesar do fato que LOBRY de BRUYN e von EKENSTEIN já houvessem estudado tal reação por via alcalina em 1895 ⁽¹⁶⁾, o processo assumiu relevância em 1960, quando o Instituto Japonês de Pesquisa em Fermentação produziu uma glucose isomerase de menor custo ⁽³⁷⁾ o que culminou na produção de um xarope com 42% de D-frutose, 50% de D-glucose e 8% de oligossacarídeos em base seca, que passou a ser conhecido pela sigla de HFCS, isto em 1968. Assim, o grande crescimento da demanda dos xaropes de milho ricos em D-frutose, usualmente 42% em base seca ⁽³⁴⁾, foi estimulado nos EUA na década de 70, pelo alto custo de importação ou produção do açúcar naquele País. Foi incrementada ainda para bebidas e alimentos dietéticos, em vista da polêmica quanto ao uso da sacarina e a conseqüente necessidade de outra substância adoçante. Deste modo, em 1977, já se achavam instaladas nos EUA, cerca de cinco grandes produtoras de xaropes de milho ricos em frutose (HFCS), com teores em D-frutose variando de 42 a 90% ⁽⁵⁾.

A posição competitiva do HFCS como adoçante depende do custo de produção dos demais produtos, dentre eles, os oriundos da sacarose. Os estudos de CUBENAS e SCHRADER ⁽³⁰⁾, quantificam tais custos, demonstrando sua alta dependência com os da matéria prima (milho), sendo o maior dos fatores determinantes nas três escalas de produção analisadas pelo artigo.

A primeira etapa do processo é a liquefação, onde as macromoléculas de amido são rompidas tipicamente por via áci-

da, ou então, pelo uso de α -amilase a 95-110°C por cerca de uma hora.

Na seqüência, a sacarificação pela amiloglucosidade em pH 4,5 a 60°C por 48 h, obtendo-se então um xarope de milho rico em dextrose ⁽⁸⁾. Devido à alta sensibilidade das isomerasas a impurezas, uma completa purificação é necessária por filtração, adsorção e troca iônica. Imobilizadas principalmente por seu custo ⁽²⁶⁾, as enzimas processam na seqüência um xarope a 45% em peso, em pH 8 - 8,5 a 60-70°C, por 3 h ⁽⁸⁾. Nos primórdios da técnica, tal tempo atingia cerca de 90 h ⁽⁸⁷⁾. Desta forma, 45% de dextrose é convertida em levulose e o xarope passa a conter 42% deste material em base seca. O tempo de meia vida do leito isomerizador, perda de 50% da atividade, está em torno de 75 dias, com produtividade de 4.000 Kg de sólidos secos/Kg de enzima, desde que a alimentação seja pura e haja bom controle do pH ⁽²⁶⁾.

Oxiânions de germanato, estanato, borato e molibdato adicionados ao meio de reação favorecem o equilíbrio de isomerização quando adicionados à solução, permitindo atingir-se conversões da ordem de 89% ⁽³⁾. Porém, tal método não é aceito pelas indústrias de alimentos, visto que estes produtos são tóxicos ⁽²⁾. Devido às reações secundárias observadas nesta etapa, é necessária uma nova purificação por resinas trocadoras de íons, filtração e descoramento, após o que, o xarope é concentrado por evaporação e armazenado ⁽³⁷⁾. O enriquecimento é efetuado por técnicas cromatográficas, as quais serão comentadas posteriormente.

A segunda alternativa, bem mais próxima da realidade brasileira como grande país produtor e exportador de açúcar,

é o da hidrólise da sacarose.

Esta hidrólise pode ser efetuada basicamente por dois meios: ácida ou enzimática (40, 80). A hidrólise ácida poderá ser efetuada de modo homogêneo ou ainda heterogeneamente, como no caso do uso de resinas trocadoras de íons na forma ácida. A enzimática de modo semi-homogêneo ou heterogêneo, pelo uso de enzimas ou células imobilizadas. Os dois processos mais utilizados para a produção de açúcar invertido, no entanto, são a hidrólise ácida homogênea com HCl em reator descontínuo e a hidrólise ácida heterogênea por resinas trocadoras de íons em leito fixo (ESTEVES, et alii, 1986) (40).

A técnica mais antiga de produção é, ao que consta da hidrólise ácida homogênea (23). Nas refinarias é normalmente efetuada de modo descontínuo a partir de xaropes altamente refinados com 60 a 70% de concentração em peso, que podem ser obtidos pela dissolução de açúcar cristalizado (20, 44), e em volumes de 3.000 a 30.000 litros de solução (87). Nas unidades que empregam cana de açúcar, a inversão ácida contínua é algumas vezes usada (20).

Obtém-se 50 a 95% de inversão em pH 2,0 por HCl em temperaturas de 60 a 80°C, após mais de 2h de hidrólise. McGINNIS indica que comercialmente usam-se temperaturas entre 36 e 85°C em operações descontínuas de catálise homogênea em meio ácido, com tempos necessários para adequada inversão, de 23 horas a 30 minutos. Após a inversão, o pH da solução é levado de 3,8 a 4,8 pela adição de bases e o produto final é descorado por carvão ativo e filtrado. Para soluções impuras, são usadas temperaturas inferiores a 60°C, para evitar a excessiva formação de cor (20). Em soluções de elevada concen-

tração , obtém-se 100% de conversão em 40 minutos e a 77°C (44) .

A unidade descrita por ANDERSON ⁽⁴⁾ , que opera a partir do açúcar cristal, tem capacidade de produção de 30 toneladas ao dia de solução a 77% de concentração e 53% de inversão. Nesta etapa, a solução a 72°Brix e a pH 2,5 com HCl é mantida por 45 minutos a 75°C, o que leva a promoção de certo grau de reações secundárias. A neutralização é efetuada com soda até pH 6,0 e após filtração e resfriamento, o produto é estocado.

De modo geral, os métodos descontínuos de produção do açúcar invertido são relativamente ineficientes e apresentam problemas na manutenção, em grande escala, da qualidade do produto final. As temperaturas relativamente altas usadas e os longos tempos necessários para a inversão resultam na formação de cor, sendo necessárias etapas posteriores de descolorimento, para garantia da qualidade final. A neutralização efetuada geralmente com a adição de hidróxido de cálcio resulta, obviamente, num teor maior de cinzas do açúcar invertido obtido (20) .

HASKELL ^(50b) e RAMANAUSKA ^(98a) descrevem um processo ácido contínuo que exige rígidos controles para manter as estreitas tolerâncias em termos de densidade, temperatura, vazão e dosagem de ácido ou base. Soluções com 77 a 78% de sacarose são invertidas a 50% com HCl em 1 a 2 minutos, seguido de neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As vazões são de respectivamente 100 gal/min de solução e $4,24 \times 10^{-3}$ mol/min de HCl ⁽⁸⁷⁾ também citado por MOROZ ⁽⁸⁷⁾ .

Interessantes processos alternativos na área têm sido desenvolvidos, tais como o da auto-hidrólise da sacarose, onde soluções de 5 a 40% de concentração são aquecidas a 100-150°C,

de forma a gerar, na oxidação, pequenas quantidades de ácidos, que atuam como catalisadores da reação. Altas conversões (99%) são obtidas após 2 h de retenção (72). Em outro, empregou-se o CO₂ em sistema pressurizado a 3-4 atm, obtendo-se a partir de solução a 40-60% de sacarose conversões da ordem de 98% após mais de 2 h de operação, a 120-125°C (40, 42).

A hidrólise enzimática da sacarose é outra opção para a produção do açúcar invertido, preferivelmente a partir de matéria prima de alta pureza (20). De acordo com MOROZ et alii,⁽⁸⁷⁾ não é usualmente empregada para a geração de quantidades comerciais, estando a aplicação restrita a produtos especiais cujo insumo a ser hidrolisado deva preservar características tais como sabor e cor.

A enzima inversora é a invertase do levedo, geralmente adquirida na forma seca. Sua atividade na solução de sacarose é influenciada pela temperatura, pH e concentração do substrato e enzima (87). A energia de ativação da reação é menor do que a observada na hidrólise ácida e da ordem de 11 a 13 Kcal/mol, e uma redução da temperatura de reação reflete-se na velocidade de inversão de forma menos pronunciada do que na hidrólise ácida (79). Acima de 70°C a invertase é rapidamente desativada, sendo que a reação segue uma equação de primeira ordem. Condições de operação típicas para a conversão de 50% da sacarose no xarope de cana seriam temperaturas de 60-70°C, concentrações de xarope de 50 a 68% em peso, concentração de enzimas de 0,005 a 0,02% em pH 4,5 a 5,5 (87).

Uma das técnicas descritas na literatura consiste no tratamento a 60°C em pH 4,75 por 20 h, da solução a 50% de sacarose (85). Um processo contínuo de inversão é descrito por

DeWHALLEY (1944). A invertase é adsorvida em carvão de ossos granular. A percolação de solução a 65°C e 65% em pH 5,0 leva a inversão com 60% de conversão citado por MOROZ et alii (87).

A inversão catalítica da sacarose por resinas de troca iônica é outro método usado para produzir quantidades comerciais de açúcar líquido invertido (87). Sua hidrólise por catálise heterogênea é um fato conhecido desde 1911, quando TACKE e SUCHTING e posteriormente HANLEY descreveram a promoção da reação por diferentes solos. De 1918 a 1924 outros pesquisadores, como OSUGI (88a), comprovaram que os componentes minerais destes solos eram os reais responsáveis pela ação catalítica (14, 18). Vários estudos foram realizados em seqüência, como o de PARKER & BRYAN (90a), no entanto, foi o advento de resinas sintéticas estáveis de troca iônica que impulsionou o estudo da catálise heterogênea da reação de hidrólise da sacarose (REED & DRANOFF) (99).

REYNOLDS, citado por BERGHOFER et alii (14), foi, ao que tudo indica, o primeiro a estudar a reação promovida pelas mesmas já em 1942, acompanhando a influência da concentração da sacarose no grau de inversão em leito fixo. Em 1946, SUSSMAN (118), na ocasião funcionário da PERMUTIT, publica artigo mencionando as propriedades catalíticas de resinas catiônicas na forma ácida, comprovadamente sem o auxílio de ácidos livres. A inversão da sacarose foi testada qualitativamente a 25, 50 e 90°C, tratando 45 ml de solução a 33% com 1 g de ZEOCARB-H e detectando o desenrolar ou não da reação por meio de licor de Fehling.

Três anos depois, em 1949, MARIANI (78), devido ao interesse em desmineralizar xaropes açucarados de beterraba com resi-

nas de troca iônica, cita que em estudo anterior determinara um pequeno aumento no teor de invertidos, o que já, segundo ele, havia sido observado por outros autores (HAAGENSEN, RILEY e SAN BORN) (78). Realiza por sua vez, uma série de ensaios quantitativos, sendo assim, considerado por muitos como o pioneiro dos estudos sistemáticos na área.

Finalmente em 1952, a empresa BAYER requer patente onde relata a capacidade de trocadores de cátions fenólicos sintéticos de hidrolisar a sacarose. A partir daí, a eficácia catalítica destas substâncias, na reação em questão, alcançou grande importância prática, sendo as mesmas mundialmente utilizadas, de acordo com BERGHOFER et alii (14), para esta finalidade.

São empregadas industrialmente resinas catiônicas na forma ácida (53) contidas em colunas verticais pelas quais percorre a solução açucarada (87). A coluna inversora é antecedida por unidades de desmineralização e descoloramento, tais como alguns processos desenvolvidos na França (53). O grau de inversão desejado é obtido pela alteração das variáveis temperatura, vazão, nível de regeneração e tipo de resina a empregar (53, 87). A capacidade de troca é de tempos em tempos restaurada por HCl ou H₂SO₄ (53) diluídos.

Um processo típico de fabricação é composto de etapas de dissolução do açúcar cristal não refinado, clarificação, filtração, tratamento com carvão ativo, por resinas deionizadas e descolorantes, tratamento com a resina catalítica propriamente dita em leito fixo, evaporação em múltiplos efeitos e armazenagem do xarope invertido final em tanques de aço inoxidável recobertos interiormente com pintura a base de epoxi (23).

Como uma alternativa de processamento encontra-se na literatura a descrição de um reator de pratos vibratórios com leite fluidizado móvel, apto à catálise em fase líquida por partículas sólidas. Tal reator pode ser usado na inversão, por exemplo, a 75°C e tempos de residência de 5 minutos, obtendo-se 95% da conversão pelo emprego de resina catiônica macro-reticular tipo estireno divinilbenzeno (ALBERTSOVA & ROD)⁽¹⁾.

Dentre as vantagens deste método citam-se:

- . eliminação da etapa de neutralização⁽⁷⁷⁾;
- . operação contínua, flexibilidade de vazões, possibilidade de operação com matéria prima de qualidade inferior⁽¹⁰⁷⁾;
- . produto final de excelente qualidade, em qualquer grau de conversão, visto que tanto cinzas como cor são removidas pelo sistema, sendo assim, capaz de satisfazer, por exemplo, as rígidas exigências das indústrias de refrigerantes americanas⁽²³⁾.

Com tal pureza, obtém-se alta estabilidade química da hidrólise, mesmo após um ano de armazenagem⁽²³⁾.

Ainda é opinião de BRUDER e MOROZ⁽²³⁾, que tal processo permite altas produções a um menor custo do que o esperado na inversão descontínua, sendo o mesmo afirmado por HERVÉ⁽⁵³⁾. Segundo BONNEY e THOMAS⁽²⁰⁾, para a produção de açúcar invertido com 50% de conversão e em idêntica escala, há indicações de que altos custos operacionais estão associados a um sistema enzimático, enquanto altos custos iniciais estejam envolvidos em um sistema de catálise por via de resinas de troca iônica, quando comparados a um sistema descontínuo de produção por inversão ácida.

Pelo acima exposto, autores como HERVÉ⁽⁵³⁾, LANCRENON⁽⁵⁴⁾ e KUNIN⁽¹⁷⁾, defendem entusiasticamente a produção de açúcar líquido nas indústrias tradicionais de açúcar cristalizado, pela utilização de resinas trocadoras de íons catiônicas. Os estudos na área se justificam pelo claro interesse comercial no método⁽⁷⁶⁾, testificado pelas indústrias que dele se utilizam, em operação na Europa e EUA⁽²³⁾.

Outros catalisadores sólidos seriam o PVA parcialmente sulfonado, reportado como mais efetivo que quantidade equivalente de H_2SO_4 , em estudo realizado a 30 e 40°C e com concentrações de sacarose e catalisador de respectivamente 1 e 2×10^{-2} mol/l e $2,5 \times 10^{-3}$ eq/l⁽⁸¹⁾. Ou ainda, carvão ativo, de atividade catalítica comparável à de resinas tais como KU-2 e KB-4P-2 soviéticas⁽¹¹²⁾.

Um dos objetivos da produção de açúcar invertido é o de, através dele, obter-se de forma isolada e concentrada a D-frutose. Embora a levulose seja um açúcar comum amplamente distribuído na natureza tanto na forma livre como combinada, sua fabricação como produto puro apresenta problemas. As matérias primas são limitadas. Aquelas disponíveis mostram-se de difícil cultivo ou de pouca durabilidade na estocagem. Por sua elevada solubilidade é de difícil cristalização. Decompõem-se rapidamente em altas temperaturas e em larga faixa de pH, restringindo as condições de processamento⁽⁸⁷⁾.

A produção desta substância é feita por duas alternativas básicas: a hidrólise de produtos ricos em inulina, tais como alcachofra*, chicória e dália, ou ainda, a partir de açúcares invertidos, qualquer que seja a matéria prima original⁽⁸⁷⁾. A rigor, os primeiros processos industriais de produção

* Jerusalem Artichoke

de frutose pura basearam-se na hidrólise da inulina ou na separação do açúcar invertido pela formação de complexo de cálcio ⁽³⁴⁾. HOCHE, em 1927, descreve a produção de frutose a partir da chicória, BATES et alii ⁽¹³⁾ a partir da dália; JACKSON et alii, citado por MOROZ et alii ⁽⁸⁷⁾, em 1924, a partir da alcachofra; podendo ser obtida, desta última matéria prima, xaropes em conteúdos de D-frutose superiores a 75%.

As etapas de produção tradicionais consistem em extração similar à efetuada com o açúcar de beterraba, hidrólise ácida em temperaturas superiores a 60°C, clarificação e filtração; formação de complexo de frutosato de cálcio, filtração, carbonatação e filtração, purificação com resinas de troca iônica e finalmente cristalização ⁽⁸⁷⁾.

A hidrólise ácida da inulina tem vários inconvenientes, e isso tem reforçado o interesse do uso de hidrólise enzimática com inulases. Tal hidrólise pode ser levada a cabo pela enzima livre, imobilizada, bem como pelas células imobilizadas. PAREKH e MARGARITIS ⁽⁹⁰⁾ descrevem o uso de **Kluyveromyces marxianus** imobilizado em esferas de alginato, que produz

β -2.-1-fructan fructano hidrolase. Esta inulase, por sua vez, fica ligada à célula. O extrato oriundo do tubérculo da alcachofra é concentrado a vácuo, purificado quimicamente, esterilizado e passa pela coluna a 50°C, obtendo-se 20% de conversão em tempo de retenção de 2,3 h. A proporção final entre D-frutose e D-glucose é de 3:1. A perda de 50% da atividade catalítica do leito ocorre em 28 dias. Outro pesquisador citado determinou o mesmo parâmetro como igual a 22 dias.

VUKOV e BARTA ⁽¹²⁹⁾ descrevem ainda um processo no qual a inulina da alcachofra é extraída por prensagem ou por difusão

em contracorrente a 90-95°C. O extrato é purificado e clarificado por resina de troca iônica e hidrolisado. O produto límpido obtido é concentrado e engarrafado para consumo. A frutose obtida, no caso, é usada principalmente em produtos para diabéticos.

Quanto à separação da frutose das demais substâncias em solução, basicamente dextrose, pode ser efetuada por três meios principais: precipitação com cálcio, conversão enzimática da dextrose em ácido glucônico e o fracionamento por resinas de troca iônica ⁽⁸⁷⁾. O último é considerado o método mais barato, efetivo e promissor da atualidade, tanto em operação contínua como semicontínua. Métodos alternativos de separação são ainda o da precipitação da D-glucose por solução de NaCl e a adsorção seletiva da D-frutose em zeólitas ⁽²⁾.

ESTEVEES et alii ⁽⁴⁰⁾, em seu artigo nacional, salientam que esforços estão sendo efetuados no sentido de utilizar o açúcar invertido como principal fonte de frutose (1.986).

DUBRUNFAUT em 1847, no descobrimento da D-frutose, foi o primeiro a utilizar o método de separação pela formação de complexo de cálcio ^(34, 131). WALLE e WATERMAM ⁽¹³¹⁾ comentam um processo no qual adiciona-se CaO na proporção de 45% em peso do açúcar invertido empregado como matéria prima, em temperaturas entre 0 e 5°C, o que resulta em precipitado de frutosato de cálcio. Este, em reação com CO₂ ou H₂SO₄, permite a obtenção de xaropes puros de frutose com rendimento de 55 a 75%. Só em ambiente fortemente saturado obtém-se precipitação de frutosato de cálcio. Em meio alcalino, os açúcares decompõem-se, o que justifica a baixa temperatura empregada na operação. Após filtração, o xarope é desmineralizado por resinas de

troca iônica e concentrado por evaporação em pH 5 e a 60°C.

Todos os estudos que objetivam a produção de frutose permanecem de grande atualidade. Assim, ARKHIPOVICH et alii⁽⁷⁾ descreveram um processo no qual a solução, oriunda da hidrólise ácida da sacarose, é tratada com Ca(OH)_2 a $0 \pm 1^\circ\text{C}$, filtrada, carbonatada, conduzindo-se a solução resultante através de resina catiônica para a remoção dos íons Ca^{++} , descoramento sobre um carvão ativo, evaporação a vácuo, cristalização, centrifugação, lavagem dos cristais de frutose e secagem.

CAO⁽²⁵⁾, mais recentemente (1988), comenta a produção de D-frutose com rendimento de 52% a partir de solução de sacarose hidrolisada, pelo tratamento com CaCl_2 e NaOH para formar sal duplo de D-frutose com Ca(OH)_2 , seguido de decalcificação e purificação.

Outras técnicas como já mencionados, são igualmente estudadas. MOROZ et alii⁽⁸⁷⁾ descrevem o método no qual adiciona-se glucose oxidase ao xarope invertido, obtendo-se uma solução de ácido glucônico e D-frutose. O primeiro é cristalizado pela adição de álcool. A solução remanescente é destilada para a recuperação do álcool e purificada por carvão ativo e resinas de troca iônica de forma a eliminar os sais prejudiciais na cristalização. Após esta operação, será concentrada acima de 88% de sólidos em peso e cristalizada com álcool.⁽⁸⁷⁾

TOLVALY et alii⁽¹²⁴⁾ descrevem um método alternativo onde tratam soluções de açúcar invertido com 2 a 5% de ácido d-galacturônico em suspensão em etanol a 8-10% e em pH 5-9, o que precipita a D-glucose e deixa a D-frutose em solução numa concentração de 50% e com 95% de pureza.

Outra técnica para a obtenção de D-frutose via sacarose, é aquele onde mutantes do *Zimomonas mobilis* rompem a molécula de sacarose e convertem apenas a D-glucose em etanol, obtendo-se após a fermentação, uma solução de álcool e D-frutose de elevada pureza ⁽¹¹⁷⁾ (solução de 200 g/l a 400g/l de sacarose convertida a 87-99% gerando D-frutose numa concentração de 60 a 170 g/l em fermentador descontínuo.

Por outro lado, o método que recebe maior atenção na atualidade é o por adsorção seletiva em resinas de troca iônica ⁽⁷⁰⁾. A Finnish Sugar Co., em 1975, a maior produtora mundial de D-frutose cristalizada, já empregava o açúcar de beterraba para inversão e posterior separação por adsorção seletiva dos produtos formados ⁽³⁴⁾.

Quer a partir do açúcar invertido oriundo da hidrólise e isomerização enzimática do amido (HFCS), ou da hidrólise da sacarose, o método permite a obtenção de xaropes com um conteúdo de mais de 90% de D-frutose (UHFS) bem como de D-frutose cristalizada ⁽⁹⁰⁾. Assim, xaropes com teores elevados de D-frutose são fabricados a partir do HFCS a 42% de D-frutose, por meio de tal técnica ⁽²⁶⁾.

Para separação, são usadas resinas nas formas Ca^{++} ou ainda Ba^{++} e Sr^{++} do tipo divinilbenzeno-poliestireno sulfonado de baixa percentagem de ligações transversais (3 a 6%). Resinas típicas para a operação têm diâmetro médio de 0,4 mm e coeficiente de uniformidade de 1,12. Normalmente são usadas resinas Duolite ES-207 e ES-211. Em alguns casos, empregam-se resinas aniônicas na forma bisulfito.

O princípio básico do processo é o fato bem conhecido da formação de complexo entre os íons cálcio e a D-frutose.

Assim, na eluição esta se desloca ao longo da coluna a uma velocidade diferente do que a D-glucose, permitindo sua separação (2).

KUPTSEVICH⁽⁷⁰⁾, empregando a resina KU-2x8 na forma Ca^{++} informa que, a eficiência de separação aumenta com a diminuição do tamanho de partícula de resina catiônica e pelo estreitamento de sua distribuição (70, 71). Obteve-se melhor rendimento com xarope contendo 40% de sólidos⁽⁷¹⁾ em peso por volume. O mesmo autor, em outro trabalho, demonstra que a operação pode ser levada a cabo na faixa de temperaturas de 10 a 50°C. O aumento da altura do leito de resina até certos limites, como esperado, reflete-se no rendimento de cada uma das frações.

HERVÉ⁽⁵³⁾ comenta um caso prático, onde 70% dos íons trocáveis estão na forma Ca^{++} e os restantes 30% na forma H^+ . A coluna é alimentada a baixas vazões, sendo a eluição efetuada com água, tão logo traços de açúcar surjam no fundo da coluna.

No processo patenteado por MICHEL⁽⁸⁵⁾, uma solução de sacarose hidrolisada é fracionada cromatograficamente, após o que a solução de D-frutose é isomerizada com glucose isomerase (pH 7,8; 56-68°C), retornando então ao fracionamento (1988). No processo descrito por ANANICHEV et alii⁽³⁾ os açúcares são fracionados, igualmente, em resina catiônica sulfônica na forma Ca^{++} (1987). Neste mesmo ano, ARKHIPOVICH⁽⁶⁾ descreve outro processo no qual uma solução de sacarose a 40%, hidrolisada por resina KU-2-8 após descoloramento com carvão ativo, sofre fracionamento cromatográfico em resina KU-2-4, resultando em solução de D-glucose e D-frutose de pureza de respectivamente 95-96% e

94-98% e rendimento de 86-87% e 78-83% .

Finalmente ainda, algo deve ser dito para delinear com precisão o contexto no qual o presente estudo se insere.

Afirmações tais como aquelas proferidas por QUAST (97) (1986), assessor da COPERSUCAR, veiculadas em revista nacional, auxiliam na justificativa do trabalho. Segundo ele, apesar do açúcar líquido ser um produto ainda pouco usado no país, "apresenta reais vantagens em função da facilidade de transporte e manuseio a granel", salientando que, "em princípio o açúcar líquido invertido pode ser usado para a maioria das aplicações do HFCS, com a vantagem de custo muito mais baixo no Brasil".

As vantagens técnicas de seu uso em alimentos já foram enumeradas, e a eleição da sacarose como matéria prima na sua produção consiste numa alternativa muito razoável.

Desde 1980 o Brasil é o maior produtor mundial de açúcar. Na safra de 1983/84, produziu 8,7 milhões de toneladas, seguido pela Índia (8,2), Cuba (7,0), URSS (6,5) e EUA (6,0) (9). Destes, 26% foram exportados. Em 1982, foram comercializados 29,4 milhões de toneladas do produto no mercado internacional (122) de modo que o valor acima mencionado representa cerca de 10% das necessidades mundiais de importação.

A área de cultivo de cana de açúcar neste país em 1987, foi de 4,3 milhões de hectares, com a colheita de 269 milhões de toneladas. Do total, cerca de 40% foram reservados à produção do açúcar e a maior parte do restante ao álcool (59). Se for considerado um rendimento de 9% no processamento, ter-se-á uma estimativa de produção de 9,7 milhões de toneladas no ano. Tal valor, quando comparado à estimativa de produção mundial (122, 89), representa aproximadamente 9% desta.

Em 1986, cerca de 4 milhões de toneladas foram consumidas internamente em iguais proporções entre indústria e usos domésticos ⁽⁹⁷⁾, o que nos torna o maior consumidor mundial numa proporção maior que 10.000 ton/dia.

Além disto, é o país que obtém o produto ao mais baixo custo, cerca de metade daquele observado nos EUA e Europa. Seu custo é também inferior, em âmbito nacional, ao do xarope de milho rico em dextrose e obviamente ao do HFCS ⁽⁹⁷⁾. Em consequência direta ao já mencionado, poder-se-á produzir o açúcar invertido com custo ainda menor em nosso país.

O emprego da técnica de hidrólise por resinas de troca iônica, tanto pelas refinarias, quanto pelo usuário final, é igualmente atrativo. O produto final é de melhor qualidade, o catalisador não perde de modo permanente sua atividade, sendo reaproveitado inúmeras vezes por simples regeneração, observando-se ainda forte indicação que os custos de operação da unidade são os menores quando comparados com as demais alternativas existentes. É a técnica empregada por muitas das indústrias estrangeiras da área.

Também sobre o ponto de vista da produção de D-frutose, a sacarose como matéria prima, parece ser, sob nossas condições, a melhor alternativa.

Devido ao custo de produção, o Brasil só não exporta muito maiores quantidades de sacarose, graças a barreiras alfandegárias, subsídios e cotas de exportação. O açúcar da beterraba não é competitivo desde 1973 ⁽⁹⁾ e é exportado pelos seus produtores, às custas de significativos subsídios governamentais ⁽¹²²⁾.

Assim, a nível nacional, o álcool pode ser encarado co-

mo uma alternativa de uso, de excedentes não comercializados (9). A produção de D-frutose passaria a ser uma segunda opção, lucrativa por certo.

Para fazer frente à demanda de açúcar e álcool, encontram-se instaladas em nosso território, 370 destilarias, 194 usinas de açúcar e refinarias (59). Tal parque industrial permitirá tornar o país, a curto prazo, o maior produtor mundial de D-frutose. Nestas, as etapas de obtenção de matéria prima, extração e purificação já se encontram resolvidas e as facilidades de concentração, cristalização e secagem instaladas, restando em essência, o estudo e implantação de colunas de hidrólise e separação.

O uso de técnicas de separação por resinas de troca iônica, atualmente considerada a melhor opção, favorece a alternativa de hidrólise pelo uso deste mesmo material.

Além destes aspectos que ilustram a relevância do tema, comenta-se a quase inexistência em âmbito nacional de estudos na área, de claro interesse econômico e estratégico.

1.1 OBJETIVO

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo, além de revisar os atuais conhecimentos na área de hidrólise contínua da sacarose por catálise heterogênea em leito de resinas trocadoras de íons, determinar experimentalmente alguns dados cinéticos, como contribuição a esta área de conhecimento.

Mais especificamente, comparar sob condições similares, a capacidade catalítica das resinas catiônicas fortes AMBERLITE IR-120, AMBERLITE IR-118 e AMBERLYST 15, analisando o comporta-

mento da promotora da mais rápida hidrólise, no processamento de soluções concentradas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADOÇANTES NUTRITIVOS E NÃO NUTRITIVOS

Os adoçantes tais como o mel, sacarose e outros, contidos em várias partes de certos vegetais, têm sido usados desde tempos imemoriais pois o desejo por substâncias de sabor doce é uma característica comprovadamente inata do ser humano, não dependendo de condicionamento ou aprendizagem (61, 92).

Assim, de forma a satisfazer tal compulsão e ao mesmo tempo evitar as desvantagens ou incorporar as vantagens inerentes a uma ou outra substância geradora de sensação doce, uma série de produtos têm sido desenvolvidos e utilizados.

Já a percepção do sabor doce é influenciada por inúmeros fatores e sua intensidade e perfil percebidos diferentemente devido às inatas características de paladar das pessoas. Esta, é também dependente do tipo de substância sob avaliação, sua diluição, configuração química, presença de outras substâncias e temperatura de degustação. O método clássico de avaliação de doçura é o da análise sensorial, tendo como padrão a sacarose (35).

Os adoçantes, além de sua finalidade básica, podem contribuir pelo exercício de inúmeras propriedades numa dada composição alimentar, tais como: a promoção de reação de escurecimento; aumento da fermentabilidade; intensificador, real-

çador e melhorador de sabor e odor; alteração do ponto de congelamento e da pressão osmótica; fornecimento ou não de calorias à composição; promoção de melhor textura; ação como agente de corpo; controlador de cristalização; efeito preservante pela redução da atividade da água; mascaramento de sabores desagradáveis. Os adoçantes de alta intensidade podem ser tanto sintetizados artificialmente como extraídos de forma mais ou menos simples de matéria prima, geralmente orgânica vegetal (35).

2.1.1 Adoçantes Nutritivos

São todos aqueles que provem calorias úteis quando ingeridos. No rol de substâncias que se enquadram nesta categoria, citam-se:

2.1.1.1 Aspartame "Nutrasweet"

Quimicamente é o éter metílico do dipeptídeo 2-L-aspartil-L-fenilalanina, descoberto acidentalmente como potente adoçante em 1965 (35).

É cerca de 180 a 200 vezes mais doce que a sacarose. A doçura relativa, como usual, varia com as condições de emprego, tais como concentração, temperatura, pH, sabor e teor de água no alimento. Pode variar, a rigor de 60 a 400 vezes. A potência em geral cotada e citada acima serve, em consequência, apenas como uma referência geral (56).

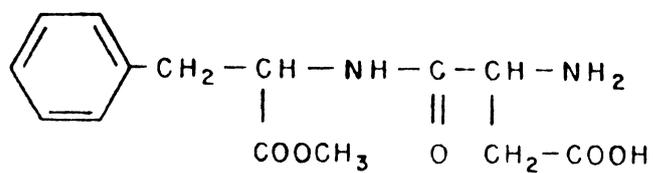
Mesmo acarretando, por sua maior doçura, numa grande redução energética das composições que o utilizam, é classificado pela FDA, dentre outros, como nutritivo, visto contribuir com o mesmo número de calorias por grama que a sacarose (61).

Seu poder calórico é de 4 kcal/g de material seco (35, 56, 65, 114). Seu sabor é muito similar ao da sacarose (61) e não apresenta sabor final desagradável (56). O sabor doce do aspartame é levemente mais persistente. Quando tal fato é indesejável pode ser controlado pelo uso de outros aditivos. Apresenta efeito sinérgico com alguns adoçantes artificiais e naturais além de realçar e estender sabores e odores, particularmente os de frutas naturais (35). Em alguns casos realça também o sabor amargo de produtos. É utilizado na proporção de 0,01% como modificador do sabor e 0,6% para adoçamento (56).

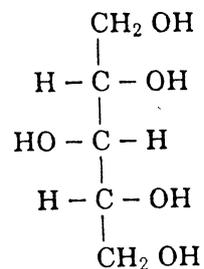
Uma de suas deficiências é a baixa estabilidade não sendo usado em alimentos submetidos a elevadas temperaturas ou com características de pH neutro (tal como aquelas à base de leite) ou básico (56, 61). O ponto mais sensível da estrutura é a ligação éster (56). É absorvido e metabolizado da mesma forma que aspartato, fenilalanina e metanol (114). Neutraliza as condições ácidas criadas durante a formação da placa bacteriana formadora das cáries (61). Uso aprovado em alguns alimentos visto ter-se comprovado que o aspartame consumido diariamente nos níveis máximos projetados não representa risco à saúde de seres humanos normais.

A ingestão diária aceitável é de 50 mg/kg de peso corpóreo (35, 61). Cinquenta países avaliaram-no como seguro para consumo. Liberado pela FDA para usos específicos (17). Segundo KRAIL (65), é o único adoçante aprovado para uso geral, no Canadá e Japão (1987).

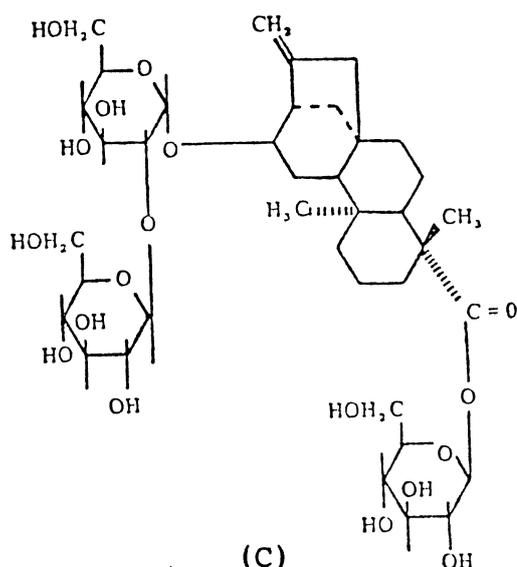
FIGURA 1 - Fórmulas estruturais do ASPARTAME (A), XILITOL (B), STEVIOSÍDIO (C), ACESULFAME K (D), NEOSUGAR (E), SACARINA (F), CICLAMATO (G) (17, 35).



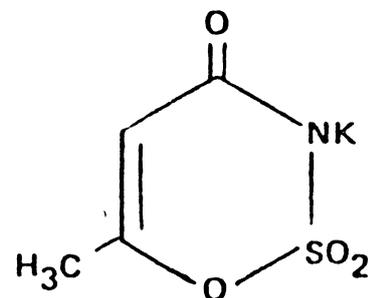
(A)



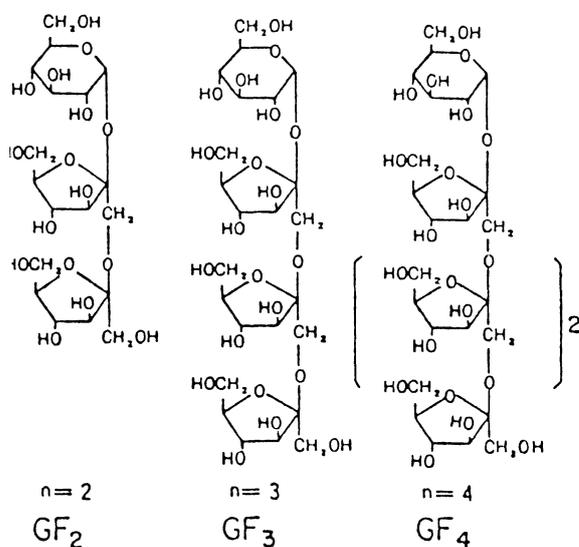
(B)



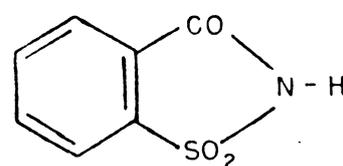
(C)



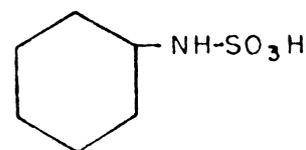
(D)



(E)

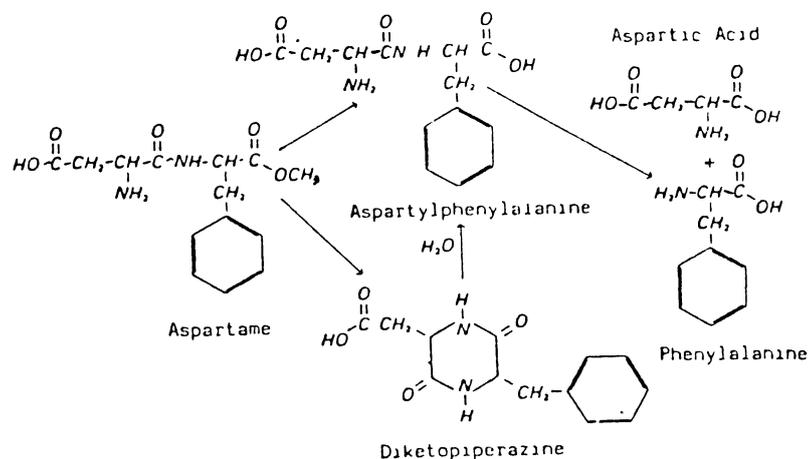


(F)



(G)

FIGURA 2 - Produtos de Conversão do Aspartame (35).



2.1.1.2 Polióis

Geralmente ocorrem naturalmente em frutas. Dentre eles temos o xilitol e o sorbitol. Em geral possuem baixo potencial cariogênico.

O xilitol do grupo dos carboidratos é um poliol de 5 carbonos, constituinte normal do metabolismo humano. Fabricado a partir de hidrólise e hidrogenação do xilano (35, 92). É um constituinte naturalmente encontrado em muitas frutas e vegetais tais como morango e alface, normalmente em teores menores que 900 mg/100 g, sendo produzido ao longo do metabolismo humano numa proporção de 5 a 15 g/dia (92). Apresenta doçura, solubilidade e poder calórico praticamente iguais ao da sacarose (35, 92). No entanto tem sabor residual característico (17). Apresenta uma série de propriedades tecnológicas de interesse.

A ingestão de 14 a 20 g de xilitol/dia numa dieta contendo açúcares cariogênicos inibe o surgimento destas, sendo a rigor um adoçante cariostático (92). Não é fermentado pelas bactérias bucais causadoras das cáries (35).

Apresenta efeito sinérgico adoçante com outras substâncias (92) e é metabolizado de forma independente da insulina (92, 95), isto é, principalmente no fígado ou por fermentação pela flora intestinal (92).

Tendo uma entalpia de dissolução alta e positiva, o xilitol resfria a saliva, produzindo uma sensação de frescor diferente no entanto do mentol. O uso conjunto de outros produtos tais como bicarbonato e ácido cítrico realçam tal efeito (35). Apresenta ainda boas características de higroscopicidade (92).

Tem menor viscosidade que a sacarose constituindo-se num mau agente de corpo às composições (92). Não participa de reação de escurecimento tipo Maillard e assim não inativa aminoácidos essenciais como o aquecimento. Possuindo alta estabilidade térmica (até 316°C), não é geralmente considerado no desenvolvimento de alimentos para diabéticos visto ser a frutose, também metabolizada independentemente da insulina, mais barata, e podendo ser usada em maiores níveis sem efeitos negativos (35).

Como todos os carboidratos de lenta absorção, o xilitol provoca diarreia se consumido, no caso, em dose superior a 30 g/dia (35).

Pode ser usado em alimentos para usos dietéticos especiais de acordo com a FDA (61). Sua principal aplicação é em gomas de mascar (92). Atualmente (1984) sua condição de venda

livre foi suspensa por indícios de ação cancerígena ainda não confirmados (17).

O sorbitol contendo idêntico poder calórico bem como menor poder adoçante que a sacarose também é absorvido a uma menor velocidade pelo organismo, o que faz com que exerça efeito laxativo em quantidades ao redor de 25 a 50 g (61). Sua entalpia de dissolução é cerca de 35% menor que a do xilitol. Dentre outros inconvenientes é um poliol cariogênico (92) de baixa intensidade, como também o é o manitol (61).

2.1.1.3 Steviosídeo

Obtido das folhas da estêvia, planta usada há anos pelos paraguaios como adoçante. Constitui-se num glicosídeo diterpênico, facilmente extraído por solvente. Seu poder adoçante está em torno de 250 a 300, tendo sabor levemente adstringente e amargo.

Sua metabolização não está plenamente definida, visto que os estudos até o momento efetuados são contraditórios a este respeito.

Apesar de não se haver detectado toxicidade em humanos (35), pesquisas de longo prazo e dados de consumo ainda são necessários antes da aprovação de uso nos EUA (48), visto a possibilidade de formação de metabólitos ativos (35). Usado no Japão numa série de produtos, é classificado como adoçante nutritivo (61).

2.1.1.4 Thaumatina (Talina)

Tal proteína, após processos de extração aquosa, concentração e ultrafiltração, a partir de um fruto africano,

apresenta uma doçura de 2.000 a 2.500, sendo a substância mais doce até o momento conhecida (35, 48).

Com sabor posterior de alcaçuz, em níveis não adoçantes, isto é, $5 \times 10^{-5}\%$, intensifica, melhora e aumenta a durabilidade de grande variedade de aromas e sabores, o que parece ser a principal área de interesse do produto.

Instável em pH maior que 8 e elevadas temperaturas. Não cariogênica e não tóxica para animais de laboratório em dosagens de até 6,4 g/kg de peso corpóreo.

Disponível na Inglaterra e Japão, atua como flavorizante em produtos cárneos, pescados, café instantâneo e outros (35), sendo classificada como adoçante nutritivo (61).

2.1.1.5 Glycyrrhizina (Mono Amônio Glicirrhizina-MAG)

Constitui-se num glicosídeo triterpênico extraído da raiz do alcaçuz, encontrando-se na forma de sais de potássio, cálcio e magnésio do ácido glicirrhízico. É cerca de 50 a 100 vezes mais doce que a sacarose, apresentando pronunciado sabor final de alcaçuz. É usado como realçante do sabor e adoçante e em grande escala no Japão, particularmente como flavorizante de proteína vegetal, em níveis de 30 a 300 ppm. Tem o conceito de produto GRAS (generally Recognized as Safe) (35). Classificada como adoçante nutritivo (61).

2.1.1.6 Monelina

Constitui-se numa proteína composta por duas cadeias de polipeptídeos não idênticos de 50 e 43 aminoácidos, de peso molecular de 10.700 e obtida por tratamento enzimático, diálise e adsorção seletiva de fruto de uma parreira silvestre

africana. É cerca de 1500 a 3000 vezes mais doce que a sacarose.

Tal sensação começa alguns segundos após a ingestão e cresce gradualmente até seu máximo, persistindo por mais de uma hora. Soluções impuras têm sabor pronunciado de alcaçuz.

Estável em pH de 2 a 10 e em temperaturas menores que 60°C. Apesar de não evidenciar toxicidade em animais de laboratório, a baixa disponibilidade de matéria prima e sua instabilidade fazem com que seu uso como adoçante pareça improvável (35). Esta classificada como adoçante nutritivo (61).

2.1.1.7 Sacarídios

Apesar de já comentados na introdução, apresentamos aqui mais algumas informações, como complementação.

Nesta categoria a D-glucose é primeiramente citada visto ser a principal forma na qual os demais carboidratos são convertidos no organismo humano, encontrando-se amplamente disseminada na natureza (61).

A D-frutose é o mais doce de todos os açúcares naturais e é encontrada, como já visto, em frutas e mel (61). Existe em solução, em equilíbrio com 5 formas isoméricas, 2 das quais muito sensíveis à temperatura. Sua doçura aumenta com a redução da temperatura visto que o equilíbrio, anteriormente favorecendo a forma não adocicada β -D-frutofuranose, passa em menores temperaturas a crescer os teores de β -D-frutopiranosose, mais doce (35).

A sacarose, carboidrato mais intensivamente encontrado no reino vegetal (61), é possivelmente também o mais importante ingrediente em produtos de confeitaria, promovendo cor-

po, textura, durabilidade e doçura ⁽⁹²⁾. Outros desta categoria seriam a lactose e a maltose ⁽⁶¹⁾.

2.1.1.8 Mel

O mel é um adoçante natural e varia de composição e sabor em função, dentre outros pontos, da matéria prima utilizada. Os seus principais açúcares são D-frutose e D-glucose ⁽⁶¹⁾.

2.1.1.9 Dextrinas

Geralmente obtidas pela hidrólise do amido de milho, são compostas de cadeias do monômero dextrose de diferentes comprimentos, sendo menos doces que a sacarose ⁽⁶¹⁾. São classificadas em vários tipos e subtipos de acordo com seu índice de dextrose equivalente (DE), ou número de carbonos redutores de fim de cadeia que reagem com soluções cuprosas. Assim temos o xarope de milho (DE > 20), maltodextrina (DE < 20), xarope desidratado.

Com o aumento do índice DE, aumentam a doçura, fermentabilidade, reação de escurecimento com aminoácidos (Maillard) e geração de aromas, abaixamento do ponto de congelamento e higroscopicidade ⁽³⁵⁾.

2.1.1.10 Xaropes de dextrose enriquecidos em frutose

Usualmente obtidos pelo processamento do amido de milho e com teores de D-frutose, a partir de 40%. Estes teores nos xaropes permitem um poder adoçante maior que a dextrose para um mesmo poder calórico alimentar. Tais misturas de dextrose e levulose se constituem no adoçante nutritivo princi-

pal usado em refrigerantes (61).

O aumento de consumo de HFCS foi fortemente influenciado por fatores econômicos (113), visto que esse custa, nos EUA, 10 a 40% menos que a sacarose e tem sido usado como único adoçante calórico na Coca-Cola e Pepsi-Cola desde novembro de 1984, naquele país.

Suas propriedades tecnológicas são idênticas ao do açúcar invertido, e já mencionadas (35). Outros empregos seriam os pertinentes às indústrias de confeitos, massas e enlatados (113).

2.1.1.11 Lycasina

Obtida pela hidrogenação de dextrinas, apresenta doçura de apenas 0,25 a 0,5 em relação a sacarose, porém, não promove cáries dentárias e tem menor tendência a produzir diarreia que outros polióis. Não tem ainda o conceito de GRAS nos EUA (35).

2.1.1.12 Miraculina

A rigor é um modificador químico do sabor que obtém um sabor doce a partir de outra substância ácida, azeda. No entanto freqüentemente é encontrada classificada no rol dos adoçantes propriamente ditos.

É uma glicoproteína, de peso molecular entre 42.000 e 44.000, obtida a partir de fruta africana.

O efeito pode permanecer por várias horas após degustar-se 1 a 2 mg de substância.

Por não ter sido considerada reconhecidamente segura pela FDA, não está sendo comercializada nos EUA (35).

2.1.2 Adoçantes Não Nutritivos

São todos aqueles adoçantes que não contribuem com quaisquer calorias ou energia para a dieta (61).

Atualmente (1986) a sacarina é o único adoçante sintético não nutritivo permitido para uso nos EUA. No Canadá nenhum deles está aprovado para uso geral em alimentos. Neste último país foi banida em 1979, após indicação de ação carcinogênica do produto (61).

Dentre eles temos:

2.1.2.1 Acesulfame K

Quimicamente 6-metil-1, 2,3-oxatiazina - 4 (3H) -ona 2,2-dióxido, tendo portanto estrutura similar à sacarina (35, 41). É obtida a partir do ácido aceto-acético (48). É 200 vezes mais doce que a sacarose (41, 48, 65) em solução a 3% (35). Seu sabor doce é rapidamente percebido e tal percepção não é muito prolongada, o que geralmente se constituiria numa sensação desagradável (48). Tendo uma doçura de melhor qualidade que a sacarina, em alta concentração permite a detecção de um sabor classificado como sintético, químico, amargo (35). Apresenta efeito sinérgico juntamente com outros adoçantes, (41) atuando sobre a percepção do sabor doce.

Apresenta boa estabilidade em pH maior que 2,5 e temperatura menor que 40°C, não se decompondo em condições simuladas de cozimento e pasteurização (35).

Excretada em sua forma inalterada por mamíferos de modo geral (41), não apresentando efeito cumulativo no orga-

nismo (35). A dosagem diária aceitável é de 15 mg/kg de peso corpóreo (41), tendo o uso para certas aplicações específicas aprovado em mais de 12 países, dentre os quais Inglaterra e Alemanha (61, 65).

2.1.2.2 Neosugar

Constitui-se uma molécula de sacarose unida, numa ligação β (2 \longrightarrow 1) a 2,3 ou 4 unidades frutose, sendo produzida pela ação de enzima fúngica frutossiltransferase sobre a sacarose.

Apresenta poder adoçante de 0,4 a 0,6.

Ao que tudo indica, não é metabolizada por animais de laboratório, reduzindo ainda, em certo teor, a metabolização de outros açúcares tais como sacarose e maltose, quando ingeridos simultaneamente com ele (35).

Isto faz com que seja eventualmente classificado como adoçante não nutritivo (61). No entanto pesquisas ainda são necessárias para testar seu potencial como adoçante não digerível (35).

2.1.2.3 Sacarina

Comumente empregada nas formas sódica ou cálcica, visto que a forma ácida apresenta reduzida solubilidade (35). Quimicamente é uma imida do ácido sulfobenzóico (17). Derivada do petróleo e descoberta em 1879, foi inicialmente empregada como antisséptico e preservante dos alimentos, passando ao conceito de adoçante a partir de 1900 (35, 61).

Seu poder adoçante é de cerca de 200 ⁽⁶¹⁾, 300 a 700 ⁽¹⁰⁾, 300 a 400 ^(35, 65). Quanto ao sabor, a sensação de doçura cresce lentamente até o máximo e daí persiste resultando num sabor posterior metálico, amargo e adstringente, que tende a aumentar com o aumento da concentração ⁽³⁵⁾. Tal sabor final pode ser mascarado pelo uso de uma série de produtos, tais como ciclamatos, cloreto de sódio e pectina ^(10, 35).

Apresenta efeito sinérgico adoçante com uma série de outros aditivos ⁽¹⁰⁾ e inibe o crescimento da placa bacteriana, pela inibição da produção de suas enzimas. Numa ampla faixa de temperaturas e pH, apresenta alta solubilidade em água, não conferindo a esta cor ou odor. Não é metabolizada e rapidamente excretada pelo organismo ⁽⁶¹⁾. Comprovadamente provoca câncer na bexiga de animais de laboratório sendo considerada um agente carcinogênico suave.

Seu banimento pela FDA se encontrava em condição de moratória ao menos até 1987 ^(10, 35, 65).

Amplamente usada em alimentos de modo geral.

2.1.2.4 Ciclamato

Quimicamente ácido ciclo hexansulfônico, ou simplesmente ácido ciclâmico ou ainda nas formas de ciclamatos de cálcio ou sódio ⁽⁶¹⁾, sendo esta última a de uso principal ⁽³⁵⁾. Descoberta acidentalmente em 1937, é cerca de 30 a 60 vezes mais doce que a sacarose ^(35, 61, 65, 86). Tem sabor muito similar ao da sacarose ⁽⁶¹⁾ e apresenta efeito sinérgico adoçante com uma série de outros aditivos ⁽³⁵⁾. Aprovada como aditivo em alimentos pela FDA em 1949 ⁽⁸⁶⁾, foi nos anos 60 extensivamente usada em refrigerantes juntamente com

a sacarina para inibir o sabor final deste último produto (61). Em níveis elevados apresenta sabor desagradável (17).

Tendo boa estabilidade (61), é excretado quase que totalmente (95%) inalterado pelo organismo, uma parte do qual sendo metabolizado a ciclohexilamina e por ser essencialmente não calórico, é classificado no presente grupo (35). Pesquisas realizadas entre 1966 a 1969, demonstrando a possibilidade de efeito carcinogênico e mutagênico, levaram ao seu banimento pela FDA dos EUA. O uso geral em alimentos foi imediatamente interrompido naquele último ano, a até, ao menos, 1987 (65, 86).

Estudos recentes indicam que o ciclamato pode servir como um promotor ou agente co-carcinogênico na presença de outras substâncias (35).

A proibição do ciclamato e a concomitante existência de um mercado sólido de bebidas dietéticas foi o que justificou o emprego de vultuosas quantias, para o desenvolvimento e teste de novos adoçantes (86). Em cerca de 40 outros países, tal produto ainda é utilizado (65).

2.1.2.5 Neohesperidina

Adoçante não nutritivo derivado das dihidrochalconas de produtos cítricos. A petição para obter o título de produto GRAS foi negada por testes toxicológicos insuficientes (35).

2.1.2.6 Cloro derivados da sacarose

São de 5 a 2.000 vezes mais doces que a sacarose e potencialmente úteis para aplicação convencionais.

Dentre eles temos a tricloro galacto sacarose -TGS (48), a qual está classificada como adoçante não calórico (61).

2.1.2.7 L - Açúcares

Isômeros óticos enantioméricos de açúcares comuns, e como tais quimicamente idênticos às suas contrapartes. Não são metabolizados e portanto não fornecem energia quando ingeridos. Não apresentam sabor posterior, não estão sujeitos a contaminação bacteriana e degradação. Atualmente (1987), em nenhum lugar do mundo estão aprovados ou estão sendo usados (48).

2.1.3 Adoçantes de Classificação não Perfeitamente Definida

Geralmente de produção, desenvolvimento e estudo recentes, são substâncias para as quais as informações disponíveis não permitem uma classificação como acima efetuada. Dentre eles, temos:

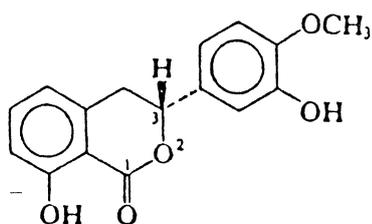
A hernandulcina, derivada das folhas e flores da verbanacena é usada desde a época dos astecas. Com fórmula $C_{15}H_{24}O_2$ e peso molecular de 236,2, é cerca de 1000 vezes mais doce que a sacarose. Apresenta no entanto sabor de pior qualidade e um tanto amargo. É não cariogênica e não tóxica. Como curiosidade, confirma teorias anteriormente à sua descoberta, propostas de relação entre estrutura química e doçura (35).

Outro, a phyllo dulcina, quimicamente 3,4-dihidroisocumarina, apresenta um poder adoçante de 200 a 300 (35).

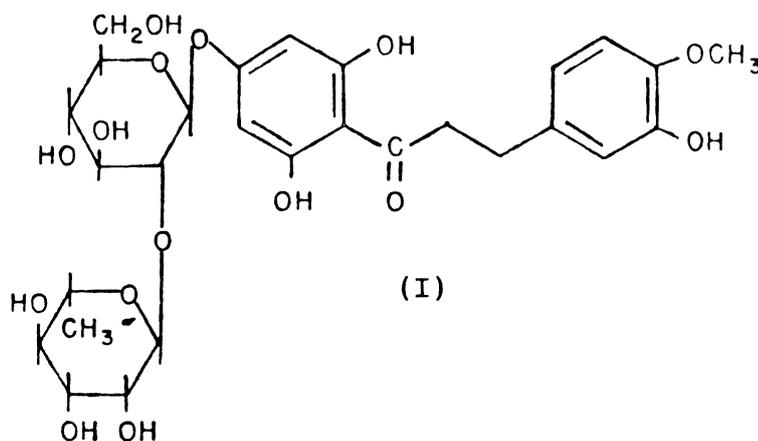
O alitame tem um sabor doce puro, parecido com aquele do açúcar. É 2.000 vezes mais doce, apresentando ainda boa estabilidade (48, 65). Solicitou recentemente (1987) aprovação de uso ao FDA (65).

Finalmente o Gem Sweet^R, peptídeo 800 vezes mais doce que o açúcar, apresentando como destaque, uma alta estabilidade ao calor (48).

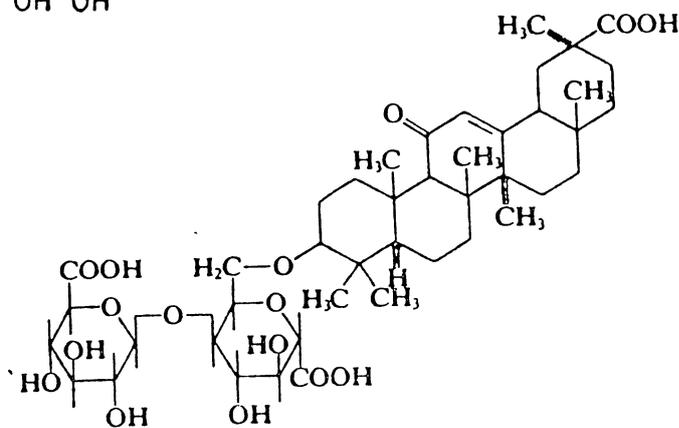
FIGURA 3 - Fórmulas estruturais da Phyllodulcina (H), Di-hidrochalcona da Neohesperidina (I), Glycyrrhizina (J) (35).



(H)



(I)



(J)

2.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

2.2.1 Atividade Ótica

Substâncias são denominadas de opticamente ativas quando têm a propriedade de rotacionar o plano original da luz polarizada. A luz polarizada é constituída por ondas de luz monocromática com vibrações de campo elétrico e magnético em um só plano e obtida por instrumentos óticos especiais.

Uma substância é chamada de dextrógira (+) ou levógira, (-) respectivamente quando, ao ser percorrida por um feixe de luz, o rotaciona para a direita ou para a esquerda, com referência a um observador que olha no sentido da fonte de luz.

O que permite a atividade ótica e conseqüentemente a isomeria ótica é a existência na molécula de um ou mais centros quirais, ou seja, átomos de carbono ligados a quatro grupos diferentes entre si. Esta também é a condição para a existência de enantiômeros ⁽¹⁶⁾. O número de centros quirais numa célula leva a possibilidade de existência de 2^n estereoisômeros subdivididos em 2 famílias de enantiômeros D e L, ⁽¹⁰⁰⁾, onde n é o número de centros quirais. As duas formas enantioméricas podem ser denominadas utilizando-se o D-gliceraldeído como composto de referência, que tem nas projeções de Fischer a hidroxidrilha do carbono 2, à direita do observador. Os compostos L a teriam do lado esquerdo. Assim, as denominações D e L não se relacionam com a rotação ótica destes compostos. Todos os carboidratos possuem ao menos um centro quiral sendo assim opticamente ativos, com poucas exceções ⁽¹⁶⁾. Modificações racêmicas não apresentam atividade mensurável por constituírem-se de mistura equimolar dos dois enantiô-

meros opticamente ativos (\pm) (13, 100).

2.2.2 Configuração dos Monossacarídeos

A carbonila dos monossacarídeos em solução usualmente é muito pouco encontrada como tal, mas sim combinada com uma das hidroxilas da mesma molécula numa ligação hemiacetálica (16). No caso específico das hexoses a formação do anel se deve a conexão mediante o oxigênio do grupo funcional dos carbonos 1 e 2, 3, 4, 5 ou 6 nas aldoses e 2 e 3, 4, 5 ou 6 nas cetoses. A mais estável é a conexão 1,5 nas aldoses e 2,6 nas cetoses formando o intitulado anel amilênico. Como similar ao anel do pirano, tais hexoses são denominadas como piranoses, como também, as demais formas heterocíclicas de seis membros (100).

A segunda em estabilidade é a conexão 1,4 nas aldoses e 2,5 nas cetoses formando o chamado anel butilênico. Como similar ao anel do furano, estes açúcares, como os demais hemiacetais cíclicos de cinco membros (100) são denominados de furanoses (22). Assim, o anel de formação ou hemiacetal interior resulta da reação do grupo aldeído ou cetona com grupamento álcool da mesma molécula (57).

Em termos gerais, os compostos com 5 e 6 átomos no anel são os mais estáveis (16). Nesta ciclização, a adição nucleofílica do grupo hidroxílico ao grupo carbonílico forma-se um novo centro quiral possibilitando a existência de duas formas cíclicas epímeras, que recebem o nome especial de anomeros, e o carbono, de anomérico, sendo os isômeros referidos pelas letras gregas α e β (16, 43).

O carbono anomérico é o responsável pela ação redutora

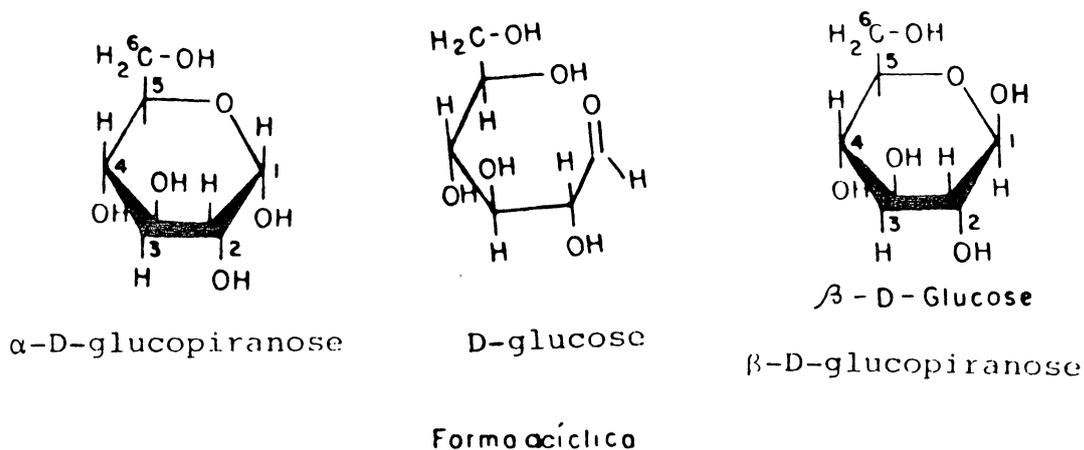
e é portanto denominado de carbono redutor.

2.2.3 Sacarídeos de Interesse

A D-glucose contém 4 centros quirais (carbonos 2, 3, 4 e 5) e portanto, é uma das 16 aldohexoses, tendo no carbono 1 (anomérico) o grupo funcional carbonila (18, 100). Encontra-se principalmente na forma piranosídica.

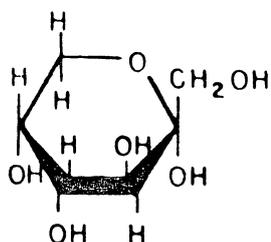
A Figura 4 representa as formas mais estáveis em solução (16).

FIGURA 4 - Formas mais estáveis da D-glucose em solução (16).

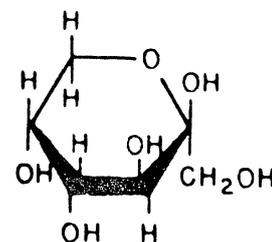


A D-frutose possui 3 centros quirais (carbonos 3, 4 e 5) sendo assim uma das 8 ceto-hexoses apresentando o grupo funcional no carbono 2 (anomérico) ⁽¹⁸⁾. Cristaliza-se principalmente como β -D-frutopiranosose ^(34, 16). É um isômero constitucional da D-glucose ⁽¹⁰⁰⁾ e a Figura 5 ilustra suas formas mais estáveis em solução.

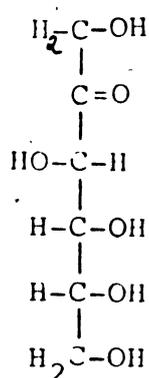
FIGURA 5 - Formas mais estáveis da D-frutose em solução ⁽¹⁶⁾.



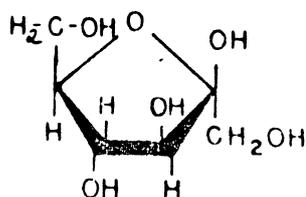
α - D-Frutopiranosose



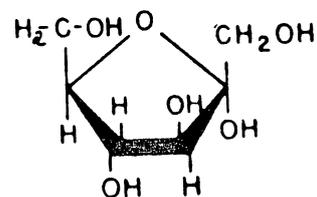
β - D-Frutopiranosose



D-frutose



β - D-Frutofuranose



α - D-Frutofuranose

A sacarose é constituída pela α - D (+) glucopiranosose em combinação com a β - D (+) frutofuranose em ligação O-glicosídica, envolvendo os carbonos redutores anoméricos 1 da glucose e 2 frutose (13, 16, 84, 100). (Figura 6).

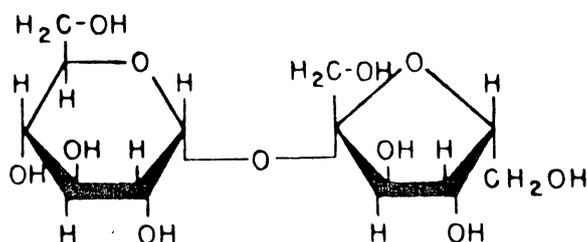
Assim, é melhor denominada como:

O - α - D - glucopiranosil (1 \rightarrow 2) - β -D-frutofuranosídeo

ou se preferirmos:

O - β - D - frutofuranosil (2 \rightarrow 1) - α -D-glucopiranosídeo.

FIGURA 6 - Fórmula estrutural da sacarose (16).



α -D-Glucopiranosil - β -D-frutofuranosídeo
(Sacarose)

Por não apresentar carbonos anoméricos livres, é um açúcar não redutor, isento de formas anoméricas e não apresentando portanto fenômeno de mutarrotação.

2.2.4 Condutividade Elétrica

É um método usado principalmente para a estimativa do conteúdo de sais em solução. É o inverso da resistividade específica, definida como a resistência em Ω de 1 cm de solução e 1 cm² de seção transversal. Cita-se a possibilidade de obter-se água com uma condutividade específica de $0,043 \times 10^{-6}$ mho/cm a 18°C (13). No instante em que esta água entra em contato com o ar ocorrerá a absorção de CO₂ e a condutividade

umentará. Quando atinge o equilíbrio com o CO_2 no ar, passa a ter, na ausência de outras impurezas, uma condutividade de aproximadamente $0,85 \times 10^{-6}$ mho/cm a 18 °C e um valor de pH de 5,7. A água apropriada para fins analíticos gerais, com condutividade inferior a 3×10^{-6} mho/cm a 25°C, pode ser obtida por simples destilação. As soluções puras de sacarose não apresentam qualquer condutividade para a corrente elétrica (22).

2.2.5 Doçura

A doçura é uma sensação e o valor relativo deste parâmetro depende, como já mencionado, do método e condições de avaliação. DAHLBERG et alii demonstraram que a concentração de diferentes carboidratos afeta o teor de doçura relativa. CAMERON revisando os princípios de doçura relativa, determinou que soluções contendo 10% de sacarose são mais doces enquanto acima de 10% é o açúcar invertido o mais doce. GUILD indica que o mecanismo primário para a sensação de doce ao paladar é uma ponte de hidrogênio intermolecular entre a unidade glicol e o sítio receptor da papila gustativa, os três últimos autores, citados por MOROZ et alii (87).

De acordo com KRETOVICH (89), fixando-se a doçura da sacarose em 100%, a da glicose será de 74% e a da frutose 173%. ERMOLAEVA e GALBÁN (38) utilizaram para o cálculo da doçura de xaropes a média ponderada da doçura relativa com a porcentagem de açúcar em base seca. Assim, uma solução completamente hidrolisada com teor de 45:55 de frutose: glucose apresenta doçura de 118,6, enquanto outras com 30% de sacarose e 70% de invertido terá 116,5 de doçura relativa. O açúcar invertido em proporções equimolares é em geral considerado cerca de 35% mais doce que a saca-

rose (133).

A forma furanose da D-frutose é mais doce que a piranose, isto auxilia a explicar a variação da doçura com a temperatura (34).

Além disto, de modo geral, açúcares com o carbono anomérico na configuração α são mais doces que os respectivos isômeros β (16).

2.2.6 VISCOSIDADE

A viscosidade da solução da sacarose parcialmente hidrolisada reduz com o aumento do teor de açúcar invertido. Num solução a 66º Brix, pH 6,8 e a 20ºC, a viscosidade passa de 19,0 a 13,8 pascal.sec com o aumento de % de invertidos de 0 a 70% (38). (Tabela 3).

Tabela 3 - Viscosidade de açúcares invertidos a 20ºC
(38, 87)

% Total em peso na solução	% de açúcares invertidos	% de sacarose	Viscosidade pascal. seg
73,7	100	0	197,2
73,0	100	0	143,3
71,7	100	0	94,3
70,7	100	0	71,9
67,6	100	0	31,3
66,0	0	100	19,0
66,0	15	85	17,8
66,0	50	50	15,2
66,0	70	30	13,8
64,3	100	0	14,3

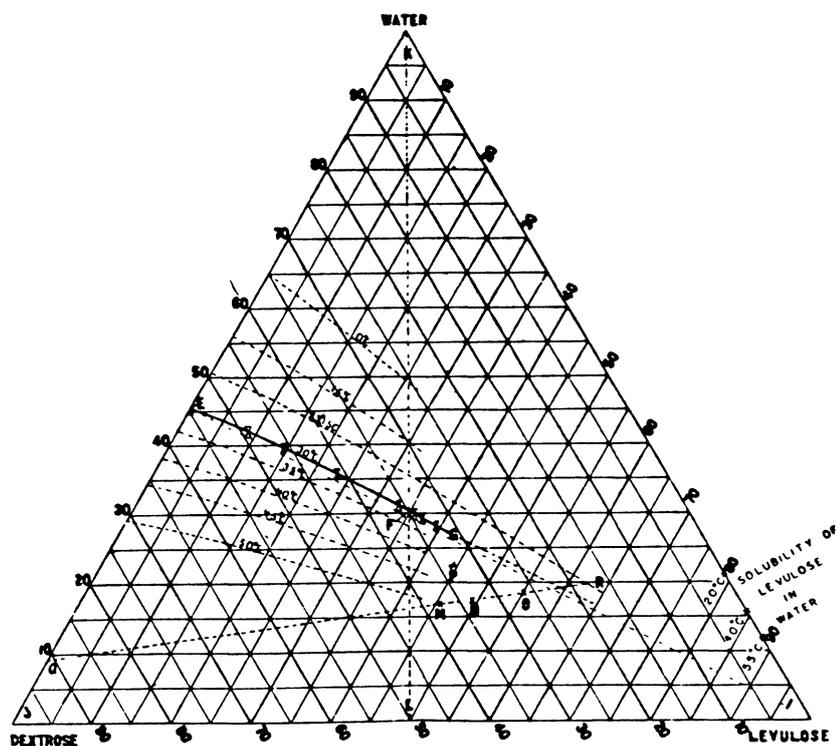
2.2.7 SOLUBILIDADE

De acordo com os dados de equilíbrio obtidos por JACKSON e SILSBEE e diagramas de equilíbrio veiculados por BATES et alii ⁽¹³⁾, observa-se que soluções puras de açúcar invertido se saturam em relação a dextrose. Tendendo a cristalização da α -D-glucose. H₂O, quando abaixo de 50°C e α -D-glucose anidra em temperaturas poucos superiores ⁽⁵⁷⁾. Pelo diagrama de equilíbrio água-açúcar invertido-sacarose ⁽¹³⁾ constata-se que na inversão isotérmica da sacarose nenhuma solução intermediária estará saturada desde que a máxima quantidade possível de açúcar invertido a obter-se também não esteja, desde que a baixas temperaturas. (Figuras 7 e 8)

A Tabela 4 fornece as solubilidades dos açúcares em função da temperatura enquanto a 5 permite observar que o aumento do teor de açúcar invertido em solução de sacarose eleva gradualmente o ponto de saturação. A 20°C atinge-se o ponto de máxima solubilidade correspondente a uma concentração aproximada de 80%, com uma relação sacarose-invertido de 30 ÷ 70.

A frutose é a mais solúvel dentre todos os açúcares ⁽³⁴⁾.

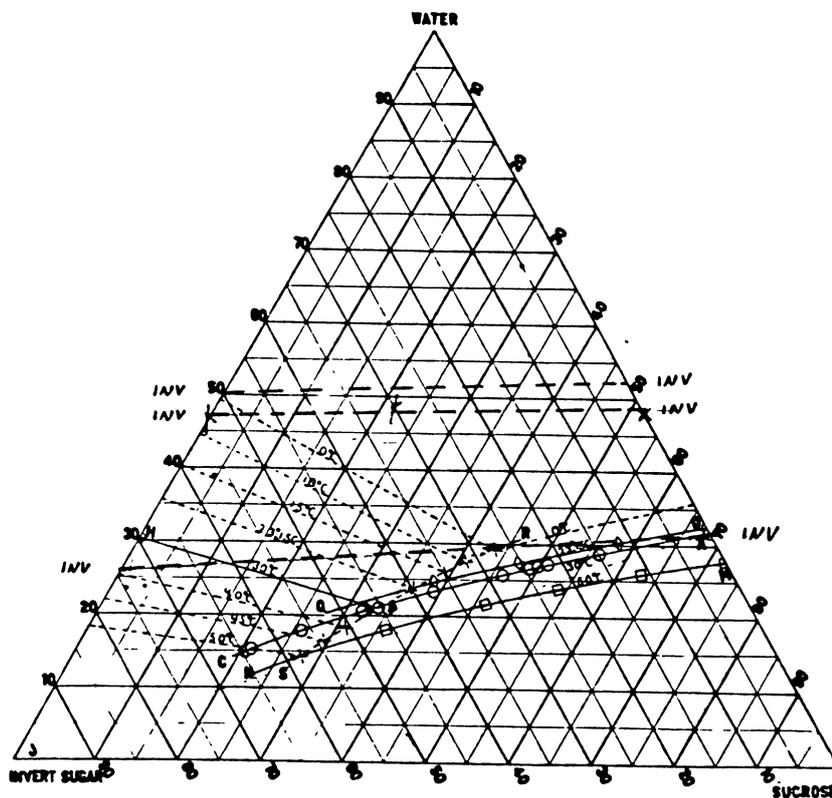
FIGURA 7 - Diagrama de equilíbrio do sistema D-glucose -
D-frutose - água (13).



A linha KL é o lugar dos pontos de misturas equimolares de D-frutose e D-glucose.

A família de curvas EG representam a união dos pontos correspondentes às composições saturadas em dextrose, a uma dada temperatura.

FIGURA 8 - Diagrama de equilíbrio do sistema sacarose-açúcar invertido-água (13).



A saturação do açúcar invertido se dá com respeito à D-glucose. A composição de tais soluções está representada pela família de curvas HP.

A família de curvas MN é a da saturação da sacarose na presença de açúcar invertido.

A linha RS representa as composições saturadas em sacarose e dextrose.

As 3 linhas codificadas como INV representam a variação da composição de amostras aleatoriamente escolhidas, ao longo da inversão. Ilustram a afirmação anteriormente efetuada.

Tabela 4 - Solubilidade da sacarose, D-frutose, D-glucose e açúcar invertido em função da temperatura (38, 57)

Temperatura °C	Solubilidade (%)			
	Sacarose	D- Glucose	D- Frutose	Açúcar Invertido
20	66,68	42,20	78,94	62,60
30	68,25	54,64	81,54	69,70
40	70,06	61,87	84,34	74,80
50	72,10	70,91	86,94	81,90
60	74,18	-	-	-
70	76,22	-	-	-

Tabela 5 - Ponto de saturação de solução de sacarose parcialmente invertida em porcentagem (38)

T°C	Conteúdo em % do açúcar invertido em relação ao total de sólidos					
	0	20	40	60	70	80
20	66,7	69,7	73,5	77,8	79,5	78,2
30	68,2	71,4	75,5	80,2	82,5	82,5

2.2.8 DENSIDADE

Pode ser calculada dentre outros meios pelas correlações:

Equação de Gerlach para soluções de sacarose: (BATES et alii) (13)

$$d_{17,5}^{17,5} = 1 + 0,00386571327 p + 0,00001414091906 p^2 + 0,0000000328794657176 p^3$$

onde:

$d_{17,5}^{17,5}$ densidade relativa a 17,5°C em relação a água pura na mesma temperatura

p = porcentagem em peso de açúcar

Equação de Jackson para solução de D-glucose: (BATES et alii) ⁽¹³⁾

$$d_4^{20} = 0,99840 + 0,003788 p + 0,00001412 p^2$$

para p entre 0 a 30%

Equação de Jackson e Matheus para solução de D-frutose: (BATES) ⁽¹³⁾

$$d_4^{20} = 0,99823 + 0,0038893 p + 0,0000140 p^2$$

para p entre 0 e 20%

$$d_4^{20} = 0,99936 + 0,0037842 p + 0,0000164 p^2$$

para p entre 20 e 70%

A densidade de soluções de açúcar, tais como D-frutose e D-glucose, varia a partir do momento em que são preparadas até sua estabilização, devido às variações isoméricas (mutar- rotação) que se desenrolam nas amostras. Assim na determinação da densidade de tais soluções é importante aguardar que o equilíbrio de mutarrotação se complete ⁽²²⁾.

Inúmeras tabelas de densidade estão disponíveis na literatura, dentre elas as fornecidas por HONIG ⁽⁵⁷⁾, as quais foram empregadas no presente trabalho.

2.3 POLARIMETRIA

2.3.1 Rotação Específica

Devido à presença de centros quirais nas moléculas, as soluções açucaradas alteram o plano da luz polarizada ⁽⁵⁷⁾.

A rotação específica ou poder rotatório específico ou ainda o poder polarizante de um açúcar é a rotação do plano da

luz polarizada quando esta percorre uma solução de um grama de substância ativa em um mililitro de volume por uma distância de um decímetro. A rotação específica e a rotação observada, ocasionada por dada solução, se interrelacionam pela equação abaixo;

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{c \ell}$$

onde:

$[\alpha]$ = rotação específica em graus

α = rotação observada em graus

ℓ = comprimento do tubo do polarímetro (dm)

c = concentração (g/100 ml) = p.d

p = concentração (g/100 g) da solução

d = densidade da solução (g/ml)

Esta rotação, por sua vez, depende do comprimento de onda empregado. A luz de sódio é a mais comum e sua faixa é designada como a faixa D do espectro solar ($\lambda = 589,3 \text{ m}\mu$). Para a sacarose, à medida que o comprimento de onda diminui, a rotação específica aumenta (22, 57).

Relevantes as conclusões de HAMMERSCHMIDT, CREYDT, VOSBURGH e BROWNE, citados por BROWNE & ZERBAN, (22) de que a rotação observada de uma solução de carboidratos pode ser considerada como a soma das rotações calculadas de cada um dos constituintes da solução de forma isolada. Ainda, que é seguro assumir no trabalho analítico, que as rotações específicas não são perceptivelmente afetadas por outros açúcares em solução, a não ser pela somatória de suas concentrações. Apesar do fato que a rotação observada seja uma propriedade aditiva, a rota-

ção específica de uma mistura de açúcares não é a soma de suas rotações específicas nas suas concentrações parciais, mas muito aproximadamente a soma das rotações específicas que cada açúcar teria se estivesse presente sozinho em concentração igual à concentração total de açúcares em solução. Para misturas de sacarose e D-frutose, os valores previstos serão levemente maiores que os observados.

Tais conclusões foram utilizadas, por exemplo, nos trabalhos de inversão de BERGHOFER et alii ⁽¹⁵⁾ e a propriedade aditiva da rotação observada, implicitamente na totalidade dos estudos que se valeram do método polarimétrico de análise de amostras.

Se a soma das rotações específicas ou outras propriedades, de diferentes açúcares em uma mistura, podem ser expressas por um número suficiente de equações, o problema de determinação de porcentagem de cada açúcar na mistura pode ser resolvido por simples análise algébrica. Assim, é possível efetuar uma análise de mistura de muitos açúcares com um grau satisfatório de acuracidade, tal como demonstrar-se-á adiante.

2.3.2 Efeito da Concentração sobre a Rotação Específica

O efeito da concentração sobre a rotação específica foi estudada por muitos autores e os resultados ajustados a equações, em geral lineares, de forma usual:

$$[\alpha] = a + b.p + g.p^2 \text{ ou}$$

$$[\alpha] = d + e.c + f.c^2$$

onde:

a, b, g, d, e, f são as constantes determinadas. A Ta-

bela 6 fornece uma listagem de parte destas correlações. As variações observadas em tais equações são parcialmente devidas ao efeito de dispersão, como resultado do uso de luz de comprimentos de onda levemente diferentes.

Tabela 6 - Parâmetros de ajuste para a previsão da influência da concentração sobre a rotação específica de açúcares (13, 15, 22, 57, 84)

Açúcar	T	$[\alpha]_{\lambda}$	a	b	g	d	e	f	Validade $\leq c \leq$	Validade $\leq p \leq$
Sacarose	20	D	66,564	0,0025	-0,00025	-	-	-	-	10 - 50
Sacarose	20	D	66,310	-0,015553	-0,000052462	-	-	-	-	4 - 18
Sacarose	20	D	66,386	0,015035	-0,0003986	-	-	-	-	18 - 69
Sacarose	20	D	66,510	0,004508	-0,00028052	-	-	-	-	5 - 18
Sacarose	20	D	66,438	0,010312	-0,00035449	-	-	-	-	3 - 65
Sacarose	20	D	69,962	-4,86958	1,86415	-	-	-	0,335-1,2588	-
Sacarose	20	D	66,412	+0,012673	-0,0003766	-	-	-	-	0 - 65
Sacarose	20	D	-	-	-	66,435	0,00870	-0,000235	0 - 65	-
Sacarose	20	D	-	-	-	66,462	0,00870	-0,000235	0 - 65	-
D-Glucose	20	546,1	-	-	-	62,032	0,04257	0,0	6 - 32	-
D-Glucose	20	D	-	-	-	52,50	0,0227	0,00022	-	0 - 100
D-Glucose	20	D	52,50	0,018796	0,00051683	-	-	-	-	0 - 100
D-Glucose	20	546,1	62,032	0,0422	0,0001897	-	-	-	6 - 32	-
D-Glucose	20	D	52,5	0,0188	-	-	-	-	0 - 10	-
D-Frutose	20	D	-91,50	-0,133	0,0	-	-	-	-	1 - 30
D-Frutose	25	D	-88,50	-0,145	0,0	-	-	-	-	2,6 - 18,6
D-Frutose	20	D	-	-	-	-91,33	-0,164	+0,00086	2,6 - 20	-
Açúcar Inv.	20	D	-	-	-	-19,415	-0,07065	-0,00054	2,6 - 20	-
Açúcar Inv.	20	D	-19,447	-0,06068	+0,000221	-	-	-	2,6 - 20	9 - 68

2.3.3 Efeito da Temperatura sobre a Rotação Específica

O efeito da temperatura sobre a análise polarimétrica pode ser considerado como a associação do efeito da temperatura sobre a rotação da substância testada e o efeito da temperatura sobre o instrumento de medida. Para muitos açúcares tais como a D-frutose, é o fator mais importante nas determinações analíticas, visto a grande influência da temperatura sobre a rotação específica.

Para a sacarose, um aumento da temperatura diminui o valor da rotação específica. O mesmo ocorre para a maioria dos outros açúcares tais como D-frutose e o açúcar invertido. A D-glucose isoladamente representa uma das exceções a esta regra, pois o poder rotatório específico da mesma é praticamente independente da temperatura. Por sua vez, o poder rotatório específico da D-frutose varia fortemente. Uma solução desta a 1% em peso por volume dá, para um diferença de 1°C, uma diferença de rotação de 0,01188 graus de arco (22, 131).

A função que correlaciona a rotação específica com a temperatura é, por sua vez, afetada pela concentração da solução. Como no caso anterior muitas são as equações de correlação desenvolvidas. Conforme citações de BROWNE & ZERBAN, (22) teremos: Para a sacarose, (57).

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} (1 - 000184(t - 20))$$

E na faixa de 12°C a 25°C, a equação de ANDREWS e SCHONROCK

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} - 0,0114(t - 20)$$

Quanto ao açúcar invertido, a equação de TUCHSCHMID,

$$[\alpha]_D^t = -27,9 + 0,32 t \quad 5 < t < 35$$

ou as equações de GUBBE

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,3041(t-20) + 0,00165(t-20)^2$$

$$0 < t < 30$$

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,3246(t-20) - 0,00021(t-20)^2$$

$$20 < t < 100$$

ou ainda a devida a ZERBAN, dentre outras

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + (0,283 + 0,0014c)(t - 20)$$

$$20 < t < 100^\circ\text{C}$$

$$5 < c < 10 \text{ g/100 ml}$$

Como mencionado, DUBRUNFAUT e MATEGCZEK et alii demonstram que a rotação específica da D-glucose permanece sem qualquer variação perceptível entre 0°C e 100°C (22). Já a frutose é muito afetada sendo a estimativa da rotação específica realizada por meio de uma série de expressões:

$$[\alpha]_D^t = -103,92 + 0,671t \quad 13 < t < 40^\circ\text{C}$$

$$p = 9\%$$

HONIG e JESSER

$$[\alpha]_D^t = -107,65 + 0,692t \quad 9 < t < 45^\circ\text{C}$$

$$p = 23,5\%$$

HONIG e JESSER

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + (0,566 + 0,0028c) (t - 20)$$

$$5 < c < 10 \text{ g/10 ml}$$

$$15 < t < 37^\circ\text{C}$$

VOSBURGH

$$[\alpha]_D^t = -[101,38 - 0,56 t - 0,108 (c - 10)]$$

JUNGFLEISCH e GRIMBENT

$$[\alpha]_D^t = -88,13 - 0,2583p + 0,6714 (t - 20)$$

HONIG e JESSER

$$[\alpha]_D^t = 103,6 + 0,134p + (0,59 + 0,003p)t$$

$$5 < p < 40\%$$

$$0 < t < 90^\circ\text{C}$$

TSUZUKI, YAMAZAKI, KAGAMI

As equações de correção acima mencionadas podem ser encontradas em BROWNE & ZERBAN (22).

2.3.4 MUTARROTAÇÃO

É o nome dado ao fenômeno de variação do poder rotatório, observado em todos os açúcares redutores opticamente ativos (16, 100).

O que ocasiona a mutarrotação é a tendência ao equilíbrio das diversas formas anoméricas em solução por meio de reações de interconversão.

No equilíbrio a proporção de isômeros α e β varia de um açúcar a outro, mesmo se obtido sob idênticas condições (16). Assim o equilíbrio na mutarrotação e a conseqüente obtenção de uma atividade ótica constante da solução depende do equilíbrio das diferentes estruturas existentes na mesma, tais como as α e β furanoses e piranoses. O que equivale dizer,

ao equilíbrio final nas reações de interconversão das mesmas.

O mecanismo de tais reações inclui a formação intermediária da forma acíclica, e esta, no sistema, é encontrada em quantidades mínimas (16,43).

Tais reações reversíveis são aceleradas (43) pela presença de ácidos e ou bases e o equilíbrio influenciado dentre outros pontos, como já visto, pela temperatura do sistema reagente (16).

HONIG recomenda a adição de poucas gotas de amoníaco em solução mutarrotante para o atingimento rápido do equilíbrio final (57). MERCK INDEX afirma que tal valor final é atingido instantaneamente na presença de íons OH^- (84) enquanto BUCHANAN (24) indicam elevar-se o pH a cerca de 11, para o desaparecimento dos efeitos da mutarrotação, mais especificamente sobre o açúcar invertido.

A velocidade de mutarrotação é acelerada com a temperatura, ocorrendo muito lentamente a 0°C e quase instantaneamente a 100°C. Tal velocidade é aproximadamente constante para soluções diluídas (22).

O efeito pode ser observado quando do preparo de soluções a partir de açúcares redutores cristalizados. A rápida mutarrotação observada na frutose a partir de sua dissolução se deve à transição da forma piranose para a forma furanose até que o equilíbrio seja atingido (22).

Uma solução aquosa a 20°C de D-(-)frutose em equilíbrio conterá cerca de 20% de frutofuranoses (22) as quais são dextrorrotatórias e 80% na forma piranosídica, levógira (16).

A Tabela 7 fornece as composições de equilíbrio de D-frutose e D-glucose à algumas temperaturas de referência.

A sacarose não está sujeita a mutarrotação visto não apresentar grupo hidroxílico hemiacetálico livre.

Tabela 7 - Equilíbrio na mutarrotação da D-glucose e D-frutose (126)

T°C	D-glucose		D-frutose	
	31	44	27	80
α -piranose	38	37	0	2
β -piranose	62	63	75	53
α -furanose	0	0	4	10
β -furanose	0	0	21	32
acíclico	0,002	0,005	0,7	3
acíclico hidratado	0,03	-	0	-

O fenômeno também pode ser observado quando uma solução de açúcares redutores é obtida a partir da ação catalítica sobre sacarídios maiores (22).

No caso específico da hidrólise da sacarose, teremos, a partir da α -D-glucopiranose e β -D-frutofuranose inicialmente geradas, a busca progressiva do equilíbrio constituído por uma mistura de α e β furanoses e piranoses, já representadas no item 2.2.

As análises cromatográficas e químicas, como as de redução, não são afetadas pela mutarrotação. Já o método dilatométrico, sofre pequenas interferências, na medição de variações de volume das amostras hidrolisadas. As maiores influências podem ser percebidas no método polarimétrico de análise (24).

Segundo alguns, o atingimento do equilíbrio das formas anoméricas, na hidrólise em meio ácido, é quase imediato (16).

LEININGER e KILPATRICK⁽⁷³⁾ acompanharam a inversão da sacarose em meio homogêneo por dilatometria, observando a dependência da energia de ativação, dentre outros parâmetros, com a temperatura de inversão. Na análise de eventuais possibilidades de erro que viessem a provocar tais efeitos, discutiram o fenômeno de mutarrotação. Pelas informações por eles apresentadas, a velocidade na qual as diversas formas anoméricas atingem o equilíbrio é muito maior que a de hidrólise propriamente dita. Assim, a variação do volume da amostra devida à reação de inversão ou melhor, a sua proporcionalidade com a quantidade de sacarose hidrolisada, não seria comprometida pela mutarrotação.

SIZER⁽¹¹¹⁾ acompanhou a velocidade de reação de amostra, em descontinuo, contendo-a no interior do tubo polarimétrico. Na discussão dos resultados, afirmou que as reações de interconversão dos produtos de hidrólise não exercem efeito limitador sobre a reação, podendo se desenvolver tão rapidamente ao ponto de não influenciar as constantes determinadas.

IHM e OH⁽⁶⁰⁾ realizaram seus estudos de hidrólise em meio heterogêneo e em temperaturas a partir de 50°C, por meio de um reator descontinuo munido de linha de recirculação, na qual se encontrava o tubo polarimétrico. Este arranjo, empregado também por outros pesquisadores, permite o controle contínuo e imediato do grau de inversão. Argumentam, em seu trabalho, poder-se seguramente desprezar a reação de mutarrotação visto ser esta muito mais rápida que a reação de inversão. Segundo eles, o estado de equilíbrio seria atingido tão logo a sacarose fosse convertida aos seus produtos (1984).

BUCHANAN et alii⁽²⁴⁾, por outro lado, consideram que o mé-

todo por leituras diretas, sem correção é falho, pois tais rotações representam a rigor, o desenrolar de reações de primeira ordem em série, a segunda das quais sendo a de mutarrotação.

Além das possibilidades de anulação da mutarrotação, um dos métodos de análise é o de permitir que a solução atinja, na temperatura estabelecida, o equilíbrio de forma natural (22). PETHYBRIDGE (93), por exemplo, foi um dos pesquisadores que deixou os tubos polarimétricos descansarem na temperatura de leitura de modo a evitar a possibilidade de erro aqui considerada.

2.3.5 Outras Influências

As rotações específicas de todos os açúcares são expressas para soluções aquosas. A presença de outros solventes na solução poderá influir significativamente nos resultados obtidos (22).

Outras substâncias tais como ácidos e sais em solução, mesmo que opticamente inativos, podem exercer influências significativas sobre a rotação de soluções. Em geral todos os sais, e em especial de metais alcalino e alcalino terrosos, reduzem a rotação específica da maioria dos açúcares redutores. Dentre eles, o acetato de chumbo, usual agente clarificante de soluções açucaradas, pode chegar a fazer com que o açúcar invertido se torne dextrógiro, segundo GILL, pela formação de frutosa-to de chumbo, este último citado por BROWNE & ZERBAN (22).

A influência de ácidos sobre soluções de D-glucose é pequena em baixas concentrações, no entanto significativa para a D-frutose e açúcar invertido. Tal influência na rotação específica é tanto maior quanto maior a quantidade de ácido

adicionado. A ação de ácidos orgânicos no entanto é menos pronunciada e pode geralmente ser desprezada em determinações polarimétricas.

2.3.6 Acompanhamento da Inversão por Via Polarimétrica

Um método alternativo para a determinação indireta do grau de conversão consiste na observação ou previsão da rotação, caso houvesse total inversão da sacarose presente. A partir das equações a serem vistas no Capítulo 3, item 3.7.1, teremos na seqüência:

$$\alpha_{FIN} = \frac{1 \cdot d}{100} \cdot \left[0 + [\alpha_{INV}] \cdot p_{INV} \right]$$

e

$$p_{INV} = \frac{1}{0,95} \cdot (p_{SACi} - 0) + p_{INVi}$$

Considerando a alimentação isenta de qualquer grau de inversão:

$p_{INVi} = 0$ e ter-se-á:

$$\alpha_{FIN} = \frac{1 \cdot d}{100} \left[\frac{[\alpha_{INV}]}{0,95} \cdot p_{SACi} \right]$$

Da mesma forma a rotação observada de uma amostra da alimentação será:

$$\alpha_i = \frac{1 \cdot d}{100} \left[[\alpha_{SAC}] \cdot p_{SACi} \right]$$

A rotação a um determinado grau de inversão:

$$\alpha_{OBS} = \frac{1 \cdot d}{100} \left[[\alpha_{SAC}] \cdot p_{SAC} + [\alpha_{INV}] \cdot p_{INV} \right]$$

e

$$p_{INV} = \frac{(pSAC_i - pSAC)}{0,95}$$

e

$$OBS = \frac{l \cdot d}{100} \left[[\alpha_{SAC}] \cdot pSAC + \frac{[\alpha_{INV}]}{0,95} \cdot (pSAC_i - pSAC) \right]$$

Caso o nível de concentração total da solução seja considerado suficientemente constante para que as rotações específicas também o sejam, obter-se-á, por associação, a equação abaixo:

$$\frac{\alpha_{OBS} - \alpha_{FIN}}{\alpha_i - \alpha_{FIN}} = \frac{pSAC}{pSAC_i} = 1 - X_s$$

Tal expressão é frequentemente usada no acompanhamento da cinética da inversão (13, 131) e repousa originalmente sobre o trabalho de VOSBURG. Conclui que a polarização da solução é praticamente proporcional à inversão. Os resultados assim calculados são um pouco elevados, sem no entanto, ultrapassar os limites de erro de observação, esta última citação, de acordo com WAALE & WATERMANN (131).

2.4 RESINAS DE TROCA IÔNICA

2.4.1 Estrutura

As resinas que normalmente atuam na catálise ácida constituem-se de longas cadeias de poliestireno mantidas unidas por meio de ligações transversais de divinilbenzeno (51a), numa estrutura tridimensional insolúvel, chamada matriz (95). As contas de copolímero são preparadas pela técnica de polimerização perolada. Os monômeros são misturados e o catalisador

adicionado. A mistura é agitada em meio aquoso a quente, o que forma pequenas gotas que se mantêm suspensas. Um estabilizador de suspensão previne a aglomeração das gotas. Em função do estabilizador, viscosidade da solução e grau de agitação, têm-se o tamanho das mesmas (51a).

As várias resinas diferem no teor de divinilbenzeno e na concentração de grupos ácidos ou básicos por unidade de volume. Tais diferenças oferecem ao experimentador a flexibilidade na escolha do catalisador aceitável a uma dada reação (95).

O conteúdo nominal de DVB é usado para indicar o grau de ligações transversais e refere-se à porcentagem molar de divinilbenzeno puro na mistura de polimerização, sendo que o etilestireno contido no divinilbenzeno comercial, também está incorporado à matriz (51a).

As resinas podem ser subdivididas em gelulares e macroreticulares.

As gelulares têm a forma de esferas rígidas translúcidas. Em escala microscópica a matriz consiste numa estrutura homogênea sem descontinuidades.

Os catalisadores ácidos, em geral, contêm grupos sulfônicos ($-SO_3H$) ligados à matriz e os básicos, grupos ($-NR_3OH$). Os grupos sulfônicos são introduzidos após polimerização por tratamento com ácido sulfúrico ou clorosulfônico. A sulfonação desenvolve-se da superfície ao centro das esferas e é acompanhada por considerável inchamento e liberação de calor, resultando em praticamente completa e exclusiva mono-sulfonação de todos os anéis benzênicos presentes (51a). Caso os leitos gelulares sejam totalmente secos, a matriz é comprometida e a cadeia de poliestireno se une tanto quanto as forças atômicas

o permitam. Nestas condições, a matriz é totalmente impermeável. Assim a menos que o meio seja capaz de umedecer a matriz, o leito não exibirá significativa atividade catalítica, visto que os grupos ativos no interior da estrutura não podem ser alcançados.

Conclui-se da necessidade de meio que expanda a cadeia polimérica de modo a criar espaços à penetração de moléculas reagentes⁽⁹⁵⁾. Tais espaços constituem a estrutura microporosa deste tipo de resina.

As resinas gelulares caracterizam-se por um teor de DVB menor que 12%. Acima de 12% a resistência ao umedecimento é alta, a difusividade baixa e a atividade catalítica de modo geral, insatisfatória; no entanto, são mecanicamente mais estáveis⁽⁹⁵⁾. Por sua vez, com baixo DVB, incham muito, tornando-se macias e gelatinosas ou mesmo líquidas. Para propósitos especiais, resinas com DVB entre 0,25 a 25% podem ser preparadas⁽⁵²⁾.

O segundo grupo, o das resinas catalíticas macroreticulares, possuem estrutura heterogênea. Consistem em aglomerados de microesferas gelulares de estrutura microporosa idêntica à já analisada. Cada esfera é constituída por inúmeras microesferas unidas, passando a ter uma estrutura macroporosa fixa, independente de umedecimento ou expansão. Os reagentes podem difundir-se mais facilmente pelos macroporos assim constituídos e entrar em contato, ao menos, com os sítios reativos na superfície das microesferas. São ainda inertes a ácidos, e bases, hidrocarbonetos, álcool, éter e outros solventes comuns. São muito menos sensíveis do que as gelulares aos agentes oxidantes⁽⁹⁵⁾.

2.4.2 Campo de Atuação

As resinas estão aptas a realizar, em síntese as de:

- concentrar e separar (fracionar) não eletrólitos de uma solução, por adsorção;

- atuar como um catalisador ou de suporte de íons catalisadores facilitando a separação do catalisador dos produtos de reação (catálise heterogênea);

- efetuar a troca de íons propriamente dita (55).

2.4.3 Critérios de Seleção para Fins Catalíticos

Conforme seja a reação estudada, na fase homogênea, catalisada por ácidos ou bases, optar-se-á por resinas catiônicas ou aniônicas (67).

Quanto à funcionalidade, as resinas fortes, tanto básicas quanto ácidas, podem ser utilizadas no processamento de quase todas as espécies iônicas, pois são as mais fortemente dissociadas. No entanto, quando a eficiência de regeneração ou a estabilidade de materiais de natureza biológica é necessária, trocadores fracamente dissociados de grupos poliamina ou carboxílico são usualmente preferidos (102).

Também serve como indicação, a força de catalisador usado na reação homogênea (67).

Se a reação se processa em meio aquoso ou altamente polar, possivelmente será preferida uma resina tipo gel. Isto é, provavelmente não serão necessárias resinas macroreticulares (67).

Se a difusão intrapartícula é significativa, partículas com poucas ligações transversais e de pequenos diâmetros

são preferidas (67).

Alta porosidade da fase gel (baixa ligação transversal) resultará, normalmente, em mais rápida difusão de íons, fato de máxima importância quando a molécula ou íons considerados forem grandes.

Resinas com baixa porosidade de fase gel (alto nível de ligações transversais, baixa capacidade de absorção de água) serão mais seletivas, porém terão uma etapa de difusão intrapartícula mais lenta (102).

Quando a fase gel de qualquer resina for embebida em água, as cadeias poliméricas se abrem e são obrigadas a se afastarem, tornando acessíveis os pontos ativos às moléculas ou íons sorvíveis. Com solventes não polares tais cadeias permanecem fechadas reduzindo a acessibilidade aos grupos funcionais. As resinas com alta porosidade física, macroreticulares, são menos dependentes da hidratação da matriz e mais úteis na redução da etapa difusória em meio anidro do que as gelulares (102).

2.4.4 Vantagens e Desvantagens da Catálise por Meio de Resinas Trocadoras de Íons em Relação à Reação Homogênea

As vantagens normalmente mencionadas da catálise heterogênea de reações orgânicas por vários trocadores de íons são as seguintes:

- a resina pode ser removida por simples filtração após seu uso em reator de mistura (98, 102, 110, 132), isto é, há facilidade de separação a partir dos produtos de reação (95), mesmo a partir de soluções viscosas (99, 104, 118, 123);

- possibilita a reação em leito fixo, tornando desnecessária a separação mecânica posterior (102, 104, 110, 118);
- redução dos problemas de corrosão (95, 98, 102) visto que quase todos os sítios ácidos encontram-se no interior das esferas (104);
- diminuição de produtos indesejáveis oriundos de reações secundárias do catalisador homogêneo (98, 102, 110);
- geralmente é mais seletiva resultando em maiores rendimentos (68, 104);
- eliminação de etapas tais como dosagem de catalisador, neutralização, precipitação, purificação que usualmente acompanham a catálise homogênea (99, 102, 104, 106);
- reaproveitamento do catalisador (102, 110, 118, 123);
- maior facilidade de controle de operação (68, 106);
- geralmente os custos globais da reação são menores do que os encontrados em meios solúveis (68);
- o catalisador é facilmente manuseado e estocado sem os riscos inerentes a ácidos e bases fortes (95);
- permite operação descontínua ou contínua (95, 123);
- os custos de catalisadores por unidade de produto são geralmente menores (95);
- o tempo de vida da resina atinge a centenas de ciclos de regeneração (95);
- podem ser regeneradas caso desativadas, por traços de íons em solução ou limpas de material orgânico aderido por solventes apropriados (95);
- têm densidade próxima à dos solventes usuais facilitando a dispersão por suave agitação (95);
- o meio no interior da esfera é equivalente ao menos

a uma solução ácida 1,4 a 2,5 N. GATES e KAPURA indicam uma concentração ácida acima de 5 M de grupos ácidos acessíveis na fase sólida, segundo PITOCELLI (95);

- permitem a obtenção de produtos de alta pureza, reduzindo reações secundárias e posteriores e ainda eliminando traços de catalisadores ou produtos de neutralização dos mesmos (95);

- falhas de completa remoção de ácido na catálise homogênea resulta em excessiva decomposição durante separação e purificação dos produtos de reação (118), e a remoção do ácido livre ao fim da reação por meio de resinas aniônicas é algumas vezes impraticável, visto que os açúcares que potencialmente contêm grupos aldeídos livres podem ser adsorvidos e/ou modificados pela resina alcalina (132);

- facilidade de integração do sistema de inversão ao de desmineralização e descoramento, normalmente já existente na instalação açucareira (11);

- os entusiastas e aqueles comercialmente interessados em tal técnica tendem a minimizar as suas desvantagens. De qualquer forma, citam-se:

- baixas temperaturas máximas de operação ($< 120^{\circ}\text{C}$ para resinas ácidas e $< 60^{\circ}\text{C}$ para resinas básicas) (68, 95) e o custo inicial de aquisição do catalisador (95).

Ainda, menores velocidades de reação visto a necessidade de difusão dos reagentes aos centros catalíticos (110).

2.4.5 Cuidados na Aplicação de Resinas pelas Indústrias de Alimentos

Quando uma dada resina é usada na produção ou proces-

samento de alimentos, inclusive água a eles adicionada, deve ser pré-tratada de forma a reduzir os níveis de substâncias solúveis extraíveis. Tais níveis, nos EUA, estão regulamentados pela FDA através da norma aditiva 21 CFR 173.25. Tal exigência é alcançada por ciclos sucessivos de lavagem com expansão do leite, exaustão, lavagem e regeneração. O número de ciclos é determinado experimentalmente em cada caso (104).

Desta forma, SCHNEIDER⁽¹⁰⁷⁾ salienta que antes de se usarem resinas em operações de processamento de alimentos e em particular na produção de açúcar invertido, devem ser lavadas e condicionadas de modo a remover substâncias solúveis oriundas da produção das mesmas. Citam o descarte de uma resina da qual não foi possível eliminar traços de substâncias lixiviadas indesejáveis.

Catálogos técnicos igualmente mencionam a necessidade de tais cuidados (104).

Como as resinas têm a propriedade de trocar cátions, inclusive metálicos, cuidados devem ser tomados para impedir seu contato com quaisquer sais de metais tóxicos que poderiam ser eliminados no alimento ou medicamento. Assim, os produtos químicos utilizados no seu tratamento não devem conter sequer traços destas substâncias (104).

2.4.6 Armazenagem das Resinas

No uso intermitente de resinas, estas deverão ser armazenadas em água na forma de H^+ ou Na^+ e na ausência de materiais que favoreçam o crescimento microbiano.

Quando estocada por longos períodos, é indicado um completo pré-tratamento antes do uso (104).

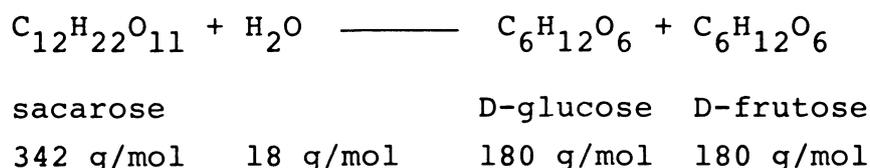
2.5 HIDRÓLISE HOMOGÊNEA DA SACAROSE

2.5.1 Ordem da Reação

WILHEMY em 1859 estudou a reação de hidrólise da sacarose por meio de ácidos. Este trabalho, por sua vez, constituiu-se no primeiro estudo cinético documentado na literatura ⁽⁴⁰⁾, segundo citações de ESTEVES et alii ⁽⁴⁰⁾, e outros ^(99,119).

Trinta anos após, OSTWALD demonstrou que a velocidade de reação depende da concentração do açúcar, do ácido, temperatura e força do ácido ⁽⁴⁰⁾. Desde então, até o presente, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com respeito à catálise da sacarose.

Quando uma solução deste açúcar é posta em contato com um catalisador apropriado, a molécula é rompida, de acordo com a equação abaixo, sendo a reação conhecida como de hidrólise ou de inversão.



A quantidade de água consumida na solução diluída é muito pequena em relação ao total de água presente em solução, de modo que a concentração de água permanece praticamente constante. A equação de primeira ordem será aplicável ^(13, 22) e deste modo, passa a ser denominada como reação de pseudo primeira ordem ⁽¹²⁸⁾.

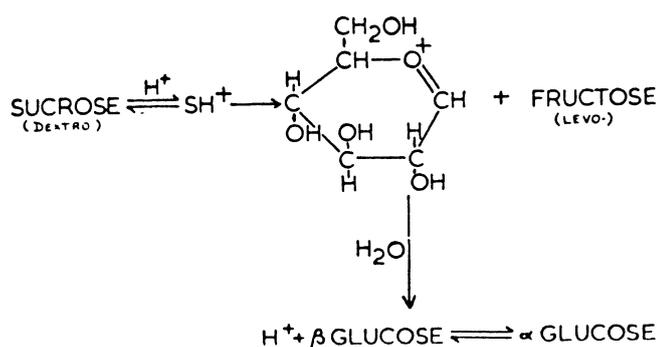
SCHOEBEL et alii ⁽¹⁰⁸⁾, por exemplo, demonstraram que a hidrólise de soluções saturadas a 37°C permanece como de primeira ordem apesar do decréscimo de 10% na concentração de água

ao longo de seu desenvolvimento. Tal sistema continha somente 8 mol de água/mol de sacarose e o ajuste segundo eles foi perfeito até 90% de inversão.

Numa retrospectiva histórica, PEARCE e THOMAS, já em 1938, propunham uma teoria de mecanismo unimolecular à hidrólise da sacarose. Nela o íon H_3O^+ se uniria aos átomos de oxigênio da molécula de sacarose e o complexo assim formado se decomporia numa velocidade que seria a velocidade de inversão, o acima citado por BROWNE & ZERBAN (22).

DAWBER et alii (31), apresentam como clássico o mecanismo unimolecular da hidrólise da sacarose, essencialmente irreversível, representado na Figura 9 (1966).

FIGURA 9 - Mecanismo de hidrólise da sacarose, apresentado por DAWBER et alii (31).



Tal mecanismo propõe assim, a formação de um cátion piranosil, que resulta em D-glucopiranosose na hidratação.

SZEJTLI (119) consideraram provável em 1969, através de dados experimentais, que a adição do próton à sacarose, ao longo de sua hidrólise, não ocorra ao átomo de oxigênio da ligação glicosídica, mas sim ao átomo de oxigênio do anel fu-

ranose. Em consequência, a ruptura da ligação glicosídica não envolve a formação de um cátion piranosil carbônico e sim um cátion furanosil. (Figura 10)

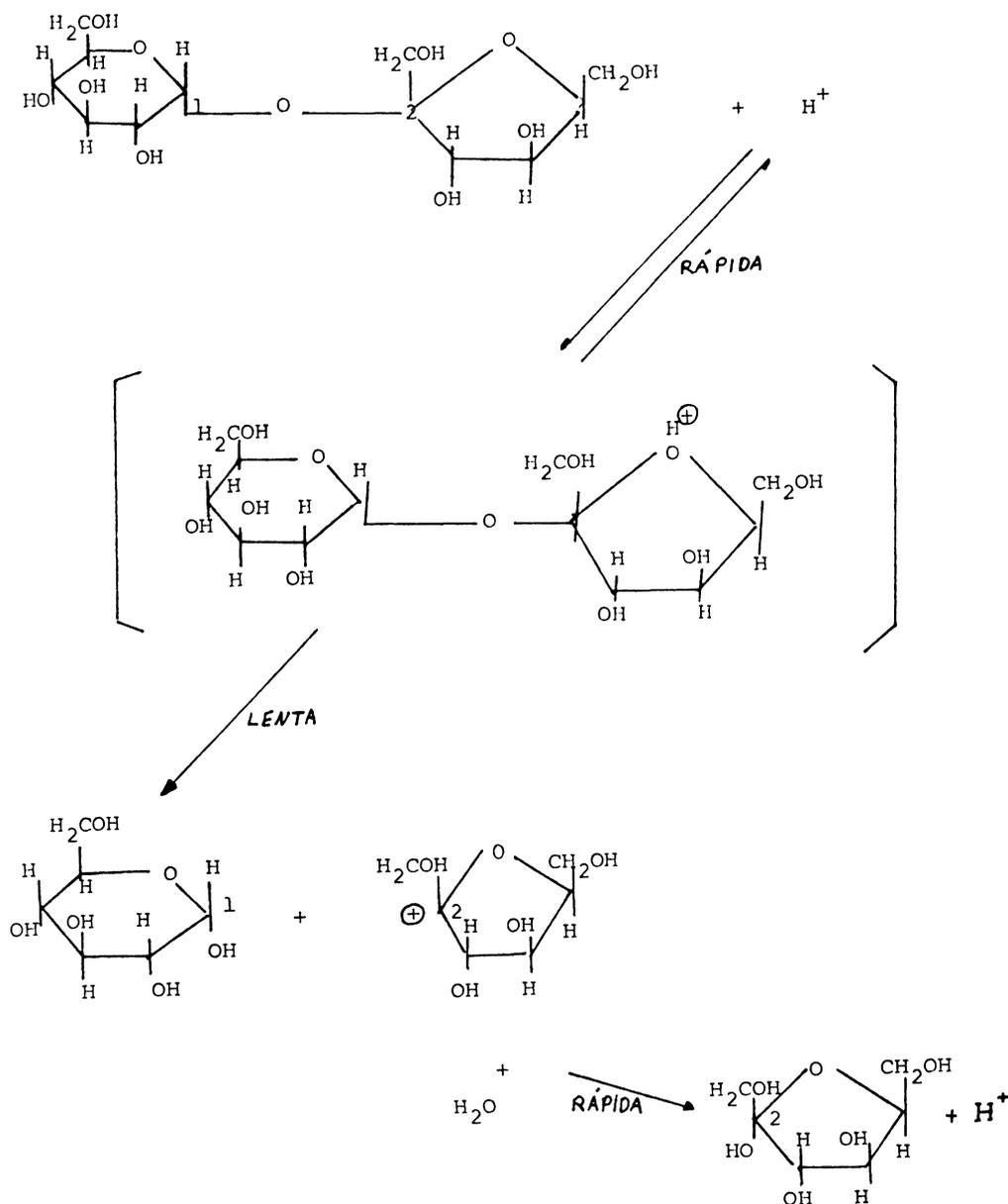
Esta também é a opinião de GABR et alii⁽⁴⁷⁾, pois afirmam que o anel da frutose parece ser o ponto fraco na inversão da sacarose por ácidos minerais.

Este ácido conjugado pode ser facilmente heterolizado a um cátion terciário sem a abertura do anel.

Visto ser o cátion carbônico terciário substancialmente mais estável que os primários ou secundários é, segundo os mesmos autores, muito provável que a etapa determinante da velocidade de reação seja sua formação, monomolecular, e não um ataque nucleofílico pela água no ácido conjugado.

Ainda segundo eles, se o oxigênio do anel furanose foi protonado, como no caso aqui considerado, somente um mecanismo monomolecular seria aceitável, visto que a colisão bimolecular de tal ácido conjugado não resulta na ruptura da ligação glicosídica, pois neste caso o mesmo não se encontra ativado (119).

FIGURA 10 - Mecanismo de hidrólise da sacarose segundo SZEJTLI et alii (119).



Igualmente, por GREEN em 1967 e PARKER, ⁽⁹¹⁾, citados por KROL ⁽⁶⁶⁾, a etapa mais lenta da reação se constitui na decomposição do complexo de transição oriundo da associação do íon H^+ com a molécula de sacarose. Desta forma, todos os autores acima referidos concordam com o mecanismo monomolecular de substituição nucleofílica para a hidrólise da sacarose (1978).

Em soluções concentradas, esta se desenvolve juntamente com numerosas reações secundárias resultantes da interação entre substratos e produtos de reação ⁽⁶⁶⁾.

2.5.2 Constante de Velocidade

Ao que tudo indica, grande é a discordância quanto à velocidade de hidrólise da sacarose em meio homogêneo ⁽¹³²⁾ pelo menos até a divulgação do trabalho de VUKOV ⁽¹²⁸⁾, dentre outros pontos, visto que o tipo de ácido empregado influi na velocidade de reação, isto devido a diferenças em sua dissociação. Assumindo um poder inversor de 100 ao HCl, tem-se 53,6 ao H_2SO_4 e 6,21 ao H_3PO_4 . Este parâmetro de difícil análise, definido como a razão entre a constante de velocidade com o ácido considerado e a constante de velocidade com o HClx100 a 25°C ⁽⁸⁷⁾.

A velocidade de inversão, por sua vez, é altamente influenciada pela temperatura. Dentre as correlações existentes, a fórmula de ANDERSON relaciona a constante de velocidade de hidrólise homogênea com pH a 20°C: $pH + 2,36 = \log_{10} k$ ⁽⁹⁴⁾.

Para soluções diluídas da sacarose (0,01 M) a serem hidrolisadas por HCl (0,00965 N), HEIDT e PURVES ⁽⁵¹⁾ fornecem a seguinte expressão para a determinação da constante de velocidade.

$$\log_{10} k = 14,695 - 5620/T$$

onde:

k = constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1})

T = temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$) (51)

DEVILLERS & LOILIER⁽³³⁾ fornecem outra expressão, imputada a ANDERSON, para a hidrólise por HCl a 20 $^{\circ}\text{C}$ em concentrações superiores a 40 g de sacarose/100 ml.

$$\log p' = 18,68 - \text{pH} + \log \theta - \frac{5580}{T}$$

onde:

p' = % de açúcar hidrolisado

θ = tempo em min

T = temperatura absoluta

HAMMETT & PAUL^(50a) estudaram a hidrólise da sacarose em soluções aquosas de ácidos inorgânicos fortes e determinaram que a relação entre o logaritmo da constante de velocidade e da concentração do ácido empregado é linear a uma dada temperatura constante para qualquer ácido exceto o tricloroacético, o que foi posteriormente também citado por SZEJTLI et alii.

VUKOV⁽¹²⁸⁾ por meio de seus próprios estudos e trabalhos experimentais desenvolvidos por outros autores encontrou a equação (128):

$$\log_{10} k_a = 16,91 + \log_{10} (d-c') - \frac{5670}{T} - \text{pH}$$

onde:

k_a = constante de velocidade a uma dada concentração e pH, devido aos íons H⁺ (min^{-1})

d = densidade da solução (g/ml)

c' = concentração da sacarose (g/ml)

$d-c$ = concentração inicial de água

T = temperatura absoluta $^{\circ}K$

Validade: $0 < c < 0,69$ g/ml de solução (55 $^{\circ}$ Brix)

$20 < t < 130^{\circ}C$

$1,0 < pH < 7,4$ (128)

Ainda que em solução aquosa, a hidrólise catalisada por eletrólitos pode ser calculada como a soma das velocidades devido à catálise por H^+ , OH^- e íons salinos (128).

Desta forma, a constante de velocidade é proporcional à atividade do íon H^+ , concentração da sacarose, temperatura, bem como do efeito catalítico exercido na reação por íons hidroxila e sais em meio neutro ou alcalino (128).

BATES et alii⁽¹³⁾ igualmente comentam que na catálise por ácidos em soluções diluídas, tal constante apresenta alguma variação em função da concentração de açúcar, bem como proporcionalmente à atividade do ácido usado.

PARKER⁽⁹¹⁾ determinou a equação:

$$\log_{10} k_0 = 15.300 - \frac{5810}{T} - pH + \log_{10} (C_{H_2O} - C_{suc})$$

onde: $C_{H_2O} = \frac{100 - \text{Brix}}{1,8}$ x densidade

$$C_{suc} = \frac{\text{Brix}}{34,2}$$
 x densidade

SZEJTLI⁽¹¹⁹⁾ estudaram o mecanismo da hidrólise ácida da sacarose. Determinaram que em soluções diluídas de carbohi-

drato (2%), na faixa de concentração de 0,001 a 1,0 N de HCl, a constante de velocidade é dada pela equação:

$$\log_{10} k = 1,038 \text{ pH} + 16,754 - 0,4343 \cdot \frac{25541}{1,987 \cdot T}$$

onde:

$$\text{pH} = 0,091 - 0,973 \cdot \log_{10} \text{HCl se } \text{HCl} < 0,2 \text{ N}$$

$$\text{pH} = -0,058 - 1,170 \cdot \log_{10} \text{HCl se } 0,2 \text{ N} < \text{HCl} < 1,2 \text{ N}$$

Esta fórmula, no entanto, não concorda com os dados fornecidos pelo próprio autor. Por exemplo, a 60°C e em solução 0,106N de HCl ter-se-á $\text{pH} = 1,039$ e $k = 69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por sua vez, seus dados experimentais tabelados estão em boa concordância com a expressão de VUKOV⁽¹²⁸⁾. A Tabela 8 traz alguns exemplos.

Como complementação, nas comparações efetuadas recentemente por WARD⁽¹³⁴⁾ e BUCHANAN et alii⁽²⁴⁾, de constantes de velocidade obtidas por diversos autores sob mesmas condições, mas pelo emprego de métodos analíticos diferentes, ou mesmo pelo uso de até três métodos por um mesmo autor, observa-se que tais constantes apresentam variações consideráveis em termos dos valores encontrados.

Tabela 8 - Comparação entre as constantes de velocidade experimentais e aquelas oriundas da correlação de VUKOV (119, 129)

Dens. da solução g/ml	Concentr. da sacarose g/ml	Concentr. g/100g	Temperatura °K	Concentr. de ácido	pH	$k \times 10^3$ min^{-1} exper (*)	$k \times 10^3$ min^{-1} VUKOV
1,006015	0,02012	2	333,15	0,00106N	2,986	0,61	0,79
1,006015	0,02012	2	333,15	0,0106N	2,011	7,20	7,40
1,006015	0,02012	2	333,15	0,106N	1,040	68,90	69,90
1,006015	0,02012	2	323,15	0,00106N	2,986	0,196	0,24
1,006015	0,02012	2	323,15	0,0106N	2,011	2,20	2,20
1,006015	0,02012	2	323,15	0,106N	1,040	22,60	20,80

(*) = Valores Médios

2.5.3 Energia de Ativação

A hidrólise de sacarose foi, até pouco tempo, citada freqüentemente como um dos clássicos exemplos de uma reação química com uma energia de ativação dependente da temperatura (135).

Esta tendência se estabeleceu a partir dos estudos de MOELWYN-HUGUES (1934) (24, 135) e foi reforçada pelas de LEININGER e KILPATRICK (1938) (74). Estes últimos, confirmaram o trabalho anterior, determinando que para a inversão da sacarose, observa-se um decréscimo da energia de ativação com o aumento da temperatura de reação (73).

Neste mesmo ano, HEIDT & PURVES⁽⁵¹⁾ acompanharam a hidrólise ácida de soluções diluídas de sacarose por meios químicos, determinando a concentração de açúcares redutores nas amostras, por meio de reagente alcalino cuproso. Consideraram tal técnica mais precisa do que as polarimétricas, dilatométricas e calorimétricas, por não ser necessária qualquer consideração quanto à mutarrotação dos açúcares redutores presentes. Por este meio, determinaram uma energia de ativação constante entre 30 e 60°C.

Uma polêmica parece ter se formado até ao menos 1983.

BUCHANAN et alii⁽²⁴⁾ redeterminaram as velocidades de hidrólise de soluções com 0,0585 M de sacarose por meio de 0,57 M de HCl entre 10 e 40°C, reproduzindo assim, com exatidão, estudos cinéticos anteriormente efetuados. Se valeram de polarimetria como um método físico para o acompanhamento da reação, enquanto simultaneamente analisaram as amostras por cromatografia líquida para o desaparecimento de sacarose e por cromatografia gás-líquido com respeito ao surgimento de

D-glucose. Pelo emprego de métodos estatísticos, confirmam que a energia de ativação para a sacarose segue a equação de Arrhenius e não varia com a temperatura na faixa de 10 a 40°C (0,0585 M de sacarose, 0,57 M de HCl) e possivelmente ao menos, na de 0 a 60°C. Salientam ser essencial que todos os experimentos sejam feitos em concentrações constantes de sacarose, do mesmo ácido catalisador, do eletrólito, bem como que a temperatura seja precisamente conhecida e controlada, e o método analítico confiável.

WARD^(134,135) pelo emprego de um método mais elaborado, o de BLANDAMER, para análise da dependência da entalpia de ativação com a temperatura e analisando os resultados obtidos pelos autores já anteriormente citados, concluiu, ou melhor, confirmou que a entalpia de ativação não é dependente da temperatura para a reação homogênea de hidrólise da sacarose. Para tal, empregou método estatístico de análise (1985).

Quanto aos valores numéricos em soluções diluídas, SIZER reporta 26,0 Kcal/mol (108, 111); HEIDT e PURVES 25,7 ± 0,05 Kcal/mol (51); LAMBLE e LEWIS 25,8 Kcal/mol (51); MOELWYN-HUGHES 25,83 Kcal/mol (51); MARIANI 20,6 Kcal/mol com HCl (79).

SCHOEBEL (108) ou para hidrólise homogênea de soluções saturadas entre 25 e 38,5°C a energia de ativação entre 26,3 e 26,6 Kcal/mol, ligeiramente acima do encontrado para soluções diluídas.

BUCHANAN et alii⁽²⁴⁾ recalcularam as energias de ativação obtidas por uma série de pesquisadores. Segundo eles, para: MOELWYN-HUGUES (0,2 M HCl, 5% sacarose), 24,9 Kcal/mol; LEININGER e KILPATRICK (0,2 M HCl), 25,97 Kcal/mol; (0,57 M HCl), 25,81 Kcal/mol; HEIDT e PURVES (0,01 M HCl), 25,99 Kcal/mol; (0,57 M HCl), 25,94 Kcal/mol. Com respeito ao seu próprio conjunto de dados experimentais (0,0585 M sacarose; 0,57 M HCl; 10 a 40°C), determinaram energias de ativação de 25,71; 25,76 e 25,71 Kcal/mol conforme o método analítico empregado de polarimetria, HPLC, GLC. O valor médio da energia de ativação da reação desenvolvida sob mesmas condições e levantado pelo uso de seus dados experimentais juntamente com os de LEININGER e KILPATRICK foi de $25,79 \pm 0,096$ Kcal/mol.

Muitos outros exemplos poderiam ser coletados da literatura. VUKOV⁽¹²⁸⁾, por meio de estudos estatísticos e por consulta aos diferentes valores encontrados na mesma, determinou que a energia de ativação para a catálise homogênea da sacarose é de

$$E = 25,92 \pm 0,74 \text{ Kcal/mol,}$$

confirmando sua independência com a temperatura, já em data anterior a dos estudos de BUCHANAN⁽²⁴⁾ e WARD⁽¹³⁴⁾. As diferenças encontradas foram devidas ao erro experimental⁽¹²⁸⁾.

SZEJTLI et alii⁽¹¹⁹⁾ confirmaram tal valor médio para a energia de ativação na catálise homogênea, no entanto, testemunharam sua variação com a concentração do eletrólito e a concentração de solução de sacarose catalisada.

As entalpias de ativação, pela análise de WARD⁽¹³⁵⁾, obtidas a partir dos experimentos efetuados por outros pesquisadores (24, 51, 73), igualmente confirmam a determinada por

VUKOV.

Segundo PARKER⁽⁹¹⁾, a energia livre de ativação é independente da temperatura, pH, constante dielétrica e viscosidade da solução.

Como complementação, de acordo com MARIANI⁽⁷⁹⁾, os valores da energia de ativação da hidrólise enzimática por invertase ou outra enzima, estão entre 11,5 a 13,0 Kcal/mol.

2.5.4 Influências Diversas

Em meio alcalino, a hidrólise é um processo lento e os produtos da hidrólise degradam-se rapidamente em ácidos e substâncias corantes. A hidrólise permanece sendo a reação primária da degradação, isto é, somente após a hidrólise é que se iniciam as reações de decomposição.

Apesar das dificuldades experimentais a energia de ativação entre 90 e 120°C, foi determinada como $E = 24,4 \pm 1,7$ Kcal/mol. Neste caso também a constante de velocidade é função da concentração.

A equação a seguir permite obter-se a constante de velocidade da hidrólise catalisada por íons OH^- , estando baseada em experimentos de VUKOV⁽¹²⁸⁾ e outros quatro pesquisadores:

$$\log_{10} k_b = 10,39 + \log_{10} (d-c) - \frac{5340}{T} - 0,30p(\text{OH})$$

onde:

k_b = constante de velocidade (min^{-1}) devida aos íons OH^-

T = temperatura em °K, entre 90 e 120°C

p(OH) = valor do p(OH), entre 1 e 4,5

O fato que sais neutros tais como o cloreto de potássio promovem a ação catalítica dos ácidos, é conhecido como

efeito salino, no campo da catálise homogênea (58).

EULER já havia demonstrado (1900) que a adição de sal neutro (KCl) em solução de HCl acelera a reação e que a constante de velocidade é função linear da concentração de KCl presente. Conforme citado por MARIANI (79).

AMBLER e BYALL demonstraram que sais como NaCl, $MgSO_4$, $CaCl_2$ aceleram a inversão. WECKEL mais recentemente comprovou o mesmo efeito para outros, tais como $FeCl_3$ e $AlCl_3$. Os sais de alumínio seriam os mais reativos dentre os testados, ambos citados por MEEKER (83).

WOOTON comprovou que a variação do logaritmo da constante de velocidade e o logaritmo da concentração do fosfato dissódico é igualmente linear, de acordo com VUKOV (128).

WOERMANN⁽¹³⁷⁾, na hidrólise homogênea da solução de sacarose com misturas de KCl e HCl em concentração total igual a 1 mol/l, encontrou um desvio sempre inferior a 15% entre os dados experimentais e os obtidos pela expressão

$$K_k = K' (1 - JS_{KCl})$$

onde:

JS_{KCl} = fração molar de KCl na mistura

K' = constante de velocidade para hidrólise com HCl

K_k = constante de velocidade para hidrólise com HCl tendo KCl na solução.

O efeito catalítico de diversos sais é muito diferente.

De acordo com pesquisas citadas por VUKOV,⁽¹²⁸⁾ em ordem de maior para menor ação catalítica, tem-se fosfato dissódico - lactato de cálcio - KCl - Glutamato de sódio. Na faixa de pH 6 - 8 a ação catalítica é independente do pH.

A energia de ativação da reação catalisada pelo KCl na faixa de 90 a 107°C é $E = 24,0 \pm 3,1$ Kcal/mol.

2.6 REAÇÕES SECUNDÁRIAS

Uma série de reações de escurecimento de soluções açucaradas podem ser observadas quando estas entram em contato com reagentes tais como bases, ácidos inorgânicos, fenóis e outros produtos orgânicos⁽²²⁾, e, ainda por ação microbiológica e térmica. O conhecimento das condições nas quais tais reações se processam, auxilia na análise dos resultados da hidrólise da sacarose.

2.6.1 Por Ação Microbiana

A degradação de açúcares cristalizados pode ocorrer por ação microbiana, superficial, graças à umidade aderida ao cristal. Assim, sob tais condições, a sacarose pode ser, por exemplo, lentamente dissolvida e invertida.

No caso de soluções, o efeito microbiano enzimático é muito mais pronunciado, podendo ser grandemente minimizado por armazenamento a frio, visto que a preservação das amostras por esterilização térmica poderia ocasionar variações indesejáveis em suas propriedades químicas e mesmo físicas. O acetato de chumbo neutro é um preservativo químico microbiano para soluções a serem estudadas por via polarimétrica, mesmo na determinação de açúcares redutores⁽²²⁾.

DYMOND determinou que o caldo de cana pode ser preservado por muitos dias da deterioração, por rápido resfriamento a -3°C ou menos; no entanto, recomenda que as amostras sejam analisadas imediatamente após aquecimento, como citado por BROWNE e ZERBAN (22).

2.6.2 Em Meio Alcalino

Segundo PARKER⁽⁹¹⁾, quanto à sacarose, é possível mostrar-se que nem D-glucose ou D-frutose são formados mesmo transi-entamente ao longo de sua decomposição, catalisada por íons hidroxila, citando duas provas químicas para justificar tal afirmação. Nestas condições, os produtos apresentam características ácidas. Tal afirmação discorda de uma das considerações de VUKOV⁽¹²⁸⁾, já citada.

O pH onde a decomposição da sacarose é mínima, está ao redor de 8,4. A 80°C e em pH de 11,3, a velocidade de decomposição é de $2,67 \text{ g/mol min} = 0,47 \text{ \% / h}$ (91).

Em 1895, LOBRY DE BRUYN e ALBERTA VAN ECKENSTEIN observaram que soluções fracamente alcalinas de D-glucose, continham após algum tempo D-manose e D-frutose em equilíbrio, isto porque tal açúcar contém um grupo carbonila adjacente a um carbono portador de hidrogênio o que permite sua enolização, como demonstrado pela Figura 11. Tal trabalho, por motivos históricos é freqüentemente citado, como por REUSCH⁽¹⁰⁰⁾ e outros.

e outros materiais corantes. A concentração e composição da mistura oriunda da degradação depende da temperatura e pH do meio (53, 131).

2.6.3 Por Ação da Temperatura

A sacarose quando aquecida principalmente acima de sua temperatura de fusão, gera produtos de decomposição solúveis em água, acompanhados de diferentes derivados do furfural, aldeído e acroleína. A decomposição térmica da sacarose é favorecida em meio alcalino (53).

A levulose cristalizada é extremamente sensível, degradando-se quando submetida à temperatura igual ou superior a 80°C.

Em solução, por sua vez, a dextrose é relativamente estável enquanto que a D-frutose inicia a degradar-se a 50°C (22, 53).

Ao produto escuro formado pelo aquecimento de açúcares, com ou sem a presença de água e catalisadores ácidos ou básicos, dá-se o nome de caramelo, cuja estrutura e reações de formação não se encontram ainda perfeitamente definidas (17). Na Tabela 9 estão relacionados alguns dos produtos encontrados no caramelo bem como suas características organolépticas.

Tabela 9 - Cheiro e gosto de produtos isolados na formação de caramelo. (17)

Composto	Cheiro	Gosto
Aldeído fórmico	Ardido	-
Ácido fórmico	Ardido	Ácido
Ácido acético	Pungente	Ácido
Aldeído glicólico	-	Doce
Glioxal	Pungente	Doce
Diacetila	Manteiga	-
Furano	Etéreo	-
Hidroximetilfurfural	-	Amargo
Isomaltol	Queimado	Azedo
Maltol	Frutas Caramelo	Doce Amargo Adoçado
2-Furaldeído	Pão (diluído)	Doce

Por sua importância nas indústrias de alimentos, cite-se ainda a reação de açúcares redutores com aminoácidos, conhecida por reação de Maillard, que pode ser seguida pela chamada degradação de Strecker, cujo o mecanismo é complexo e pouco conhecido e que permite a obtenção de diferentes produtos finais, responsáveis pela formação de cor, aroma e sabor de uma série de produtos alimentícios (17).

2.6.4 Em Meio Ácido

Para o presente estudo, as reações secundárias que merecem maior atenção são aquelas que se desenvolvem pela ação de substâncias de caráter ácido.

CANTOR, SINGH e DEAN em 1948 demonstraram que a razão primária para o desenvolvimento de coloração em soluções puras de açúcar sob condições ácidas é devida à formação e polimerização do hidroximetilfurfural, conforme citado por MEEKER (83).

Os açúcares quando aquecidos em soluções ácidas mesmo diluídas sofrem desidratação por um mecanismo que envolve enolização e eliminação alílica (β - eliminação) com formação de um furaldeído como produto final. A Figura 12 ilustra o mecanismo de conversão da D-glucose em 5 - hidroximetilfurfural.

A 3 desoxi-hexosulose formada sofre nova enolização seguida de eliminação alílica com formação de uma glucosulose-na que facilmente cicliza nas posições 2 e 5. Nova enolização e β - eliminação resulta facilmente no hidroximetilfurfural. Tal composto sofre posterior decomposição com formação de ácido levulínico e outros (16).

2.6.4.1 Considerações quanto à reatividade dos reagentes

As cetoses, são muito mais facilmente decompostas por sais e ácidos do que as aldoses (22).

A reatividade muito maior da D-frutose em relação à D-glucose é explicada pela maior presença de D-frutose acíclica no equilíbrio de mutarotação (126).

Assim, na análise dos resultados do estudo de KROL (66) quanto às reações de decomposição de açúcares, e nas suas condições de trabalho (60%, 60°C, pH = 1,3), nota-se uma proporção aproximada de degradação de duas moléculas de D-frutose para cada molécula de D-glucose. Os produtos secundários foram principalmente oriundos da condensação da levulose.

ERMOLAEVA e SAPRONOVA ⁽³⁹⁾ determinaram que em alta temperatura e baixo pH (120°, 1,4), a geração de 5-hidroximetilfurfural a partir da D-frutose é de 10 a 15 vezes maior do que a partir da D-glucose, sendo que a formação do açúcar invertido proporciona o surgimento desta última substância no xarope. Por sua vez, ERMOLAEVA e GALBÁN ⁽³⁸⁾ obtiveram uma relação de D-frutose: D-glucose de 45:55 quando da completa hidrólise da sacarose em pH 3,0.

2.6.4.2 Influência do pH

MATTHEWS e JACKSON, segundo SCHNEIDER ⁽¹⁰⁷⁾, determinaram a máxima estabilidade de soluções de D-frutose pura num pH em torno de 3,3. A Tabela 10 ilustra a afirmação.

McDONALD, segundo SCHNEIDER ⁽¹⁰⁷⁾, determinou a máxima estabilidade de soluções de dextrose em pH aproximadamente igual a 4,0.

BRAVERMAN, segundo SCHNEIDER ⁽¹⁰⁷⁾, relacionou o pH com o aumento da velocidade das reações de escurecimento de soluções açucaradas, sendo o pH 3-4 o ótimo para tais reações. O escurecimento se correlacionaria com o surgimento do 5-(hidroximetil)-2-furaldeído. Como já mencionado, a quantidade formada de 5-hidroximetilfurfural depende do pH da solução.

Nos experimentos de ERMOLAEVA e SAPRONOVA ⁽³⁹⁾ com soluções de D-frutose, em pH 3-5, pouco do HMF é formado. Acima de pH 5 a formação cresce suavemente, enquanto que abaixo de pH 2,5 a concentração da substância cresce quase linearmente com o decréscimo do pH.

Para o açúcar invertido, leve coloração usualmente prevalece abaixo de pH 4,2 ⁽⁸⁷⁾.

O aumento de concentração de ácido na catálise homogênea aumenta a velocidade de degradação da sacarose e assim, diminui os teores de D-glucose e D-frutose em solução (47, 131). Ácidos orgânicos favorecem a obtenção de soluções mais puras, enquanto ácidos inorgânicos realizam a hidrólise de modo mais rápido, com maior decomposição do material (131).

A formação de produtos corantes no xarope hidrolisado é igualmente influenciada pelo teor de impurezas do açúcar empregado (20a), tais como sais e compostos à base de nitrogênio (83).

Tabela 10 - Tempo necessário para a decomposição de 1% do total de D-frutose em solução aquosa em função do pH e temperatura (107)

pH	TEMPERATURA				
	20°C	50°C	60°C	70°C	80°C
3	24a	85d	520h	141h	43h
4	20a	75d	480h	138h	42h
5	8a	31d	200h	56h	17h
6	1,9a	165h	44h	12h	225m
7	132d	30h	7,6h	126m	38m
9	83h	42m	10m	2,7m	0,3m

Onde: a = anos

d = dias

h = horas

m = minutos

2.6.4.3 Influência da temperatura

SUGISAWA, segundo SHAW et alii (109), identificou vários ácidos e ésteres oriundos do aquecimento de soluções de D-glucose acidificadas.

Da mesma forma, a D-frutose em solução, na presença de HCl, apresenta pequena decomposição mesmo a 30°C (13).

No aquecimento de soluções açucaradas com ácidos inorgânicos ocorre a formação, de acordo com as condições de operação, de substâncias insolúveis de alta porcentagem em carbono (62 a 67%) além de produtos solúveis ou voláteis, tais como ácidos e outros produtos de alta rotação específica (22). Especificamente no caso de inversão, MOELWYN-HUGHES determinou que a reação homogênea de soluções a 5% de sacarose começam a perder sua característica de primeira ordem em pequena extensão acima de 50°C, devido à decomposição secundária da frutose produzida na reação de inversão, citado por LIFSCHUTZ & DRANOFF (76), e outros.

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de decomposição do açúcar invertido (20a) e afeta a relação de D-frutose e D-glucose no xarope obtido (125).

Em síntese, a temperaturas elevadas, o açúcar decompõe-se enquanto que em temperaturas mais baixas, a inversão é lenta (131).

SIEGERS e MARTINOLA (110), testando uma resina macroreticular com 5% DVB e capacidade total de troca de 1,1 meq/ml, numa operação em leito fixo (60° Brix, $\tau = 24$ min) constataram um aumento exponencial da concentração de HMF em função da temperatura de operação. A 70°C obtiveram concentração aproximada de 3,5 g HMF/l de solução, enquanto que a 50°C os teores estiveram em torno de 0,3 g HMF/l.

Tais autores não forneceram os nomes comerciais das resinas por eles estudadas.

2.6.4.4 Influência da concentração da solução

VAN DAM et alii⁽¹²⁶⁾ realizaram um interessante estudo quanto às reações de decomposição de D-glucose e D-frutose, visando principalmente a formação de 5-hidroximetil-2-furan-carboxaldeído (5-hidroximetil-2-furfural, HMF; ou ainda 5-hidroximetil-2-furaldeído), comprovando que um aumento da concentração dos reagentes intensifica a degradação.

Para os açúcares invertidos como um todo, quando obtidos sob condições suaves de hidrólise a partir de soluções diluídas de sacarose, ter-se-á virtualmente uma mistura equimolar de D-frutose e D-glucose. Este fato encontra aplicação em vários métodos analíticos. Em soluções concentradas, porém, a hidrólise da sacarose ocorre juntamente com numerosas outras reações resultantes da interação entre os reagentes e os produtos de reação. A concentração de tais produtos aumenta com o aumento da concentração inicial da solução sujeita à hidrólise⁽⁶⁶⁾. Alterações na concentração da solução favorecem a formação de uma ou outra substância de decomposição^(66, 126).

2.6.4.5 Substâncias formadas

SHAW et alii⁽¹⁰⁹⁾, preocupados com o escurecimento do suco de laranja desidratado na estocagem, determinaram qualitativamente produtos de degradação da D-frutose em meio ácido, visto que uma das principais matérias primas de tais reações é esta mesma cetose. Por acidificação e aquecimento de soluções de levulose, identificaram 13 produtos (pH entre 3,5 a 1,0; concentração de 35%; 5 h a 100°C). Indicam ainda que a maioria das substâncias obtidas podem ser formadas da D-frutose por simples combinação de etapas de enolização e desidratação.

Os derivados de furano formados na decomposição foram: 5-(hidroximetil)-2-furaldeído; 2-(2-hidroxiacetil) furano (os dois principais); ácidos acético, fórmico e levulínico; furfural, isomaltol; angélica lactona; 5-metil-2-furaldeído e outros (109).

Segundo VAN DAM et alii⁽¹²⁶⁾, os principais produtos obtidos da frutose são: HMF, ácido levulínico e huminas. O aumento da concentração favorece a formação de huminas.

Em soluções acidificadas da D-glucose e D-frutose, reações tais como oligomerização e condensação ocorrem mesmo em baixas temperaturas. Misturas complicadas dos chamados produtos de reversão (dissacarídeos e oligossacarídeos) são formados, bem como dianidrodifrutoses e ainda produtos de reação de reversão cruzada entre ambas⁽¹²⁶⁾.

KROL⁽⁶⁶⁾ realizou um trabalho analítico interessante preparando três soluções de, respectivamente, D-frutose pura, mistura equimolar de D-frutose e D-glucose e sacarose pura, de concentrações próximas a 60% em peso por volume, com pH=1,3 por HCl, aquecendo-as a 60°C por 30 minutos. Os produtos de condensação da D-frutose detectados foram: frutopiranosilfrutose (o principal), inulobiose, levanobiose e difrutose dianidrido. Os da mistura equimolar de D-frutose e D-glucose foram: inulobiose (o principal), frutopiranosilfrutose e frutosil-glucose (este último, um produto de transglicosilação). A condensação da D-frutose ocorre simultaneamente à inversão da sacarose e aumenta de intensidade com o aumento da concentração de D-frutose em solução. Quanto à sacarose, apresentou cerca de 50% de conversão, observando-se a presença de frutosil-glucose (o principal), trissacarídeos (kestoses), frutopi-

ranosilfrutose e inulobiose. Sob tais condições, não se detecta a degradação da D-glucose pura (66).

Concluiu ainda, que a presença da D-glucose em solução exerce um marcante efeito inibidor sobre a condensação da D-frutose. Outra conclusão de importância a que chegou KROL, é a de que enquanto a D-glucose em solução apresenta alta resistência à reação de degradação, a α -D-glucopiranose, constituinte da molécula de sacarose e liberada pela hidrólise, torna-se significativamente vulnerável à D-frutose. O teor de frutosilglucose na solução de sacarose estudada representou 50% dos produtos de degradação (66).

À medida que o tempo de hidrólise aumenta, a concentração de dissacarídeos aumenta e a de trissacarídeos diminui. A 60°C, 60% de conversão e a partir de 90% de conversão, os trissacarídeos desaparecem da solução. Para altos graus de conversão (medidos polarimetricamente), em torno de 97% ou mais, a concentração dos produtos secundários não se altera significativamente (66).

Com a hidrólise completa, a composição da solução originariamente com 60% de sacarose e a 60°C (pH=1,3 por HCl) contém além de D-glucose e D-frutose, frutosil-glucose, frutopiranosilfrutose, inubiolase e traços de anidridos da frutose.

RAPP et alii^(98b) analisaram o açúcar invertido comercial, bem como outro produzido em laboratório a 90% de conversão. A partir destes materiais isolaram 20 substâncias, a maioria produtos de desidratação da D-glucose e D-frutose. Os principais componentes do xarope invertidos detectados foram: hidroximetilfurfural, 2-hidroxiacetilfurano e 2-furfural^(98a). Outros autores mencionam, igualmente, a presença no hidrolisado

de ácido fórmico, levunílico, furfural, metil furfural e hidroximetilfurfural (22).

O mais citado destes produtos secundários (34, 40, 125) é o hidroximetilfurfural, que tem aroma de camomila, mancha a pele e é usado na síntese de dialdeídos, glicóis, ésteres, aminoálcoois e ácidos (84). É uma das substâncias oriundas da D-glucose e principalmente da D-frutose, pela desidratação em solução ácida e em temperatura elevada. Este, por sua vez, rehidrata-se em presença de água, resultando em ácidos levulínico e fórmico (126).

Um dos processos de fabricação industrial de hidroximetilfurfural baseia-se no uso de resina sulfônica macroreticular a 78°C. Macroreticular de forma a facilitar a saída do HMF do interior da estrutura da matriz. A produção de HMF é favorecida pela manutenção de baixa concentração de água, o que é possível pelo uso de solvente orgânico (por exemplo: metil - isobutil cetona) (126).

ESTEVEES et alii (40), na hidrólise homogênea por CO₂ de uma solução a 40% de concentração e 125°C, detectaram após 90 minutos menos de 0,5% de 5-hidroximetil-2-furfural. Este pode igualmente ser detectado na inversão a 50% por 0,5 h e a 80°C pela utilização de ácido cítrico como catalisador. A 90°C por meia hora, com 0,75% deste ácido, os teores daquela substância ainda permanecem abaixo de 21,4 mg/100 g (125). Segundo JACKSON e SILBEE, e MATHEWS e JACKSON, a 80°C, em pH de 1,5, a degradação de 1% de D-frutose na solução de açúcar invertido demora mais de 200 minutos, conforme citado por SCHNEIDER (107).

KAREL et alii, citado por SCHOEBEL, TANNENBAUM e LABUZA (108), deduziram pela concordância dos métodos analíticos, a não ocorrência de reações secundárias no sistema

da hidrólise homogênea de solução saturada até 90% de inversão e 38°C. Esta informação, por sua vez, discorda com aquela que detecta reações secundárias já na temperatura de 30°C (22).

2.6.4.6 Conseqüências da presença de produtos secundários no açúcar invertido

A presença de produtos secundários no açúcar invertido industrial, usado como adoçante e como substância energética de fins alimentícios, não é de maior importância, segundo KROL (66). De acordo com ele, o valor calórico, por exemplo, e a doçura de um dos produtos de condensação da D-frutose, a inulose, apresenta propriedades análogas à sacarose (69); porém, o sumário do trabalho de USTINNIKOV et alii (125) afirma a toxicidade do hidroximetilfurfural e sugere a existência de limite legal de concentração da referida substância no açúcar como sendo de 21,4 mg/100 g de solução (1987).

De qualquer modo, a composição do açúcar invertido obtido a partir da solução concentrada de sacarose assume o primeiro plano, quando se deseja obter a separação da D-frutose e D-glucose a partir dos produtos de hidrólise. Em tais casos a reação da D-frutose, após a hidrólise, reduz a quantidade a ser separada a partir da solução. Além desta quebra no rendimento, as substâncias oriundas das reações paralelas podem ter influência negativa na cristalização destes monossacarídeos a partir do açúcar invertido (66). Reforçando tal posição, ERMOLAEVA e GALBÁN (38), comentam que a inversão total não é econômica pelo aumento do tempo de hidrólise e deterioração da qualidade do açúcar líquido (1938).

2.7 HIDRÓLISE DA SACAROSE POR RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

2.7.1 Ordem de Seção

MARIANI⁽⁷⁸⁾ foi o primeiro a comprovar que a reação permanece como de primeira ordem não sendo alterada pela passagem da catálise homogênea para heterogênea.

A partir de então, inúmeros autores têm verificado que a reação segue uma cinética de primeira ordem, tais como WADMAN, ROHRSCHEIDER e O'CONNEL e outros (14, 28, 32, 36, 45, 49, 60, 64, 76, 105, 110, 115).

MURAKAMI e MORI acompanharam a ação de um trocador de cátions macroreticular Amberlyst 15 em comparação com um ácido, obtendo a obediência a uma cinética de primeira ordem^(14, 88). Seus trabalhos desenvolveram-se a 50°C, a 20% de concentração de alimentação e em duas faixas granulométricas distintas (60-80 e 100-200 USS). A constante de velocidade em ambos os casos foi igual a $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, citado por BERGHOFER et alii⁽¹⁴⁾.

McGOVERN e DRANOFF⁽⁸²⁾ observaram o processo de inversão da sacarose em trocador de cátion parcialmente desativado por cátions de sódio e potássio. Neste caso, também a reação permanece como de primeira ordem.

Pode-se afirmar assim, que de forma qualitativa, a baixas concentrações e temperaturas, os dados de conversão ajustam-se perfeitamente a tal equação. Independentemente dos desajustes a seguir discutidos, quase a totalidade dos autores utilizaram estas mesmas equações para a correlação dos seus resultados.

WAALE e WATERMAN⁽¹³¹⁾ realizaram estudos em reator descontínuo, com solução a 40% de sacarose entre 70 e 90°C. Na maior

parte dos testes não conseguiram ultrapassar a 90% de conversão, mesmo após contato de 100 minutos. O xarope tornou-se amarelo claro, denotando decomposição. Sendo assim, os autores consideraram os resultados como de valor aproximado, visto que os produtos de decomposição poderiam influir no método analítico empregado.

PINDAT ⁽⁹⁴⁾, operando numa concentração de 20,8 g/100 cm² de sacarose em solução, observou desvios na constante de velocidade de reação de primeira ordem já a 35°C. Os valores indicados para tais constantes referem-se à média aritmética dos obtidos ponto a ponto, até níveis de inversão ao redor de 75%.

SAITO et alii ⁽¹⁰⁵⁾ encontraram pequenos desvios da reação de primeira ordem operando a 20% de concentração em várias granulometrias de resina, atribuindo o fato ao transporte de massa extrapartícula ⁽¹⁴⁾.

REED e DRANOFF ⁽⁹⁹⁾, trabalhando com soluções purificadas numa concentração de 15%, concluíram que a reação de inversão segue uma cinética de primeira ordem, exceto para volume de leito baixo (5 cm³) e altos tempos espaciais; ou seja, é uma reação irreversível de pseudo primeira ordem. Os desvios são considerados como incluídos na faixa de erro experimental.

TAKEDA e IMURA ⁽¹²¹⁾, em leito fixo, observaram desvios de uma reação de primeira ordem a partir de altos graus de inversão. O trabalho foi realizado com a resina AMBERLITE IR-120 a 30°C com uma concentração de 10% em sacarose da solução.

LIFSHUTZ e DRANOFF ⁽⁷⁶⁾ realizaram a inversão de soluções concentradas em leito fixo, em temperaturas próximas a 60°C.

Com 15% em peso de sacarose, obtiveram uma reação de primeira ordem, enquanto que a 30%, os desvios começaram a ser observados com graus de conversão acima de 60%, sendo tal conversão menor do que a esperada, caso a reação mantivesse a tendência inicialmente constatada. Com uma concentração de alimentação de 45%, os desvios começam a caracterizar-se com graus de conversão em torno de 40% pelo que se depreende de leitura dos gráficos. Os resultados obtidos com volumes de leitos diversos se superpõem, demonstrando claramente a inexpressividade de qualquer efeito de difusão tipo filme.

Duas seriam as explicações aos fatos acima: degradação da D-frutose com conseqüente escurecimento do produto, o que interferiria no método analítico empregado pelos autores; ou ainda, deposição dos produtos de degradação sobre a resina, obstruindo seus poros e reduzindo sua atividade catalítica. De qualquer forma, o acima exposto é clara evidência da ocorrência de reações secundárias em altas concentrações, as quais tornam-se significativas em altas conversões a altas temperaturas (76). Nos seus estudos empregaram a resina DOWEX 50W-x8.

SATYANARAYANA e VARMA⁽¹⁰⁶⁾, operando em descontínuo com a resina ZEOKARB-225, oferecem dados de conversão na faixa de 40 a 90°C, para uma concentração de alimentação de 100 g de sacarose/litro. A partir de 60°C inclusive, são evidentes os desvios de uma reação de primeira ordem, fato que foi desprezado pelos autores do trabalho.

DE ALMEIDA e GLASSER⁽³²⁾ não perceberam alterações da ordem de reação, ao que tudo indica, por operarem a 50°C e nunca ultrapassando 80% de inversão. O método de análise empregado, como usual, foi o polarimétrico.

BERGHOFER et alii⁽¹⁵⁾, operando numa faixa de concentração de 30 a 50% em peso, detectaram grandes desvios da cinética de primeira ordem, sendo os únicos a valerem-se de métodos estatísticos, dentre os autores estudados, para a correlação dos resultados obtidos. A causa de tais desvios é considerada devida à decomposição da D-frutose. Este efeito sobre o método analítico empregado por quase a totalidade dos investigadores, indicaria um grau de inversão menor que o real. Para confirmar tal consideração, os mesmos autores realizaram alguns experimentos empregando o método analítico polarimétrico, paralelo a outro polarimétrico-enzimático. O grau de inversão obtido por ambos os métodos foi equivalente, diferindo apenas em altos tempos espaciais. No entanto, de acordo com os autores, a margem de erro intrínseca dos métodos é igualmente mais significativa para tais valores. De acordo com este estudo, BERGHOFER et alii⁽¹⁵⁾ concluíram que a D-frutose e a D-glucose decompõem-se em idênticas proporções, isto é, permanecem em iguais quantidades mesmo após certo grau de decomposição ao longo da inversão. Contradizem assim, as opiniões de que a D-frutose se decompõe em maior grau na inversão por catálise ácida. A resina utilizada no estudo foi a LEWATIT SC 104 H. BERGHOFER et alii⁽¹⁵⁾ consideram-se os primeiros a estudar tal degradação.

A ROHM e HASS⁽¹⁰⁴⁾ por meio de um de seus boletins técnicos, fornece dados de hidrólise de solução a 50º Brix a 50ºC. Calculando-se por meio de tais informações a constante de velocidade correspondente a uma equação de primeira ordem, observa-se sua contínua redução à medida que o grau de inversão aumenta. Este desvio como resposta a uma cinética de primeira ordem torna-se mais significativo a partir de 60% de conversão,

sob as condições já mencionadas.

Recentemente, IHM e OH⁽⁶⁰⁾ reempregaram um modelo cinético de primeira ordem. Ao que tudo indica, operaram com graus de inversão inferiores a 50% e com soluções reagentes não concentradas.

2.7.2 Efeito da Concentração de Sacarose sobre a Constante de Velocidade da Reação de Primeira Ordem

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾, em seus trabalhos, foram os primeiros a observar uma tendência não qualificada de aumento da velocidade de inversão com o aumento da concentração de sacarose.

A pesquisadora PINDAT⁽⁹⁴⁾, por sua vez, observa que a velocidade de hidrólise cresce com a concentração de açúcar, mantendo-se as demais condições constantes. Verifica ainda, que a constante de velocidade mostrou-se como uma função linear da concentração inicial da sacarose.

Pelo trabalho em concentração de, respectivamente, 20,8; 39,2 e 56,6 g/100 cm³ de solução em reator descontínuo, as constantes de velocidade a 20°C com o emprego da resina PERMUTITE 50 foram de, respectivamente, 3,59; 5,6 e 7,48 . 10⁻⁴ min⁻¹ (94). Tais valores correspondem às médias das diversas constantes experimentalmente determinadas.

ROHRSCHEIDER, mencionado por BERGHOFER⁽¹⁴⁾, estudou a reação com LEWATIT S-100 em reator descontínuo e a 50,58°C numa faixa de concentrações iniciais de solução de 5 a 30%. Diretamente relacionado a esta variação, observou-se um aumento de até seis vezes na constante de velocidade de reação obtida em reator descontínuo. Graças à indicação de PINDAT⁽⁹⁴⁾ e por análise das constantes obtidas por ROHRSCHEIDER,

pode-se observar a linearidade praticamente perfeita entre concentração e constante de velocidade de primeira ordem.

STEINBACH, GRUNERT e TAUFEL⁽¹¹⁵⁾ mantiveram a temperatura de operação constante em 70°C, variando a concentração de solução no reator descontínuo de 5 a 20%. Com isto a constante de velocidade aumentou em cerca de 20%⁽¹⁴⁾. Novamente a dependência entre as duas variáveis foi linear, quando analisada pelo autor do presente estudo.

BOSE e MUKHERJI⁽²¹⁾ trabalhando em soluções na faixa de 20 a 60° Brix em reator descontínuo, observaram da mesma forma, a dependência da constante de velocidade de uma equação de cinética de primeira ordem com a concentração da solução.

LIFSHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾ demonstraram que a constante de velocidade é tanto maior, quanto maior a concentração da solução alimentada. Isto é devido, segundo eles, indiscutivelmente ao aumento do coeficiente de sorção da sacarose na resina com o aumento da concentração e ainda ao aumento da constante de velocidade homogênea de inversão com este mesmo fator. Melhor dizendo, ao aumento da velocidade da etapa reativa propriamente dita. Desta feita, a dependência entre os dois parâmetros não se mostrou linear. A catálise, no caso, desenrola-se em reator de leito fixo.

SATYANARAYANA e VARMA⁽¹⁰⁶⁾ demonstraram que a velocidade de reação aumenta com o aumento de concentração inicial de sacarose no reator numa faixa de 5 a 50%. Tal aumento seria devido ao fato que o sistema obedeceria uma cinética de pseudo primeira ordem, graças à alta concentração de água na solução.

Por sua vez, pelo estudo do trabalho de BERGHOFER et alii,⁽¹⁵⁾ pode-se concluir que na faixa de concentração de solução entre 30 e 45%, observa-se um aumento na velocidade de reação de cerca de 1,3 a 1,6 vezes, respectivamente, nas temperaturas de 30 a 40°C .

Mais recentemente, SIEGERS e MARTINOLA⁽¹¹⁰⁾ observaram um aumento da constante de velocidade com o aumento de concentração da solução entre 30 e 50° Brix, embora tal aumento cessasse entre 50 e 60° Brix. Tal aumento sobre a constante de velocidade de primeira ordem foi de cerca de 30%. A resina testada neste caso foi uma macroreticular com 5% de DVB sob condições de operação contínua a 40°C, $\tau = 24$ min, $\bar{D}_p = 0,65$ mm.

Do acima exposto, pode-se afirmar com segurança que o aumento da concentração da solução reflete-se igualmente no aumento em alguma extensão, dos valores das constantes de velocidade de reação.

2.7.3 Energia de Ativação

MARIANI⁽⁷⁸⁾ no seu trabalho com AMBERLITE IR-110 em descontinuo, comprovou alteração das constantes de velocidade e energia de ativação em duas diferentes concentrações de sacarose. A solução mais concentrada mostrou maior energia de ativação. O autor, no entanto, não enfatizou o resultado, citando-o, ao contrário, em nota de rodapé.

Os valores determinados para a catálise homogênea foram algo baixos (~ 22 Kcal/mol) enquanto que para a heterogênea estiveram ao redor de 19 Kcal/mol⁽⁷⁸⁾. Tal energia, 19,44 Kcal/mol, permaneceu praticamente invariável com a granulometria do material testado⁽⁷⁹⁾.

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾ observaram a não influência da porosidade da resina sobre a energia de ativação, responsabilizando tal fato, à magnitude dos erros experimentais que mascarariam quaisquer efeitos que pudessem existir bem como à ocorrência simultânea de catálise homogênea extrapartículas, em alguma extensão. Em outro ponto, concluíram que a energia de ativação para reação heterogênea é menor que a necessária para a reação homogênea. A explicação de tal redução pode ser devida conjuntamente a três pontos: 1) visto que a difusão intrapartícula é a etapa dominante, a energia de ativação pode meramente refletir a energia de ativação do processo difusivo. 2) A concentração de ácido na matriz é muitas vezes maior que a das soluções na catálise homogênea. 3) Um complexo de adsorção pode estar envolvido na reação heterogênea.

FODOR e HAJÓS⁽⁴⁵⁾ estudaram a resina WOFATIT K moída com diâmetro máximo de 0,2 mm operando em descontínuo a 20% e 1% de concentração de catalisador. As energias de ativação mostraram-se sempre inferiores às calculadas sob mesmas condições a partir de testes de catálise homogênea. Estas mesmas energias de ativação não foram ainda independentes da temperatura crescendo numa primeira fase de 17,4 a 22,4 Kcal/mol e decrescendo a cerca de 10,0 Kcal/mol na faixa de temperatura ao redor de 95°C .

PINDAT⁽⁹⁴⁾, em seu trabalho, determinou uma energia de ativação em torno de 23,9 a 24,7 Kcal/mol e um valor médio de 24,3 Kcal/mol.

EMMERICH e SCHACHTEN⁽³⁶⁾ observaram valores ainda menores, da ordem de 18,4 Kcal/mol para reação a partir de solução puríssima de sacarose, na faixa de 20% de concentração em peso

por volume (14).

STEINBACH, GRUNERT e TAUFEL⁽¹¹⁵⁾ encontraram uma diminuição da energia de ativação com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do trocador de íons, observando uma tendência oposta acima de 90°C. Isto é exatamente o oposto ao observado por FODOR e HAJÓS.

ROHRSCHEIDER operando entre 25 e 75°C, observou uma pequena diminuição da energia de ativação com o aumento da concentração da solução, segundo citação de BERGHOFER et alii⁽¹⁴⁾.

REED e DRANOFF,⁽⁹⁹⁾ determinaram uma energia de ativação de 15,9 Kcal/mol para partículas de 16/20 USS em temperaturas de 50, 60 e 70°C, através do uso tradicional do modelo de Arrhenius. Os autores argumentaram que a energia de ativação observada pode ser considerada como a média aritmética daquela necessária à difusão intrapartícula e aquela referente exclusivamente à reação propriamente dita. Determinando experimentalmente uma energia de ativação observada de 15,95 Kcal/mol, adotaram para a energia de ativação difusa e reativa, respectivamente 3 Kcal/mol e 29 Kcal/mol (correspondente à catálise homogênea), confirmando assim, a hipótese de que o processo é regido pela difusão intrapartícula.

O'CONNELL, em seu estudo, determinou energias de ativação em torno de 18 a 20 Kcal/mol, portanto, um pouco maiores do que aquelas encontrados por REED e DRANOFF⁽⁷⁶⁾, que o cita.

MURAKAMI e MORI⁽⁸⁸⁾ encontraram tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea o valor de $E = 23,6$ Kcal/mol com o uso da macroreticular AMBERLYST 15. Observa-se que tal valor é menor do que aquele normalmente considerado para a reação homogênea⁽⁸⁸⁾.

LIFSHUTZ e DRANOFF ⁽⁷⁶⁾ determinaram as energias de ativação aparentes em temperaturas entre 50 e 70°C para concentrações de 15 a 30%. Neste último caso, as constantes de velocidade foram aquelas determinadas para baixo grau de conversão. Os dados ajustaram-se bem ao modelo de Arrhenius. A grandeza da energia de ativação encontrada corresponde àquela determinada por O'CONNELL para partículas de mesma faixa granulométrica, e é levemente maior do que a encontrada por REED e DRANOFF ⁽⁹⁹⁾ para a AMBERLITE IR-120. As diferenças podem ser devidas, segundo os autores, inteiramente ao tamanho e tipo de resina estudada. Não encontraram, por sua vez, variações nas energias de ativação quando obtidas para duas concentrações diferentes de sacarose e na mesma faixa de temperatura ⁽¹⁴⁾.

SATYANARAYANA e VARMA ⁽¹⁰⁶⁾, em seus experimentos com a resina ZEOKARB - 225, determinaram uma energia de ativação de 17,76 Kcal/mol.

GILLILAND et alii ⁽⁴⁹⁾, determinaram energias de ativação empregando a equação usual de Arrhenius. Tal energia para partículas de granulometria de 0,04 mm foi idêntica àquela devida à catálise em meio ácido (25 Kcal/mol), visto que para tais partículas, a difusão intrapartícula perde significado. A energia de ativação para a difusão está, segundo eles, usualmente entre 6 e 10 Kcal/mol. O valor predito para a energia de ativação global, por sua vez, estará entre 15 e 17 Kcal/mol quando o módulo de Thiele for grande. Desta forma a energia de ativação da reação em função da granulometria deverá estar entre 15 e 25 Kcal/mol, que os autores fornecem como uma conclusão.

BERGHOFER et alii⁽¹⁵⁾, a partir do polinômio obtido pelo estudo da LEWATIT SC-104 H e para $\tau = 3000s^{-1}$ ($Q = 600$ ml/h) em duas temperaturas (30 e 40°C) e quatro concentrações, determinaram as energias de ativação a seguir tabeladas.

(Tabela 11)

Tabela 11 - Variação da energia de ativação em função da concentração inicial da solução na catálise por LEWATIT SC 104-H⁽¹⁵⁾

% em peso	E (Kcal/mol)
30	17,35
35	16,39
40	14,50
45	13,20

Desta forma, facilmente se observa uma redução da energia de ativação global com o aumento da concentração. IHM e OH, pelo uso de reator descontínuo e resinas macroreticulares de diferentes granulometrias, observaram a redução da energia de ativação com o aumento da temperatura de reação. Como já observado por GILLILAND et alii⁽⁴⁹⁾, em outras circunstâncias, os reagentes provavelmente não chegam a difundir apreciavelmente para o interior do catalisador, diminuindo a efetividade dos sítios ativos da resina. Tal ação limitadora, exercida pela difusão, tornar-se-á mais séria quanto maior for o tamanho do catalisador em questão⁽⁶⁰⁾.

O exposto demonstra uma série de discordâncias devido, dentre outros motivos, a diferenças entre resinas e condições experimentais. Sugerem, no entanto, que a energia de ativação global da reação aumentará com a diminuição da concentração da

solução e com a redução da granulometria do catalisador. As energias de ativação serão menores do que aquela correspondente à catálise homogênea. A dependência da energia de ativação com a temperatura igualmente pode ser esperada.

2.7.4 Transferência de Massa Tipo Filme na Reação de Inversão

Pode-se observar que a transferência de massa tipo filme não exerce influência detectável sobre a velocidade global de reação em leito fixo, fato comprovado por vários pesquisadores.

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾ não observaram variação na velocidade global de reação pela passagem de fluido pelo leito catalítico, na faixa de Reynolds de 0,14 a 4,8, indicando que a transferência de massa extrapartícula é pouco importante no caso.

REED e DRANOFF⁽⁹⁹⁾, realizando seus experimentos com três volumes diferentes de leito, não observaram qualquer variação na constante cinética observada. De modo a testar especificamente a influência do transporte de massa extrapartícula, realizaram uma série de testes com velocidades muito baixas de forma a tentar tornar a difusão de filme significativa, usando leito de 5 cm³ com granulometria 30/40 USS e a 70°C. Observaram algum desvio com tempos de permanência acima de quatro minutos, julgando tal desvio devido ao início da influência do transporte extrapartícula sobre a velocidade. No entanto, o efeito é considerado tão pequeno que pode ser ignorado.

RACOTTA e ENESCU⁽⁹⁸⁾, em seus estudos empregando AMBERLITE IR-120, não observaram diferenças significativas nas velocidades de inversão sob mesmas condições quando da alteração da relação altura/diâmetro da coluna, de quatro para dez. Como o diâmetro manteve-se praticamente constante, os autores, a ri-

gor, compararam a não alteração de constante de velocidade com a velocidade de circulação do fluido por entre as partículas de catalisador.

O'CONNELL, já referido⁽⁷⁶⁾, concluiu que a velocidade de reação aparente não é influenciada por efeitos de transporte de massa externo, enquanto LIFSHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾ não observaram qualquer evidência de limitações por transferência de massa tipo filme, mesmo trabalhando com concentrações da ordem de 45% em leito fixo.

SATYANARAYANA e VARMA⁽¹⁰⁶⁾, por sua vez, observaram em reator descontínuo que a difusão tipo filme teve um efeito negligível na inversão com a velocidade do agitador acima de 500 rpm.

2.7.5 Estudos Relativos ao Tamanho do Catalisador

A redução da constante de velocidade com o aumento do diâmetro do catalisador é um fato bem documentado no trabalho com diferentes resinas e concentrações das soluções de alimentação.

MARIANI⁽⁷⁸⁾ já observou em seu primeiro trabalho, uma efetividade catalítica menor da resina quando comparada à catálise homogênea. Moeu assim o catalisador, obtendo reações mais rápidas, no entanto, proporcionalmente muito inferiores ao das constantes de velocidade obtidas com HCl. Devido a isto, concluiu não ser apenas o efeito difusivo o justificador da menor eficiência dos íons H^+ na resina em comparação àqueles livres numa solução homogênea.

O mesmo autor, em novo estudo, pretendia determinar a importância relativa entre a difusividade e as propriedades

termodinâmicas de um complexo ativo que poderia constituir o termo intermediário entre o estado inicial e final do sistema reagente. Correlacionou as constantes de velocidade obtidas a partir de testes com AMBERLITE 100 moída em quatro frações com a área superficial externa aproximada das partículas, determinando uma dependência não linear entre ambos os parâmetros, ao contrário do determinado por THOMAS e DAVIES⁽¹²³⁾ na formação do oleato de butila. Tal resultado indicou que a difusão representaria um fator importante na velocidade de reação^(79,123).

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾, por sua vez, mostraram claramente que o grau de inversão cresce quando a granulometria diminui. Isto seria esperado tanto no caso dos grupos atuarem apenas na superfície da resina quanto no caso da difusão intrapartícula ser passo determinante na velocidade de reação. Como k aumenta muito com o aumento da porosidade vinculada à diminuição das ligações transversais, a segunda hipótese tornou-se a conclusão.

FODOR e HAJÓS⁽⁴⁵⁾, em trabalho análogo ao de MARIANI⁽⁷⁹⁾, determinaram uma correlação não linear entre as constantes de velocidade e a superfície externa estimada de material como pode ser visualizado pela Tabela 12.

Tabela 12 - Efeito da superfície específica externa do catalisador na velocidade de reação com WOFATIT moída a 1% e a 80°C em solução a 20% de sacarose (45)

Superfície Específica	\bar{k}
cm ² /g	s ⁻¹
77	1,44 . 10 ⁻⁴
228	2,38 . 10 ⁻⁴
461	4,17 . 10 ⁻⁴
920	9,55 . 10 ⁻⁴

KAICHI (64) demonstrou que a conduta de velocidade de reação não é proporcional à superfície, nem ao volume da resina testada. Como hipótese, julga estar relacionada a um efeito conjugado de tais variáveis. Ainda, que a velocidade global é altamente afetada pela velocidade de difusão da sacarose na resina. KAICHI chegou a tais condições pelo estudo da AMBERLITE IR-120 em 10 frações granulométricas distintas (raio médio entre 482 e 17,5 μm), isto é, no limite inferior e bem abaixo da faixa comercial do material, a 20% e 50,0°C. As constantes de velocidade estão na faixa compreendida entre $1,8 \cdot 10^{-2}$ e $5,2 \cdot 10^{-2}$ litros/min. meq totais de catalisador.

REED e DRANOFF (99) observaram que à medida que o tamanho da partícula aumenta, a constante de velocidade diminui. Este fenômeno foi explicado como devido ao forte efeito de difusão intrapartícula na velocidade global de reação.

MURAKAMI e MORI (88), por outro lado, encontraram idêntica constante de velocidade para duas faixas granulométricas bem distintas. Afirmam que na matriz os íons H⁺ estão localizados a uma distância média de 1,3 Å. Devido ao tamanho da molécula

de sacarose, apenas estão ativos simultaneamente aqueles a uma distância de cerca de 4,5 Å. Esta também é a explicação dada pelos autores às diferenças entre as constantes de velocidade observadas na catálise homogênea e heterogênea (menor). A resina estudada foi a macroreticular AMBERLYST 15 (88).

Outros pesquisadores, tais como STEINBACH et alii (115), EMMERICH & SCHACHTEN (36), comprovaram que a constante de velocidade decresce com o aumento do tamanho das partículas de resina. Isto ocorre mesmo na catálise de soluções com concentração de 45%, de acordo com o trabalho de LIFSHUTZ e DRANOFF (76).

SATYANARAYANA e VARMA (106) determinaram, posteriormente, que a velocidade de inversão foi diretamente proporcional à área superficial externa do catalisador. Em termos de tamanho, a velocidade de reação aumentou com a diminuição da partícula catalisadora (106).

GILLILAND et alii (49), num teste empregando DOWEX 50W-X8 a uma granulometria marginal, observaram menor capacidade de troca e constante de velocidade diversa da esperada. Explicam o fato considerando o material incompletamente sulfonado e assim, não representativo do material catalítico empregado. Os mesmos autores igualmente observaram o aumento da constante de velocidade com a diminuição da granulometria do leito. Empregando o modelo de Wheller-Thiele, confirmaram a influência da difusão intrapartícula na velocidade de reação. Para partículas de 0,04 mm, obtiveram um fator de efetividade muito próximo a 1,0, indicando que o controle da velocidade global do processo passou a ser devido à reação química propriamente dita. A resina a que se refere o parâmetro é DOWEX

50W-X8 moída até a faixa granulométrica mencionada.

Igualmente para as resinas macroreticulares, IHM e OH⁽⁶⁰⁾ comprovaram uma inversão mais rápida no trabalho com esferas de menor diâmetro.

SIEGERS e MARTINOLA⁽¹¹⁰⁾ também observaram, a 40°C e 60%, o decréscimo da constante de velocidade com o aumento do diâmetro das partículas, de uma resina macroreticular com 5% de DVB.

2.7.6 Importância da Difusão Intrapartícula sobre a Velocidade de Reação

MARIANI⁽⁷⁹⁾ correlacionou as constantes de velocidade obtidas com AMBERLITE IR-100 moída em quatro frações granulométricas com a área superficial externa destas partículas como já mencionado, concluindo que a difusão representa um fator importante na velocidade de reação.

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾ comprovaram em seu trabalho em reator agitado descontínuo, que a velocidade de inversão é fortemente influenciada pela difusão intrapartícula da sacarose e do açúcar invertido como indicado por MARIANI⁽⁷⁹⁾ e posteriormente também afirmado por KAICHI⁽⁶⁴⁾. A comparação foi efetuada pela variação de granulometria e porosidade dos catalisadores testados⁽¹⁸⁾.

SAITO et alii⁽¹⁰⁵⁾ consideraram notável o efeito do tamanho e grau de ligações transversais dentre outras reações, na de inversão da sacarose, indicando que a difusão intrapartícula controla a velocidade global de reação⁽¹⁰⁵⁾. O'CONNELL reafirmou a forte influência da difusão intrapartícula, enquanto LIFSHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾, que o cita, confirmaram que tal

mecanismo é tão significativo para catálise em solução a 45% quanto para aquelas de menores concentrações. A resina estudada era uma gelular com 8% de DVB (76).

Informação pertinente foi determinada por GILLILAND et alii⁽⁴⁹⁾; mostraram, com o uso de resina gelular com 8% de DVB, que um aumento da temperatura acarreta num aumento do módulo de Thiele e num decréscimo do fator de efetividade, visto que a reação propriamente dita é mais acelerada do que a difusão intrapartícula com tal variação. Assim, a sacarose reage antes de grande penetração no interior da estrutura do catalisador. Como consequência, a velocidade de reação global aumenta e o fator de efetividade diminui, isto é, menor fração dos íons H^+ do interior do catalisador é empregada (49).

DE ALMEIDA e GLASSER⁽³²⁾, parcialmente baseados nos resultados de BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾, reconstatarem que a difusão intrapartícula atua como etapa limitadora no processo de inversão.

Como já mencionado, IHM e OH⁽⁶⁰⁾ comprovaram que também com o uso de resinas macroreticulares, a difusão exerce importante papel na velocidade global de reação.

Apesar da quase unanimidade entre os autores a respeito da forte influência da difusão na reação, algumas idéias conflitantes podem ser observadas, tal como a de SATYANARAYANA e VARMA⁽¹⁰⁶⁾, os quais consideram a etapa controladora como a velocidade de reação propriamente dita, das moléculas já adsorvidas na superfície do catalisador.

2.7.7 Influência da Reticulação da Matriz sobre a Velocidade de Reação

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾, utilizando resinas AMBERLITE IR-120,

sintetizadas com diferentes graus de ligações transversais, comprovaram um significativo aumento na velocidade com o aumento da porosidade, melhor dizendo, com a diminuição do grau de ligações transversais na matriz. Tal fato foi considerado como clara evidência da influência da difusão intrapartícula na cinética de inversão.

O logarítmo da constante de velocidade variou linearmente com o grau de ligações transversais na matriz, na faixa estudada. Teste similar com uma resina carboxílica indicou que estas poderão tornar-se catalisadores efetivos desde que tenham porosidades suficientemente altas, mais apropriadamente falando, a malha de poliestireno da matriz menos ligada (18).

KUNIN⁽⁶⁷⁾, em um de seus boletins técnicos, fornece indicações da influência deste mesmo parâmetro sobre a velocidade de reação global (Tabela 13).

Tabela 13 - Efeito da porosidade e funcionalidade de resinas trocadoras catiônicas gelulares na catálise da inversão da sacarose⁽⁶⁷⁾

Funcionalidade	% Ligações transversais	Velocidade constante de reação . 10 ⁺⁴		
		25	50	75
RSO ₃ H	1	7,6	100	-
RSO ₃ H	4	5,2	110	-
RSO ₃ H	10	0,7	26	117
RSO ₃ H	15	-	3	49
RSO ₃ H	20	-	0,7	23
RCOOH	2	-	-	50
RCOOH	5	-	-	9

Assim, para a inversão, empregam-se resinas com teores baixos de DVB, de modo a facilitar a penetração pelo soluto, aumentando a velocidade de reação (53).

Mantendo constante tal parâmetro, SIEGERS e MARTINOLA⁽¹¹⁰⁾ obtiveram maiores velocidades de inversão por meio das resinas macroreticulares, do que através das gelulares.

2.7.8 Influência de outras Substâncias que não a Sacarose sobre a Reação

O trabalho com soluções puras de sacarose permite o uso sucessivo de resina como catalisadora, sem a necessidade de regeneração. Já o pioneiro neste estudo, SUSSMAN,⁽¹¹⁸⁾ na síntese do oleato de butila com resina ZEOCARB H, demonstrara a possibilidade de reutilização sucessiva do material em operação descontínua sem observar perda da capacidade catalítica e assim comprovando a desnecessidade de regeneração.

MARIANI⁽⁷⁹⁾, de modo a confirmar a conclusão acima, utilizou a mesma resina por sete vezes sucessivas para hidrólise da sacarose sob mesmas condições descontínuas, observando valores praticamente iguais de velocidade de reação, isto sem a realização de qualquer regeneração intermediária. Após o teste determinou a capacidade de troca do material, igualmente não documentando qualquer diferença apreciável na capacidade.

Em condições menos idealizadas, no entanto, com respeito ao teor de impurezas na alimentação, alguns efeitos são esperados sobre a atividade catalítica. Substâncias orgânicas, especialmente aspargina e betaína, reduzem o grau de inversão da solução, não só pelo efeito tampão, que impede uma maior redução do pH da solução, como também pela ação destas subs-

tâncias diretamente sobre o catalisador (27).

A presença de sais inorgânicos, por sua vez, exerce um conjunto de efeitos que poderiam ser classificados por clareza, em dois grupos, o primeiro deles referindo-se à operação prática do sistema em si. À medida que uma solução salina entra em contato com o catalisador, uma operação em tudo semelhante à desmineralização passa a se desenrolar e devido à liberação dos íons hidrogênio do leite, este gradativamente se exaure e a capacidade catalítica decresce. RACOTTA e ENESCU⁽⁹⁸⁾, com seus estudos em reator tubular, oferecem vários exemplos neste sentido. Numa das condições testadas (17º Brix de açúcar cristal, 80ºC, alimentação de 5 volumes de solução/volume de resina . hora) as resinas AMBERLITE IR-120, DOWEX 50X8 e ALKASSION mantiveram cerca de 100% de conversão pelo processamento aproximado de, respectivamente, 60, 50 e 30 volumes de solução/volume de leite catalítico.

Assim, a um nível pré-determinado de exaustão, a resina deve ser regenerada pela circulação de solução ácida. Por outro lado, devido à conversão de sais neutros à forma ácida, o efluente encontra-se acidificado. Tal fato recomenda sua neutralização antes do envio aos tanques de armazenagem, efetuado de forma prática, pela passagem por resinas trocadoras de íons aniônicas na forma hidroxilônica. Para facilitar a operação do sistema, o xarope de sacarose deve ser convencionalmente purificado a um baixo nível salino, bem como descorado (87).

O segundo grupo de fenômenos refere-se a análise da catálise em si. Com o contato do sal e catalisador, fato bem conhecido, o cátion em solução se liga à matriz polimérica

enquanto o íon hidrogênio passa a acidificar a solução. Uma das conseqüências de tal fenômeno é a de que se possa ter a hidrólise catalisada por íons hidrogênio que simultaneamente encontram-se livres e de algum modo associados à superfície da resina. Porém, comprova-se que o efeito resultante das duas ações catalíticas, resina e ácido, é superior à soma dos seus efeitos isolados.

Assim, REYNOLDS, citado por BERGHOFER et alii⁽¹⁴⁾, utilizando-se de soluções impuras, tais como açúcar mascavo e suco de beterraba açucareira, obteve inversões muito mais rápidas do que com soluções puras⁽¹⁴⁾. O mesmo foi constatado por outros autores⁽²⁸⁾.

PINDAT⁽⁹⁴⁾, em um de seus experimentos, levou a cabo a catálise homogênea com ácido clorídrico em três níveis de pH diferentes, e similares aos obtidos na catálise heterogênea descontínua. Comparou as constantes de velocidade assim obtidas com aquelas correspondentes à catálise heterogênea de soluções artificialmente acidificadas em mesmo nível de pH. A análise da Tabela 14 evidencia o acima exposto⁽⁹⁴⁾.

Tabela 14 - Catálise homogênea e heterogênea descontínua; comparação das constantes de velocidade a 20°C e 20,8 g/100 cm³ de solução⁽⁹⁴⁾

Catalisador	pH da solução	Constantes de velocidade média $k \cdot 10^4 \text{min}^{-1}$
Permutite 50	4,1	3,59
HCl	4,1	0,002
Permutite 50+HCl	2,9	3,74
HCl	3,1	0,033
Permutite 50+HCl	1,8	4,77
HCl	1,75	0,34

DEVILLERS e LOILIER⁽³³⁾, em continuação aos estudos de PINDAT⁽⁹⁴⁾, concluíram, dentre outros pontos, que a passagem de uma solução impura de sacarose, através de resina de poliestireno sulfonado, ocasionará a sua hidrólise, não somente pelo abaixamento considerável do pH ($\text{pH} < 2,0$) mas sobretudo pela ação do próprio trocador de íons. Esta seria cerca de dez vezes maior que aquela devida aos íons H^+ livres em solução⁽³³⁾.

CAVALLARO e MANTOVANI⁽²⁷⁾ observaram, na hidrólise de solução a 20% de sacarose com 0,7% de NaCl em reator descontínuo, o aumento do grau de inversão. EMMERICH e SCHACHTEN⁽³⁶⁾ comprovaram igualmente que a constante de velocidade aumenta com a adição de eletrólito na solução. Nos estudos de outras reações o efeito também é observável. HAMMETT et alii, citados por HSIEH & SU⁽⁵⁸⁾, usaram resinas na forma H^+ parcialmente convertidas à forma salina para a hidrólise de ésteres, tendo tal conversão aumentado a efetividade do catalisador.

Já na hidrólise do amido observada por WADMAN⁽¹³²⁾, o efeito promotor de ácidos livres na velocidade da reação com resinas, isto é, a quantidade de amido convertido sob determinadas condições usando-se resina e traços de ácido livre é maior que a soma das quantidades convertidas com o uso de cada um deles como catalisador isoladamente. Neste caso, as grandes moléculas de amido penetram com dificuldade na matriz. No entanto, as frações de dextrina geradas pelo ácido livre, por serem menores, o fazem mais facilmente, incrementando o aproveitamento dos íons ácidos na resina.

WADMAN⁽¹³²⁾ estudou ainda, dentre outras reações, a da hidrólise da sacarose em descontínuo, promovida pela AMBERLITE IR-120 em granulometria 40-50 USS e a 25°C. Demonstrou neste

caso que o H_2SO_4 promove a reação mais rapidamente que uma quantidade equivalente de resina (132).

MARIANI⁽⁷⁹⁾ preocupou-se com o fato de que, contendo soluções açucaradas, sais de potássio, sódio, cálcio e outros, tais elementos pudessem intensificar a velocidade de hidrólise ao longo da desmineralização. Preparou uma solução homogênea de açúcar e cloreto de potássio, não observando qualquer reação. No entanto, ao contatar a solução açucarada com resina AMBERLITE IR-100 na forma potássio, obteve a seguinte equação de velocidade:

$$\ln k = 27,057 - \frac{11,744}{T} \quad (30 \text{ a } 50^\circ\text{C})$$

Observou ainda que o aumento na concentração de cloreto de potássio em solução, quando do contato da mesma com a resina ainda na forma potássica, também aumenta o valor da constante de velocidade. Por tais fatos o autor conclui que a presença de sais em solução intensifica a hidrólise, de modo similar ao observável na catálise homogênea (79).

Por sua vez, BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾, no trabalho de associação, em proporções iguais, da AMBERLITE IR-120 e AMBERLITE XE-75 (fortemente básica) em reator de mistura, observaram significativamente redução da constante de velocidade, exercendo, tal associação, efeito não totalmente explicável sobre a inversão. A resina AMBERLITE XE-75 não provocou qualquer inversão por períodos superiores a seis horas de contato.

HSIEH e SU⁽⁵⁸⁾ realizaram a hidrólise empregando resina fortemente ácida na forma hidrogênio e/ou potássio e/ou resina aniônica na forma cloro. A Tabela 15 permite melhor compreensão do trabalho mencionado (58).

Tabela 15 - Efeito da forma iônica e tipo de resina associada à AMBERLITE IR 120 - H⁺ na constante da velocidade de inversão da sacarose (58)

Teste nº	Quantidade adicionada de cada um dos tipos de resina, no interior do reator, em miliequivalentes totais			
	IR-120-H ⁺	IR-120-k ⁺	IRA-411-Cl ⁻	k . 10 ⁴
1	73,5	-	-	43,5
2	-	73,5	-	0,0
3	-	-	73,5	0,0
4	-	73,5	73,5	0,0
5	73,5	14,7	-	47,4
6	73,5	44,1	-	52,2
7	73,5	73,5	-	60,1
8	73,5	-	14,7	42,8
9	73,5	-	29,4	43,4
10	73,5	-	44,1	43,0
11	73,5	-	73,5	43,2
12	73,5	14,7	14,7	45,8
13	73,5	29,4	29,4	48,9
14	73,5	44,1	44,1	51,7
15	73,5	58,8	58,8	55,0
16	73,5	73,5	73,5	57,1

Condição do experimento:

Temperatura: 60°C

Concentração inicial da solução: 30% de solução deionizada

pH da solução: 5,6 - 6,0

Reator descontínuo

Capacidades de troca:

IR - 120 - H⁺ 4,2 meq/g de resina seca

IR - 120 - K⁺ 3,62 meq/g de resina seca

IRA - 411 - Cl⁻ 2,84 meq/g de resina seca

Volume provável de solução reagente: 900ml

As resinas aniônica e catiônica na forma potássio não exercem qualquer atividade catalítica observável (2, 3, 4).

Na mistura de IR-120-H⁺ com IRA 411-Cl⁻ (1, 8, 9, 10,11)

observa-se a queda da constante de velocidade, provavelmente por anular a hidrólise homogênea residual e simultânea.

A adição de quantidades crescentes de resina na forma potássio a uma quantidade constante de resina catiônica na forma H^+ aumenta a velocidade de reação (1, 5, 6, 7). A adição de IRA 411- Cl^- neste mesmo sistema, faz com que tal crescimento seja menor. A reação permanece de primeira ordem e de acordo com os autores algum fenômeno similar ao efeito salino da catálise homogênea parece existir (58).

TAKEDA e IMURA⁽¹²¹⁾, por sua vez, obtiveram resultados de certa forma conflitantes aos acima mencionados, com respeito à ação da resina aniônica. Estudaram a associação de resina fortemente básica com resina fortemente ácida, observando efeito promotor, em processos descontínuos e em baixas vazões, na catálise em leito fixo. A 30°C e 10% de concentração de solução em reator descontínuo, a adição de AMBERLITE IRA-410- OH^- à AMBERLITE IR 120 H^- (1:1) praticamente dobrou a constante de velocidade de reação, com respeito à obtida com o uso de resina ácida isoladamente. A resina aniônica não propiciou alteração na solução.

No teste em leito fixo, observaram desvios da equação de primeira ordem já a partir de 26% de conversão. Como o aumento da conversão usando mistura de resina aniônica ocorreu em tempos espaciais de mesma ordem aos que ocasionaram redução relativa da conversão quando do uso exclusivo de resina catiônica. TAKEDA e IMURA⁽¹²¹⁾ imputaram tal fato à difusão extrapartícula e consideraram a resina aniônica como agente acelerador do transporte de moléculas de sacarose para junto da resina o que incrementaria a inversão.

McGOVERN & DRANOFF⁽⁸²⁾ estudaram a inversão da sacarose em condições estáveis e em leito fixo, por resina DOWEX 50W-X8 parcialmente desativada. Demonstraram que, sob as condições testadas (60°C; 15%), a reação permanece como aparentemente de primeira ordem. Observaram que para um mesmo íon desativador a redução da constante de velocidade relaciona-se diretamente ao conteúdo de hidrogênio da resina, por equação do tipo $K = a \cdot C^b$, onde:

k = constante de velocidade (min^{-1})

C = capacidade de troca de resina (meq/ml)

a, b = constantes dependentes do íon trocado.

Demonstraram ainda, que a redução da atividade catalítica é função da natureza do íon usado para exaurir o catalisador. A Tabela 16 fornece a síntese dos resultados obtidos por tais pesquisadores⁽⁸²⁾.

Tabela 16 - Valores das constantes "a" e "b" determinadas por McGOVERN e DRANOFF⁽⁸²⁾

íon trocado	a	b
Na^+	0,033	0,65
K^+	0,035	0,53

Condições de trabalho: Resina DOWEX 50W - X8

Temperatura: 60°C

Volume do leito: 50 ml

20-25 USS na forma Na^+ por peneiramento úmido

$\bar{D}_p \simeq 0,8$ mm (na forma H^+)

Concentração: 15% em peso de sacarose grau reagente em água deionizada.

DE ALMEIDA e GLASSER⁽³²⁾ observaram, igualmente, que a substituição parcial dos íons H^+ não altera a ordem de reação, porém, reduz a constante de velocidade, encontrando pelos experimentos efetuados a 50°C, uma relação linear entre a constante de velocidade e a raiz quadrada da fração de íon H^+ presente na resina.

2.7.9 Considerações quanto ao pH da Solução ao longo da Catálise Heterogênea

A redução do pH da solução, ao longo da catálise por resinas trocadoras de íons, é fato esperado, mesmo na hidrólise de solução de alta pureza.

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾ observaram que o pH da solução tratada pela AMBERLITE IRC 50 (carboxílica fraca) permanece em torno de 6,0, enquanto que o da catalisada pela AMBERLITE IR-120 esteve sempre próxima a 3,0. Comprovaram que a AMBERLITE IR-120 promove a inversão mais rapidamente do que a quantidade de ácido forte suficiente para alcançar o mesmo valor de pH por ela conferido. Acrescentando uma resina aniônica forte ao sistema, os pesquisadores conseguiram a neutralização da solução refletindo-se na redução da constante de velocidade, prova da permanência do efeito catalítico em soluções neutras. A redução do valor do pH da solução foi sempre observado, por mais cuidadosa que fosse a lavagem da resina antes do uso.

Explicaram o fato pela proposição de três possibilidades: lixiviação de traços de ácidos sulfônicos de poliestireno de baixo peso molecular, graças aos longos tempos de contato e altas relações resina/solução; liberação de H^+ pela troca iônica devida à presença de traços de eletrólitos na solução de

açúcar; liberação de íons H^+ pela troca iônica devido à presença de traços de eletrólitos lixiviados do recipiente onde se processa a reação (18).

Nos experimentos realizados por HSIEH e SU⁽⁵⁸⁾ (IR-120; 60°C; 30%), o pH da solução no interior do reator descontínuo manteve-se entre 5,6 e 6,0. Quando solução de sacarose não deionizada foi usada, os valores de pH foram mais baixos visto a presença de ácidos oriundos dos sais presentes como impurezas no açúcar.

PINDAT⁽⁹⁴⁾ catalisando a reação com PERMUTITE 50 em bequer agitado (500 cm³ de solução; 162 cm³ de resina úmida; 20°C; $C_{ao} = 208$ g de sacarose desmineralizada/l), determinou um valor médio de k cerca de 1800 vezes maior do que o observado em reação homogênea por HCl em concentração suficiente para atingir o mesmo pH da catálise heterogênea. Este, mesmo com o uso de solução deionizada, atingiu o valor de 4,1⁽⁹⁴⁾.

SCHNEIDER⁽¹⁰⁷⁾ comenta, baseado na vivência industrial, que a inversão na resina trocadora de íons é afetada apenas de forma parcial pelo baixo pH da solução de açúcar após a troca de cátions, sendo principalmente promovida pelo contato com resina ácida forte a qual representa um ácido sólido altamente dissociado de normalidade 2-3⁽¹⁰⁷⁾.

Nos trabalhos de GILLILAND, et alii⁽⁴⁹⁾, o pH da solução manteve-se em torno de 4,0, exceto em dois casos (pH \approx 5,3) onde a resina aniônica fraca foi usada para compensar o fato.

DE ALMEIDA e GLASSER⁽³²⁾, em seus experimentos em descontínuo, encontraram em todos os casos um pH de aproximadamente 3,0 mesmo com a cuidadosa lavagem da resina. O possível efeito catalíti-

co desta acidez foi desprezado, pela consideração dos estudos anteriores de BODAMER e KUNIN (18).

BERGHOFER et alii (15), no trabalho com solução de sacarose refinada comercial catalisada em leito fixo de resina LEWATIT SC-104, observaram igualmente a redução do valor do pH da solução obtida. Tal efeito pode ser observado pela Tabela 17.

Tabela 17 - Redução do pH de solução de açúcar refinado comercial pela passagem pelo leito catalítico (15)

Tempo espacial min^{-1}	pH	Condutibilidade $\mu\text{S/cm}$	% de inversão
0	6,30	4,9	0,0
20,4	3,45	10,1	52,7
27,8	3,45	10,2	61,2
50,0	3,20	10,2	79,2
53,1	3,05	10,3	83,1
97,4	3,10	10,6	95,0
141,5	3,10	10,6	97,7

Os mesmos autores, na tentativa de evitar tal fenômeno, descoraram e deionizaram uma solução a 45% por meio de LEWATIT MP-500, Cl^- , 65°C; AMBERLITE IRA-93, OH^- , 20°C; KASTEL C-300-AGR, H^+ , 20°C, respectivamente. O material assim processado circulou pelo leito catalítico, obtendo-se uma redução um pouco menor do pH final da solução, fato observável na Tabela 18.

Tabela 18 - Redução do pH de solução descorada e deionizada pela passagem pelo leito catalítico ⁽¹⁵⁾

	Tempo espacial min	pH	Condutibi- lidade μ S/cm	% de in- versão
Solução ini- cial	(0)	6,30	4,9	0,0
Após descora- mento e deio- nização	(0)	6,00	0,2	4,1
-	27,2	3,80	0,4	55,3
-	53,6	3,60	1,1	79,8
-	60,6	3,60	1,1	82,3
-	96,8	3,40	1,5	92,5
-	100,7	3,35	1,6	92,7
-	142,9	3,30	2,8	96,0

Os valores do grau de inversão são menores que os encontrados para soluções não tratadas, visto a presença de menores quantidades de íons H^+ em solução. No entanto, apesar do tratamento, a solução de sacarose permaneceu ácida, o que pode ser consequência, segundo eles, da decomposição do açúcar em ácidos orgânicos ou a liberação de grupos ativos dos trocadores ⁽¹⁵⁾.

2.7.10 Efeito da Concentração de Catalisador na Velocidade de Reação

MARIANI ⁽⁷⁹⁾, alterando a proporção de catalisador nos seus experimentos em reator descontínuo, detectou significativa diferença nas constantes de velocidade em temperaturas de 20 a 60°C. Maior quantidade de catalisador empregada, acarretou em maior velocidade de reação, bem como uma menor energia de ati-

vação (79) .

WAALE e WATERMANN⁽¹³¹⁾, nos seus estudos com DUSARIT para a hidrólise de solução de sacarose a 40% e a 70°C, observaram o aumento do grau de inversão em 20 minutos de contato, de 14 a 71% simultaneamente ao aumento da quantidade de catalisador na mistura de 4,8 a 14,5%. O pH da solução no interior do reator descontínuo diminuiu de 3,3 a 2,8 com o aumento da concentração da resina já mencionada.

FODOR e HAJÓS⁽⁴⁵⁾ observaram uma proporcionalidade quase linear entre a constante de velocidade e a concentração de resina em solução, como ilustra a Tabela 19, analogamente ao comprovado na catálise homogênea com HCl . Nestes casos, como se vê, a constante de velocidade aumenta 16 vezes com o aumento de tal concentração.

Tabela 19 - Efeito da quantidade de catalisador na velocidade de reação em descontínuo com WOFATIT K moída, de diâmetro máximo de 0,2 mm em solução de 20% e a 80°C (45)

Quantidade de catalisador	\bar{k} (s ⁻¹)
Peso seco/100 ml de solução	
0,5	1,33 . 10 ⁻⁴
1,0	2,38 . 10 ⁻⁴
2,0	5,19 . 10 ⁻⁴
4,0	10,10 . 10 ⁻⁴
8,0	21,63 . 10 ⁻⁴

GOVINDAN e BAFNA⁽⁵⁰⁾, por sua vez, obtiveram curiosamente, resultado oposto, isto é, em reator descontínuo, à medida que a concentração da resina decresce, as constantes de velocidade

umentam. O trabalho foi realizado com NALCITE HCR a 30°C e 30 g de sacarose A.R. Merck/l de solução a 3%. Observaram que ao misturar a resina com água, o pH caía para 5,0. A Tabela 20 permite melhor visualização do efeito mencionado.

Tabela 20 - Variação da constante de velocidade com a concentração de resina NALCITE. Reação de primeira ordem (50)

[Resina] . 10 ³	k em h ⁻¹ $\overline{D_p} = 710 \mu$	320 μ
100,0	0,150	0,166
25,0	0,150	0,166
12,5	0,151	0,173
6,25	0,158	0,184
3,12	0,174	0,235
1,56	0,243	0,280

No entanto, por outros trabalhos, como já mencionamos, constata-se que a maioria dos pesquisadores observa um aumento da constante de velocidade com o aumento de concentração de resina em contato com a solução.

Assim, SATYANARAYANA e VARMA⁽¹⁰⁶⁾, comparando três diferentes razões entre catalisador e sacarose em solução, demonstraram como evidente que a velocidade de reação cresce proporcionalmente com a quantidade de catalisador empregada.

No uso de outros catalisadores da reação, tais como carvão ativado, comprova-se igualmente, que as constantes de velocidade são proporcionais à concentração daquele material no sistema (112).

IHM e OH⁽⁶⁰⁾, na catálise em descontínuo, empregando resina macrorreticular, igualmente observaram o aumento das constantes aparentes de velocidade de reação com o aumento da quantidade de resina no reator. No entanto, as constantes baseadas em equivalentes de resina se tornaram independentes daquele parâmetro.

2.7.11 Hidrólise da Sacarose e Simultânea Separação dos Produtos de Reação

BOEHRINGER e SOEHNE⁽¹⁹⁾ descrevem um processo no qual uma solução de sacarose a 50% e a 60°C é convertida integralmente pela passagem por coluna de resina de poliestireno sulfonado de baixa porcentagem de DVB. O leito de 15 cm de diâmetro com seis frações de 1,5 m de altura útil é previamente tratado com solução de CaCl₂ a 10% e pH 8,0 de modo que apenas 3% da resina permaneça na forma ácida. A separação dos produtos é efetuada simultaneamente por adsorção seletiva, usando-se como eluente água destilada a 60°C.

LAUER et alii descrevem a separação de carboidratos pela percolação em coluna trocadora de íons na forma Ca⁺⁺ e com 1 a 30% de H⁺ de solução de sacarose a 60%. A sacarose é hidrolisada pela resina e os efluentes, a certos intervalos de tempo, contêm dextrose e levulose puras (MOROZ et alii⁽⁸⁷⁾).

Mais recentemente, TADRA, TUMA e KULHANEK⁽¹²⁰⁾ comentam a hidrólise da sacarose e separação simultânea dos produtos de reação em resinas catiônicas sulfonadas de poliestireno divinilbenzeno. Tal método, segundo eles, muito vantajoso, pode ser facilmente conduzido em resinas contendo aproximadamente 10% de H⁺ e 90% de Ca⁺⁺. As resinas mencionadas são: ZEROLIT 225

SRC 10, WOFATIT KPS, OSTION KS 0407 e DOWEX 50W-X4. As condições ótimas de operação são consideradas como 39% de concentração da solução a 60°C.

2.7.12 Estudos Complementares

MARIANI⁽⁷⁹⁾ concebe um complexo ativado formado na hidrólise da sacarose por resinas consistindo de uma orientação da molécula neutra em relação à superfície da resina de forma a constituir uma dupla camada (similar ao mecanismo de troca dos zeólitos), devido à formação de dipolo elétrico. A presença de íon estranho, como o potássio por exemplo, exerceria efeito orientador específico sobre a molécula⁽⁷⁹⁾. O que o autor em suma propõe, é um modelo de adsorção física em monocamada.

BODAMER e KUNIN⁽¹⁸⁾ observaram que, enquanto resinas sulfônicas ácidas causam rápida inversão da sacarose, as resinas carboxílicas são catalisadoras relativamente pobres para esta reação. Assim, comprovaram ser possível converter a sacarose rápida e continuamente pela passagem por um leito de resina sulfônica. Demonstraram, ainda, a possibilidade da deionização de soluções de açúcar, sem a ocorrência de significativa inversão pelo uso de resina carboxílica ou ainda pelo uso de resina sulfônica de baixa porosidade.⁽¹⁸⁾

REED e DRANOFF⁽⁹⁹⁾ recomendam precauções no uso de informações cinéticas na área, visto que variações dentre outras, no tamanho de partícula e tipo de resina afetarão a difusão intrapartícula e podem alterar significativamente as constantes de velocidade.

SCHNEIDER⁽¹⁰⁷⁾ fornece informações quanto aos estudos para implantação e projeto de unidade produtora de 10 toneladas por

hora de xarope a 80º Brix com 65% em base seca de invertidos. Estabeleceu uma temperatura limite para inversão de 50ºC para evitar a coloração do produto. Enfatiza que com unidades desmineralizadoras anteriores, a unidade catalisadora não necessita de regenerações freqüentes. O xarope sofre reação numa concentração de 60º Brix, sendo posteriormente conduzido à evaporação e levado à concentração final desejada.

A linha de produção é constituída por quatro tanques alimentados por meio de bombas de cima para baixo, revestidos de borracha com linhas de aço inoxidável. (Tabela 21)

Tabela 21 - Características básicas da unidade industrial descrita por SCHNEIDER para produção de açúcar invertido a 65% (107)

Finalidade	Resina	(m ³) Volume do leito	Temperatura de operação ºC
Descoramento	KASTEL 501D	3,5	75
Desminerali- zação	KASTEL C300P	3,5	30
Desminerali- zação	R&H IRA 93	3,5	30
Inversão	R&H XE 100	3,5	43

A mudança de escala foi efetuada da unidade de laboratório de 100 ml de resina para a unidade industrial de 3,5 m³. As características de operação em termos de inversão foram idênticas. A variação na inversão do produto final sob condições constantes de processamento foi de $\pm 1\%$ (107).

GILLILAND et alii (49), concluíram por um único experimento ser a AMBERLYST 15 (macroreticular) ligeiramente

menos ativa do que a DOWEX 50W-X8 (gelular). Segundo eles, os grandes poros (200 a 400 Å) da primeira estão rodeados por uma matriz tão fechada que dificulta a penetração da sacarose em seu interior. O diâmetro médio das partículas de ambos, sob as condições do teste, é de 0,55 mm, sendo a catálise levada a cabo em reator de mistura a 50°C. O pH da solução manteve-se ao redor de 3,8 e a razão entre as constantes foi de 1:1,47. As resinas não se encontravam em sua faixa granulométrica comercial.

Estes mesmos autores determinaram que as constantes de velocidade intrínsecas de reação e as difusidades efetivas são diferentes entre a AMBERLITE IR-120 e a DOWEX 50W-X8, ambas de poliestireno sulfonado com 8% de DVB, demonstrando não serem idênticas as resinas oriundas de diferentes fabricantes (49).

Encontraram os coeficientes de absorção (λ') de sacarose em DOWEX 50W-X8 na forma Na^+ , definido como a razão entre a concentração de sacarose na resina e aquela em solução, constatando seu aumento com o da concentração da solução contactante e sua independência da temperatura. De 40 a 200 g/l de concentração de sacarose em solução, λ' variou de 0,074 a 0,134 (49).

Determinaram as difusidades da sacarose em regime instável em DOWEX 50W-X8 na forma H^+ e Na^+ em temperaturas de 0 a 50°C. Os valores achados estavam compreendidos entre $2,9 \cdot 10^{-8}$ cm²/seg a $26,9 \cdot 10^{-8}$ cm²/seg. O processo de difusão mostrou uma ativação de 6 Kcal/mol (49).

Prosseguindo o mesmo estudo, compararam as informações obtidas a partir do modelo de Wheeler-Thiele com os oriundos de determinação direta, chegando ao exposto pela Tabela 22.

Tabela 22 - Difusividade e constantes de velocidade de reação intrínsecas em DOWEX 50W-X8 (49)

Temperatura °C	k_1	k_2	D_1	D_2
50	385	683	$24,0 \cdot 10^{-8}$	$26,9 \cdot 10^{-8}$
60	1210	2200	$40,7 \cdot 10^{-8}$	$35,2 \cdot 10^{-8}$
70	4000	6160	$52,5 \cdot 10^{-8}$	$45,5 \cdot 10^{-8}$

onde: k_1' = constante de velocidade de reação intrínseca na catálise heterogênea com DOWEX 50W-X8 em cm^3 de resina/equiv. totais no leito. min

k_2' = constante de velocidade em solução 3N (a normalidade da resina é considerada como sendo semelhante a esta) em $\text{cm}^3/\text{equiv. min}$

(estimado a partir de dados experimentais)

D_1 = difusividade nos poros de resina na forma H^+ em cm^2/s

D_2 = difusividade nos poros de resina na forma Na^+ em cm^2/s (estimado a partir de dados experimentais).

A Tabela demonstra a disparidade entre as constantes intrínsecas de velocidade na catálise homogênea e heterogênea, devido possivelmente, dentre outros motivos, à concentração efetiva da sacarose na interface, irregularidades na estrutura da matriz da resina, condições desfavoráveis de alinhamento da molécula de sacarose com os pontos ativos provocando redução da efetividade de inversão. As difusividades determinadas experimentalmente e calculadas pelo modelo de Wheeler-Thiele apresentam concordância satisfatória (49).

Como complementação, KUNIN demonstrou que íons com diâmetro de 10 \AA eram excluídos de 42% dos pontos ativos da AMBERLITE IR-120. Isto é, a capacidade de troca das resinas é

função do tamanho do íon trocado. Tal fato assume importância, visto que a molécula de sacarose, considerando-se um formato esférico, apresentaria um diâmetro médio de 9 \AA (49).

O sumário referente ao trabalho de YOSHIOKA et alii (130) comenta que a sacarose foi invertida na presença de resina trocadora de íons sulfônica do tipo ácido na forma de fibras (4,5 denier, tenacidade 1,8 g/denier, alongação de 10%, capacidade de troca de 2,6 meq/g). Uma solução de 200 g de sacarose em 800 ml de água a 50°C foi agitada com 3 g de fibras de copolímero estireno-viniltolueno.

A velocidade de inversão foi de $2,72 \cdot 10^{-4}$ eq/g de catalisador . min, comparada com $0,68 \cdot 10^{-4}$ para AMBERLITE IR-120B (130).

A catálise de uma série de reações em poros de carbono oxidados foi estudada por STRAZHESKO et alii (116), para determinar o efeito da estrutura dos poros do catalisador na atividade catalítica. O estudo da inversão da sacarose, dentre outros, mostrou a atividade catalítica ótima pelo catalisador contendo uma significativa concentração de poros de 20 a 50 A de raio.

WOERMANN (137) estudou a hidrólise da sacarose por membranas de troca iônica catiônica, parcialmente convertidas à forma K^+ , empregando modelo já anteriormente desenvolvido pelo autor em co-autoria, para determinação de constantes de velocidade de reações controladas pela difusão, reações estas ocorrentes no interior de membranas cataliticamente ativas. Houve boa concordância entre os valores experimentais obtidos e os teoricamente previstos para as velocidades de reação aparentes, promovidas por membranas com diferentes teores de íons potássio em seu interior.

2.8 FUNDAMENTOS DE CINÉTICA E CATÁLISE (29, 74, 75)

As informações cinéticas julgadas confiáveis a um fim prático são determinadas experimentalmente. Em geral, encontra-se a constante de velocidade a temperaturas constantes e após, relaciona-se tais constantes com a temperatura.

Os dados cinéticos podem ser analisados por dois métodos. Nos casos mais simples como no caso de equações elementares, determina-se para qual equação integrada de velocidade, as informações melhor se ajustam. O método diferencial, mais complexo, em geral é usado apenas quando por meio do integral não se obtém uma função satisfatória.

Para uma reação monomolecular irreversível de primeira ordem, a integração da equação da velocidade permite a obtenção da equação:

$$- \ln (1-X_s) = k \cdot \tau$$

onde: τ = tempo espacial (min)

k = constante de velocidade (min^{-1}) de primeira ordem

X_s = grau de conversão definido pela razão entre a quantidade convertida pela quantidade inicial do componente de referência.

Com respeito a uma reação bimolecular irreversível de segunda ordem, obteremos a expressão:

$$\ln \frac{1-X_B}{1-X_A} = (C_{B_0} - C_{A_0}) k_2 \cdot \tau$$

sendo: X_A e X_B = conversões dos dois reagentes considerados

C_{A_0} e C_{B_0} = concentrações iniciais (mol/l)

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem
($\text{min}^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$)

Para equações elementares, a constante de velocidade da reação pode ser expressa em função da temperatura, em praticamente todos os casos, com o auxílio da equação de ARRHENIUS.

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

onde: k_0 = fator de frequência

E = energia de ativação da reação, normalmente expressa em Kcal/mol

R = constante dos gases, $1,9872 \times 10^{-3}$ Kcal/mol $^{\circ}\text{K}$

T = temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)

Esta pode igualmente ser expressa na forma logarítmica, o que facilita a determinação das incógnitas, pelo ajuste dos dados experimentais.

$$\ln k = \left(-\frac{E}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln k_0$$

Para dois pares de variáveis (K, T), pode-se ainda determinar o valor da energia de ativação pela expressão:

$$E = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

3.1.1 Unidade Principal

A Figura 13 permite compreender a descrição a seguir com maior facilidade.

3.1.1.1 Bombas Peristálticas

Duas bombas peristálticas foram utilizadas nos experimentos. Uma com capacidade de regulagem de vazões na faixa de 1,3 a 14,0 cm³/minuto, empregando tubo de silicone de 4 mm de diâmetro externo. A segunda com capacidade de regulagem de vazões na faixa de 10 a 120 cm³/minuto, empregando tubos de silicone de 8 mm de diâmetro externo. Ambas se encontram conectadas em paralelo.

3.1.1.2 Serpentina de pré-aquecimento

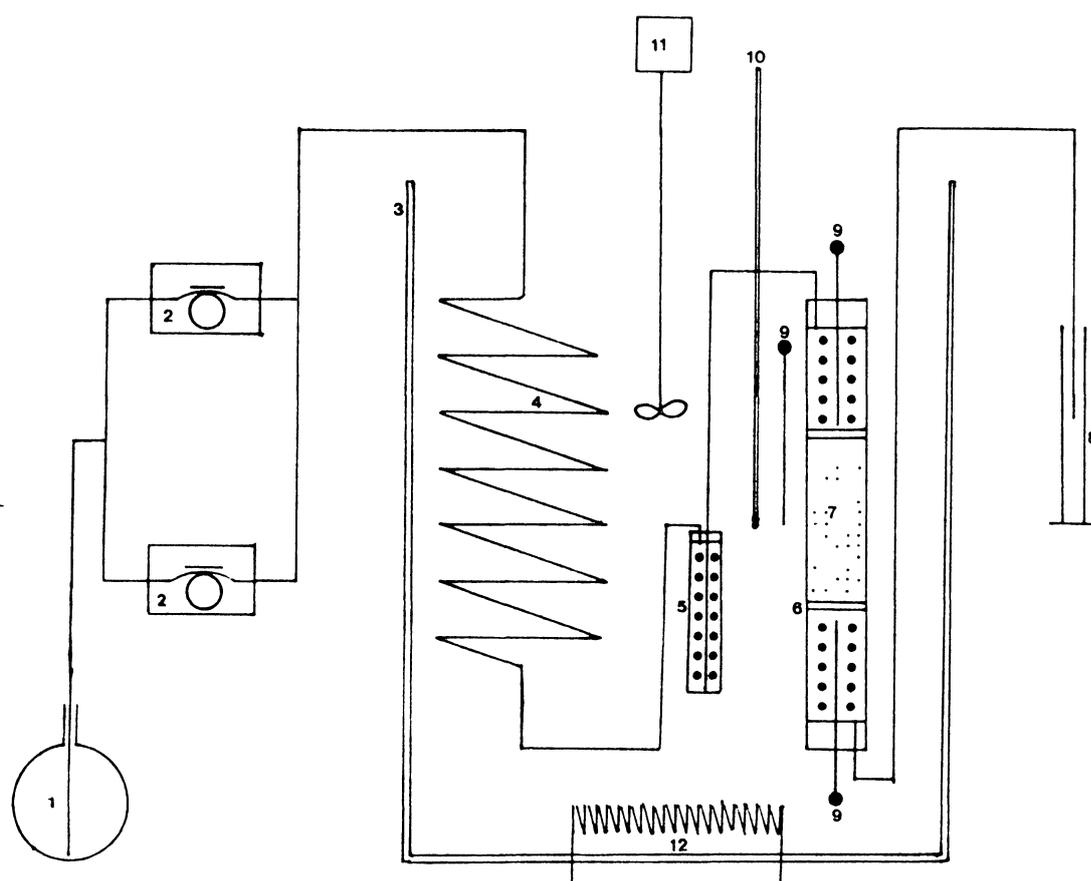
Unida à linha de recalque das bombas peristálticas se encontra uma serpentina de aço com 7 espiras, passo de 4 cm, diâmetro de 13 cm e diâmetro de tubo de 0,5 cm. Tal serpentina está suportada na posição vertical por estrutura metálica apropriada.

3.1.1.3 Retentor de gases e vapores

Após a serpentina encontra-se um sistema retentor de vapores e ar liberados da solução com o aquecimento. Consiste em

um tubo de 3 cm de diâmetro por 14 cm de altura, repleto com esferas de vidro de 3 mm de diâmetro, fixo à estrutura metálica já mencionada na posição vertical. A admissão da solução se dá na parte superior do tubo. A coleta da solução é efetuada por um tubo de vidro interno com abertura junto ao fundo do recipiente.

FIGURA 13 - Representação da Unidade Principal



- | | |
|----------------------------------|----------------------------|
| 1. Reservatório de alimentação | 7. Leito catalítico |
| 2. Bombas peristálticas | 8. Coleta do produto |
| 3. Banho termostaticável | 9. Sensores de temperatura |
| 4. Serpentina de pré-aquecimento | 10. Termômetro de mercúrio |
| 5. Retentor | 11. Agitador |
| 6. Reator | 12. Resistências elétricas |

3.1.1.4 Reator

Consiste basicamente num tubo de vidro pirex de 30 cm de comprimento, 40 mm de diâmetro externo e 34 mm de diâmetro interno, tubo este graduado e com subdivisões de 2 cm³ e oriundo do corte de proveta graduada de 250 cm³.

Mantido em posição rigorosamente vertical por estrutura metálica e prendedores e fechado em ambas as extremidades por rolhas de borracha.

A rolha da extremidade inferior foi fixada com resina de silicone de forma a afastar riscos de vazamentos. A rolha superior foi mantida móvel.

As zonas inferior e superior do reator operam com esferas de vidro de 3 mm de diâmetro. A zona intermediária está reservada ao catalisador. Os volumes destas 3 regiões podem ser facilmente alterados.

Separando-as tem-se 2 anéis de nylon perfurados de espessura de 4 mm na periferia e de diâmetro igual ao interno do tubo. Amarrados a estes encontram-se fios de nylon, os quais possibilitam na remoção na desmontagem do sistema.

3.1.1.5 Banho de Aquecimento

A estrutura metálica que fixa a serpentina, o retentor de gases e vapores e o reator está ao longo da operação imersa em banho de água de aquecimento.

Tal banho apresenta dimensões externas de 36 cm x 43 cm e 56 cm de altura e internas de 30 cm x 38 cm x 51 cm.

A parte superior é aberta e contém tampa removível. As paredes são de aço. Entre a externa e a interna encontra-se lã de vidro como material isolante. No fundo do recipiente temos 5 resistências elétricas blindadas controladas por chaves fixadas

à parede externa (2 de 150 W, 1 de 300 W e 2 de 550 W) e alimentadas por fonte de 220 volts. O sistema está devidamente aterrado.

O grande volume útil de água, cerca de 45 litros, permitiu que manualmente se controlasse a temperatura com elevada precisão.

De forma a minimizar diferenças de temperatura em várias regiões de recipiente, o mesmo está munido de agitador tipo hélice removível, o qual durante a operação se encontra fixo em um dos seus cantos.

3.1.1.6 Indicador de temperatura

De modo a determinar-se temperatura no banho e na entrada e saída do leito catalítico, empregou-se termômetro eletrônico digital com chave comutadora para 5 pontos de leitura. Os sensores estão inseridos em tubos de aço de 5 mm de diâmetro e com 20 a 40 cm de comprimento. De acordo com o fabricante, estão aptos à leitura de temperaturas de 0 a 100°C com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Os cabos tem comprimento variável entre 1,5 e 2 m.

3.1.1.7 Termômetro de mercúrio

Para a aferição corriqueira do termômetro eletrônico digital, utilizou-se termômetro de mercúrio marca "Assistant" de haste de 55 cm, com escala de -10 a 100°C e subdivisão de 0,1°C.

3.1.2 Unidade de Regeneração

Consiste em funil de separação de 1 ℓ ligado por mangueira de látex a um tubo de vidro de 4,7 cm de diâmetro. O tubo e o funil se encontram ligados à estrutura metálica. A parte inferior do tubo é fechada por uma rolha fixa sobre a

qual encontra-se um pequeno leito de pérolas de polietileno. Desta rolha sai a linha de descarga, também de látex. Uma pinça de Hoffmann nesta linha permite o controle da vazão. A parte superior do tubo se encontra selada por uma rolha móvel ao qual se liga o funil já mencionado.

3.1.3 Polarímetro Digital

De modo a obter-se com razoável precisão o grau de conversão obtido da sacarose, optou-se pela utilização de polarímetro digital automático (PDA 8200 da ACATEC).

De acordo com o fabricante, tal equipamento apresenta resolução de 0,01° de reprodutividade de leitura de 0,02°, munido de filtro de passagem espectral de 589 nm.

É um instrumento similar aos normalmente empregados em pesquisas de mesma natureza no estrangeiro.

Como um tal equipamento não se encontrava disponível nesta Universidade, recorreu-se às Refinações de Milho Brasil S/A, em Balsa Nova, que prestimosamente permitiu que tal instrumento fosse utilizado.

3.1.4 Condutivímetro

A condutividade elétrica da água foi determinada com o auxílio de Condutivímetro modelo B 331 fornecido pela MICRONAL e de propriedade da COPEL, para cada lote de cerca de 20 litros de água processada. Tal água se mantinha armazenada em barriletes de PVC e rapidamente usada nos experimentos.

O mesmo equipamento foi empregado na determinação da condutividade elétrica de soluções.

3.1.5 Balanças

Para pesagem de materiais requeridos com peso total in-

ferior a cerca de 100 g, utilizou-se uma balança analítica marca E. Mettler (suíça), Tipo H 6, de capacidade máxima de 160 g e com indicação até 0,0001 g.

Para quantidades maiores, foi usada uma balança marca SARTORIUS (alemã) de capacidade máxima de 1 kg e indicação de até 0,1 g.

De modo a aquilatar a confiabilidade nas pesagens com o emprego deste último equipamento, preparou-se com o auxílio da primeira balança, pesos padrões de aço que por sua vez foram pesados no instrumento a testar. As diferenças encontradas foram, em todos os casos, inferiores a 0,1%.

3.1.6 Trompa de vácuo

As necessidades de vácuo para drenagem, desaeração, e para a estufa, foram providas por trompa de vácuo acionada por bomba centrífuga de 1/3 HP e alimentada numa tensão de 110V.

3.1.7 Estufa a vácuo

Nas secagens a baixa temperatura foi empregada estufa a vácuo marca FANEM retilínea.

3.2 INSUMOS

3.2.1 Água

Devido a própria natureza dos trabalhos realizados, a água deve ser sempre de excelente qualidade. Tal água foi destilada em monodestilador de vidro marca BÜCHI FONTAVAPOR 250 existente no laboratório químico da COPEL e posteriormente sofreu tantas passagens quantas necessárias por coluna deionizadora de leito misto marca PERMUTION de modo que sua condutividade fosse sempre inferior a $1,1 \mu S$. Frequentemente obtinha-

-se condutividades inferiores a $0,85\mu S$, denotando uma água praticamente isenta de íons em solução.

Para a parte final dos testes utilizou-se monodestilador metálico marca FABBE modelo 106 acoplado a coluna deionizadora o que continuou a garantir a condutividade acima mencionada.

3.2.2 Sacarose

A sacarose utilizada para o preparo das soluções de reação é PA-ACS fornecida em embalagens de 500 g. As suas características de rótulo são as da Tabela 23. (Reagentes analíticos ECIBRA - CETUS Ltda)

Tabela 23 - Características de rótulo do índice de impurezas máximas da sacarose empregada.

Impureza	Porcentagem
insolúveis	0,005 %
perda por secagem à 105°C	0,03 %
resíduo após evaporação	0,01 %
acidez	0,005 %
cloretos	0,005 %
sulfatos e sulfetos	0,005 %
metais pesados	0,0005 %
ferro	0,0005 %
açúcar invertido	0,05 %

Pela análise da tabela, espera-se um teor de sacarose de 99,889%, umidade de 0,03% e de açúcar invertido de 0,05%.

3.2.3 Amberlite IR-120 Plus

Resina catiônica forte do tipo divinilbenzeno poliestireno sulfonado sob a forma de grânulos praticamente esféricos.

De coloração entre o amarelo e o marrom, em função da hidratação, é indicada pelo fabricante no abrandamento de água, na de alcalinização, na deionização e em processamento químico. Considerada superior às demais do tipo gel devido à maior resistência à quebra das esferas. (Tabela 24)

3.2.4 Amberlite IR-118 (H)

Resina catiônica forte do tipo divinilbenzeno poliestireno sulfonado sob a forma de grânulos praticamente esféricos. De coloração de amarelo a marrom avermelhado, de acordo com a hidratação, é indicada pelo fabricante como catalisadora para certas reações orgânicas bem como adsorvente de corantes em meio aquoso (102,104).

3.2.5 Amberlyst 15

Resina Catiônica forte do tipo divinilbenzeno poliestireno sulfonado, macroreticular, sob a forma de grânulos praticamente esféricos. Apresenta coloração cinza, totalmente opaca, na forma hidratada. Indicada pelo fabricante para catálise heterogênea ácida de produtos orgânicos principalmente em meio não aquoso. (Tabela 24) (103).

3.3 MATERIAIS DIVERSOS

Outras facilidades e reagentes usualmente encontrados em laboratórios de química foram necessários para o desenvolvimento da presente tese, tais como estufa comum, geladeira, vidraria, ácido clorídrico, hidróxido de sódio, etc.

Utilizou-se ainda pHmetros digitais existentes nos laboratórios das Refinações de Milho Brasil e da COPEL, marca Metrohm Herisau, modelo E 512.

Tabela 24 - Características Técnicas das resinas empregadas segundo o fabricante (95 ,102 ,103 , 104)

Características	Amberlite IR 120 plus	Amberlite IR 118	Amberlyse 15 Desidratada
Expansão na hidratação %	-	-	60 a 70
Inchamento Na ⁺ - H ⁺ %	5 a 7	5 a 10	-
Densidade do leito resina hidratada g/cm ³	0,76 a 0,86	0,74	-
Diâmetro efetivo aproximado mm	0,47 a 0,62	0,5	-
Teor de umidade aproximada %	44 a 48	65	menor que 1%
Estabilidade pH	0 - 14	0 -14	-
Temperatura máxima de operação °C	120	120	120
Capacidade total de troca meq/ml de leito hidratado	1,9 (2,0)	(1,5) 1,3	1,3 (1,8)
Capacidade total de troca meq/g de resina seca	4,6 (5,0)	4,9 (5,0)	4,7 (4,6)
Teor de DVB %	8	4,5	-
Faixa granulométrica na forma plenamente hidratada USS	16 - 50	16 a 50 menos que 2% abaixo de 50	-
Coefficiente máximo de uniformidade	1,8	2,0	-
Porosidade de leito	0,35 a 0,40	-	-

3.4 SISTEMÁTICA DOS ENSAIOS DE CATÁLISE

3.4.1 Preparo da solução de sacarose

Horas antes de cada teste, a solução de alimentação era preparada. Utilizando vidraria lavada em água destilada e seca em estufa, a massa calculada de sacarose, necessária ao preparo de solução, na quantidade estimada de consumo e em concentração arbitrada ao teste, era pesada e transferida para balão de seis litros. Posteriormente era adicionada, com o auxílio de balão volumétrico, a quantidade calculada de água. Cristais aderidos à vidraria eram removidos para o interior do balão com água deionizada e destilada já medida. Após tal operação o balão era fechado e agitado para completa dissolução do material.

3.4.2 Coleta e Preparo da Amostra de Resina

O volume adequado de resina a ser estudada, normalmente ao redor de 150 ml, já sob a forma plenamente hidratada (102), era coletado e lavado por fluidização com água de torneira comum. A plena hidratação é obtida poucos minutos após a imersão da resina em água. As resinas são armazenadas na forma hidratada, inclusive de modo a favorecer sua durabilidade.

Seguindo as indicações da literatura, a operação era efetuada por cerca de 10 minutos com expansão do leito em torno de 50% e objetiva a eliminação de finos e material solúvel não polimerizado aderido à matriz (99,102,104). O tempo referido mostrou-se suficiente para obtenção de efluente límpido. Tal operação é levada a cabo com auxílio de tubo plástico e proveta graduada, ao fundo da qual a água de torneira em vazão adequada é conduzida.

3.4.3 Regeneração

Após a lavagem por fluidização, as resinas catiônicas fortes estudadas foram conduzidas à unidade de regeneração e lá tratadas com solução de ácido clorídrico aproximadamente 1M (51a) numa proporção de 15 ml de solução por ml de resina a ser tratada e numa vazão menor que 25 cm³/min. Tal proporção equivale à aplicação de 15 meq de íons H⁺ por ml de resina. Como a capacidade destas está em torno de 2 meq/ml, tem-se o contato de 7,5 vezes mais íons do que os teoricamente necessários. Isto suplanta exigentes recomendações (102). O grande excesso de íons H⁺ empregado em relação à capacidade de troca das resinas estudadas, bem como a reduzida vazão (baixa velocidade superficial, alto tempo de permanência) pretende a plena conversão à forma H⁺ com muita ampla margem de segurança.

A regulagem da vazão é efetuada com o auxílio de pinça de Mohr, relógio e proveta graduada.

Lavagem e regeneração constituem-se nas etapas de condicionamento necessárias (99). Variações muito pequenas podem ser observadas nas sistemáticas de execução nos artigos estudados (118). Níveis mais moderados de regeneração poderão ser usados em operação comercial (101).

A capacidade catalítica da resina permanece inalterada e pode ser repetidamente usada sem prévia regeneração desde que a qualidade da alimentação assim o permita (58, 78).

3.4.4 Lavagem

A resina em seguida e ainda na unidade de regeneração é lavada com água pura destilada e deionizada, numa proporção de 10 ml de H₂O por ml de resina (volume atual) a qual garante a remoção do HCl livre do leito (102). Este fato foi confirmado

pelo uso de papel de pH no efluente final da coluna que indicava o mesmo valor que o correspondente à água empregada na operação.

3.4.5 Coleta de Amostra para Capacidade de Troca

Da resina já condicionada, um mínimo de 25 ml era reservada à determinação da capacidade de troca do leito. Tal amostra era armazenada em frasco fechado, totalmente imersa em água destilada e deionizada. Do restante da resina, uma parte passava a constituir o leito catalítico, enquanto outra retornava ao frasco principal de armazenagem do tipo de resina estudado.

3.4.6 Lavagem do Sistema

A unidade principal normalmente encontrava-se preenchida por água destilada e deionizada. Antes de cada teste, circulava-se água de modo a remover eventuais traços de íons no líquido estagnado. Gases e vapores eventualmente presentes no retentor são removidos com a inversão do recipiente.

3.4.7 Montagem do Reator

O reator ainda não fixado à estrutura metálica definitiva e já com a rolha inferior recebe uma quantidade adequada de esferas de vidro de 3 mm de diâmetro. O ar entre as esferas é removido por agitação do sistema. O anel de nylon inferior é introduzido com o auxílio de tubo de vidro de menor diâmetro. A quantidade de esfera é tal que o sensor de temperatura encontra-se junto ao anel de nylon. A resina regenerada e lavada é introduzida em água com o auxílio de pissete no reator (102) até volume arbitrado. O leito é mantido continuamente sob água.

Com o auxílio de bastão de vidro o leito é compactado de forma a resultar em volume repetitivo do leito. Tal procedimento mostra-se importante para o cálculo do tempo de permanência (tempo espacial) e já foi empregado por outros pesquisadores (99). Após tal ajuste e na ausência de ar o disco de nylon perfurado superior é colocado. Sobre ele uma camada de esferas de vidro é adicionada sob água. Após ajuste da altura da haste do sensor de temperatura, a rolha superior onde esta se encontra é fixada. Um tirante garante que a rolha superior não se solte por eventuais pressurizações do sistema.

3.4.8 Fixação do Reator no Suporte Definitivo

O reator assim preparado é fixado à estrutura metálica definitiva. A linha que sai do retentor de gases e vapores é unida à linha de admissão do reator após certificar-se da não existência de ar no retentor. Por segurança, a linha de saída do sistema também é fixada na estrutura. Circula-se água de forma a detectar eventuais vazamentos, freqüentes nos ensaios preliminares e via de regra, sanados com o auxílio de borraça de silicone, fita Teflon e Durepoxi.

3.4.9. Montagem Final do Sistema

A unidade, assim testada, é imersa no banho de aquecimento. O nível de água da linha é ajustado. O agitador fixado em sua posição e as tampas colocadas. O sensor de temperatura do banho e o termômetro de mercúrio de referência são imersos. O bulbo do termômetro encontra-se numa altura próxima à do leito catalítico.

3.4.10 Operação do Sistema

Após a montagem final, a temperatura do banho é elevada

e estabilizada naquela arbitrada ao teste. Quando da estabilização da temperatura e imersão da linha de sucção das bombas peristálticas na solução de sacarose contida em balão de seis litros, ambas as bombas eram ligadas de modo a coletar-se após o reator, 700 ml de líquido, numa vazão de 50 a 60 cm³/min. A finalidade desta operação foi garantir com boa margem de segurança a remoção da água do sistema pela solução de sacarose a ser testada. Após a realização desta operação preliminar um procedimento cíclico era empregado: inicialmente ajustava-se no dial das bombas, uma posição correspondente a nível de vazão aproximadamente conhecido. O efluente era conduzido à proveta graduada de 250 ml e o tempo cronometrado. Periodicamente lia-se as temperaturas indicadas acima e abaixo do leito catalítico bem como a do banho termostático. Após a coleta de 150 a 190 ml de solução determinava-se precisamente a vazão média de trabalho.

Após a circulação de 200 ml de solução passava-se a coletar um volume, em geral, de 50 ml de amostra. A circulação de 150 ml já se mostrou suficiente para coleta de amostras de composição invariável para a temperatura e vazão de trabalho. Trabalhou-se, portanto, com boa margem de segurança também nesta operação. A amostra tão rapidamente quanto possível, após coletada, era conduzida à geladeira e mantida em temperatura próxima a 0°C até a ocasião da análise. Após isto, uma nova vazão era selecionada, outros 200 ml circulados e amostras sucessivamente coletadas.

Em altas vazões a bomba de menor capacidade era sempre utilizada em paralelo de forma a minimizar os pulsos de vazão características da segunda bomba. A temperatura do banho era

observada, por praticidade, pelo termômetro digital. A temperatura real era periodicamente detectada por observação direta do termômetro de mercúrio. A variação de indicação de leitura permitida nos testes foi de $\pm 0,15^{\circ}\text{C}$. Isto geralmente foi obtido por processos de ligação e desligamento manual de uma das resistências de 150W e possível graças ao grande volume de líquido existente no banho. Eventualmente em altas temperaturas e altas vazões de alimentação tornou-se necessário o uso de outras resistências de 150W ou 300W para o controle.

Após a coleta do número de amostras pré-fixado, as bombas eram instantaneamente desligadas, a linha de sucção transferida do balão a outro recipiente com água destilada e religadas. Regulava-se a vazão entre 50 e 60 cm^3/min . e aguardava-se a completa remoção de solução de carboidratos do sistema. A diferença entre a temperatura indicada pelos sensores e a real era confirmada com o uso do termômetro de mercúrio e todas as unidades desligadas. Após o resfriamento do sistema a estrutura metálica era retirada do banho e o sistema desmontado em ordem inversa ao já descrito.

3.4.11 Destino Final do Leito Catalítico

Esgotados os testes com um leito, cerca de 25 ml eram separados para a determinação da capacidade de troca final. O restante era classificado granulometricamente.

3.5 MARCHA PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA

Muitas são as técnicas encontradas na literatura para a determinação da capacidade de troca. A técnica a seguir está baseada nas indicações publicadas. Um razoável número de ensaios

preliminares demonstra garantir resultados repetitivos. Como recomendado, utilizou-se reagentes, grau reagente e água deionizada (102).

Lavagem

Abundante com água destilada deionizada (69) sobre Buchner a vácuo até não mais indicação por papel de pH, seguindo ciclos de adição de água e drenagem.

Drenagem

Após a lavagem o material é deixado sobre o próprio Buchner por 5 minutos a vácuo (102). Transferido para uma folha de papel de filtro e seca superficialmente (manualmente) até que os grãos se mostrem soltos (51a). Depois disto, é transferido para placas de Petri de peso conhecido.

Divisão e pesagem

Cerca de 6 g de material (8 ml) é conduzido à secagem. Cerca de 3 g (4 ml) são reservados para a conversão à forma Na⁺.

Secagem

Em estufa a vácuo (200/400 mm Hg) na temperatura de 55/60°C até o peso constante (aproximadamente 96/120 h) e usando cloreto de cálcio como dessecador, visto sinais de decomposição das amostras quando do emprego de maiores temperaturas de secagem (51a).

Conversão Na⁺

A massa resultante da divisão é conduzida a um erlenmeyer na qual se adiciona 200ml/g de resina de solução de NaOH 0,1N padronizada com 50 g/l (5% peso/volume) (51a, 69, 102) de

NaCl p.a. e água destilada e deionizada. O frasco é tamponado e deixado descansar por 24 horas (51a, 69, 102).

Titulação

A solução é agitada e 50 ml do sobrenadante titulado com HCl 0,1N padronizada p.a. em água destilada, usando-se fenolftaleína como indicador (51a, 69, 102).

Cálculo (102)

$$\text{Cap} = \frac{(\text{VNa} \cdot \text{fNa}) - \frac{\text{VNa}}{\text{Val}} (\text{VH} \cdot \text{fH})}{10 \cdot \text{grud} \cdot \frac{\text{grs}}{\text{grud}}}$$

Onde:

VNa = Volume de solução alcalina contactante

fNa = fator da solução

Val = Volume da alíquota de solução alcalina tomada para a titulação

VH = Volume da solução ácida necessária para a neutralização

fH = Fator da solução ácida

grud = Massa de resina úmida drenada

grs = Massa final da resina seca em estufa

A concentração de 5% de NaCl foi escolhida para um procedimento de rotina, porque os valores obtidos com tal concentração concordam mais aproximadamente com os valores teoricamente obtidos a partir da composição do polímero (69).

Resultados para um dado polímero são igualmente reproduzidos a 5 ou 10% de concentração de NaCl e em certas situações de pesquisa o uso de 10% ou mais de NaCl pode ser indicado. O método é capaz de reprodutividade de ao menos uma parte por 100 em aplicação de rotina (69).

3.6 MÉTODO DE CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Para tal operação foram empregadas peneiras malhas USS 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e eventualmente 200, bem como o fundo. Peneiras estas de latão com diâmetro de 21 cm e altura de 6 cm. Como o trabalho com resinas exige o peneiramento úmido e na falta de equipamento apropriado, a operação foi manual. Por outro lado, é a técnica recomendada por outros pesquisadores (69). Além das peneiras, empregou-se um pequeno balde plástico, pincel, pissete e funil, cujo maior diâmetro é pouco superior ao diâmetro da peneira. O fundo e a primeira peneira (malha 16) eram introduzidos no balde com água, cujo nível atingia cerca de metade da altura da primeira malha. A amostra era introduzida e com o pincel auxiliava-se o peneiramento. Nos primeiros ensaios procurou-se efetuar a classificação por mera agitação do sistema, processo que mostrou-se moroso. Por sua vez, o uso do pincel o agiliza e não chega a comprometer a integridade física das amostras. Após certo tempo de agitação (1 a 2 minutos), a primeira peneira e o fundo eram removidos. A resina contida no fundo passava a um bequer e o sistema era reintroduzido no balde. Após mais algum tempo de peneiramento removia-se novamente o fundo e a peneira do recipiente e checava-se o fundo. Isto sucessivamente até o mesmo conter apenas umas poucas esferas de resina. O retido pela peneira com auxílio da água, pissete e funil, passava a um bequer e deste a uma proveta graduada, onde era medido. Todo o material originariamente retido no fundo passava a outro bequer. A primeira peneira (malha 16) era descartada e introduzia-se no balde o fundo livre de partículas, a segunda peneira (malha 18) e o material oriundo da operação anterior. Todo o procedimento repetia-se,

como acima descrito, até a última malha selecionada. Tal procedimento é análogo a outros recomendados na literatura pertinente, e tem por base o descrito por KUNIN (69).

Denomina-se de diâmetro efetivo do material, a abertura correspondente a 90% de retenção na classificação granulométrica, em mm. O coeficiente de uniformidade é obtido pela razão entre o diâmetro correspondente a 40% de retenção e o diâmetro efetivo (69).

3.7 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS A PARTIR DE TÉCNICA POLARIMÉTRICA

O método de análise das amostras por via polarimétrica foi utilizado pela grande maioria dos autores consultados (45, 49, 50, 64, 76, 93, 94, 99, 106, 110)

Muito poucos foram os que usaram um segundo método como referência (108). Um número ainda menor utilizou exclusivamente métodos químicos de análise (78).

BUCHANAN et alii (24), realizaram análises de amostras, simultaneamente, por polarimetria, cromatografia líquida de alta eficiência para o desaparecimento da sacarose e cromatografia LG para o surgimento da D-glucose, na catálise de soluções diluídas. As energias de ativação obtidas por intermédio dos três métodos mencionados foram equivalentes. Uns poucos autores apresentam críticas a este método, principalmente na catálise de soluções em altas concentrações e em temperaturas elevadas (62, 78, 91).

Como a solução final de reação contém mais de um carboidrato, tornou-se necessário o desenvolvimento de um pequeno modelo matemático de previsão.

3.7.1 Modelo para a Previsão da Composição da Amostra

A rotação observada, do plano de polarização, de uma solução opticamente ativa será a soma das rotações ocasionadas pelos seus constituintes. Assim, para o presente caso,

$$\alpha \text{ OBS} = \alpha \text{ SAC} + \alpha \text{ FRU} + \alpha \text{ GLU}$$

ou

$$\alpha \text{ OBS} = \alpha \text{ SAC} + \alpha \text{ INV}$$

Onde:

$\alpha \text{ OBS}$ = rotação observada

$\alpha \text{ SAC}$ = rotação devida a sacarose

$\alpha \text{ FRU}$ = rotação devida a D-frutose

$\alpha \text{ GLU}$ = rotação devida a D-glucose

$\alpha \text{ INV}$ = rotação devida aos dois últimos carboidratos associados, ou seja, de açúcar invertido

No caso de substâncias sólidas dissolvidas em líquidos não opticamente ativos, tem-se como válida a lei de Biot, comentada dentre outras, por BATES et alii (13).

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{\text{p.d.l}} = \frac{100 \cdot \alpha}{\text{c.l}}$$

onde:

$[\alpha]$ = rotação específica produzida por unidade de comprimento, de 1 g de material ativo disperso em um volume de 1 ml, isto é, a rotação específica do material

α = rotação observada

p = porcentagem em peso da substância dissolvida (g/100g)

d = densidade da solução (g/ml)

l = espessura da camada em (dm)

c = p . d = concentração em porcentagem peso por volume, da substância dissolvida, em g/100 ml

Associando-se as duas expressões ter-se-á:

$$\alpha_{OBS} = \frac{1}{100} \left\{ [\alpha_{SAC}] \cdot p_{SAC} \cdot d_{SAC} + [\alpha_{INV}] \cdot p_{INV} \cdot d_{INV} \right\}, \text{ sendo:}$$

$[\alpha_{INV}]$ = rotação específica da mistura equimolar de D-frutose e D-glucose

A rigor, ao longo do processo de inversão, pode-se constatar uma pequena redução no volume da mistura reagente, variação esta em torno de 0,4% para baixas concentrações; dentre outros meios, pela comparação das densidades das soluções aquosas de sacarose e de açúcar invertido, a 20°C. (Tabela 25)⁽⁵⁷⁾

Tabela 25 - Densidade de soluções aquosas de sacarose e açúcar invertido nas concentrações em peso indicadas e a 20°C (57, 136)

$\frac{p_i}{g \text{ SAC}}$ 100 g sol.	dSAC g/ml (1)	$\frac{p_{INV} \text{ total}}{g_{INV}}$ 100 g de sol (2)	dINV (total) g/ml (3)
15	1,05917	15,789	1,06247
20	1,08096	21,053	1,08542
25	1,10356	26,316	1,10918
30	1,12698	31,579	1,13381
35	1,15127	36,842	1,15929
40	1,17645	42,105	1,18568
45	1,20254	47,368	1,21295
50	1,22957	52,632	1,24115
55	1,25753	57,895	1,27023
60	1,28646	63,158	1,30023
65	1,31633	68,421	1,33113

(1) = Informações fornecidas por HONIG (57)

(2) = Calculado, considerando-se inversão total da solução

(3) = Obtido por interpolação, a partir dos dados de WEAST (136).

No entanto, para o desenvolvimento deste modelo, a densidade será considerada uma constante:

$$\alpha_{OBS} = \frac{1d}{100} \left\{ [\alpha \text{ SAC }] \cdot p_{SAC} + [\alpha \text{ INV }] \cdot p_{INV} \right\}$$

Considerando que a única reação que se processa é a reação de inversão, poder-se-á reduzir o número de incógnitas com o auxílio de um balanço material, desde que seja conhecida a composição inicial da solução alimentada.

$$pSAC = pSACi - 0,95 (PINV - PINV i)$$

onde:

$pSACi$ = g/100g de sacarose na solução inicial

$pINVi$ = g/100g de açúcar invertido na solução inicial

O fator 0,95 é a relação molar entre sacarose e açúcar invertido.

Desta forma,

$$pINV = \frac{100 \cdot \alpha_{OBS} - 1.d [\alpha_{SAC}] (pSACi - 0,95 pINVi)}{1.d ([\alpha_{INV}] - 0,95 [\alpha_{SAC}])} \quad (A)$$

No entanto, as rotações específicas são função das concentrações, podendo se encontrar inúmeras correlações na literatura (13, 15, 22).

Dentre elas, optou-se por:

$$[\alpha_{SAC}]_D^{20} = 66,412 + 0,012673 pT - 0,0003766 pT^2 \quad (B)$$

$$[\alpha_{INV}]_D^{20} = -19,447 - 0,06068 pT + 0,000221 pT^2 \quad (C)$$

Válidas na faixa de 3 a 65% e 9 a 68%, respectivamente.

Para melhor desempenho do modelo proposto, é recomendável efetuar-se a correção das rotações específicas empregando a concentração total de carboidratos dissolvidos em solução, visto que pela regra de VOSBURG, a rotação específica da D-frutose e da D-glucose em solução, onde ambas encontram-se dissolvidas, não é unicamente função de suas concentrações respectivas, porém, da concentração total destes dois açúcares. A forma como esta correlação com a concentração total é feita é de importância secundária e se situa dentro dos limites de erro de observação (131).

Assim,

$$p_T = p_{SAC} + p_{INV} \quad (D)$$

O modelo similar a este foi efetuado por BERGHOFER et alii ⁽¹⁵⁾ e empregado em seu trabalho.

As rotações específicas, como sabido, variam com a temperatura. Apesar da disponibilidade de correlações da rotação específica em função deste parâmetro ^(13, 22), julgou-se mais simples efetuar as determinações a uma só temperatura, no caso, 20°C. Variam ainda com o comprimento da onda de luz utilizada. Em função do equipamento utilizado, a rotação específica considerada é aquela para a faixa de onda D do sódio (589,25 m μ).

O grau de conversão com respeito à sacarose, por sua vez, será dado por:

$$X_s = \frac{p_{SACi} - p_{SAC}}{p_{SACi}} \quad (E)$$

Desta forma, a sistemática adotada para a determinação do grau de conversão por polarimetria inicia-se pela medição da rotação da luz polarizada \sphericalangle OBS. A composição da solução inicial (p_{SACi} e p_{INVi}), e o comprimento da camada de solução no tubo do polarímetro (l) são previamente conhecidos e a densidade (d) é fixada. Para a determinação do grau de conversão da solução, basta então, resolver o sistema de equações constituído pelas expressões A, B, C, D e E. Tal sistema foi resolvido pelo uso de microcomputador. O uso de outros modelos pode ser igualmente observado na literatura consultada ⁽⁴⁵⁾.

O desenvolvimento acima permite detectar as fontes de erro de modelo, quais sejam: reações secundárias no sistema e proporção diferente entre D-glucose e D-frutose; presença de traços de sais que possam influir na rotação observada (62); flutuação na densidade da solução; margem de erro das equações empíricas utilizadas; pequenas flutuações na temperatura de leitura e em consequência, do equilíbrio de mutarrotação.

3.7.2 Método da Determinação Polarimétrica

As soluções (cerca de 50 ml da amostra) oriundas do reator eram colocadas em frascos de vidro, devidamente etiquetados e conduzidos ao resfriamento à temperatura próxima de 0°C. Um conjunto de tais amostras resfriadas era conduzido à empresa Refinação de Milho do Brasil S/A (Balsa Nova - PR), que gentilmente possibilitou o uso de polarímetro de sua propriedade. As amostras eram levadas até 20°C, estabilizadas e introduzidas no tubo do polarímetro previamente lavado com água óticamente inerte. Após lavagem com a própria solução que se desejava analisar, o tubo era preenchido impedindo-se a existência de qualquer bolha de ar quando do seu fechamento. O tubo era introduzido no equipamento e a leitura digital efetuada.

3.8 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

De modo a aquilatar a confiabilidade do modelo proposto de previsão da composição das amostras, algumas delas foram enviadas ao Laboratório Central de Análises da COPERSUCAR em Piracicaba, para determinação por Cromatografia Líquida de sua composição. Importante salientar a impossibilidade prática da determinação de todas as amostras por este método, mais seguro

e atual.

Cerca de 50 ml de amostra contida em frasco lacrado de vidro, etiquetado, resfriada e embalada em recipiente de isopor, foram enviados, via correio ou empresa transportadora, ao referido laboratório, recebendo-se em geral, o certificado final de análise, em poucos dias.

A amostra, após pré-tratamento por membrana Millipore HATF e pré-filtro, é conduzida à coluna XODEX 801 S de 25 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno, contendo esferas de $10\mu m$. O volume de injeção é de $15\mu l$ e a vazão da fase móvel de 0,4 ml/min (0,0006 N de NaOH) estando a coluna a 40°C. A detecção é por índice de refração. O sistema, como empregado, não está qualificado para detectar substâncias tais como ácido acético e hidroximetilfurfural.

3.9 LEVANTAMENTO DE CARACTERÍSTICAS DOS INSTRUMENTOS DE TRABALHO

3.9.1 Desempenho das Bombas Peristálticas

A correspondência aproximada entre as subdivisões (de 0 a 100) das bombas peristálticas e a vazão por elas proporcionada foi determinada e elaborada uma pequena tabela. Tal procedimento facilitou em muito os trabalhos nos testes posteriores, pelo pré conhecimento da vazão que estava sendo empregada. Mesmo com o correto aperto dos tubos, a bomba de maior capacidade apresentou contrafluxo quando de eventuais pressurizações do sistema. Por segurança, quando em não operação, sua linha de sucção foi obstruída com o auxílio de pinça.

3.9.2 Inércia do Reator como Catalisador

De modo a aquilatar a inércia do reator como catalisador, o mesmo foi montado e operado de forma idêntica àquela usada nos ensaios de catálise usuais, com diferença de que cerca de 80 cm³ do espaço normalmente ocupado pela resina trocadora de íons foi preenchido com esferas de vidro. A coluna foi operada a 70°C, sendo alimentada com solução de sacarose a 15% em peso em vazão de 1,5 cm³/min. A amostra da alimentação e de produto foram analisadas por via polarimétrica. A análise não constatou qualquer grau de inversão no reator, operando sob tais condições. Tal constatação foi considerada satisfatória para garantir a inexistência de hidrólise pela temperatura na serpentina ou por qualquer outro meio, no sistema utilizado.

3.9.3 Isotermicidade do Banho Termostático Agitado

De forma a aquilatar a isotermicidade do banho termostático em função da profundidade, uma série de medidas de temperatura foram efetuadas com auxílio de termômetro de mercúrio em três profundidades diferentes no banho, na posição do reator, correspondentes aproximadamente ao topo, base e centro do mesmo. A máxima variação de temperatura detectada foi de mais ou menos 0,2°C. Por outro lado, o indicador de temperatura do banho, ao longo dos testes, foi fixado numa cota equivalente à do leito catalítico propriamente dito. Por meio desta referência é que foi efetuado o controle manual de temperatura.

3.9.4 Aferição do Sensor Digital de Temperatura

O equipamento foi fornecido com uma tabela de equivalência entre a indicação digital e a temperatura real.

Por segurança, a temperatura real do sistema era confirmada de tempos em tempos ao longo de cada teste, com o auxílio de termômetro de mercúrio, continuamente imerso no interior do banho termostático, com bulbo na altura e próximo ao leito catalítico propriamente dito.

3.9.5 Aferição do Termômetro de Mercúrio

O termômetro de mercúrio foi aferido pelo Laboratório de Padrões da Copel, com auxílio de termômetro digital de resistência de platina de precisão de mais ou menos $0,01^{\circ}\text{C}$, marca Guildline Instruments Ltd, modelo 9535, bem como de banho de temperatura constante, a óleo, de mesma marca, modelo 9734. O referido termômetro, sob as condições de aferição, registra temperatura aproximadamente $0,2^{\circ}\text{C}$ acima da real. Para uma leitura no termômetro de mercúrio de $x^{\circ}\text{C}$, a temperatura real será $(x - 0,2)^{\pm} 0,05$.

3.10 QUALIDADE DA SACAROSE EMPREGADA

De modo a aquilatar a qualidade da sacarose a ser empregada, realizaram-se os seguintes ensaios:

3.10.1 Determinação da Umidade

Cinco frascos de sacarose foram escolhidos aleatoriamente. Destes, de 5 a 10 g de amostra foram coletados e pesados em placa de peso conhecido e em balança de precisão já mencionada. Após secagem em estufa a vácuo a 60°C até peso constante, determinou-se a porcentagem de umidade.

O valor médio aritmético foi cerca de três vezes maior do que o rotulado, 0,0962%, no entanto, ainda abaixo de 0,1%. O desvio padrão e a variância foram de respectivamente 0,0458 e 0,0017.

3.10.2 Condutividade

Para determinar, de modo aproximado, a pureza da sacarose em termos de íons, testou-se a condutividade da solução a diversas concentrações, com o auxílio de Condutímetro B331 da Micronal. Como comparação, determinou-se também a condutividade (condutância) de soluções diluídas de NaCl p.a. Para baixas concentrações prepararam-se as soluções pela técnica de diluições sucessivas.

A condutividade das soluções de sacarose numa faixa de concentração de 5 a 50% esteve entre 2,3 e 6,3 μ S/cm. Por sua vez, 6,0 μ S/cm correspondem a uma solução de NaCl com aproximadamente $28 \cdot 10^{-5}$ g de NaCl/100ml de solução, obtidos por interpolação gráfica da curva experimental. Tal valor corresponde a $4,79 \cdot 10^{-2}$ meq/l de solução. Assim, de modo simplificado, cerca de 40 l de solução alimentada deveriam circular pelo leito de forma a esgotar 1 ml de resina trocadora nele contido. A condutividade de solução de NaCl obtida experimentalmente é compatível com a existente na literatura ⁽¹⁰²⁾, em água deionizada a 25°C.

3.10.3 Determinação Polarimétrica

Uma série de soluções de concentração conhecida foram preparadas e analisadas polarimetricamente. Após isto, a alimentação em todos os testes foi igualmente analisada, mesmo sendo esta preparada pelo próprio autor, visto a importância de tal parâmetro no método de análise indireto usado. Com o

auxílio da equação de Biot, da equação que corrige a rotação específica em função da concentração e ainda da rotação observada, calculou-se indiretamente a concentração da amostra. As leituras indicaram concentrações de sacarose, em média de 99,8619%, em relação ao esperado (desvio padrão de 0,2012; variância de 0,0385). Considerando que tais medidas representam além da pureza das amostras, ainda a margem de erro no preparo das soluções e ainda aquela oriunda da própria determinação polarimétrica, o material foi considerado como satisfatório.

O açúcar comercial tipo especial apresenta valores usuais de polarização, umidade e cinzas de, respectivamente, 99,8%, 0,04% e 0,04% (96). A grande vantagem na utilização da matéria prima já referida está portanto no seu baixo teor em sais, a rigor, o parâmetro de maior importância.

3.11 DURABILIDADE DAS SOLUÇÕES DE ALIMENTAÇÃO

De modo a constatar a durabilidade das soluções preparadas para a realização dos ensaios, o remanescente da alimentação de um dos testes, em concentração aproximada a 15% em peso, foi deixado em recipientes fechados e em temperatura ambiente por 10 dias. O resultado das análises polarimétricas efetuadas em amostras desta solução não detectou qualquer inversão. Assim, tais soluções de sacarose em água deionizada apresentaram alta durabilidade mesmo em temperatura ambiente. Apesar do exposto, o intervalo entre o preparo da solução de alimentação e sua utilização no teste de hidrólise foi, em geral, menor que 24 horas.

De acordo com testes efetuados por REED e DRANOFF (99), bem como por outros pesquisadores, as amostras de solução semi-convertidas permanecem estáveis por longos períodos na ausência de

partículas de catalisador (99). BODAMER e KUNIN,⁽¹⁸⁾ por exemplo, comprovam que amostras retiradas do sistema e separadas da fase sólida, não mostram qualquer inversão adicional em temperatura ambiente por um período mínimo de 20 horas⁽¹⁸⁾.

3.12 JUSTIFICATIVAS GERAIS

A alimentação da solução no reator poderia ser realizada por gravidade, por bombas ou ainda com o auxílio de vaso pressurizado. O sistema por gravidade exigiria colocar-se o reservatório de alimentação razoavelmente acima da serpentina e do reator, bem como, a manutenção de altura constante ou contínua alteração de posicionamento de válvulas para a manutenção de uma vazão constante. O sistema de vaso pressurizado, além de exigir fonte de ar comprimido, torna igualmente imprescindível o emprego de válvulas de regulagem. Desta forma, optou-se por bombas dosadoras tipo peristálticas pela maior confiabilidade na manutenção de vazão constante, praticidade e menor espaço ocupado pelo sistema.

O aquecimento da solução antes de entrar no reator poderia ser efetuado num balão agitado justaposto logo antes do reator ou por meio de serpentina. O segundo sistema foi escolhido por sua eficiência.

O retentor de gases e vapores foi introduzido no sistema após alguns testes preliminares, onde se observou que o ar dissolvido na alimentação e os vapores liberados no aquecimento acumulavam-se em quantidade apreciável no leito. Tal fato foi considerado inadmissível, pois desconhecia-se assim, o volume efetivo de catalisador empregado em cada teste. A desaeração da alimentação por vácuo não surtiu efeito. A pressurização do

sistema por estrangulamento da saída até cerca de 300 mm Hg medido com manômetro de mercúrio sanava o problema, no entanto, forçava demasiadamente as bombas e impedia a regulação de vazão e manutenção de pressão de forma simultânea. A inclusão do reator minimizou em muito o problema, porém, ainda algum ar atingia o leito catalítico, o que podia ser detectado pela transparência das paredes do reator e pelo fato que a resina alterava sua coloração quando parcialmente desidratada. A solução ao problema foi obtida invertendo-se o sentido da circulação do líquido no interior do reator. O projeto inicial previa a circulação de baixo para cima, por facilidade construtiva da unidade e pelo fato que a variação de densidade da solução ao longo da catálise é mínima. No entanto, qualquer vapor que atingisse a parte inferior do reator, forçosamente chegaria ao leito catalítico. A inversão do sentido da circulação criou uma nova câmara de retenção de ar acima do leito o que solucionou o problema ao menos até a faixa de temperatura de 70°C. Com isto, ainda qualquer problema de contravazão por variação de densidades foi solucionado e o sentido tornou-se aquele classicamente usado pela maioria dos pesquisadores na área. O fato de que tal circulação promove um maior empacotamento do leito, com conseqüente redução da porosidade e área de contato externa (104), não é considerado indesejável, visto ser este empacotamento reproduzível, o que se pretende obter com o uso de bastão de vidro.

O reator de vidro pirex graduado permitiu o conhecimento perfeito do volume de leito, bem como a constatação de problemas como o acima referido. A colocação da resina com o auxílio do bastão de vidro garantiu a obtenção de volume de leito

repetitivo. As esferas de vidro acima e abaixo do leito catalítico objetivam promover perfeita distribuição do líquido pela secção transversal do reator, e ainda uma zona de aquecimento secundária para assegurar que os reagentes atinjam a temperatura de operação (99).

O aquecimento do reator propriamente dito pode ser efetuado por dois meios principais: por camisa de circulação de fluido de aquecimento (99) e por imersão em banho termostático. O primeiro sistema foi descartado tendo em vista experiência anterior onde grande número de vazamentos de difícil solução foram detectados no uso de uma tal concepção de operação. De qualquer modo, tal sistema exigiria ainda um recipiente termostatizado de razoável volume bem como bomba de circulação. A camisa ainda tornaria difícil o manuseio do reator e a visualização do leito. O grande volume do banho térmico mostrou-se de extraordinária valia, visto que possibilitou a termostatização manual do mesmo.

O controle da temperatura antes e depois do leito catalítico e do banho termostático é uma necessidade, num estudo desta natureza. A não perturbação do leito catalítico pela passagem de hastes pelo seu interior e as características construtivas globais do sistema recomendaram o uso de sensorização de temperatura a distância.

O reator integral é útil na previsão da operação de grandes unidades de leito catalítico fixo e o método de análise integral é o usual para reações de cinética simples (75).

A unidade como um todo, por sua vez, assumiu uma conformação muito similar à já usada por outros pesquisadores. Assim por exemplo, GATES e SCHWAB descrevem um sistema para desidratação catalítica de ácido fórmico, composto sinteticamente

de reservatório de alimentação líquida, válvulas de regulação, serpentina de escoamento de cima para baixo ligada a um reator, onde o escoamento se dá no sentido inverso; estes dois últimos, imersos em banho termostático e citado por PITOCHELLI (95).

É um sistema de leito fixo aceitável para o levantamento de dados de catálise onde se tem a participação de uma única fase líquida (95). Sistemas onde tanto o reservatório de alimentação quanto o reator encontram-se imersos em banho termostático agitado também encontram-se descritos na literatura. A configuração de cima para baixo pelo leito catalítico é usual (121).

O diâmetro do reator na maioria dos trabalhos anteriores esteve compreendido entre 1,8 e 2,5 cm (99). O de 3,4 cm utilizado neste estudo é mais adequado de forma a atender às recomendações mínimas de razão entre diâmetro de catalisador e diâmetro do leito catalítico (29).

O açúcar refinado, embora muito puro (99,9%), contém certa quantidade de sais minerais. Se usado na catálise, a liberação de íons H^+ poderá chegar a comprometer o conhecimento da ação catalítica da resina isoladamente (94). Assim, para a obtenção de constantes cinéticas referentes especificamente à catálise heterogênea, duas alternativas básicas se abrem: a purificação prévia de uma solução deste açúcar por sistema desmineralizador constituído de resinas catiônicas e aniônicas (58, 64, 94, 99); ou uso de matéria prima já purificada (82). A segunda alternativa foi escolhida tendo em vista a disponibilidade do referido açúcar, simplicidade da opção e relativa dificuldade na obtenção das resinas em pequena quantidade adequadas à purificação sem riscos de inversão parcial da solução.

Cabe salientar, no entanto, que LIFSHUTZ e DRANOFF,⁽⁷⁶⁾ em

alguns testes, chegaram a empregar diretamente açúcar granulado comercial, não observando diferenças significativas nas constantes cinéticas obtidas com esta matéria prima, quando comparadas com aquelas oriundas do uso de sacarose cristalizada ACS (76). Outros pesquisadores utilizaram açúcar cristalizado de cana em seus experimentos (18).

Duas indústrias de resinas trocadoras de íons encontram-se instaladas no Brasil, o que de certa forma indica preferência da realização de pesquisas com seus produtos. São elas: a Bayer do Brasil S.A. com escritórios de representação nesta capital, e a Rohm and Hass do Brasil Ltda. com escritório em São Paulo. Ambas fornecem catálogos de seus produtos. Contatos comerciais existentes entre a firma Permution e a Rohm and Hass possibilitaram a obtenção do material. Dentre as gelulares, a literatura indica conversões insatisfatórias com resinas que não as sulfônicas fortes com baixos teores de DVB. Por catálogo, satisfazem tal especificação as AMBERLITE IR-120, IR-118 e IR-116; a última, ao que consta, já saiu da linha de produção. Dentre as macroreticulares sulfônicas, a única que se conseguiu obter foi a de produção nacional AMBERLYST 15.

SIEGERS e MARTINOLA (110) são dois pesquisadores que defendem o uso das resinas macroreticulares na inversão, tendo em vista sua maior resistência mecânica ao longo da operação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior parte dos trabalhos envolvendo as três resinas já mencionadas foram efetuados com soluções puras de sacarose a 10% de concentração em peso. Nos demais, operou-se nos níveis de 15, 30 e 50% de concentração.

As temperaturas de trabalho estiveram compreendidas entre 50 e 70°C e a faixa granulométrica dos leitos catalíticos, com uma exceção, é a comercial.

Sob tais condições determinou-se, por via polarimétrica e eventualmente por cromatografia em fase líquida, dados de conversão em função de temperatura, vazão, volume de leito catalítico e concentração da solução de alimentação. O perfil granulométrico das resinas, como também o pH de boa parte das amostras de solução obtidas sob diferentes condições de operação, foram determinadas. Tal conjunto de informações possibilitou cálculos e ponderações apresentadas na sequência.

4.1 CONSTANTES DE VELOCIDADE

A reação de hidrólise da sacarose é classicamente citada e tratada como uma reação de pseudo primeira ordem. Desta forma, sempre que os dados experimentais assim o permitiram, efetuou-se o seu ajuste pelo método integral à equação específica desta ordem. Este é o procedimento usual recomendado (74, 75). Na determinação das constantes, os desvios foram ignorados a partir do ponto onde foram detectados. Assim,

as constantes de primeira ordem são válidas enquanto os dados experimentais testificam esta mesma ordem. Em altas temperaturas e tempos de permanência no reator, as conversões serão inferiores em algum grau, àquelas previstas com o auxílio das constantes determinadas por este método.

As Figuras 14, 15 e 16, além de apresentarem os dados experimentais, ilustram o procedimento de ajuste e oferecem as retas das constantes de velocidade determinadas. A Tabela 26 resume tais resultados. Como clássico, um aumento da temperatura, aumenta a constante de velocidade de reação, sendo tal efeito, no caso, bem pronunciado. Uma variação de 20°C reflete-se numa multiplicação dos valores das constantes por fator de 4 a 6.

A resina que apresentou maiores velocidades de reação teve sua capacidade catalítica avaliada em outros dois níveis de concentração.

Tabela 26 - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem obtidas nos diversos experimentos efetuados.

Resina	USS	°C Temperatura	PAo	k_1 (min ⁻¹)
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	49,8	10	0,025
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	55,2	10	0,038
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	59,8	10	0,055
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	65,1	10	0,082
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	69,7	10	0,113
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	74,9	10	0,141
AMBERLITE IR-120	INTEGRAL	79,9	10	0,215
AMBERLYST 15	INTEGRAL	50,5	10	0,021
AMBERLYST 15	INTEGRAL	59,8	10	0,053
AMBERLYST 15	INTEGRAL	69,8	10	0,122
AMBERLITE IR-118	INTEGRAL	49,8	10	0,076
AMBERLITE IR-118	INTEGRAL	59,8	10	0,169
AMBERLITE IR-118	INTEGRAL	69,8	10	0,351

Na catálise de soluções a 30% pela AMBERLITE IR-118 e a 50°C, uma constante de velocidade de primeira ordem poderia ser considerada até conversões ao redor de 88%, e igual a aproximadamente $0,091 \text{ min}^{-1}$, visto que (Tabela 27), a variação de centésimos nas constantes podem ser imputadas a erro experimental. Entretanto, nas outras duas faixas de temperatura estudadas, não se detectou uma região de baixa conversão, onde as constantes de velocidade de primeira ordem se mantivessem suficientemente constantes, de forma a justificar um ajuste gráfico para tal ordem (Tabelas 28 e 29). A terceira coluna das tabelas mencionadas refere-se ao cálculo da constante de velocidade de pseudo primeira ordem, ponto a ponto, o que facilita a realização da análise.

As Tabelas 30, 31 e 32 fornecem as conversões obtidas nos testes realizados com a resina AMBERLITE IR-118 ao nível de concentração de 50% na alimentação. A variação visível na constante de velocidade de reação de primeira ordem não recomendou, igualmente, o ajuste dos pontos experimentais. Ao nível de 50°C, no entanto, uma constante de velocidade ao redor de $0,097 \text{ min}^{-1}$ até cerca de 60% de conversão é sugerida pelos mesmos.

De modo a confirmar que tais desajustes não se devem à utilização de uma equação de primeira ordem a uma cinética classicamente considerada de pseudo primeira ordem, as constantes de segunda ordem, em alguns casos, foram calculadas. As Tabelas 27 e 32 demonstram a persistência dos desajustes igualmente para este modelo cinético. Apesar de serem os valores encontrados de grandeza cerca de dez vezes menores, as diferenças em termos percentuais se mantêm.

Tabela 27 - Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50,2°C e numa concentração na alimentação de 30% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão Xs	k min^{-1}	$\text{min}^{-1} \quad k_2$ $(\text{mol/l})^{-1}$
5,89	0,412	0,090	0,0021
5,94	0,420	0,092	0,0021
8,35	0,532	0,091	0,0021
12,26	0,670	0,090	0,0021
19,00	0,811	0,088	0,0020
24,52	0,887	0,089	0,0020
31,67	0,923	0,082	0,0019
38,00	0,950	0,079	0,0018

Constante de velocidade de 1ª ordem adotada $k = 0,091 \text{ min}^{-1}$.

Tabela 28- Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 60,4°C e numa concentração na alimentação de 30% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão Xs	k_{-1} min ⁻¹
2,68	0,425	0,207
5,63	0,683	0,204
5,71	0,680	0,199
8,54	0,817	0,199
11,34	0,885	0,191
16,89	0,953	0,179
19,49	0,966	0,175
26,21 (*)	0,982	0,155
30,40 (*)	0,985	0,140

(*) Amostras visivelmente escurecidas.

Tabela 29- Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 70,5°C e numa concentração na alimentação de 30% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão Xs	k_{-1} min ⁻¹
1,39	0,443	0,420
2,71	0,675	0,414
5,71	0,890	0,386
6,85	0,923	0,374
9,50 (*)	0,965	0,353
11,18 (*)	0,972	0,319
12,67 (*)	0,975	0,289

(*) Amostras visivelmente escurecidas.

Tabela 30- Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50,3°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão Xs	k_{-1} min ⁻¹
5,12	0,387	0,096
7,72	0,527	0,097
9,98	0,605	0,098
14,44	0,731	0,091
19,12	0,809	0,087
26,42	0,886	0,082
30,37 (*)	0,907	0,078
40,88	0,947	0,072

(*) A amostra se mostrou levemente escurecida.

Tabela 31- Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 60,8°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão	k_{-1} min ⁻¹
2,21	0,375	0,213
3,43	0,511	0,208
4,71	0,619	0,205
6,65	0,736	0,200
8,70	0,814	0,193
10,69 (*)	0,864	0,187
14,41 (*)	0,924	0,179
20,90 (*)	0,964	0,159

(*) Amostras visivelmente amareladas.

Tabela 32 -Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 71,1°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso.

Tempo Espacial min	Conversão Xs	k_{-1} min ⁻¹	k_2 min ⁻¹ (mol/l) ⁻¹
1,09	0,369	0,422	0,0128
1,55	0,473	0,415	0,0125
2,10	0,575	0,407	0,0124
3,49 (*)	0,743	0,390	0,0119
4,18 (*)	0,796	0,379	0,0117
5,20 (*)	0,850	0,365	0,0112
6,17 (*)	0,886	0,352	0,0109
7,10 (*)	0,909	0,337	0,0104
9,04 (*)	0,938	0,307	0,0095

(*) Amostras visivelmente amareladas.

Tabela 33 -Conversões obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 na temperatura de 50°C e numa concentração na alimentação de 50% em peso (104)

Tempo de retenção min	Conversão em%	k_{-1} min ⁻¹
2	19	0,106
4	32	0,097
6	43	0,094
8	53	0,094
10	60	0,092
12	63	0,083

4.2 EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO

Pelo conjunto dos resultados obtidos, um dos pontos que merecem consideração é o dos desvios observados de uma reação de primeira ordem, desvios estes, crescentes com o grau de conversão, temperatura e concentração da amostra. Em outros trabalhos na área, já se pode detectar tais desvios a 30°C e a 10% de concentração de alimentação (121).

Para o caso de trabalho com o trocador gelular com 8% de DVB, a Figura 14 permite constatar que mesmo em níveis de conversão da ordem de 80% e tempos de permanência acima de uma hora, não se detecta qualquer alteração na constante de velocidade de reação a nível de temperatura de 50°C. Ao passar-se para uma faixa de temperatura de 60°C, já se torna aparente um suave desvio em torno de 70% de conversão. Em temperaturas de 69,7°C tais alterações são detectáveis ao redor de conversões de 80%.

Com a Figura 15 visualiza-se que da mesma forma praticamente não se detectam desvios da cinética de primeira ordem na faixa de temperatura de 50°C, com a resina AMBERLYST 15. A 60°C o desvio também é pouco pronunciado, mas já aparente, a partir de cerca de 80% de conversão; no entanto, a 70°C, as fugas são bem maiores. O último ponto experimental, correspondente a esta temperatura, corresponde a uma constante de velocidade de $0,096 \text{ min}^{-1}$.

Por sua vez, a Figura 16 mostra os resultados experimentais obtidos com a resina AMBERLITE IR-118 processando soluções a 10% em peso. Enquanto que a 50°C não se observaram desvios significa-

FIGURA 14- Conversões de solução de sacarose a 10%, pela AMBERLITE IR-120, em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito, e em quatro temperaturas de operação

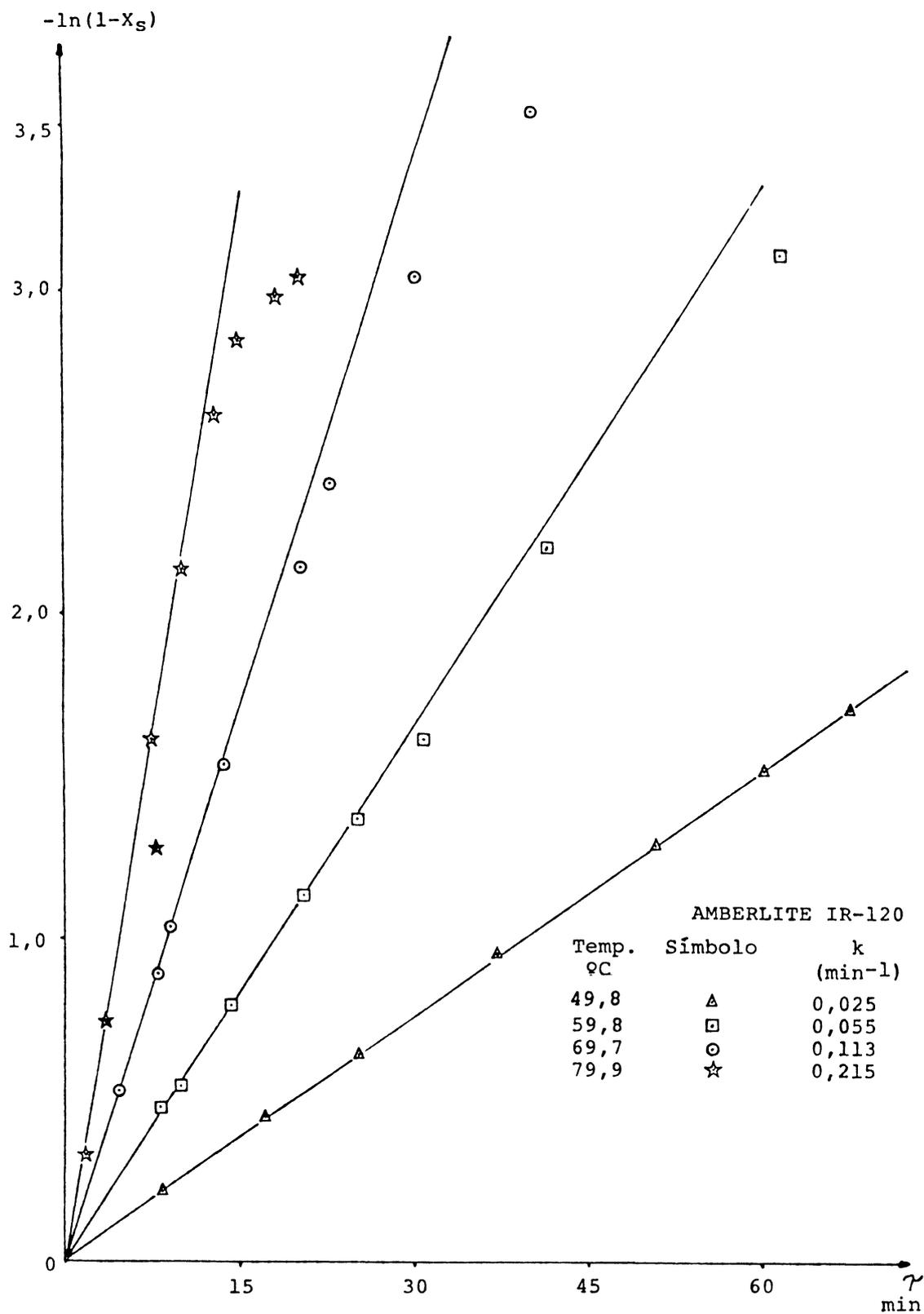


FIGURA 15-Conversões de soluções de sacarose a 10%, pela AMBERLYST 15 em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito e em três temperaturas de operação

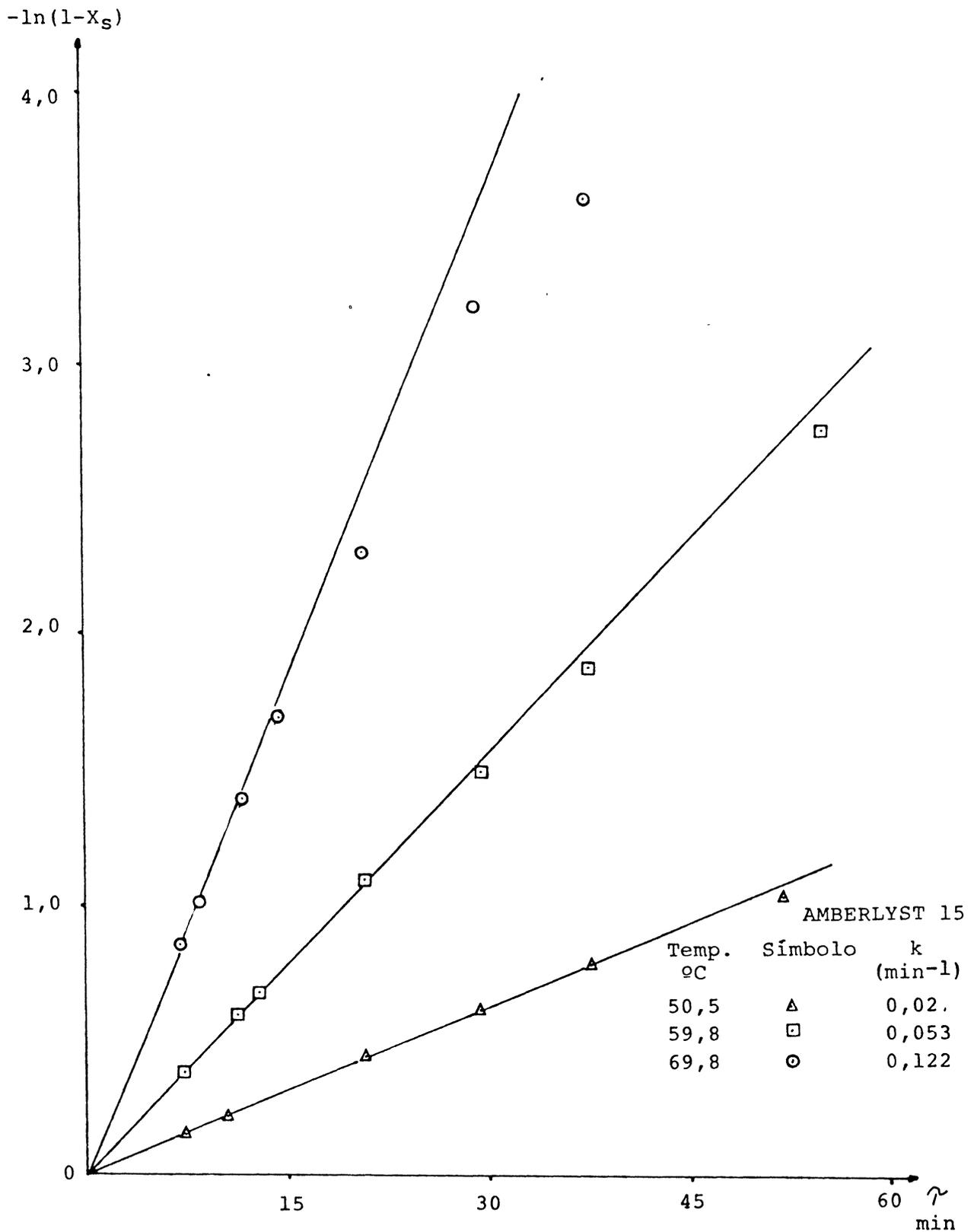
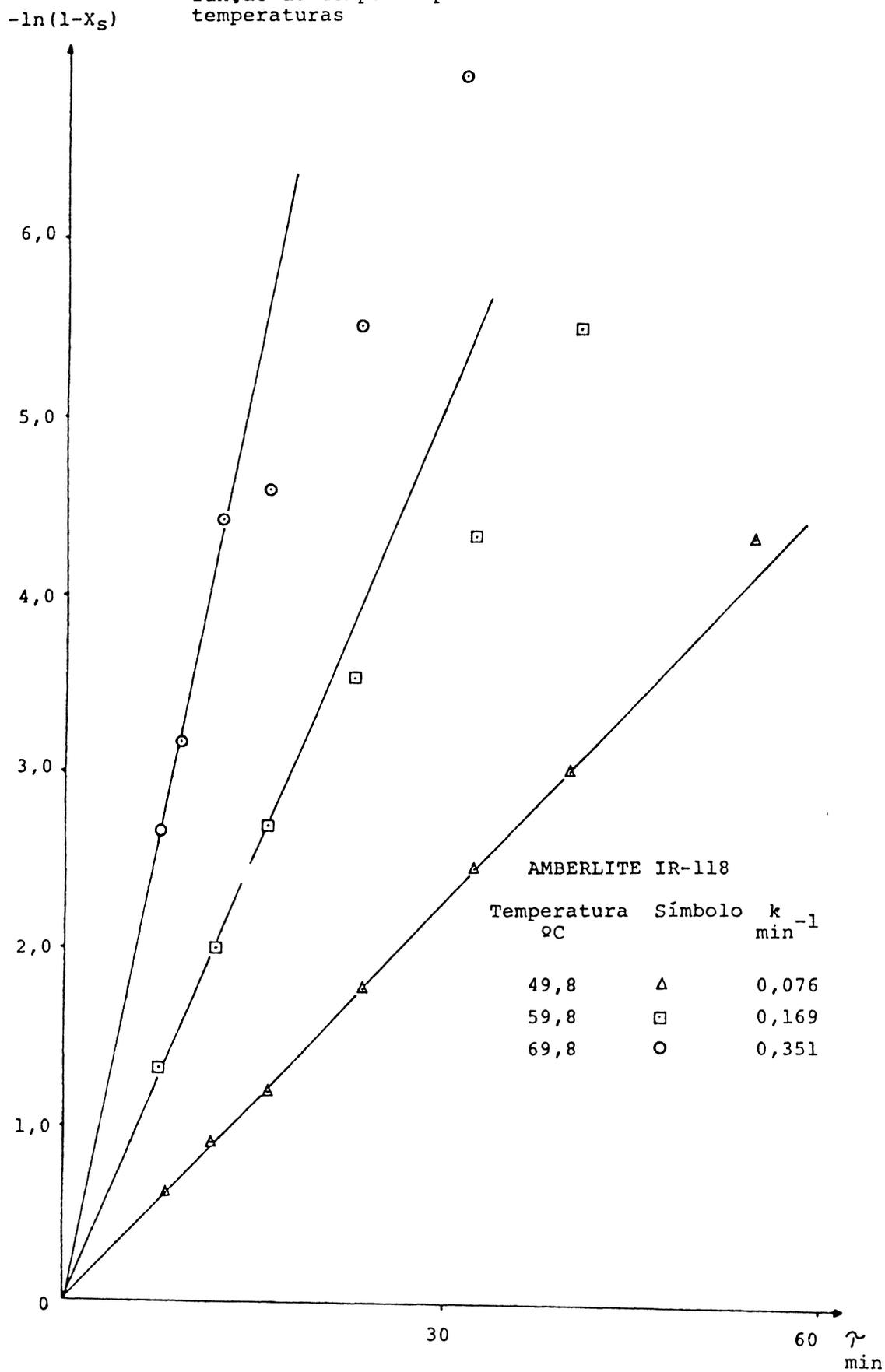


FIGURA 16 - Conversões de soluções de sacarose a 10% pela AMBERLITE IR-118 em faixa granulométrica comercial, em função do tempo de permanência no leito e em três temperaturas



tivos da constante de velocidade, a 60°C eles já se tornam evidentes.

Assim, na observação das figuras já mencionadas, percebe-se que não se detecta qualquer afastamento apreciável da cinética de primeira ordem, com o uso das três resinas estudadas em temperaturas ao redor de 50°C e a 10% de concentração da solução de alimentação; ainda, a 10% e na faixa de 60°C, nota-se um suave e progressivo efeito com as resinas AMBERLITE IR-120 e AMBERLYST 15. O desvio mais significativo é obtido com a resina AMBERLITE IR-118, com uma redução de até 21% na constante de velocidade. A 70°C o fenômeno é bem mais pronunciado. Com a AMBERLITE IR-120, observou-se uma redução de até 8,8% na constante de velocidade e de, respectivamente, 22% e 37% para as resinas AMBERLYST 15 e AMBERLITE IR-118. De qualquer modo, aquela resina que apresentou maior capacidade catalítica foi também aquela na qual os desvios se fizeram mais significativos.

Em síntese, os desvios de uma reação de primeira ordem aumentam com o aumento da temperatura de operação, tornando-se evidentes a 60°C e principalmente a 70°C.

4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A ORDEM DE REAÇÃO

A resina AMBERLITE IR-118 foi estudada em dois outros níveis de concentração, quais sejam: 30% e 50%, bem como em três níveis de temperatura: 50°, 60° e 70°C.

Na faixa de 50°C e a 10% de concentração, como já visto, não pode ser detectada nenhuma alteração, mesmo com conversões de 98% de sacarose em açúcar invertido. Ao se alimentar o reator com solução de concentração de 30%, o desajuste a uma equação de primeira ordem começa a ser percebido em torno de 85% de con-

versão. A nível de 50%, este fato já é detectado a partir de 65% de inversão. Assim, as Tabelas 27 e 30 permitem observar que sob as condições experimentais presentemente empregadas, o modelo cinético de primeira ordem torna-se progressivamente falho, à medida que a concentração de solução se eleva, na representação de informações de altas inversões.

A 60°C por sua vez, de 30 a 50% de concentração da alimentação, os desajustes são notados em graus de inversão mesmo inferiores a de 50% (Tabelas 28 e 31). Fato idêntico é observado com temperaturas na ordem de 70°C (Tabelas 29 e 32).

LIFSHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾, como já mencionado na revisão de literatura, observaram desajustes de igual tendência aos mencionados, com a resina DOWEX 50W X8 e a 60°C, isto é, seu fortalecimento com o aumento da concentração de alimentação.

Uma vez que se detectou sistematicamente desajustes a uma equação cinética de primeira ordem, torna-se necessário diagnosticar os motivos dos mesmos, dentre eles, a possibilidade de erro experimental.

4.4 DIAGNÓSTICO DA ALTERAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO

4.4.1 Erros Experimentais Diversos

A partir do acima relatado, levanta-se o que poderia ocasionar os desvios mencionados.

Uma eventual flutuação de vazão ao longo dos testes não é provável; primeiro, porque o sistema dosador empregado é de alta precisão; em segundo, porque foi constantemente conferido com a proveta. Tomando-se os resultados obtidos com a resina AMBER-

LITE IR-120 a 69,7°C, como base de ilustração (Figura 14), o último ponto da figura exigiria um erro de leitura de vazão num fator 1,33 maior para explicar o desvio, enquanto que o quinto, um fator de 1,07 curiosamente ainda tal erro não ocorreria a 50°C.

A temperatura não pode influir nos resultados, ao menos em baixas concentrações. Neste caso, a variação de temperatura ao longo do leito é mínima. Por outro lado, a temperatura do banho mereceu atenção contínua e exaustiva do pesquisador. Em altas concentrações, por sua vez, a variação da temperatura ao longo do leito depende em alguma extensão da conversão. Considerou-se, assim, a temperatura média da solução no leito ao longo do teste. Esta pequena influência pode explicar em parte algum desvio, mas não a tendência de contínua redução, visto que, ensaios em condições térmicas idênticas, mas em diferentes vazões, apresentaram constantes igualmente distintas.

Uma condição que poderia ainda explicar os desvios observados seria a redução de volume de catalisador ativo ao longo da reação. Nesta caso, tem-se duas possibilidades: acúmulo de gases e vapores no leito catalítico ou redução da capacidade de troca do leito, devido a impurezas na solução de alimentação.

A questão de gases e vapores no leito já foi bem discutida. A inclusão do retentor e a alteração do sentido da circulação solucionou o problema. Ainda, com o auxílio do mesmo exemplo (Figura 14), a explicação do desvio observado no último ponto experimental seria o da redução de 25% do volume do leito. Para o sexto ponto, de uma redução de 8%. A transparência do vidro e as características das resinas gelulares tornariam impossível a não

observação de um leito seco em tal extensão.

Para esclarecer melhor ainda a questão, em alguns ensaios tomou-se o cuidado de fazer com que a última amostra recolhida correspondesse a uma alta vazão (baixa conversão, baixo tempo de retenção). Comparando-se a constante de velocidade observada com a máxima esperada na região e imputando a diferença exclusivamente a uma redução de volume efetivo de leito, a maior razão encontrada corresponde a 2,6% de redução, portanto, muito menor que os desvios normalmente observados.

Por sua vez, a análise da capacidade de troca de íons do leito antes e depois dos testes, na grande maioria dos casos, não detecta qualquer alteração. Nos demais, pequenas variações foram observadas. Estas por sua vez não justificam uma redução da constante de velocidade maior do que esta mesma porcentagem. Assim, ter-se-á ainda como significativo, o desajuste a uma cinética de primeira ordem em altas conversões e temperaturas.

4.4.2 Imprecisões Analíticas

Uma outra explicação seria a de análise, de modo que fossem obtidas conversões sistematicamente inferiores à real. Tomando-se o mesmo exemplo (AMBERLITE IR-120 a 69,7°C), o fator de conversão do último ponto deveria ser de 0,991 e não 0,971 para zerar o desvio; do sexto 0,926 e não 0,910; do quarto 0,795 e não 0,783. Em suma, o grau de conversão determinado é sistematicamente menor que o esperado.

Tal deficiência não se faria sentir, igualmente, em baixas temperaturas de operação, ao menos no processamento de soluções diluídas, o que seria improvável.

Como já foi visto, a literatura apresenta que, em concentrações iguais ou inferiores a cerca de 15% de sacarose, não são detectados desvios significativos de uma reação de primeira ordem (99). A Figura 17, referente a um leito de diâmetro médio de 0,545 mm e catalisando soluções a 15% de concentração, permite visualizar um desvio significativo com tempos espaciais superiores a cerca de 15 a 20 minutos ($X_s \approx 0,95$). A rigor, por cálculo analítico das constantes de velocidade ponto a ponto, algum desvio já pode ser detectado com conversão acima de 50%.

A Figura 18 refere-se ao cromatograma do último ponto experimental ($X_s = 0,996$; $\tau = 48,4$ min); por ele pode-se calcular o grau de conversão obtido por cromatografia líquida da amostra como sendo $X_s = 0,9952$. Em parte, devido à inesperada coincidência dos resultados obtidos pelos dois métodos analíticos, pode-se afirmar um real desvio da cinética de primeira ordem em tal concentração, pois a geração de produtos opticamente ativos, outros que não o açúcar invertido, oriundos de reações secundárias no sistema, bem como o simultâneo desaparecimento de parte dos açúcares, poderiam interferir no método polarimétrico.

De qualquer forma, a argumentação de que os desvios de primeira ordem são aparentes e se devem exclusivamente ao efeito dos produtos opticamente ativos gerados em solução sobre o método analítico, passa a ser temerária.

FIGURA 17- Conversão de solução de sacarose a 15% pela AMBERLITE IR-120, em faixa granulométrica 30/35 USS a 70,1°C
($k = 0,162 \text{ min}^{-1}$)

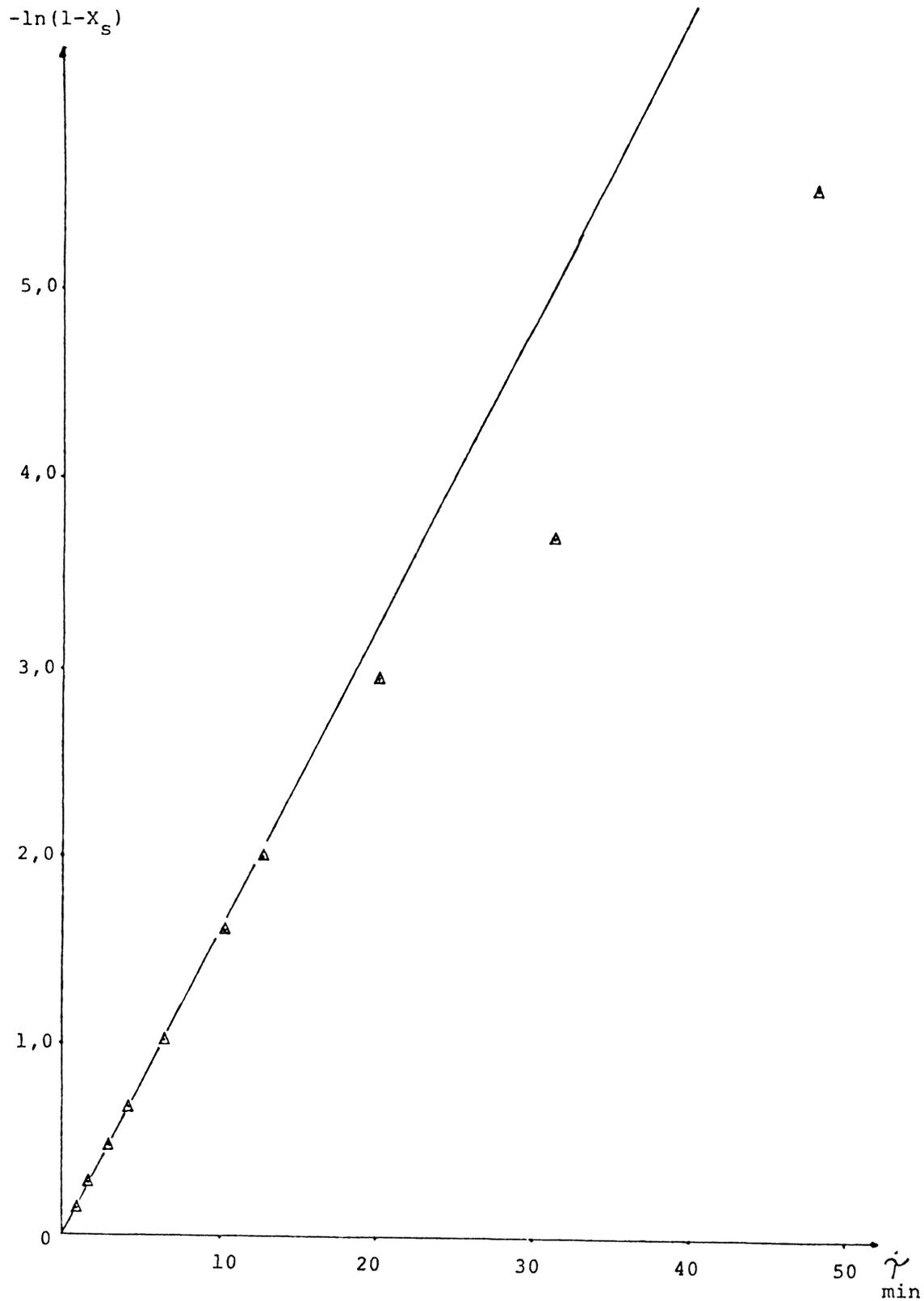
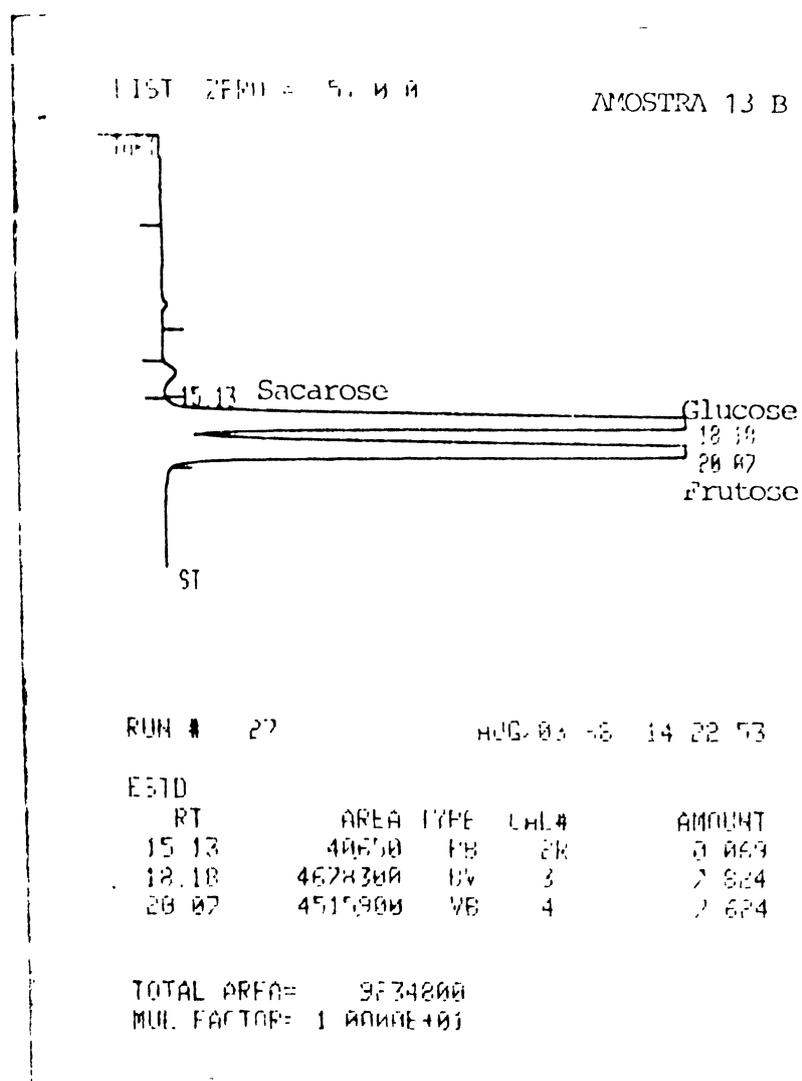


FIGURA 18-Cromatograma de amostra semi-hidrolisada.



Por intermédio da mesma figura, observa-se a composição da amostra em 0,069% de sacarose, 7,824% de D-glucose e 7,624% de D-frutose, bem como traços de outras substâncias não definidas. Como a amostra a que se refere a Figura 18 foi obtida por reação observa-se que mesmo em baixos níveis de degradação, esta afeta em diferentes proporções os açúcares mencionados.

A Tabela 33 refere-se à informação técnica divulgada pela Rohm & Hass (104). A terceira coluna foi calculada pelo pesquisador do presente trabalho, demonstrando que neste caso, igualmente não se determinou um valor constante para k. A comparação das Tabelas 30 e 33, bem como a Figura 19, indicam que apesar da pequena diferença de temperatura entre os dois ensaios, os resultados são concordantes, o que reforça a crença na confiabilidade dos mesmos, como também no real desvio de uma reação de primeira ordem em altas concentrações de solução. Cabe salientar, no entanto, que a referência não indica uma série de dados relevantes, dentre os quais, o método de análise empregado. Os desajustes, no caso, tornam-se marcantes a partir de 60% de conversão.

4.4.3 Comparação Entre os Métodos de Análise Polarimétrico e Cromatográfico

De modo a detectar a confiabilidade do método polarimétrico de análise, usado pela ampla maioria dos pesquisadores, e na faixa de alta concentração (50%), todas as amostras obtidas no teste a 71,1°C (Tabela 32), foram igualmente analisadas por via cromatográfica. Em todos os casos, o teor de D-frutose nas amostras foi maior que o de D-glucose, fazendo supor uma conver-

são entre ambos. Este resultado é inesperado, ao menos nas amostras visivelmente escurecidas, visto a maior sensibilidade da D-frutose à acidez e temperatura do que a D-glucose (22, 126, 38) (Colunas 1, 2 e 3 da Tabela 34).

Por sua vez, tais resultados contradizem a conclusão de BERGHOFER et alii⁽¹¹⁵⁾, de que a D-glucose e D-frutose, por serem atacadas em idênticas proporções, permaneceriam com esta mesma relação nas amostras hidrolisadas.

Os graus de conversão e constantes de velocidade obtidos por via cromatográfica foram menores que os oriundos de polarimetria, exceto para conversões acima de 90%. (Colunas 4, 5, 6 e 7). Esta tendência seria a esperada com maiores teores do que o equimolar de D-frutose, visto conferir maior levorrotatoriedade à amostra.

No entanto, se for calculada a composição final a partir das informações da própria análise, ou seja, o grau de conversão obtido pelo método cromatográfico, observar-se-á uma aparente "geração de massa" no sistema. (Colunas 8, 9, 10, e 11). "Geração" esta, da ordem de 10% em peso.

Tabela 34 - Análises polarimétricas e cromatográficas de amostras oriundas da hidrólise de soluções a 50% em peso de sacarose e a 70°C

	% Outras	% Sac	% Glu	% Fru	% Total	Cromato Xs	Cromato k(min ⁻¹)	Polarim k(min ⁻¹)	Xs Polarim	%Fru %Glu	Massa Esperada	%Fru ou %Glu Esp.	Massa total Massa esp.
a	-	49,328	-	-	49,328	-	-	-	-	-	(**) 51,924	-	-
b	-	32,593	10,303	11,345	54,241	0,339	0,380	0,422	0,369	1,101	50,209	8,808	1,080
c	-	27,022	12,991	13,989	54,002	0,452	0,389	0,415	0,473	1,077	50,502	11,740	1,069
d	-	22,146	15,920	17,457	55,523	0,551	0,381	0,407	0,575	1,097	50,759	14,306	1,094
e (*)	-	13,084	20,439	22,400	55,923	0,735	0,381	0,390	0,743	1,096	51,236	19,076	1,091
f (*)	0,064	10,440	22,504	23,451	56,395	0,788	0,370	0,379	0,796	1,042	51,375	20,467	1,098
g (*)	-	7,456	23,754	25,269	56,479	0,849	0,362	0,365	0,850	1,064	51,532	23,671	1,096
h (*)	0,063	5,796	25,191	26,095	57,082	0,883	0,346	0,352	0,886	1,036	51,619	22,912	1,106
i (*)	-	4,096	25,918	26,900	56,914	0,917	0,349	0,337	0,909	1,038	51,709	23,806	1,101
j (*)	-	2,562	27,365	27,464	57,391	0,948	0,326	0,307	0,938	1,004	51,789	24,614	1,108
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)

(*) = Amostras visivelmente escurecidas

(**) = Estimado para plena conversão

Cromato = Referente a análises cromatográficas

Polarim = Referente a análises polarimétricas

Quatro hipóteses se abrem para explicar o fenômeno. Uma dessorção de açúcares do leite ao longo de todo o experimento, isto é, durante a circulação de cerca de três litros de solução pelo leite, liberando na solução algo em torno de 300 g de açúcares, o equivalente a cerca de quatro vezes o peso do próprio leite catalisador. A coeluição de produtos de degradação juntamente com os açúcares principais resultando em sinal falso pelo detector. Ainda, erro de injeção das amostras e/ou erro de integração de áreas.

A primeira hipótese não é aceitável. Toda a solução de açúcar no sistema após cada teste é removida com ampla circulação de água destilada. Qualquer açúcar sorvido seria removido nesta fase. No início do experimento circula-se na temperatura de trabalho uma certa quantidade de solução, o que possibilitaria alguma sorção. Esta sorção, inclusive diferencial, poderia prolongar-se muito eventualmente ao longo do teste, fazendo com que a massa final obtida fosse menor que a esperada, mas nunca 10% maior. Como a temperatura e a concentração da solução alimentada são mantidas constantes, uma sorção inicial de praticamente todo o açúcar alimentado seguida de contínua dessorção não é admissível.

A segunda das duas primeiras hipóteses, portanto, é a menos improvável. Esta hipótese, por sua vez, aceita a possibilidade de coeluição juntamente com a sacarose, o que torna as conversões calculadas, bem como sua comparação com o método polarimétrico de valor questionável. Considerando ainda as outras duas possibilidades, confia-se na afirmação de BERGHOFER et alii,⁽¹⁵⁾ de que o método polarimétrico possibilita bons resultados, mesmo em altas concentrações e com a evidência de reações

secundárias no sistema.

A variação média entre as constantes de velocidade calculadas por meio de ensaios cromatográficos e polarimétricos, no presente trabalho, é de 4,5%, o que foi considerado como satisfatório. A Figura 21 permite constatar visualmente a boa concordância entre os dois métodos de análise.

Observa-se ainda, que o método cromatográfico minimizou os desvios de uma cinética de primeira ordem até cerca de 70% de conversão. A partir daí, no entanto, o mesmo passa a ser significativo. Desta forma, a explicação normalmente dada de imputar os desvios de primeira ordem ao método polarimétrico não se mostra satisfatória, a menos que os produtos de degradação exerçam efeito similar também sobre o método de cromatografia líquida, o que é improvável.

4.4.4 pH das Soluções ao Longo da Catálise

As soluções de alimentação a 10% apresentaram, quando submetidas à análise, um pH ao redor de 6,6. As soluções mais concentradas, por sua vez, têm um valor menor deste parâmetro e ao redor de 5,7. Todas as soluções com uma única exceção (AMBERLYST 15, 10%, 50°C) apresentaram redução do pH ao longo da catálise. No uso de AMBERLITE IR-118 a 10% e 50°C a redução observada foi de apenas 0,2, isto é, de 6,3 para 6,1.

Em todos os casos a redução do pH aumenta com o grau de conversão das amostras.

Para um mesmo nível de concentração da solução e resina catalisadora, um aumento da temperatura reflete-se numa redução maior no pH final das soluções, sem qualquer exceção. Ao nível de concentração de 10% de alimentação o efeito é mais suave pa-

ra a AMBERLYST 15 e maior para a AMBERLITE IR-120. Para esta última, a 70°C o pH das amostras de maior conversão esteve ao redor de 3,9. Para a resina AMBERLITE IR-118 a uma dada temperatura constante, o pH das amostras reduz com o aumento da concentração da solução de alimentação. O menor pH detectado corresponde às amostras de maior conversão, obtidas com solução a 50% e a 70°C, e igual a 3,6. Em síntese portanto, a variável em questão diminui com o aumento do grau de conversão, temperatura e concentração da alimentação.

Esta dependência é semelhante à da decomposição das amostras acompanhadas por observação visual, bem como dos desajustes a uma cinética de pseudo primeira ordem.

O fenômeno pode ser explicado pela presença de impurezas na solução de alimentação, que ocasionariam a liberação de íons ácidos pelo leito catalítico (18), liberação de substâncias ácidas semi-polimerizadas pela própria matriz da resina (15, 18) e ainda o efeito de produtos secundários de características ácidas gerados pelo sistema reagente (15). Apesar de que alguma influência das duas primeiras hipóteses não possa ser descartada, a última mencionada parece ser a principal responsável pelo fenômeno. Isto porque, muitos dos produtos comprovadamente oriundos de reações secundárias à hidrólise, tais como ácidos fórmico e levulínico, apresentam esta mesma natureza química (22). Ainda, pela íntima dependência entre o escurecimento das amostras e o seu pH.

Comente-se ainda, que SCHOEBEL et alii (108) observou a redução do pH à medida que a hidrólise ácida homogênea de soluções puras saturadas a 37°C se processava, e neste caso, não haveria a possibilidade de efeitos de troca iônica no sistema.

4.4.5 Reações Secundárias

O escurecimento das amostras caracteriza reações de decomposição, bem como a formação de 5-hidroximetil-2-furfural (109). Por outro lado, não representa condição indispensável para tal ocorrência, visto a capacidade adsortiva inerente ao próprio material catalítico.

LIFSCHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾, por exemplo, no uso de soluções de alimentação impuras, observaram seu descoloramento na passagem pelo leito e muitas resinas são inclusive usadas com esta mesma finalidade.

Por observação visual, as reações de decomposição comparadamente aumentam com a temperatura, concentração e grau de conversão das amostras. A Tabela 35 ilustra o fato, fornecendo o nível de conversão a partir do qual um escurecimento das amostras pode ser detectado.

Tabela 35 - Conversões correspondentes ao início da observação visual de escurecimento das amostras.

Resinas	Nível de Concentr.	Faixa de Temp.	%
	%	°C	Conversão
AMBERLITE IR-120	10	70	97
AMBERLITE IR-120	10	75	93
AMBERLITE IR-118	10	70	99
AMBERLITE IR-118	30	60	98
AMBERLITE IR-118	30	70	96
AMBERLITE IR-118	50	50	90
AMBERLITE IR-118	50	60	86
AMBERLITE IR-118	50	70	74

Assim, na temperatura de 70°C, à medida que a concentração da alimentação passou de 10 a 50%, com o uso de AMBERLITE IR-118, o início do escurecimento das amostras ocorreu sucessivamen-

te, a menores graus de conversão, isto é, de 99 para 74%. Ao nível de concentração constante de 50%, igualmente à medida que a temperatura de operação aumentou, o escurecimento foi detectado em níveis de 90% para 74% de conversão.

Interessante notar que justamente a partir deste último grau de conversão mencionado, é que os desvios de uma cinética de primeira ordem tornaram-se mais significativos, empregando-se para análise, os resultados oriundos da cromatografia líquida e já mencionados. Isto leva a supor que os desajustes são reais, superam os limites de erro experimental e de algum modo, relacionam-se com reações secundárias no sistema.

Como corroboração, documenta-se que na catálise homogênea da sacarose em concentração de 5%, as decomposições que foram observadas já acima de 50°C, provocam a perda das características de reação de primeira ordem (14 , 76) .

A ocorrência destas reações no sistema e seus efeitos aumentam com o aumento da concentração da solução, temperatura e tempo de contato com o material em questão. Como explicação aos desvios, LIFSCHUTZ e DRANOFF⁽⁷⁶⁾ sugerem a obstrução dos poros da resina pelos produtos de decomposição, explicação até certo ponto razoável, visto que algumas destas substâncias são insolúveis (22) , enquanto outra referência sugere dificuldades na contradifusão de produtos secundários solúveis do interior da matriz (126) .

Como colaboração apresentam-se mais hipóteses para a explicação do fenômeno. Observa-se que o principal produto secundário da reação, o hidroximetilfurfural, bem com alguns outros, contém um grupamento hidroxila. Este poderia associar-se aos íons H^+ da matriz, dificultando a aproximação das moléculas de

sacarose e retardando a reação.

Por outro lado, um maior número de espécies químicas presentes poderia contribuir na alteração da sortividade relativa das moléculas de sacarose pela matriz e por sua vez, reduzir a etapa reativa. Muitas destas substâncias poderiam estar interagindo com os centros ativos da resina.

4.5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO

De modo a aquilatar o efeito da concentração da solução alimentada sobre a velocidade de reação, promovida pela resina AMBERLITE IR-118, representaram-se os pontos experimentais de conversão nas Figuras 19, 20 e 21, obtidos, respectivamente, nos níveis de temperatura de 50, 60 e 70°C. Pela Figura 19, observa-se que em baixos tempos espaciais, a conversão aumenta com a concentração inicial da solução. Logo a partir de aproximadamente 60% de conversão, uma primeira alteração se faz notar, com velocidades de reação a 30% de concentração, um pouco superiores do que a 50%. Em níveis de conversão em torno de 95%, porém, são as soluções mais concentradas as que apresentam menor presteza na reação, apesar do fato de que a temperatura de operação tenha sido ligeiramente superior a este nível.

As pequenas diferenças entre os dados cinéticos referentes às soluções a 30 e 50% poderiam ser imputadas a erro experimental, como de método de análise, por exemplo. No entanto, as diferenças de ambos os conjuntos de informações em relação aos da catálise a partir de concentração de 10%, são significativas.

FIGURA 19- Conversões em função do tempo de permanência de soluções de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 50°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador.

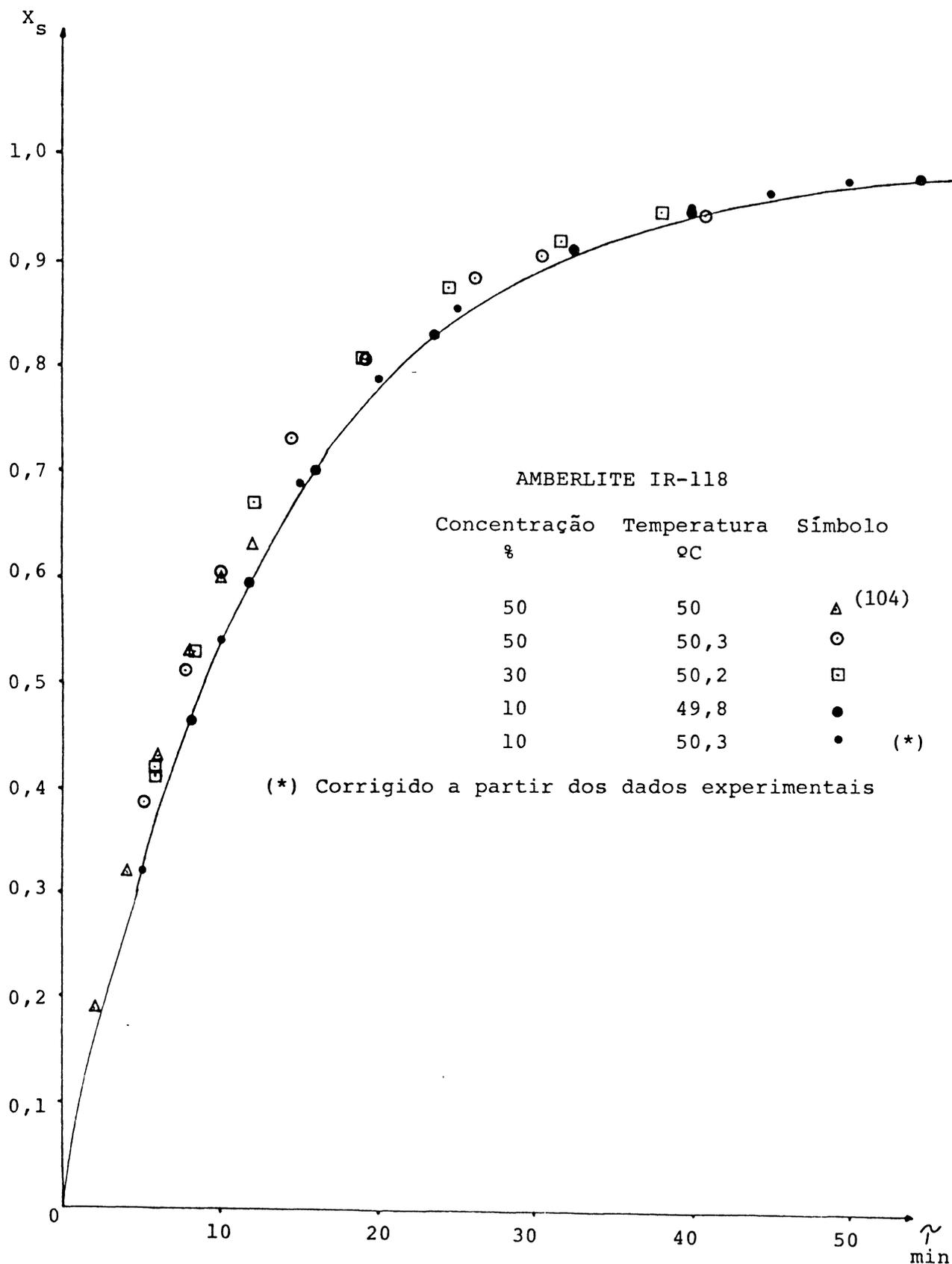


FIGURA 20- Conversões em função do tempo de permanência de soluções de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 60°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador

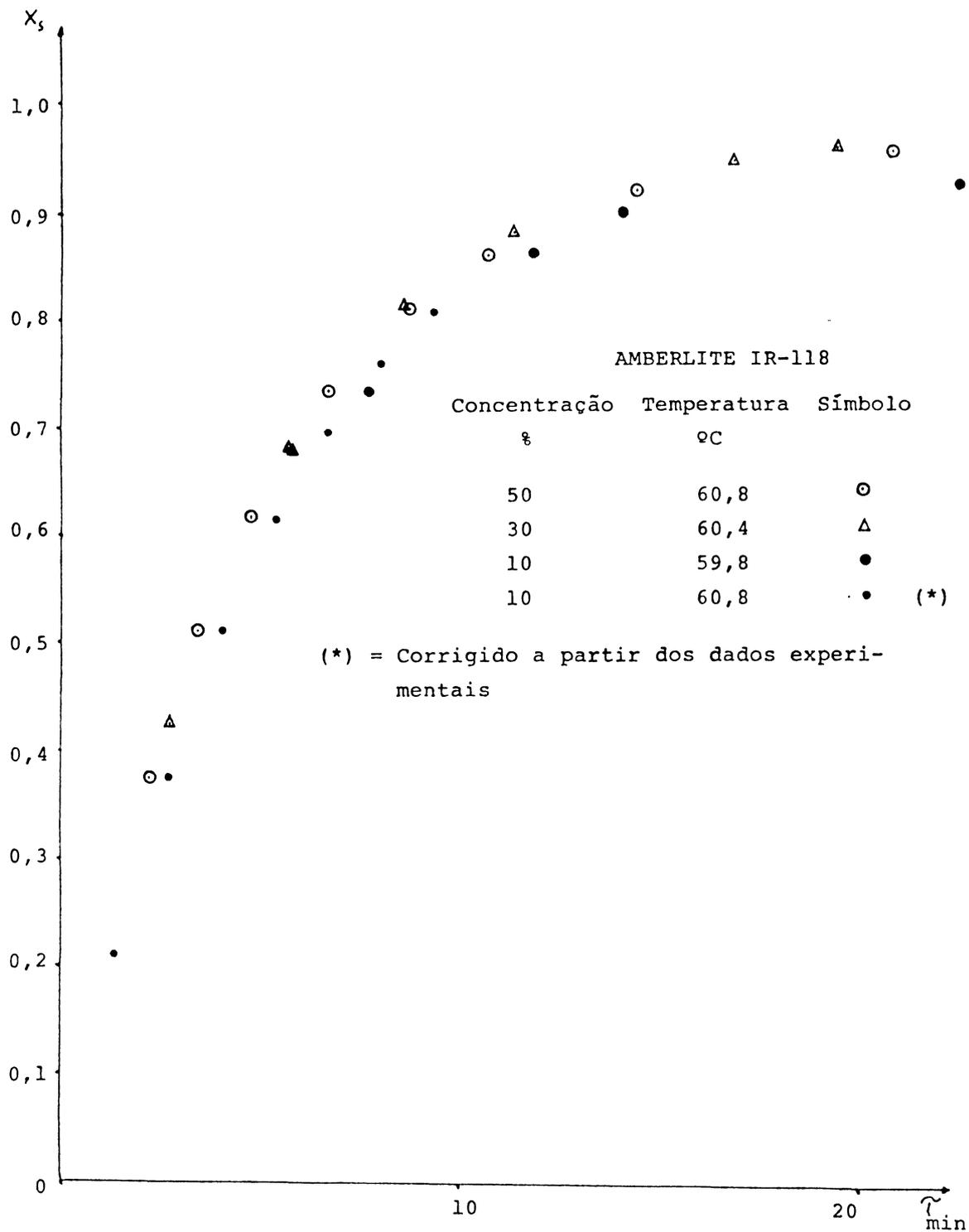
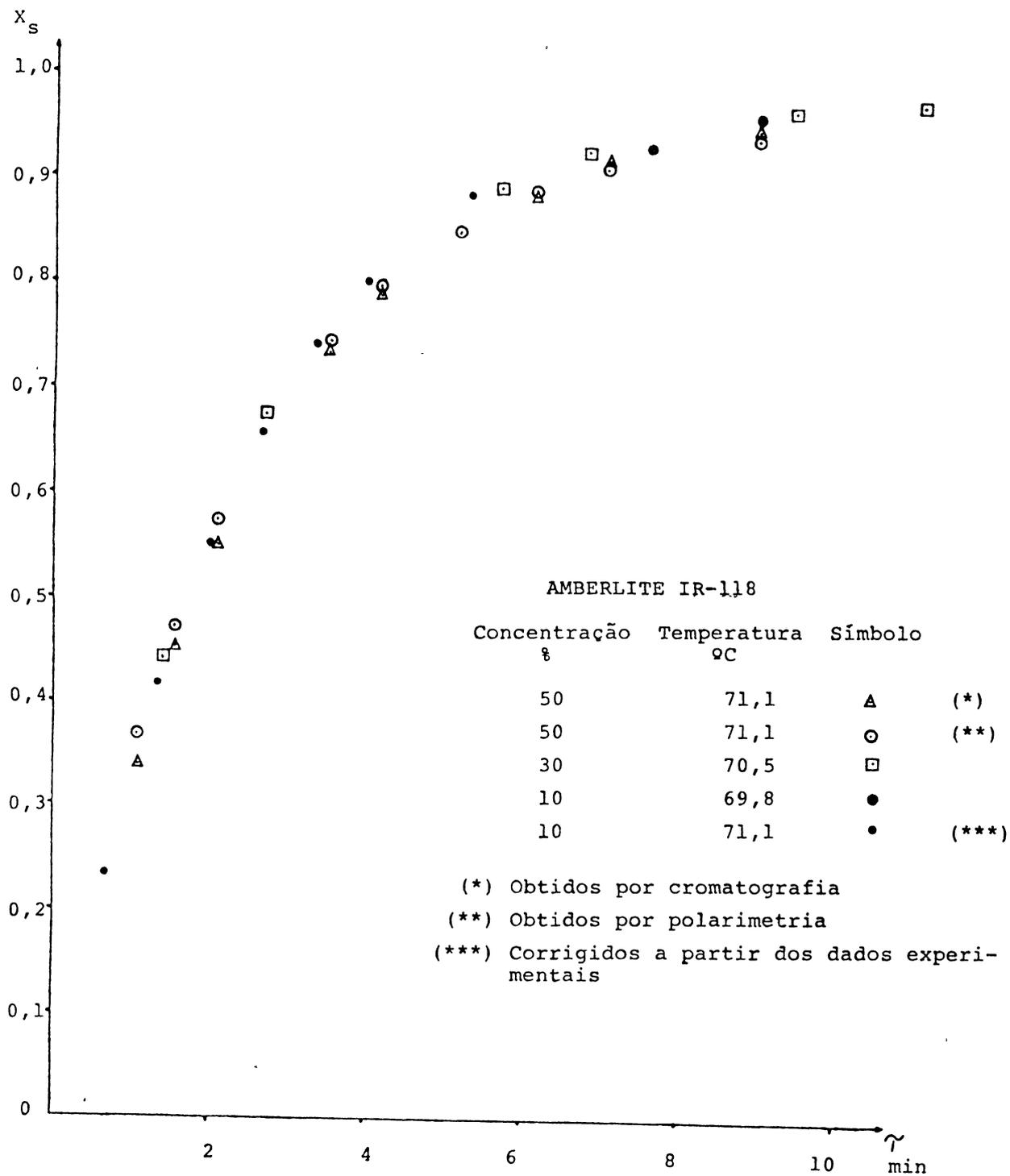


FIGURA 21 - Conversões em função do tempo de permanência de solução de diferentes concentrações ao nível de temperatura de 70°C, empregando AMBERLITE IR-118 como catalisador



De modo a confirmar que tal diferença não deveria ser imputada a pequenas variações entre as temperaturas de trabalho dos testes, representaram-se conversões obtidas com soluções a 10%, para a temperatura de 50,3°C.

Isto foi feito com o auxílio da Figura 24, lendo-se uma constante de velocidade de pseudo primeira ordem na temperatura acima indicada, de 0,078 min⁻¹. Como por sua vez, a Figura 16 testifica a ausência de alteração na ordem da reação, nesta faixa de temperatura e mesmo acima de 30 min de retenção, e a partir daquela constante e para tempos convenientes foram calculadas as conversões correspondentes. Como pode ser observado pela Figura 19, a alteração de 0,5°C no leito catalítico influi muito pouco no grau de conversão. Como ainda se constata boa concordância entre os métodos polarimétrico e cromatográfico de análise, confirma-se que nesta faixa de temperatura, um aumento da concentração inicial da solução, resulta numa maior velocidade de reação em baixas conversões e, ao contrário, em menor, para conversões acima de 95%.

Em altos tempos espaciais a diferença é pequena, até cerca de 2%. Em baixos, pode chegar a 7%, entre as conversões, para um mesmo tempo de permanência no reator. Igualmente, analisando a Figura 20, fatos semelhantes aos anteriormente narrados são constatados. Isto é, em baixas conversões, a velocidade de reação aumenta com a concentração inicial da alimentação, enquanto que, a partir de aproximadamente 75% de inversão, a conversão de soluções a 30% tornam-se um pouco superiores às observadas a 50% de concentração.

Em todos os casos, as conversões correspondentes à alimentação mais diluída foram inferiores às demais em até 5%, no grau de inversão, e aquelas referentes a 30 e 50% muito semelhantes entre si. Devido à diferença de cerca de 1°C entre os grupos de dados extremos, a correção das conversões foi efetuada de modo semelhante ao já relatado. Pela Figura 24, obteve-se uma constante de velocidade de pseudo primeira ordem de $0,179 \text{ min}^{-1}$ e como a Figura 16 autoriza sua utilização até tempos espaciais por volta de 10 minutos, as conversões corrigidas foram representadas atendendo-se tal limite e a partir de tempos de permanência arbitrários. Novamente o gráfico demonstra que as diferenças mencionadas não podem ser imputadas a pequenas variações nas temperaturas dos testes.

A 70°C, os dados experimentais oriundos das diversas condições testadas pelo autor deste trabalho não permitem detectar diferenças confiáveis nas conversões como função dos níveis de concentração da alimentação. Ao que parece, no entanto, em altas conversões, a velocidade de reação é inversamente dependente daquela variável (Figura 21).

LIFSCHUTZ e DRANOFF explicam o efeito da concentração por meio de duas hipóteses: aumento do coeficiente de sorção da sacarose na resina e aumento da velocidade intrínseca de reação.

Mesmo na catálise homogênea, como foi visto, é possível detectar-se uma dependência da constante de velocidade com a concentração da solução (128).

As alterações da influência da concentração da solução sobre a velocidade de reação em maiores conversões podem estar relacionadas à geração de produtos secundários no reator.

4.6 ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

A determinação das energias de ativação da reação, de acordo com o modelo de Arrhenius, segue o procedimento usual⁽⁷⁴⁾. Todos os pontos representados na Figura 22 referem-se a dados experimentais oriundos da catálise com AMBERLITE IR-120 e soluções a 10% de concentração. Os referentes às temperaturas de 55, 65 e 75°C foram obtidos quando o sistema ainda estava disposto de forma a possibilitar a circulação de baixo para cima do leito, já com o retentor de gases e vapores instalado.

Com o auxílio de tal figura, pode-se traçar a reta representativa do sistema. A inclinação de tal reta, pelo modelo de Arrhenius, fornece a energia de ativação de 16,79 Kcal/mol.

Os pontos referentes às temperaturas de operação de 74,9 e 79,9°C não se ajustam bem à reta traçada. Apesar de terem sido referidos casos nos quais a energia de ativação não se manteve constante com a temperatura, tal fato não parece ser a melhor explicação. Ao nível de temperatura de 79,9°C, apesar das alterações já relatadas no sistema, um certo número de bolhas foi observado no leito após a realização do teste. Este provavelmente diminuiu o volume útil efetivo de catalisador e explica em parte a menor velocidade de reação observada em relação ao que se teria previsto. O referente a 74,9°C por sua vez, foi realizado com a alimentação circulando de baixo para cima ao longo do leito, o que o torna mais suscetível ao acúmulo de ar. Novamente julga-se ser a presença deste ar que explica o desajuste.

Ao nível de 55 e 65°C, por sua vez, tem-se ótima correspondência à reta proposta. Isto indica que uma pequena quanti-

dade de ar no leito não chega a inutilizar quantidade suficiente do catalisador, de forma a refletir-se nos resultados finais dos testes. No entanto, manteve-se a circulação de fluido de cima para baixo, por ser a mais segura e ainda cuidados de forma a evitar-se ar no leito catalítico. Tais resultados, associados aos de degradação, sugeriram a impropriedade de estudos cinéticos com o equipamento empregado, em faixa superior a 70°C e não foram mais realizados.

As energias de ativação calculadas para os pares de pontos correspondentes às temperaturas 49,8 – 59,8°C e 59,8 – 69,7°C foram, respectivamente, 16,85 e 16,50 Kcal/mol.

A Figura 23 relaciona a constante de velocidade de primeira ordem com a temperatura para a AMBERLYST 15. Com ela pode-se determinar graficamente a energia de ativação como sendo de 18,95 Kcal/mol. Com o método empregado para a determinação das constantes de velocidade não foi detectada variação apreciável da energia de ativação em função da temperatura. Entretanto, efetuando-se seu cálculo por pares de pontos 50,5; 59,8 e 59,8; 69,8°C, obteve-se, respectivamente, 21,32 e 18,92 Kcal/mol.

Relacionando-se as constantes de velocidade obtidas com a resina AMBERLITE IR-118 e solução a 10% em peso com a temperatura (Figura 24) pode-se determinar graficamente uma energia de ativação da ordem de 16,94 Kcal/mol. No cálculo de tal parâmetro por pares de pontos, observa-se uma pequena redução de 17,08 para 16,58 Kcal/mol com o aumento da temperatura de 49,8 a 69,8°C.

A comparação das energias de ativação, obtidas por meio das três resinas estudadas, mostra que a AMBERLYST 15 detém os maiores valores, enquanto que a IR-120, os menores.

FIGURA 22 - Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução a 10% de sacarose pela AMBERLITE IR-120, em faixa granulométrica comercial

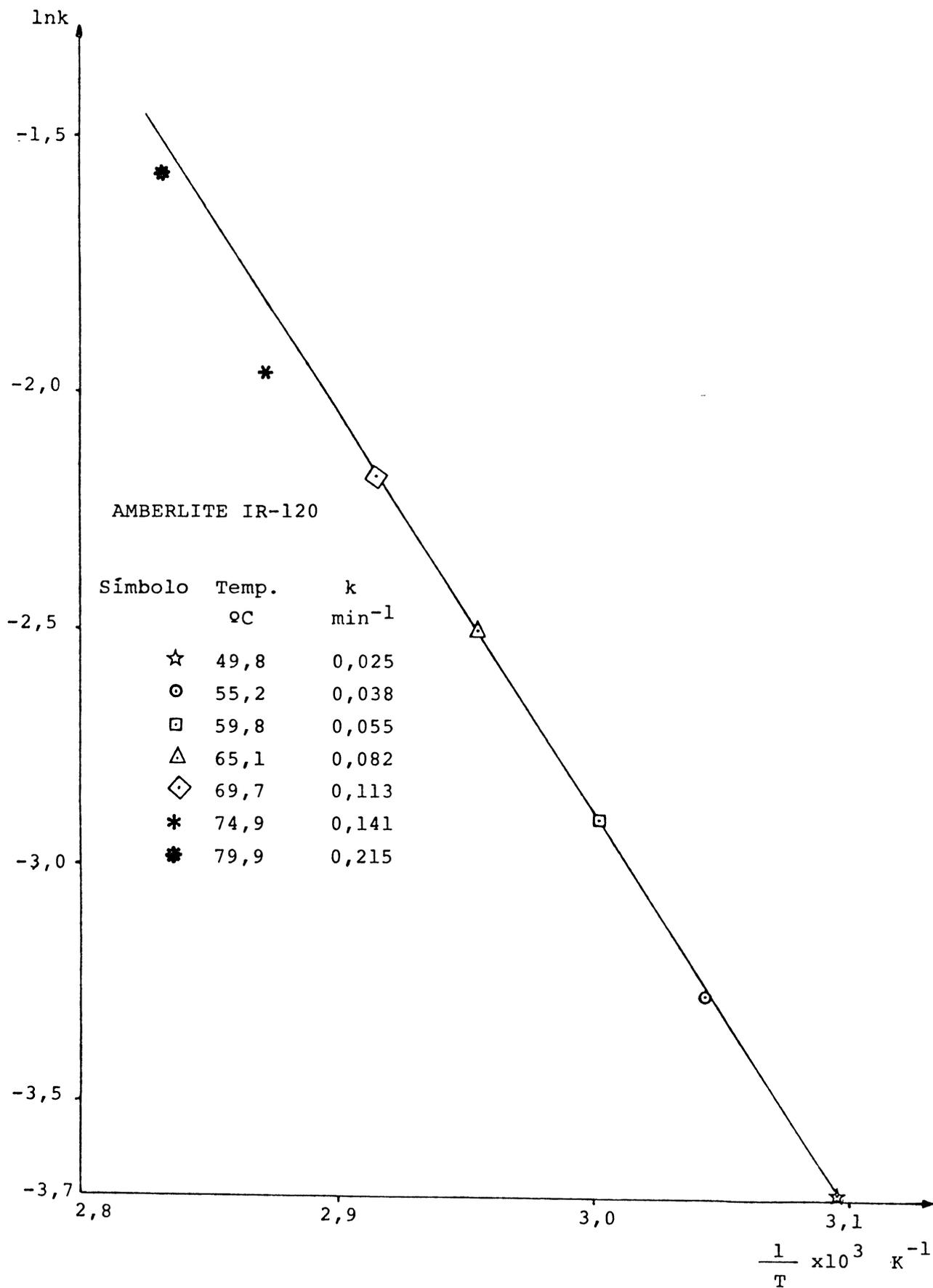


FIGURA 23 - Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução a 10% de sacarose pela AMBERLYST 15, em faixa granulométrica comercial

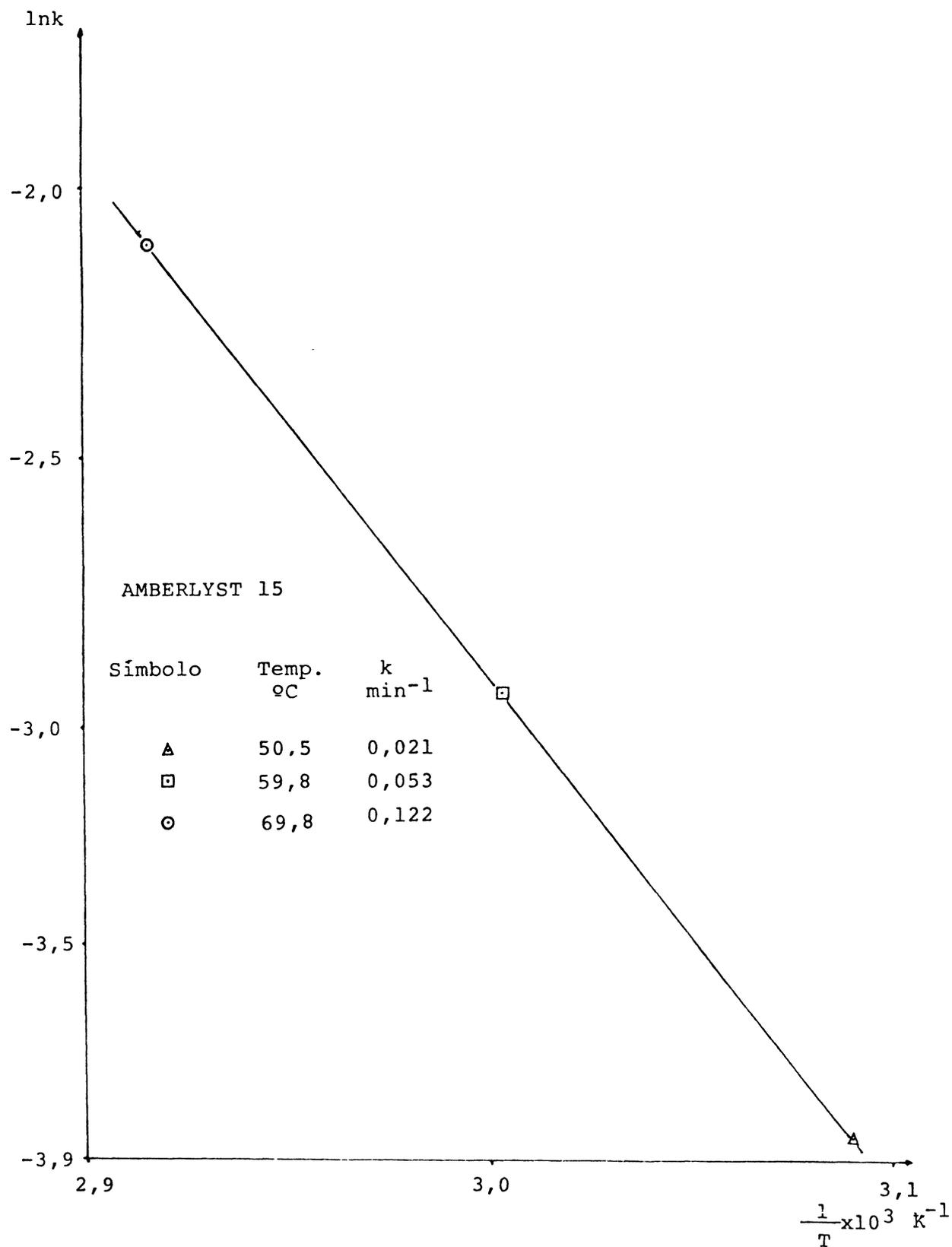
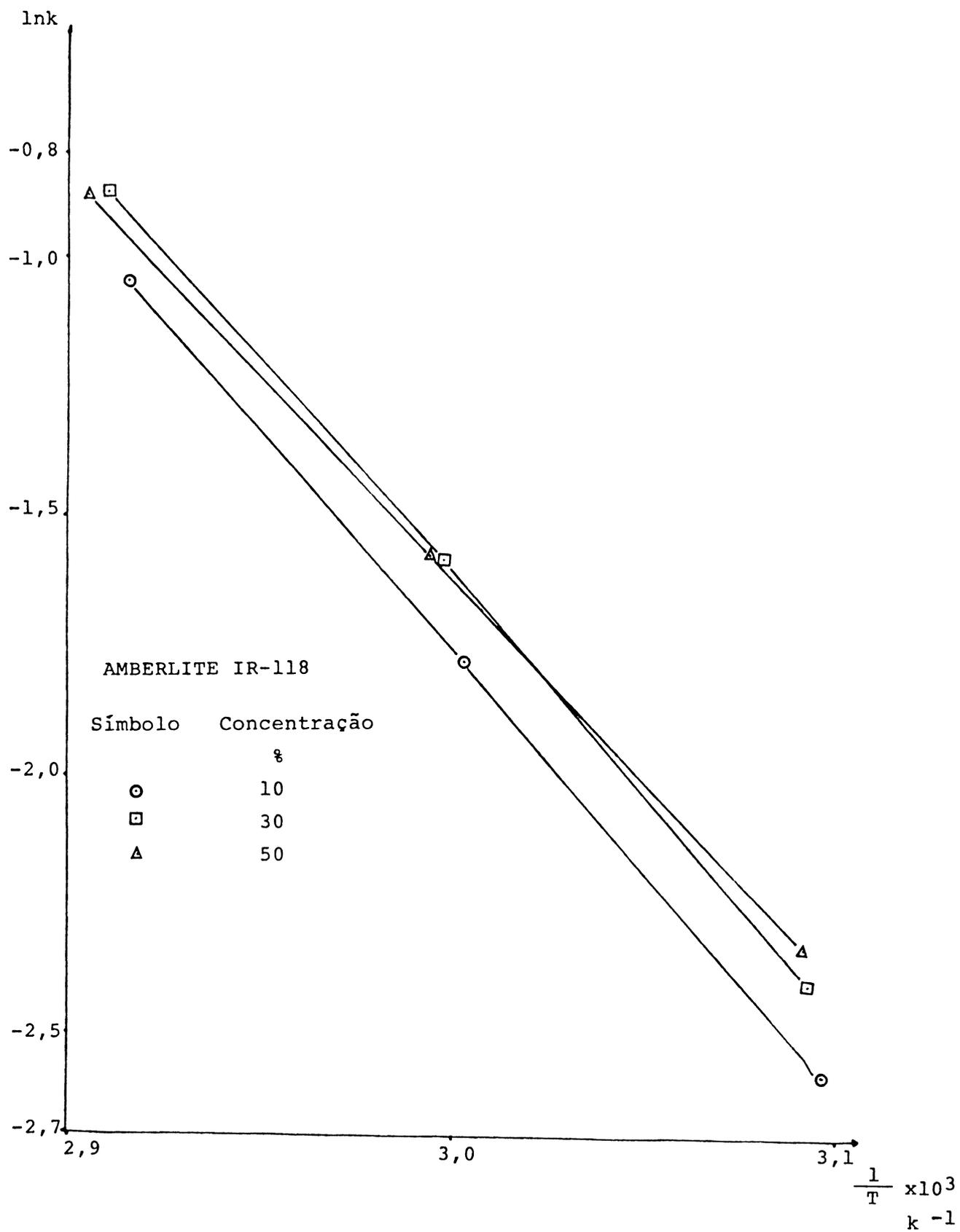


FIGURA 24 -Correlação entre temperatura e constante de velocidade de reação de hidrólise de solução de sacarose pela AMBERLITE IR-118, em faixa granulométrica comercial



A dependência da energia de ativação com a temperatura sugerida, nos três grupos de experimentos citados, parece ser devida ao fato de que um aumento na temperatura acelera mais a velocidade intrínseca de reação do que a velocidade de difusão. Desta forma, as constantes de velocidade em temperaturas maiores terão valores um pouco inferiores aos previstos. Os estudos de GILLILAND et alii⁽⁴⁹⁾ servem de apoio a tal conclusão.

Em todos os casos mencionados, as energias de ativação foram menores que a correspondente à catálise homogênea da reação ($E \approx 25,9 \text{ Kcal/mol}$)⁽¹²⁸⁾.

De modo a avaliar a influência da concentração da solução de alimentação sobre a energia de ativação da catálise promovida pela AMBERLITE IR-118, as constantes de velocidade correspondentes a 50% de inversão e obtidas por interpolação das informações tabeladas estão representadas na Figura 24. As energias de ativação foram calculadas do mesmo modo, por pares de pontos. Aos três níveis de concentração as energias de ativação na faixa de 50-60°C foram maiores que na de 60-70°C. Uma hipótese que explica o fato já foi levantada. Detecta-se ainda uma tendência geral de suave redução da energia de ativação com o aumento da concentração da solução, sendo o maior e o menor valor por este parâmetro, no caso, de 17,17 e 15,21 Kcal/mol. Tal tendência é contrária à observada por alguns pesquisadores^(76, 78).

Uma hipótese que auxilia a explicação do fenômeno passa pela consideração de que um aumento da concentração da solução aumenta o coeficiente de sorção dos açúcares pela matriz. Esta concentração maior de carboidrato sorvido teria menor efeito sobre a velocidade relativa de difusão do que na de reação, au-

mentando as influências do primeiro parâmetro sobre a energia aparente de ativação e ocasionando a redução acima mencionada.

4.7 PERFIL GRANULOMÉTRICO DAS RESINAS ESTUDADAS

A Tabela 36 traz o perfil granulométrico dos leitos catalíticos empregados nos experimentos. A comparação dos parâmetros de diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade com os divulgados pelo fabricante comprovam a representatividade do leito em relação ao produto normalmente comercializado. A primeira coluna refere-se ao peneiramento de 2,3 litros de material. As demais, de amostras de volume compreendido entre 50 a 100 ml.

Tabela 36 - Análise Granulométrica dos Leitos Catalíticos

\bar{D}_p mm	RESINA	AMBERLITE IR-120		AMBERLITE IR-120		AMBERLITE IR-120		AMBERLYST 15		AMBERLITE IR-118		AMBERLITE IR-118		AMBERLITE IR-118	
		% R	% A	% R	% A	% R	% A	% R	% A	% R	% A	% R	% A	% R	% A
1,19	16 USS	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	5,0	5,0	3,5	3,5	4,0	4,0
1,00	18	12,0	12,6	13,7	14,2	8,3	8,8	30,4	30,5	23,8	28,8	17,3	20,8	21,1	25,1
0,84	20	30,7	43,3	32,5	46,7	31,7	40,5	41,9	72,4	30,1	58,9	32,2	53,0	30,4	55,5
0,71	25	25,3	68,5	22,2	68,9	24,1	64,6	25,7	98,1	16,9	75,8	20,4	73,4	21,1	76,6
0,59	30	14,9	83,4	15,4	84,3	16,6	81,2	0,3	98,4	8,7	84,5	10,2	83,6	10,3	86,9
0,50	35	12,5	95,9	12,0	96,2	13,6	94,8	0,1	98,5	8,3	92,8	8,4	92,0	7,0	93,9
0,42	40	3,1	98,9	2,7	98,8	3,9	98,7	0,7	99,2	2,6	95,4	3,5	95,5	2,6	96,5
0,35	45	0,9	99,9	1,2	100,0	1,2	99,9	0,7	99,9	2,3	97,7	2,0	97,5	1,6	98,1
-	menor que 45	0,2	100,00	0,0	100,0	0,2	100,0	0,0	100,0	2,3	100,0	2,4	100,0	1,9	100,0
Diâmetro Efetivo (90% de retenção) mm		0,54		0,55		0,53		0,75		0,53		0,52		0,55	
Diâmetro para 40% de retenção mm		0,86		0,87		0,84		0,96		0,94		0,90		0,92	
Coeficiente de uniformidade $D_{40}/D_{efetivo}$		1,59		1,58		1,58		1,28		1,77		1,73		1,67	

4.8 COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DAS DIFERENTES RESINAS NA INVERSÃO

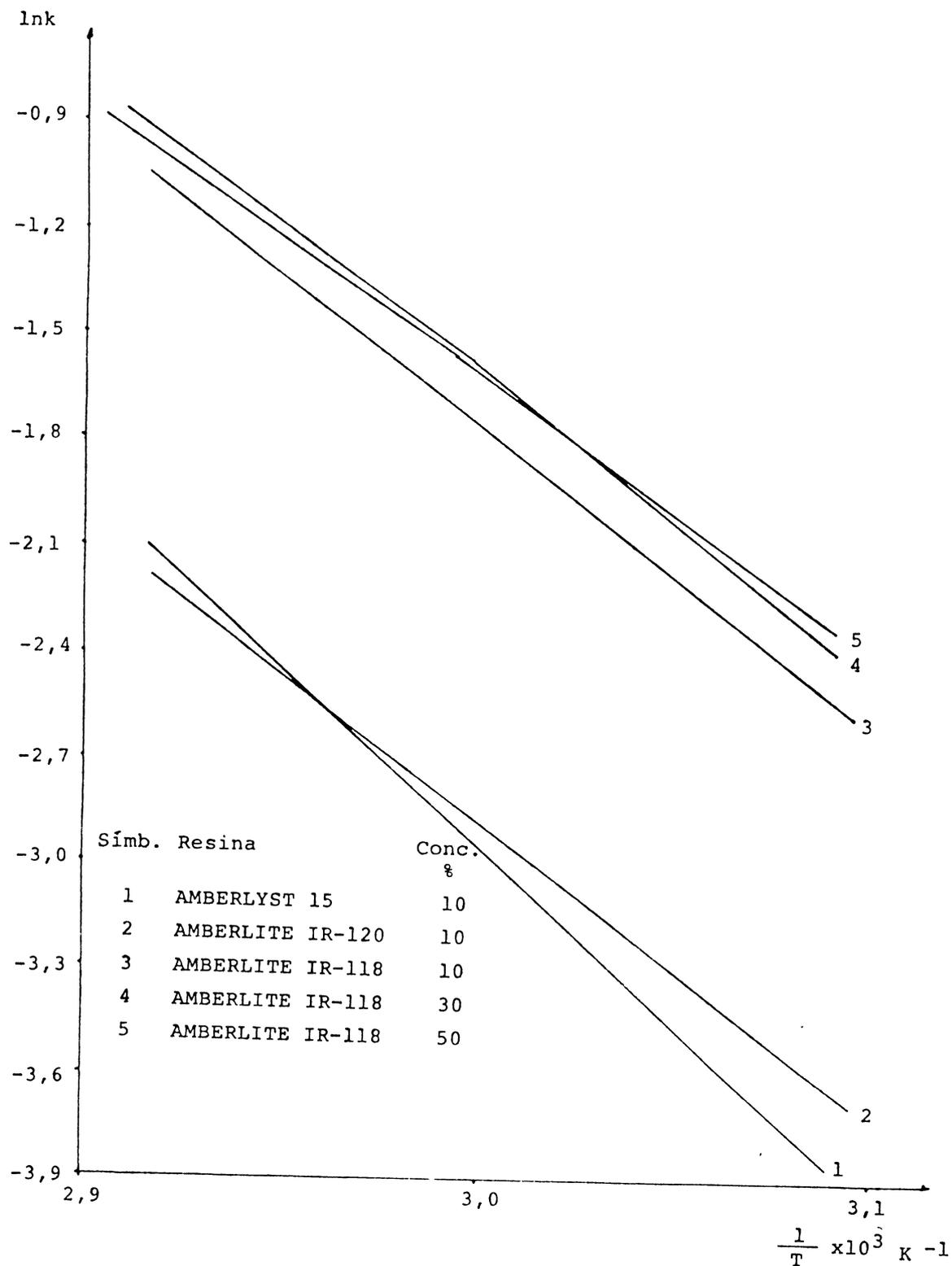
Visto que as resinas foram estudadas sob idênticas condições, inclusive de concentração da solução de alimentação e de regime de operação, a comparação entre suas atividades catalíticas é tarefa de fácil realização.

A resina gelular de 4,5% de DVB é nitidamente a de melhor desempenho. A Figura 25 facilita a constatação. Na faixa de temperatura de 50°C, a resina macroreticular apresentou os piores resultados. No entanto, a partir de 65°C passou a demonstrar um desempenho um pouco superior ao da gelular com 8% de copolimerizador.

A título de ilustração, se for adotada uma temperatura de operação ao redor de 50°C, os volumes úteis de leito de AMBERLITE IR-120 e AMBERLYST 15 seriam, respectivamente, 3,0 e 3,8 vezes maiores quando comparados ao necessário para a catálise com a resina de maior atividade, para a garantia de processamento de idênticas vazões de solução. Para esta última, o processamento de 10 l/min de solução exige de 85 a 630 litros de leito, na inversão a níveis de 50 a 99,5%.

Em termos de custos de implantação e a grosso modo, o preço final da IR-118 poderá ser superior em até três vezes em relação às demais, sem no entanto desincentivar o seu uso. Custos globais superiores sugeririam o uso da AMBERLITE IR-120, de fabricação nacional.

FIGURA 25 - Comparação da atividade catalítica de diferentes resinas de troca iônica, presentemente estudadas



As energias de ativação das resinas gelulares, como já foi visto, são muito semelhantes, mostrando que em ambas, a relação entre as velocidades de reação e de difusão mantém uma relação similar. A macroreticular, por sua vez, apresenta um valor maior para tal parâmetro, aproximando-o daquele referente à catálise homogênea. Isto é, a relação entre as duas etapas favorece aquela reativa, em comparação às duas outras resinas já mencionadas.

Em termos absolutos, a difusão pela resina com 4,5% de DVB é mais rápida do que aquela com 8%. Os dados indicam, porém, que a velocidade reativa também acompanha esta tendência, apesar do fato de que a quantidade de centros ativos na de maior porosidade seja menor. Pode-se explicar esta discrepância, tendo-se em mente que o teor de DVB implica em um maior ou menor afastamento das cadeias poliméricas que, por sua vez, contém os íons H^+ . Assim, o inchamento da matriz torna efetiva uma fração maior destes íons, facilitando a aproximação das moléculas de sacarose. Equivale dizer que parcela de íons na resina de 8% de DVB não é efetiva para a reação. Por sua vez, uma velocidade de difusão menor faz também com que os centros ativos próximos ao núcleo da resina, sejam pobremente aproveitados, reduzindo o fator de efetividade e corroborando, mais uma vez, os resultados experimentais.

5 CONCLUSÕES

A Tabela 26 fornece as constantes de velocidade de primeira ordem obtidas com as três resinas estudadas, na faixa de temperatura de 50 a 70°C, e alimentação com 10% de sacarose.

Os desajustes a esta ordem de reação aumentam com o aumento da temperatura de operação, grau de conversão e concentração da solução de alimentação e não se devem exclusivamente a erros experimentais ou ao método de análise empregado.

Em baixa concentração (10%) não se detectou diferença entre o grau de conversão obtido por análise polarimétrica ou por cromatografia líquida. Ao nível de 50% de concentração, a razão média dos graus de inversão obtidos pelos métodos analíticos citados esteve ao redor de 2,5%, o que foi considerado como satisfatório. Ambos os métodos confirmam os desajustes mencionados.

O pH das amostras coletadas diminuiu com o aumento do grau de conversão, temperatura e concentração da solução. A geração de produtos secundários de natureza ácida parece ser a principal responsável pelo fenômeno.

O escurecimento do produto da catálise pode ser igualmente detectado à medida que a temperatura, concentração e tempo de permanência no reator aumenta.

As indicações são fortes no sentido de que os desajustes a uma equação cinética de primeira ordem estão relacionados

à ocorrência de reações secundárias no sistema e fundamentalmente em série com a reação de hidrólise propriamente dita. Explicações aventadas ao fenômeno seriam: obstrução dos poros pelos produtos de decomposição, menores velocidades de difusão ocasionadas por estes mesmos materiais, interação entre os centros ativos da resina e algumas das substâncias geradas, e ainda, alterações na absorvidade relativa das moléculas de sacarose pela matriz.

A velocidade de reação aumentou com o aumento da concentração da solução de alimentação, em baixas conversões e temperaturas. O aumento das conversões foi de até 7%. Entre 30 e 50% de concentração, as alterações foram mínimas. A 70°C as diferenças caracterizaram-se, do mesmo modo, como de pequena monta. O aumento do coeficiente de sorção da sacarose na resina e o aumento da velocidade intrínseca de reação seriam explicações satisfatórias para o fenômeno. A geração de produtos secundários poderiam explicar as alterações observadas à medida em que o grau de conversão e a temperatura de trabalho aumentavam.

As energias de ativação mostram uma pequena dependência com a temperatura, provavelmente devido a um aumento mais significativo da velocidade intrínseca de reação em relação à velocidade de difusão. Este parâmetro ainda relaciona-se com a concentração da solução de alimentação. O aumento do coeficiente de sorção dos açúcares pela matriz poderia ocasionar o mesmo fenômeno .

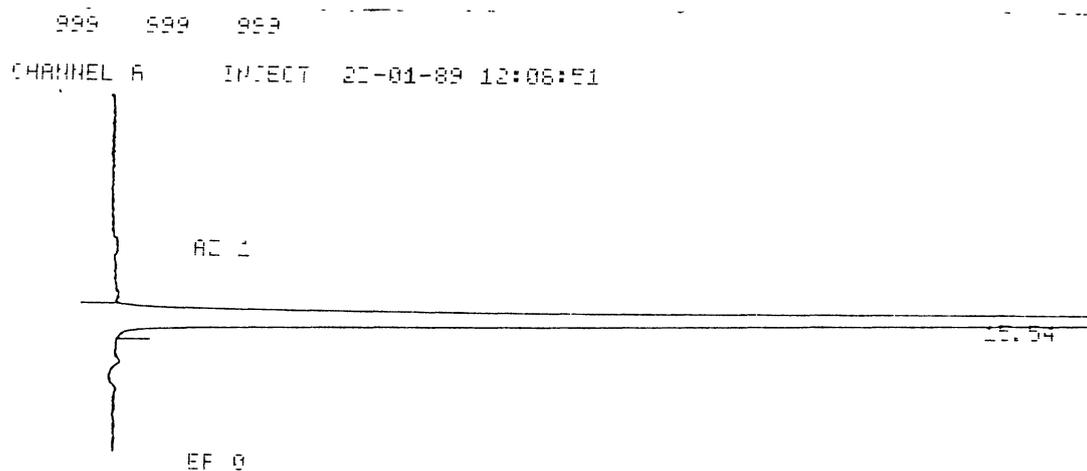
A Figura 25 fornece a relação entre constantes de velocidade de primeira ordem e temperatura de reação para as três resinas estudadas, dentre as quais a AMBERLITE IR-118, mostrou.

maior capacidade catalisadora. Devido ao seu menor teor de DVB não só a difusão tornou-se mais rápida, como também um número maior de íons H^+ puderam atuar na reação.

APÊNDICE

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha a)

Nota Explicativa: A maior parte das análises foi efetuada em duas diferentes diluições, uma para a detecção da sacarose e a outra para os demais carboidratos presentes.



ANALISE DE AÇUCARES 20-01-89 12:08:51 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 5 INDEX 1

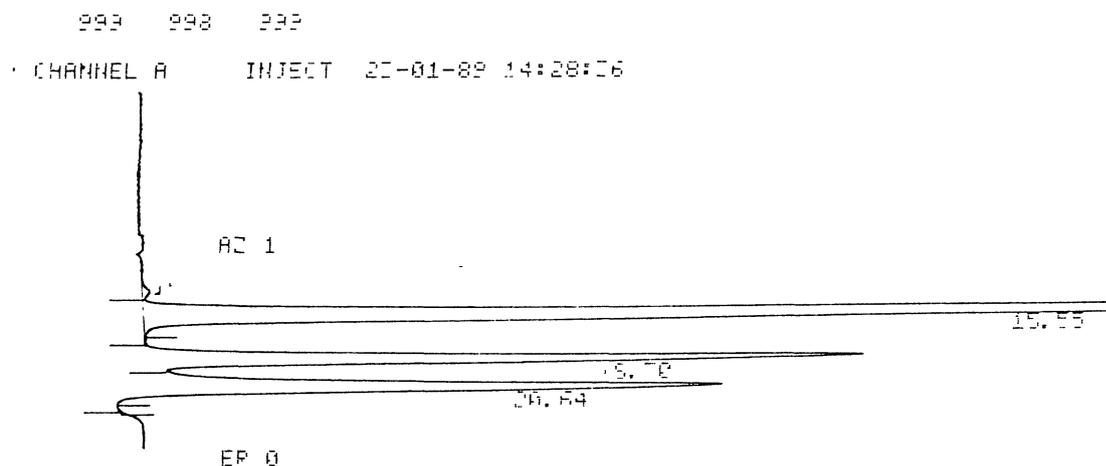
ANALYST: TEPUEL

SAMPLE 1 945-1 400000

SA	IS	OF
0.	0.	20.

NAME	%	RT	AREA	BC	RF	RPT
SACAROSE	49.028	15.54	1800810	01	740514.560	1.
TOTALE	49.028		1800810			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha b)



ANALISE DE AÇÚCARES 20-01-89 14:28:06 CH= "F" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 10 INDE" 6

ANAL'ET: TERUEL

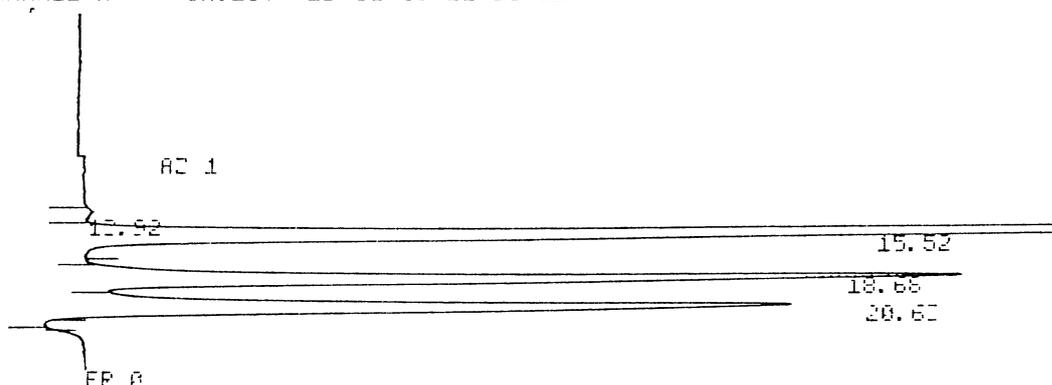
SAMPLE 6 845-6

ER 3. IE 0. IF 20.01

NAME	%	RT	AREA	GC	RF	EFF
SACAROSE	22.590	15.55	1211068	01	740514.560	1.
GLUCOSE	10.100	18.7	420550	02	801250.350	1.220
FRUTOSE	11.245	23.64	480920	02	715308.019	1.027
TOTALS	54.241		2000580			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha c)

CHANNEL A INJECT 20-01-89 12:15:01



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 12:15:01 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. PUN E INDEX 2

ANALYST: TERUEL

SAMPLE 2 845-2 /

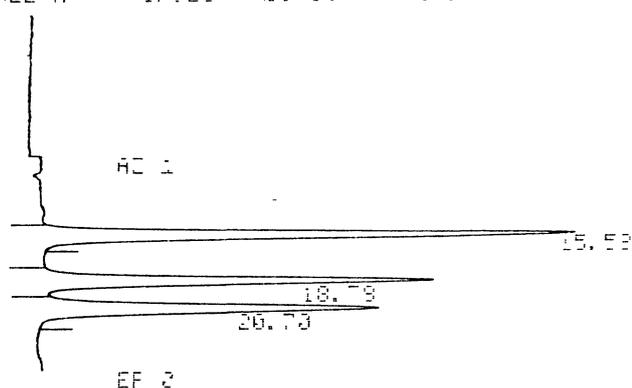
SA IS HF
3. 0. 20.

NAME	N	RT	AREA	BC	RF	RST
FRUCTOSE	0.096	12.92	1003	02	620022.981	0.957
SACAROSE	27.022	15.52	1004552	01	740514.560	1.
GLUCOSE	12.351	18.68	521744	02	800252.050	1.204
FRUCTOSE	11.989	20.61	500760	01	715015.015	1.129
TOTALS	54.096		2600059			

1.77

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha d)

CHANNEL 1A INJECT 20-01-89 18:04:57



ANALISE DE ALCARÉS 20-01-89 18:04:57 CP= "F" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 19 INDE.: 15

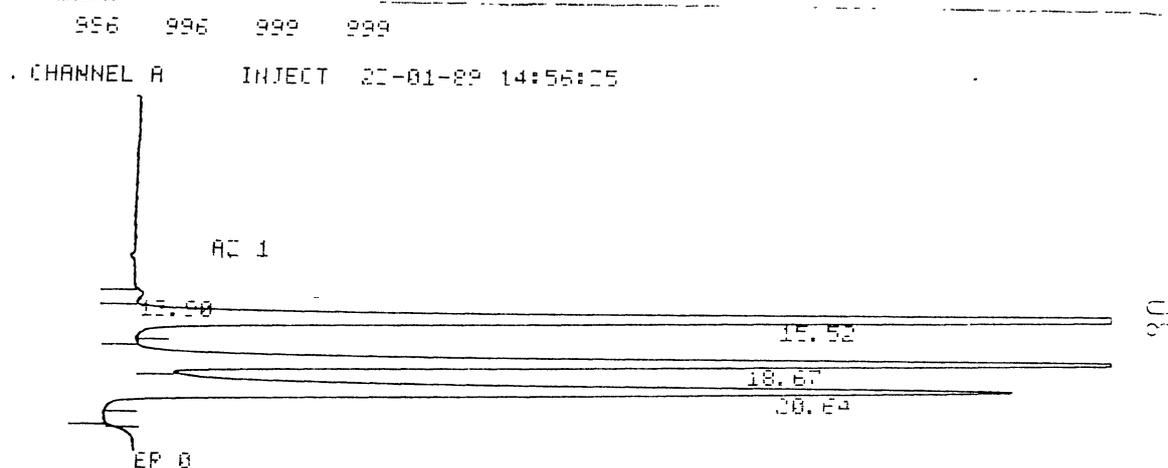
ANALYST: TEPUEL

SAMPLE 5 345-T

SP 0. IS 0. OF 20.05

NAME	N	RT	AREA	BC	RF	RET
SACAROSE	22.146	15.59	274201	01	740514.560	1.
GLUCOSE	15.437	18.79	286087	02	830252.050	1.205
FRUTOSE	17.496	20.79	267819	03	715905.009	1.229
TOTALS	54.959		687807			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha d)



ANALISE DE ACUCAROS 20-01-89 14:56:05 CP# 1A PE# 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 11 INDE.: 7

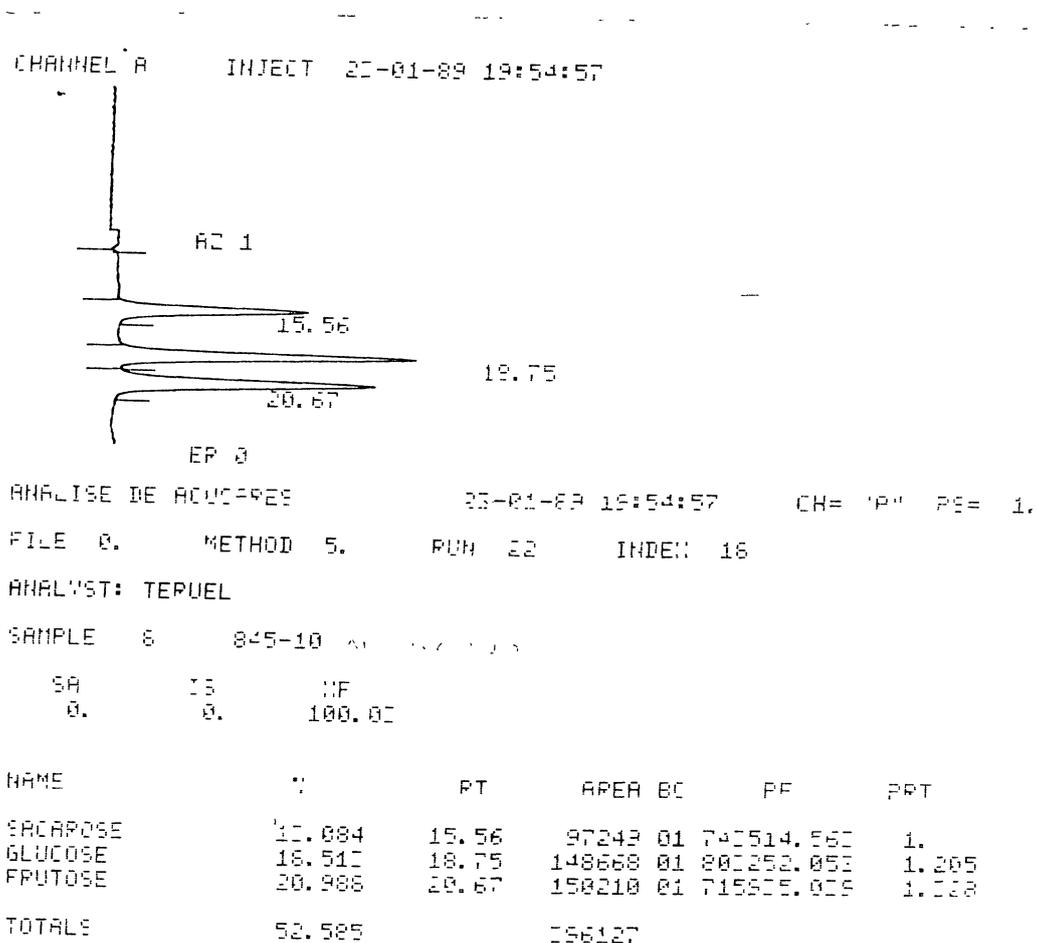
ANALYST: TERUEL

SAMPLE 7 845-T

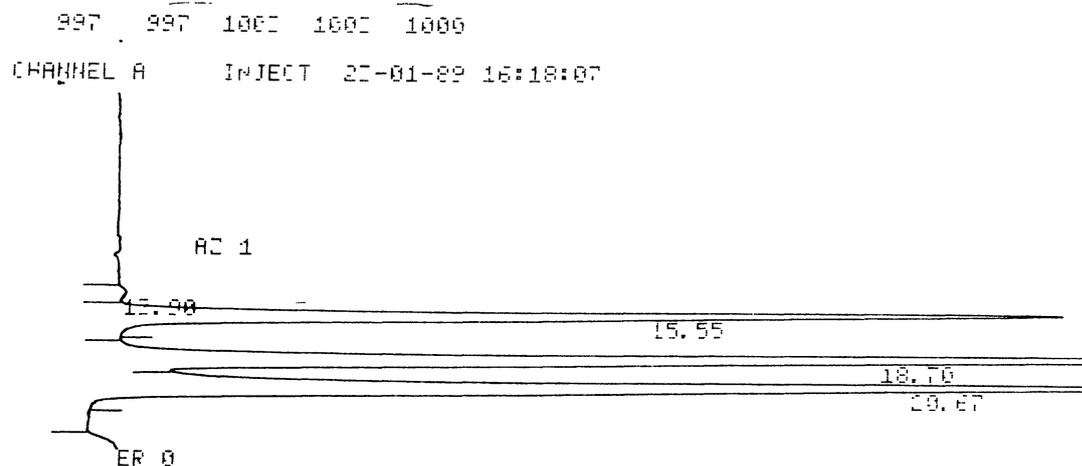
SA 0. IS 0. WF 20.

NAME	%	RT	AREA	EC	RF	PPT
RAFINOSE	0.092	17.9	2885	02	620022.981	0.396
SACAROSE	21.904	15.52	81422	00	740514.560	1.
GLUCOSE	15.92	18.67	629765	02	800252.050	1.200
FRUTOSE	17.457	20.64	624832	00	715505.009	1.00
TOTALS	55.074		2091465			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha e)



Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha e)



ANALISE DE ACUCARES 22-01-89 16:18:07 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 14 INDEX 10

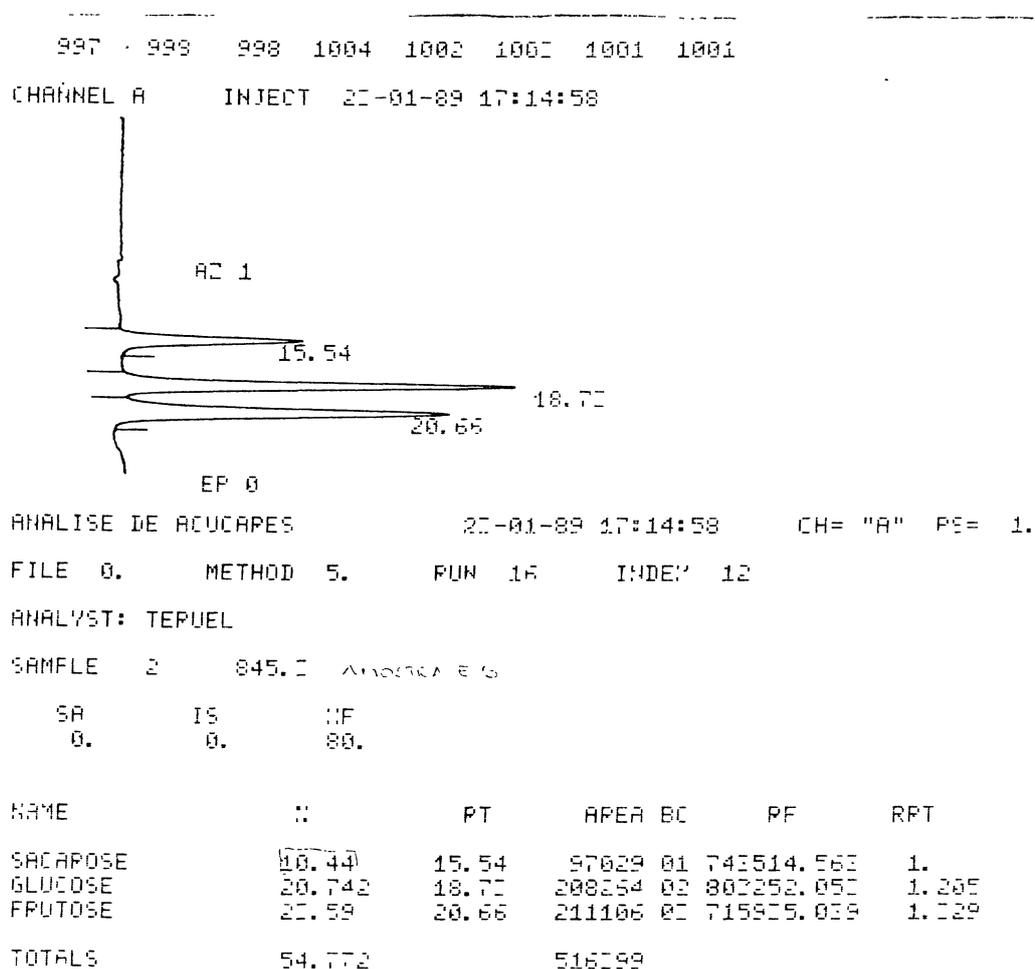
ANALYST: TERUEL

SAMPLE 10 845-10

SA 0. IS 0. WF 20.01

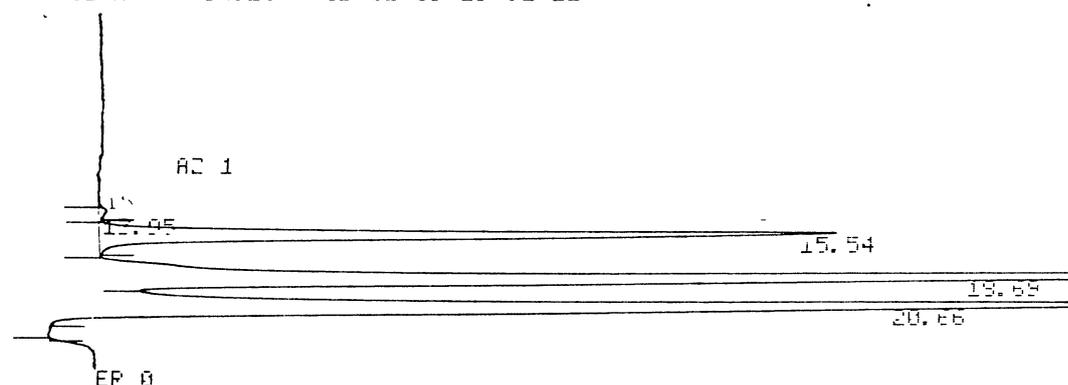
NAME	W	RT	AREA	BC	RF	RET
RAFINOSE	0.125	15.5	1904	02	620022.981	0.394
SACAROSE	17.508	15.55	501897	01	740514.560	1.
GLUCOSE	(20.419)	16.7	820487	02	800252.050	1.200
FRUTOSE	22.4	20.67	801415	01	715905.609	1.126
TOTALS	50.472				2127720	

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha f)



Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha f)

CHANNEL A INJECT 20-01-89 17:02:11



ANALISE DE AÇÚCARES 20-01-89 17:02:11 CH= "A" PE= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 7 INDEX 0

ANALYST: TERUEL

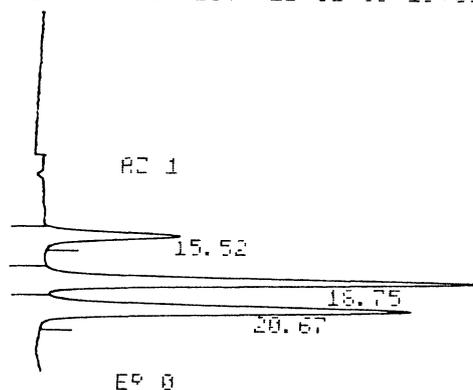
SAMPLE 0 245-1

SA 0. IS 0. WF 20.

NAME	%	RT	AREA	EC	RF	PRT
RAFINOSE	0.064	10.95	2004	01	620323.991	0.899
SACAROSE	10.50	15.54	191481	01	740514.560	1.
GLUCOSE	22.504	18.69	903817	02	800252.050	1.200
FRUTOSE	23.451	20.66	809449	02	715905.009	1.129
TOTALS	56.519		210671			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha g)

CHANNEL A INJECT 20-01-89 19:01:07



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 19:01:07 CH= "A" FS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 20 INDE" 16

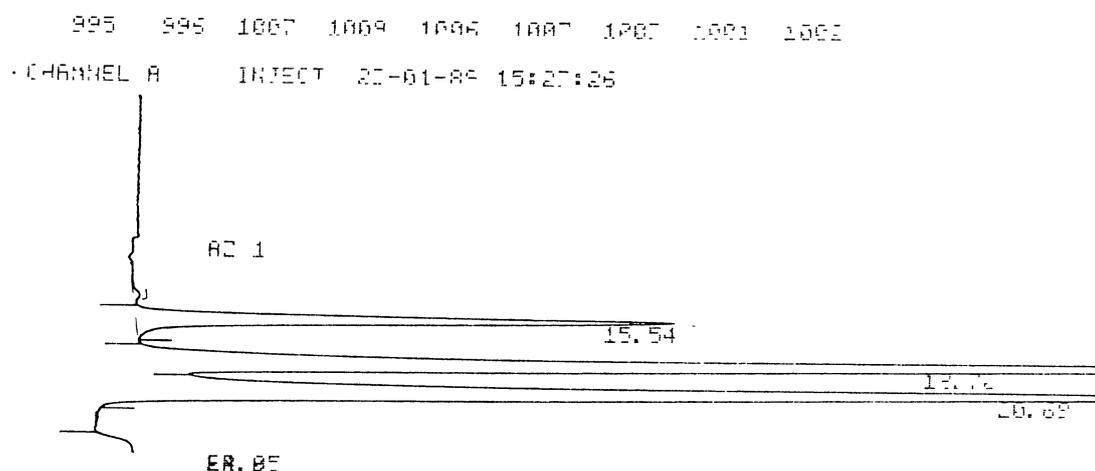
ANALYST: TERUEL

SAMPLE S 845-2

SA IS HF
0. 0. 80.

NAME	%	RT	AREA	BC	FF	FFI
SACAROSE	67.452	15.52	22700	01	747514.567	1.
GLUCOSE	22.749	18.75	226483	02	861252.057	1.233
FRUTOSE	25.299	20.67	229417	03	715825.073	1.212
TOTALS	55.504		524113			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha g)



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 15:20:26 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 12 INDE: 6

ANALIST: TERUEL

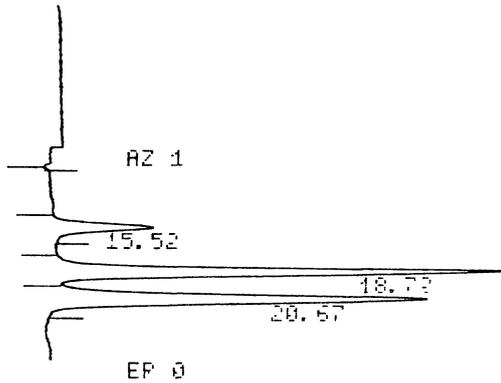
SAMPLE 8 845-8

SA 0. IS 0. WF 20.

NAME	%	RT	AREA	EC	RF	RET
SACAROSE	7.820	15.54	290214	01	740514.500	1.
GLUCOSE	(20.75%)	18.7	954020	02	830152.000	1.200
FRUTOSE	25.263	20.99	904558	01	715303.000	1.001
4	6.	24.95	8246	01		1.532
TOTAL	59.846		2157728			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha h)

CHANNEL A INJECT 22-01-89 17:41:38



ANALISE DE ACUCARES 22-01-89 17:41:38 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. PUN 17 INDE: 11

ANALYST: TEPUEL

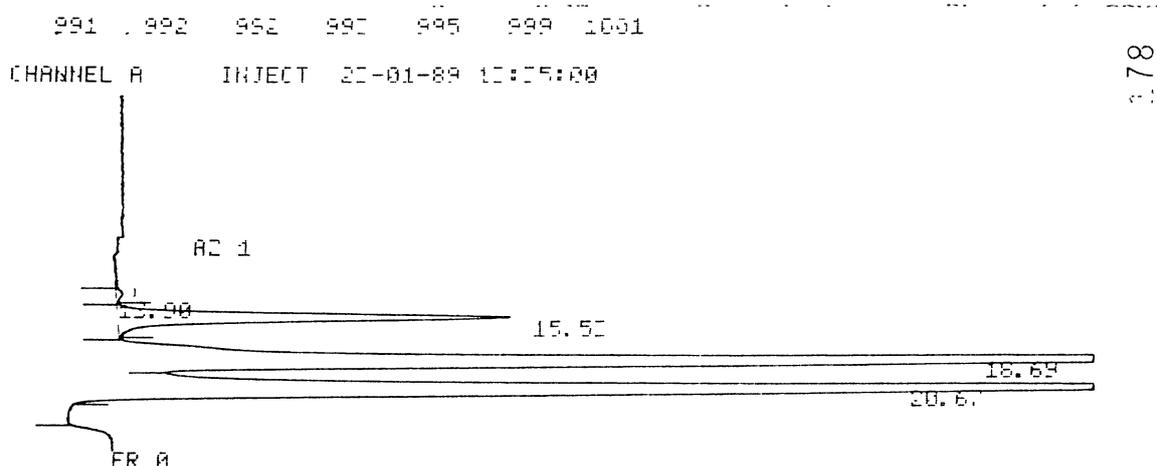
SAMPLE 0 845-4

SA 0. IS 0. WF 80.

NAME	RT	AREA	BC	PF	FFT
SACAROSE	15.52	52867	01	740514.560	1.
GLUCOSE	18.72	248414	02	801252.850	1.206
FRUTOSE	20.67	228057	01	715505.029	1.002
TOTALS		56.074		502638	

184

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha h)



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 10:05:00 CP= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. PUN 8 INDE: 4

ANALYST: TERUEL

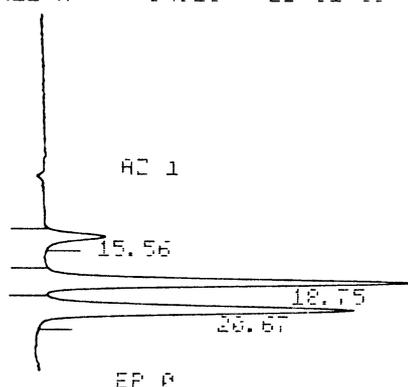
SAMPLE 4 845-4 / 1000A

SA 0. IS 0. WF 20.

NAME		RT	AREA	EC	FF	RPT
FRUTOSE	0.862	15.9	1958	01	600022.981	0.925
SACAROSE	5.795	15.50	215452	01	740514.580	1.
GLUCOSE	(25.191)	18.69	1011728	02	801250.050	1.200
FRUTOSE	(25.395)	20.67	504116	00	715905.009	1.001
TOTALS	57.144				2160252	

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha i)

CHANNEL A INJECT 20-01-89 19:28:17



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 19:28:17 CH= "A" FS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 21 INDE: 17

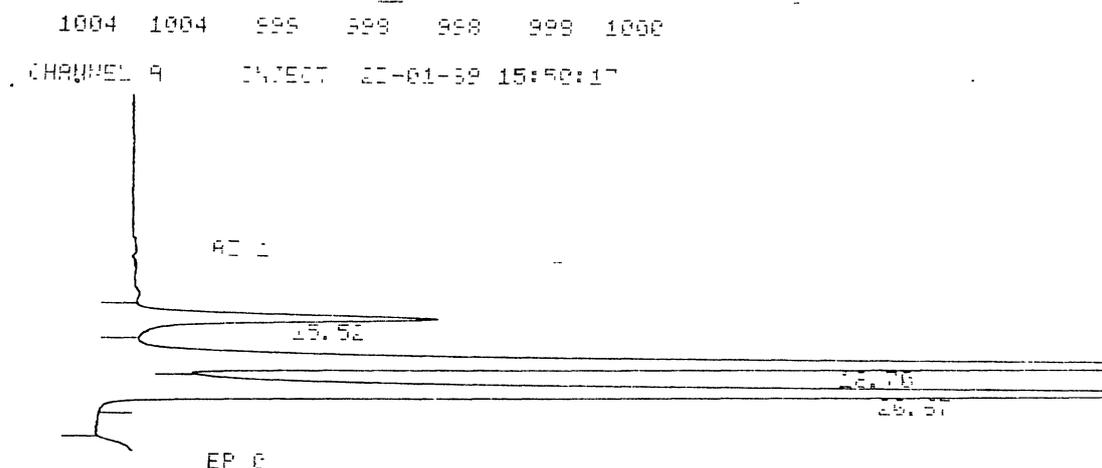
ANALYST: TEUFEL

SAMPLE 7 845-9 A 007 08

SA 15 WF
0. 0. 100.

NAME	N	RT	AREA	GC	RF	RAT
SACAROSE	(9.096)	15.56	10451	01	740514.560	1.
GLUCOSE	21.829	18.75	131970	02	200252.050	1.205
FRUTOSE	26.446	20.67	189007	00	715905.000	1.028
TOTALS			54.441		411758	

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha i)



ANALISE DE AÇÚCARES 07-01-89 15:52:17 CH= "9" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 10 INGEN 9

ANALYST: TEPUEL

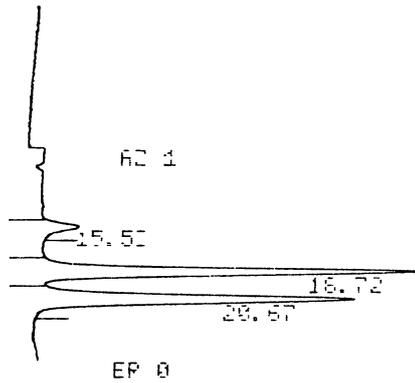
SAMPLE 9 845-9

SA	IS	UF
0.	0.	20.01

NAME	%	RT	AREA	BC	RF	FRT
SACAROSE	4.99	15.52	185416	02	740514.560	1.
GLUCOSE	25.912	18.7	1040409	02	801252.350	1.225
FRUTOSE	26.9	29.67	962478	02	715915.019	1.112
TOTALS	57.802		2128295			

Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha j)

CHANNEL A INJECT 27-01-89 18:08:18



ANALISE DE ACUCARES 27-01-89 18:08:18 CH= "A" PS= 1.

FILE 0. METHOD 5. RUN 18 INDEX 14

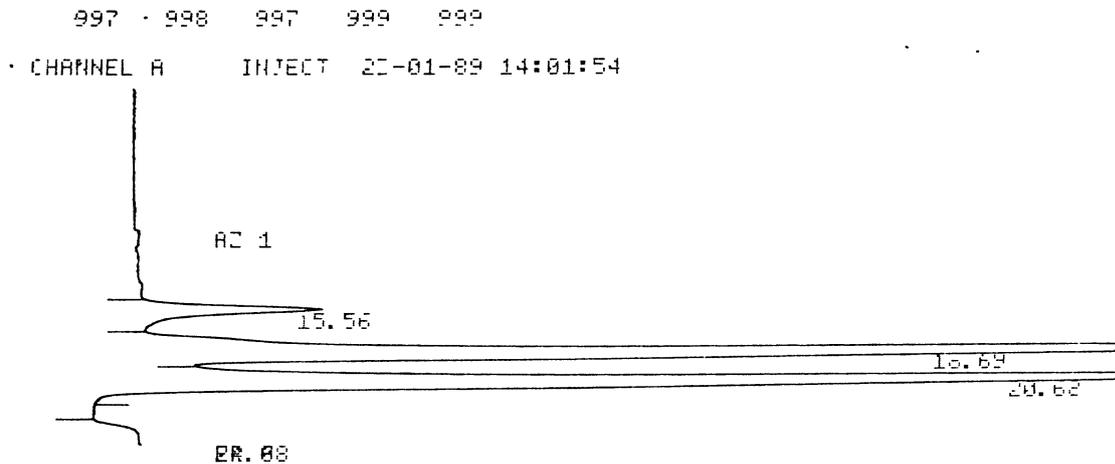
ANALYST: TERUEL

SAMPLE 4 845-5

SA 0. IS 0. NF 100.

NAME	A	PT	AREA	EC	FF	PPT
SACAROSE	12.562	15.50	12647	01	742514.560	1.
GLUCOSE	24.722	18.72	158671	02	800252.050	1.205
FRUTOSE	27.269	20.67	195201	03	715915.009	1.221
TOTALS	54.564				412949	

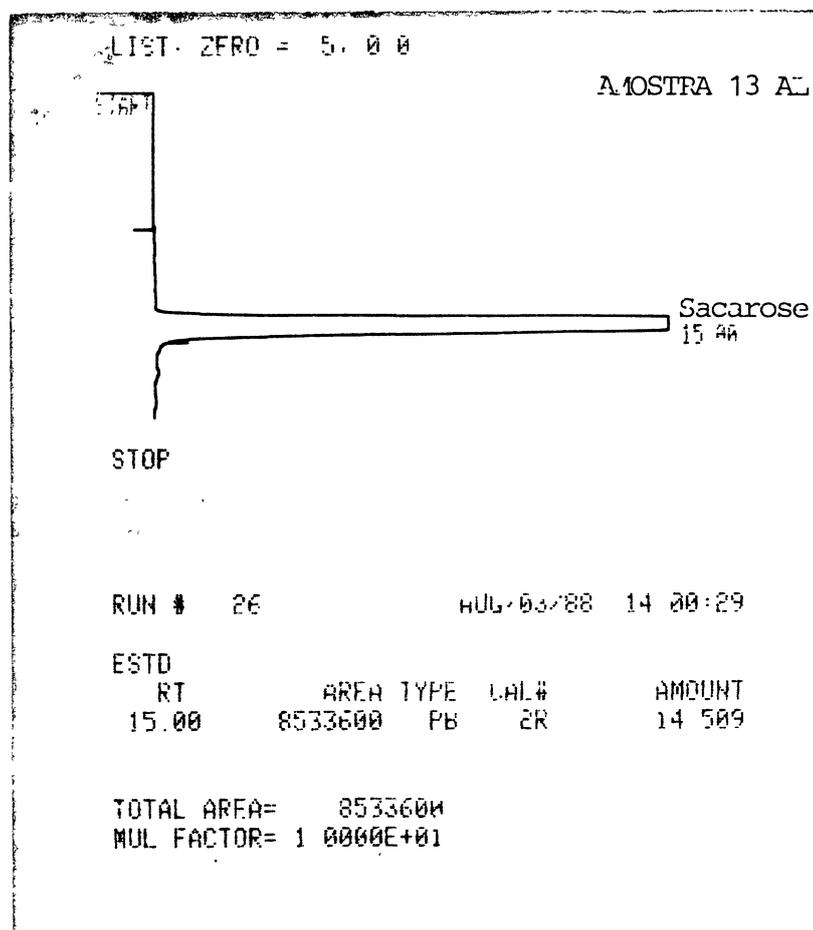
Cromatograma de amostra oriunda da hidrólise de solução a 50% de concentração inicial em peso de sacarose e a 70°C. (Tabela 34, linha j)



ANALISE DE ACUCARES 20-01-89 14:01:54 CH= "A" PS= 1.
 FILE 0. METHOD 5. RUN 9 INDE: 5
 ANALYST: TERUEL
 SAMPLE 5 845-5
 SA IS HF
 0. 0. 20.

NAME	RT	AREA	EC	RF	PPT
SACAROSE	15.56	123578	02	740514.560	1.
GLUCOSE	18.69	1099029	02	801252.050	1.201
FRUTOSE	20.68	981152	01	715905.009	1.329
4	24.68	10081	01		1.586
TOTALS		59.150		2219140	

Cromatograma de amostra da alimentação do experimento comentado às páginas 200 a 202, Figuras 17 e 18.



Influência do uso da temperatura média no leito,
sobre a precisão dos resultados obtidos

Por ser exotérmica a reação estudada e pelas características do equipamento empregado, mais especificamente, sua capacidade de remoção de calor do reator, observou-se uma elevação da temperatura da solução quando de sua passagem pelo leito catalítico, como já mencionado à página 198. Elevação esta mais pronunciada quanto maior a concentração da solução de alimentação e temperatura de reação. O aumento de concentração da solução, aumenta o calor liberado e a velocidade de geração de calor no sistema, para uma dada conversão.

Um aumento da temperatura reduz o tempo espacial necessário para a obtenção de uma certa inversão e conseqüentemente, exerce o mesmo efeito já referido, isto é, aumenta a velocidade de geração de calor no meio.

Assim, as maiores diferenças de temperatura encontradas, ao redor de 3,0°C referem-se ao teste realizado na faixa de 70°C e 50% de concentração da solução de alimentação.

Numa operação rigorosamente isotérmica determina-se uma constante de velocidade correspondente a temperatura de trabalho. Com um conjunto de constantes, pode-se correlacionar os dados em geral a uma equação do tipo:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

Com uma flutuação da temperatura ao longo do leito, digamos de T_1 e T_2 , passa-se a determinar experimentalmente uma constante média, correspondente a expressão:

$$\bar{k} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} k dT}{T_2 - T_1}$$

No caso aqui discutido, a constante experimentalmente determinada (\bar{k}) foi considerada correspondente à temperatura média aritmética.

Cabe comprovar assim, que mesmo sob as condições mais desfavoráveis, esta consideração não afetará significativamente os resultados obtidos. Dentre as estratégias disponíveis optou-se pela que se segue:

Partindo da premissa que o uso da temperatura média aritmética não afeta significativamente a precisão na determinação das constantes de velocidade, nas condições específicas deste trabalho, determinemos inicialmente, com os resultados disponíveis os valores numéricos da função $K=f(T)$ para concentração de alimentação de 50% em peso. Teremos assim

$$k = a \cdot e^{b/T} \quad \text{onde } a = 1,467 \times 10^9$$

$$b = - 7,585 \times 10^3$$

Na faixa de temperatura de 70°C, a mais crítica, considerando um ΔT algo superior ao encontrado experimentalmente e igual a 3,6°C, teremos, num exemplo numérico, T_1 e T_2 como respectivamente 68,2 e 71,8 C.

A constante de velocidade média encontrada sob tais condições seria:

$$\bar{k} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} k dT}{T_2 - T_1} = 0,3701 \text{ min}^{-1}$$

A temperatura correspondente a tal constante será dada pela expressão $k = a \cdot e^{b/T}$

$$T_k = 343,21 \text{ K}$$

Que é a temperatura constante do sistema, necessária para obter-se uma constante de velocidade igual à constante média experimental.

No entanto, considerou-se esta temperatura como sendo

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} = 343,15 \text{ K}$$

Isto é, a diferença entre a temperatura considerada e aquela que seria a mais representativa, nas condições mais críticas, menos isotérmicas, de todos os experimentos foi de 0,06° K.

Como as duas temperaturas são na prática iguais, a premissa inicialmente efetuada está confirmada, bem como a função utilizada na ilustração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALBERTSOVA, M. & ROD, V. Reactor for reactions in a liquid phase catalyzed by fluidized solid particles. Czech. CS 213, 830 (Cl. B01J8/18) 01 May 1984: 4p. Chemical Abstracts, 101 (22):124, 1984. Resumo.
- 2 ANANICHEV, A.V. et alii. Production of Crystalline Fructose from Glucose-Fructose Syrup. Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya, 21 (2):260-4, 1985.
- 3 _____. Effect of germanate, stannate, borate, and molybdate oxyanions on the equilibrium of D-Glucose isomerization using immobilized D-Glucose isomerase. Prikl. Bioklim. Mikrobiol, 23 (3):317-26, 1987. Chemical Abstracts, 107 (7):594, 1987. Resumo.
- 4 ANDERSON, A.P. Manufacture of Liquid Sugar from Granulated. Sugar, 47 (5):42-8, 1952.
- 5 ANDRES, C. Status Report-High fructose corn Sweeteners. Food Processing, (9):62, 1977.
- 6 ARKHIPOVICH, N.A. et alii. Hydrolysis of sucrose and the separation of glucose and fructose using ion-exchange resins. Sakharmaya Promyshlennost', (3):54-6, 1987. Chemical Abstracts, 106 (22):109, 1987. Resumo.
- 7 _____. Production of fructose from sucrose. Sakh. Promyshlennost', (5):55-7, 1986. Chemical Abstracts, 106 (8):116, 1986. Resumo.
- 8 ASCHENGREEN, N.H. Production of Glucose/Fructose Syrup. Novo Enzymes Division A 4614. Denmark. 1975. 3p.
- 9 BACCARO, A.M. & NOGUEIRA, I. Lider Mundial, não manda no mercado. Química e derivados, (3):37-40, 1984.
- 10 BAKAL, A.I. Sacharin Functionality and Safety. Food Technology, 41 (1):117-18, 1987.
- 11 BALDASSARI, P. Le prospettive dei "Liquid Sugars" nell' Industria alimentare ed il procedimento "Reggiane L.S." Industrie Alimentari, 10 (7):88-94, 1971.
- 12 _____. Production de sucre liquide à partir de mélasse de betterave par le procédé "Reggiane L.S.". La Sucrierie Belge, 91 (1):17-26, 1972.

- 13 BATES, F.J. et alii. Polarimetry, Saccharimetry and the Sugars. 1.ed. Washington, United States Government Printing Office. (Circular of the National Bureau of Standards C 440). 1942. 810p.
- 14 BERGHOFER, E.; KLAUSHOFER, H.; WIENINGER, L., Saccharoseinversion mit Kationenaustauschern I. Mitteilung Literaturübersicht Zucker, 30 (4/5):187-95, 1977.
- 15 _____ . II. Mitteilung Eigene Arbeiten. Zucker, 30 (4/5):196-203, 1977.
- 16 BOBBIO, F.O. & BOBBIO, P.A. Introdução a Química de Alimentos. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas. Fundação Cargill. 1985. 306p.
- 17 BOBBIO, P.A. & BOBBIO, F.O. Química do Processamento de Alimentos. Campinas, UNICAMP. Fundação Cargill. 1984. 232p.
- 18 BODAMER, G. & KUNIN, R. Heterogeneous Catalytic inversion of sucrose with cation exchange resins. Industrial and Engineering Chemistry, 43 (5):1802-5, 1951.
- 19 BOEHRINGER, C.F. & SOEHNE, G.m.b.H. The separation of fructose from glucose and the inversion of sucrose by cation exchange. Neth./Appl. 6, 610, 981 (Cl. C 08b) Feb. 6, 1967. 13 pg Chemical Abstracts, 67 (2):388, 1967. Resumo.
- 20 BONNEY, O.V. & THOMAS, J.P. Studies on the Continuous Inversion of Sucrose: I. Research Data. Journal of the American Society of Sugar Beet Technologists, 17 (3):187-94, 1973.
- 20a BORROTO et alii. Kinetics of Degradation of Invert Sugar. Cuba Azucar Oct-Dec. 9-18, 1973. Food Science and Technology Abstracts, 6 (7):7L439, 1974. Resumo.
- 21 BOSE, I.S. & MUKHERJI, S. Invert sugar from sucrose by an ion-exchange process. Proc. Am. Conv. Sugar Technol. Assoc. India, 28:201-6, 1960. Chemical Abstracts, 58:4717, 1963. Resumo.
- 22 BROWNE, C.A. & ZERBAN, F.W. Handbook of Sugar Analysis. 3ed. New York, 1941. 1353p.
- 23 BRUDER, F. & MOROZ, R.D. Production of Liquid Sugar from Raw Sugar. Sugar y Azucar, 76 (3):33-40, 1981.
- 24 BUCHANAN, S. et alii. Energy of Activation and Temperature for the hydrolysis of Sucrose. International Journal of Chemical Kinetics, 15 (11):1229-34, 1983.
- 25 CAO, J. An improved method for preparation of fructose. Yiyao Gongye, 18 (6):270, 1987. Chemical Abstracts, 108 (3):630, 1988. Resumo.
- 26 CARASIK, W.G. & CARROLL, J.O. Development of immobilized enzymes for production of high-fructose corn syrup. Food Technology, (10):85-91, 1983.

- 27 CAVALLARO, L. & MANTOVANI, G. The inversion of sucrose by ion-exchange resins. Industria Saccarifera Ital, 50, 221-5, 1957. Chemical Abstracts, 53: 20852, 1959. Resumo.
- 28 CHIKIN, G.A. Heterogeneous catalytic inversion of sucrose with cation-exchange resins. Tr. Lab. Ionobmen. Protsessov Sorbitssi Nauch.- Issled. Fiz. - Khim - Inst. Voronezh. Gos. Univ. N°1 190-7, 1966. Chemical Abstracts, 68 (8):3061, 1968. Resumo.
- 29 COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F. Chemical Engineering. 2ed. London, A. Wheaton & Co Ltd, 1982. V3. pl-182.
- 30 CUBENAS, G.J. & SCHRADER, L.F. Cost of producing High-Fructose Corn Syrup. Sugar y Azucar, 74 (12): 31-3, 1979.
- 31 DAWBER, J.G.; BROWN, D.R.; REED, R.A. Acid-catalysed hydrolysis of sucrose. Journal of Chemical Education, 43 (1):34-5, 1966.
- 32 DE ALMEIDA, J.J.R. & GLASSER, D. Catalysis of Sucrose Inversion by Cation Exchange Resin. South African Journal of Science, 69 (4):109-12, 1973.
- 33 DEVILLERS, P.L. & LOILIER. Hydrolyse du saccharose par l'acide chlorhydrique et par des échangeurs de cations sulfonés ou carboxyliques. Industries Alimentaires et Agricoles, 75: 465-70, 1958.
- 34 DOTY, T.E. & VANNINEN, E. Crystalline Fructose: Use as a Food Ingredient Expected to Increase. Food Technology, 29 (11):34-38, 1975.
- 35 DZIEZAK, J.D. Sweeteners and Product Development. Food Technology, 40 (1):111-130, 1986.
- 36 EMMERICH, A.; SCHACHTEN, G. Sucrose inversion on acid ion exchangers. Zucker - Beih. 4 (1):19-25, 1960. Chemical Abstracts, 54 (16):16881, 1960. Resumo.
- 37 ENZYMATIC Production of Fructose. Sugar y Azucar, 66 (9):22 e 24, 1971.
- 38 ERMOLAEVA, G. & GALBÁN, I. Propriedades Tecnológicas de los Siropes Invertidos. Cuba Azucar, Oct/Dec.: 41-4, 1983.
- 39 _____. & SAPRONOVA, L.A. Conditions for 5-hydroxy methyl furfural formation in sugar sirups. Sakh. Prom - st', (2):31-2, 1982. Chemical Abstracts, 96 (16): 121, 1982. Resumo.
- 40 ESTEVES, A.M.L.; FERREIRA, V.F.; PAIVA, L.M.C. A new process for obtaining invert sugar using carbon dioxide. Starch/Staerke, 38 (5):173-5, 1986.
- 41 FDA clears Hoeschst's non-caloric sweetener for use in dry foods. Food Technology, 42 (10):108, 1988.

- 42 FERREIRA, V.F.; PAIVA, L.M.C.; ESTEVES, A.M.L. Utilization of Carbonic gas in the invert sugar process. Braz. Pedido PI BR 85 02,612 (Cl. C13k3/00) 05 Nov, 1985 Appl. 85/2, 612, 31 May 1985, 6 pp. Chemical Abstracts, 106 (2):91, 1987. Resumo.
- 43 FIESER, L.F.; FIESER, M. Química Orgânica Superior. led. Barcelona-México, Ediciones Grijallo S.A. 1966. 1405p.
- 44 FLANAGAN, T.E.; STAHL, G.; LEVINE, K.F. Automatic sugar liquefaction/invert system provides complete batch size, blend flexibility accuracy to $\pm 1\%$ Brix Food Processing, 39 (12):126-9, 1978.
- 45 FODOR, J. & HAJÓS, Z. Hydrolysis Catalysed by ion exchange resins. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 7:133-48, 1955.
- 46 FRATTALI, V.P. Regulatory and Nutritional Aspects of fructose and sugar alcohols in foods. Food Technology, (1):67-69, 1980.
- 47 GABR, S.; GHALI, Y.; NAKHLA, A.M. Chemical study on the degradation products of acid sucrose inversion. Annals of Agricultural Science, Ain Shams University 25 (1/2) 1-8 (1980, publ.1985). Food Science and Technology Abstracts, 18 (10):92, 1986. Resumo.
- 48 GELARDI, R.C. The Multiple Sweetener Approach and New Sweeteners on the horizon. Food Technology, 41 (1): 123-124, 1987.
- 49 GILLILAND, E.R.; BIXTER, H.J.; O'CONNELL, J.E. Catalysis of Sucrose inversion in Ion-Exchange Resins. Ind. Eng. Chem. Fundam, 10 (2):185-91, 1971.
- 50 GOVINDAN, K.P. & BAFNA, S.L. Catalysis by ion exchange resins. Sucrose Inversion. J. Sci. Industr., 15B:666-67, 1956.
- 50a HAMMET, L.P. & PAUL, M.A. The Relation between the Rates of Some Acid Catalyzed Reactions and the Acidity Function, Ho. J. Amer. Chem. Soc., 56(4):830-2, 1934.
- 50b HASKELL, D.R. Studies on the Continuous Inversion of Sucrose: II, Application of Research Data. Journal of the American Society of Sugar Beet Technologists, 17 (3):195-9, 1973.
- 51 HEIDT, L.J. & PURVES, C.B. The unimolecular rates of hydrolysis of 0,01 Molar Methyl - and Benzylfructofuranosides and - Pyranosides and of sucrose in 0,00965 Molar Hydrochloric Acid at 20 to 60°. J. Am. Chem. Soc., 60 (5):1206-10, 1938.
- 51a HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, McGraw-Hill, 1962. p 1-243.
- 52 HERVÉ, D. Ion Exchange in the Sugar Industry - 1. Process Biochemistry, 9 (4): 14-6, 1974.
- 53 _____ - 2. Process Biochemistry, 9 (5):31-4, 1974.

- 54 _____ & LANCRENON, X. Nouveaux Procédés d'échange d'ions en sucrerie. Présentation de procédés de fabrication de sucre liquide en sucrerie et en raffinerie à l'aide de résines échangeuses d'ions. Industries Alimentaires et Agricoles, 98 (7/8): 613-22, 1981.
- 55 _____. Production of Liquid sugar from molasses. Prospects for the use of ion-exchange resins. Sep. Processes/Membr. Ion-Exch. Freze- Conc. Food Ind. Int. Symp. (Fr): A.P.R.I.A.: Paris, Fr. B14: 22p, 1975.
- 56 HOMLER, B.E. Properties and Stability of Aspartame Food Technology, 38 (7): 50-55, 1984.
- 57 HONIG, P. Principios de Tecnologia Azucareira - Tomo I. México, Compañía Editorial Continental, 1969. v.1 43-100.
- 58 HSIEH, P.T.; SU, T. Sucrose inversion by ion-exchange resins. Effects of salt-form resins on inversion rate. J. Chinese Chem. Soc., 3 41-46, 1956.
- 59 IBGE - Anuário Estatístico do Brasil 1987/88. Rio de Janeiro, 1988. 740p.
- 60 IHMS, K.; OH, I.H. Correlation of a two-phase model for macroreticular resin catalyst in sucrose inversion J. Chem. Eng. JPN, 17 (1): 58-64, 1984.
- 61 Institute of Food Technologist Expert Panel Sweeteners: Nutritive and Non-Nutritive. Food Technology, 40 (80): 195-206, 1986.
- 62 IVIE, K.F. Cromatografia Líquida en Alta Performance en el Análisis de Azúcar. Sugar y Azucar, 77 (3):80-1, 1982.
- 63 JERSCH, C. Some Applications of Fructose. Confectionery Manufacture and Marketing, 21 (2): 11, 1984.
- 64 KAICHI, S. Hydrolysis of Carbohydrates in the Presence of Hydrochloric Acid or Acidic Ion-exchange Resins. Bull. Chem. Soc. Japan, 30 (8): 844-7, 1957.
- 65 KRAIL, K. Las perspectivas de Nutrasweet dentro de "las perspectivas" para edulcorantes alternativos. Boletim GEPLACEA, 4 (5): 29-33, 1987.
- 66 KROL, B. Side Reactions of Acid Hydrolysis of sucrose. Acta Alimentaria Polonica, 4 (4): 373-80, 1978.
- 67 KUNIN, R. Catalysis with ion exchange resins . Rohm and Haas Company. Fluid Process Chemicals. Nº 127, 1972. 4p.
- 68 _____. Catalysis with ion exchange resins (Continued) Rohm and Hass Company. Fluid Process Chemicals. Nº 135, 1973. 4p.
- 69 _____. Ion exchange resins. 2ed. New York, John Wiley & Sons, 1958. 466p.

- 70 KUPITSEVICH, Y.E. et alii. Chromatographic Separation of Fructose and Glucose from an Aqueous Solution. Applied Biochemistry and Microbiology, 21 (1): 106-11, 1985.
- 71 _____. Preparative chromatographic separation of glucose-fructose mixtures. Effect of the method of filling the column with a cation exchange resin and loading of the sample. Sakharnaya Promyshlennost' (7): 53-8, 1986. Chemical Abstracts, 105 (22):124, 1986. Resumo.
- 72 LAUS, A.C.; FERREIRA, C.M.; NAKAMURA, L.M.K.; FERREIRA, U.F. Process for inverting sucrose without using an external acid catalyst, PI BR 86 02,893 (Cl Cl 3k3/00), 15 de setembro de 1987, Appl 86/2,893,23 - Junho de 1986, 9p. Chemical Abstracts, 108 (22): 108, 1988.
- 73 LEININGER, P.M. & KILPATRICK, M. The Inversion of Sucrose J. Amer. Chem. Soc., 60 (12): 2891-9, 1938.
- 74 LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. Cinética química aplicada. led. São Paulo, Edgard Blücher 1974. Iv. 210p.
- 75 _____. Engenharia das reações químicas - Cálculo de reatores. led. São Paulo, Edgard Blücher, 1974. 2v. 274p.
- 76 LIFSCHULTZ, N. & DRANOFF, J.S. Inversion of Concentrated Sucrose Solutions in fixed beds of ion exchange resin. Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Development, 7 (2): 266-9, 1968.
- 77 L'VOVA, K.V.; KOLOBOV, Y.T. An experiment with ion exchangers. Khim. Shk. 25 (2):87, 1970. Chemical Abstracts, 73 (11):2, 1970. Resumo.
- 78 MARIANI, E. Cinética dell'inversione del saccarosio a mezzo di resine scambiatrici di ioni Ann. Chim. Applicata, 39: 283-290, 1949.
- 79 _____. Cinética dell'inversione del saccarosio a mezzo di resine scambiatrici di ioni - Nota II Ann. Chim. Applicata, 40: 500-511, 1950.
- 80 MARIGNETTI, N. La Fabbricazione dell'zucchero liquido. L'Industria Saccarifera Italiana, 66 (6): 159-63, 1973.
- 81 MATSUZAWA, S. et alii. Hydrolysis of sucrose in the presence of partially sulfonated poly (vinyl alcohol) Journal of Polymer Science: part C: Polymer Letters, 24 (10): 533-6, 1986.
- 82 MC GOVERN, T.J. & DRANOFF, J.S. Sucrose Inversion by Partially Deactivated Ion Exchange resin Beds. Aichej 16 (4): 536-8, 1970.
- 83 MEEKER, E. Sugar: How Does its properties, reactions, varieties, fit into candy making. Candy & Snak Industry, 136 (7): 50, 60, 88, 1971.

- 84 MERCK INDEX. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 10ed. Rahway, Merck, 1983. 1463p.
- 85 MICHEL, H. (Roquete Freres S.A.) Process for the manufacture of glucose syrups and crystallized dextrose from sucrose and apparatus for its preparation. Eur. Pat.Appl. EP 237.442 (CL. C 13h1/00), 16 de setembro de 1987, FR Appl 86/3.688, 14 de março de 1986, 6p. Chemical Abstracts, 108 (8): 118, 1988. Resumo.
- 86 MILLER, W.T. The Legacy of cyclamate. Food Technology, 41 (1): 116, 1987.
- 87 MOROZ, R.D. et alii. Levulose and Invert Sugars. Sugar y Azucar, 68 (8): 46-52, 1973.
- 88 MURAKAMI, Y. & MORI, O. Catalytic Inversion of sucrose with Amberlyst 15. Kogyo Kagaku Zasshi, 69(3), 188, 1986. Chemical Abstracts, 66 (1): 308, 1967. Resumo.
- 88a OSUGI, S. Inversion of Cane Sugar by Mineral - Acid-Soil. Ber: Ohara Inst. Landu. Forsch, 1: 579-97, 1920.
- 89 PÁL, G. Forum - Liquid Invert Sugar. Manufacturing. Acta Agronomica Academiae Scientiarum Hungaricae, 28 (1/2) 193-295, 1979.
- 90 PAREKH, S.R. & MARGARITIS, A. Continuous hydrolysis of fructans in Jerusalem artichoke extracts using immobilized nonviable cells of "kluveromyces marxianus". Journal of Food Science, 51 (3): 854-5, 1986.
- 90a PARKER, F.W. & BRYAN, O.C. Soil Acidity as Measured by Sugar Inversion, the truog test and the hydrogen-ion concentration and its relation to the hydrolysis of ethyl acetate. Soil Science, 15 (2): 99-107, 1922.
- 91 PARKER, K.J. Chemical Problems in the Sucrose Industry La Sucrierie Belge, 89 (3): 119-26, 1970.
- 92 PEPPER, T. & OLINGER, P.M. Xylitol in sugar-free confections. Food Technology, 42: (10): 98-106, 1988.
- 93 PETHYBRIDGE, A.D. A study of the rate of inversion of sucrose in aqueous solutions of some strongly dissociated acids: Primary kinetic salt effects and acidity constants. J. Chem. Soc., (A), (9): 1345-50, 1969.
- 94 PINDAT, M.A. Contribution à l'étude de l'inversion du saccharose en présence de résines échangeuses d'ions. Sucr. Franç. 98: 272-80, 1957.
- 95 PITOCELLI, A.R. Ion exchange catalysis and matrix effects.Pittsburg, Rohm and Haas, 1975. 19p.
- 96 QUAST, D.G. Características de qualidade e usos do açúcar cristal. Alimentos & tecnologia, (6): 50-4, 1986.
- 97 _____. (COPERSUCAR) Tipos de açúcar produzidos no Brasil. Alimentos & tecnologia, (4): 49-52, 1986.
- 98 RACOTTĂ, V. & ENESCU, A. Obținerea zahărului invert prin cataliză cu răzini ionice. Institutul de cercetări alimentare. 19 (10): 555-7, 1968.

- 98a RAMANAUSKAS, J. Studies on the Continuous Inversion of Sucrose III, Physical Installation. Journal of the American Society of Sugar Beet Technologists, 17 (3): 200-11, 1973.
- 98b RAPP, A. et alii. Volatile Constituents of invert sugar Vitis, 22(4):387-394, 1983. Food Science and Technology Abstracts 17(1): 1H112, 1985. Resumo.
- 99 REED, E.W. & DRANOFF, J.S. Ion Exchange Resin Catalysis of Sucrose Inversion in Fixed Beds. Ind. Eng. Chem. Fundam., 3 (4): 304 - 7, 1964.
- 100 REUSCH, W.H. An Introduction to Organic Chemistry. San Francisco, Ca, Holden Day, 1977. 817p.
- 101 ROHM and HASS COMPANY, Amber - hilites - Fluid Process Chemicals nº 182. 1976. 4p.
- 102 _____ . Amberlite ion exchange resins laboratory guide, USA, Rohm and Haas. Co. 1979. 45p.
- 103 _____ . Company technical bulletin fluid process Chemicals IE 94-65/78 - 17 pg USA, 1978 - Amberlyst 15 synthetic resin catalyst.
- 104 _____ . Technical bulletin fluid process Chemicals IE 163-69/76 7 pg USA, 1979 - Amberlite IR-118 (H) technical notes.
- 105 SAITO, H. et alii. Liquid phase reactions catalyzed by ion-exchange resins. Kogyo Kagaku Zasshi; 64, 1733-7 1961. Chemical Abstracts, 57 (3):2898, 1962. Resumo.
- 106 SATYANARAYANA, B. & VARMA, Y.B.G. Heterogeneous catalysis of inversion of sucrose. Indian Journal of Technology, 8 (2): 58-61, 1970.
- 107 SCHNEIDER, H.G. Investigations on the production of high quality invert syrup and liquid sugar at the Euskirchen factory of Pfeifer & Langen. I and II. International Sugar Journal, 73 (867): 69-73, 100-4, 1971.
- 108 SCHOEBEL, T.; TANNENBAUM, S.R.; LABUZA, T.P. Reaction at Limited Water Concentration. 1 - Sucrose Hydrolysis, Journal of Food Science, 34 (4): 324-9, 1969.
- 109 SHAW, P.E.; TATUM, J.H.; BERRY, R.E. Acid-catalyzed degradation of D-fructose. Carbohyd. Res., 5 (3): 266-73, 1967.
- 110 SIEGERS, G.; MARTINOLA, F. Sucrose Inversion with cation exchange resins. Int. Sugar Jnl., 87 (1034): 23-6, 1985.
- 111 SIZER, J.W. The kinetics of Catalyzed Sugar Hydrolysis as a function of temperature. Journal of Cellular and Comparative Physiology, 16, 61-76, 1937.
- 112 SKRIPNIK, Z.D.; STRAZHESKO, D.N. Ion-Exchange catalysis in solutions in the presence of activated carbons and synthetic ion exchanges. Tr. Vses. Nauch - Tekh. Konf, 1965. Chemical Abstracts, 71 (10):312, 1969. Resumo.

- 113 STANHOPE, E.R. Edulcorantes de Maiz. Boletim GEPLACEA (Grupo Executivo de Exportadores de Açúcares de Países Latino Americanos), 4 (5): 26-29, 1987.
- 114 STEGINK, L.D. Aspartame: Review of the Safety Issues. Food Technology, 41 (1): 119-121, 1987.
- 115 STEINBACH, K.J.; GRUNERT, K.S.; TÄUFEL, K. Über das Verhalten von Sacchariden gegenüber Ionenaustauscharzen. 2. Mitt. Quantitative Untersuchungen über die Hydrolyse von Disacchariden in wäßriger Lösung durch Wofatite. Nahrung 5, 617-36, 1961.
- 116 STRAZHESKO, D.N.; LARINA, A.A; STAVITSKAYA, S.S. Catalytic effect of active carbons and their porous structure. Adsorbtsiya Adsorbenty 5, 11-14, 1977. Chemical Abstracts, 89 (14): 584, 1978. Resumo.
- 117 SUNTINANALERT, P.; PEMBERTON, J.P.; DOELLE, H.W. The Production of Ethanol plus Fructose Sweetener using fructose utilization negative mutants of "zimononas nobilis" Biotechnology Letters, 8 (5): 351-6, 1986.
- 118 SUSSMAN, S. Catalysis by Acid-Regenerated cation exchangers Industrial Engineering Chemistry, 38: 1228-1230, 1946.
- 119 SZEJTLI, J.; HENRIQUES, R.D.; CASTIÑEIRA, M. Mechanism of the Acid Hydrolysis of Saccharose and Raffinose. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 66 (2): 213-27, 1970.
- 120 TADRA, M.; TUMA, J.; KULHANEK, M. Monosaccharides from sucrose. IV-glucose and fructose preparation by column chromatography. Listy Cukrov. 101(1): 10-15, 1985. Chemical Abstracts, 103 (10):86, 1985. Resumo.
- 121 TAKEDA, M. IMURA, T. Catalytic inversion of sucrose with ion-exchange resin. J.Shimonoseki Univ. Fisheries, 13: 103-108, 1964.
- 122 TAMER, A. O novo acordo do açúcar. Conjuntura Econômica, 37 (2): 145-6, 1983.
- 123 THOMAS, G.G. & DAVIES, C.W. Ion exchange resins as catalysts. Nature, 159 (3):372, 1947.
- 124 TOLVALY, L.; GERLE, A.; GERLE, J.M. Coated stable foam products of a natural protein base for diabetics. Hung. Halasztott HU 3.059 (C1 A23 63 100) 1986, 10p. Chemical Abstracts, 105 (11): 553, 1986. Resumo.
- 125 USTINNIKOV, B.A.; MAKEEV, D.M.; GRISHKOVA, N.S.; STRAKHOVA, S.A. Dynamics of invert sugar formation in relation to conditions of sugar inversion. (VNIIPBT, USSR). Fermentn. Spirt. Promyshlennost, 1986, (6), 20-4. Chemical Abstracts, 106 (15): 517, 1987. Resumo.
- 126 VAN DAM, H.E. & KIEBOOM, A.P.G.; VAN BEKKUM, H. The conversion of fructose and glucose in acidic media: formation of hydroxymethylfurfural. Starch/Starke, 38 (3): 95-101, 1986.

- 127 VOLL, T. Anatomy of success for a new ingredient. Product Development (11): 70-1, 1974.
- 128 VUKOV K. Kinetic aspects of sucrose hydrolysis. The International Sugar Journal, 67 (6): 172-5, 1965.
- 129 _____.; BARTA, J. Manufacture of Jerusalem artichoke syrup and fructose in the Hosszuhegy agricultural combined unit. Cuhoripar 40(1): 36-9, 1987. Chemical Abstracts, 107 (10): 114, 1987. Resumo.
- 130 YOSHIOKA, T.; TERAMOTO, K.; SHIMAMURA, M. M. Sucrose inversion. Japan Kokai 76 48,443 (Cl. C13 K/06) 26 Apr. 1976 5pp Chemical Abstracts, 85 (10): 132, 1976.
- 131 WAALE, J. & WATERMAN, H.I. Préparation de sirops purs de fructose à partir du sucre de canne. Chimie & Industrie, 68: 889-895, 1952.
- 132 WADMAN, W.H. Some Reactions of Sugars catalysed by a Cation-exchange resin J. Chem. Soc. 1: 3051-5, 1952.
- 133 WALTER, R.D. Sweetening Ingredients in the Canning Industry. Food production/Management, (9): 10-13, 1974.
- 134 WARD, J.R. On the temperature dependence of the activation enthalpy for sucrose hydrolysis. International Journal of Chemical Kinetics, 17 (1): 11-15, 1985.
- 135 _____. Sucrose hydrolysis - temperature dependence of the activation energy. Report 1985, CRDC-TR 84073; Order Nº AD-A154974, 16 pg Chemical Abstracts, 105 (23): 632, 1986. Resumo.
- 136 WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics. 51ed. Cleveland, Ohio. The Chemical Rubber Co, 1970. pg. D-216.
- 137 WOERMANN, D. Hydrolysis of Sucrose Catalysed by Cation Exchange Membranes Loaded with Hydrogen and Potassium Ions. Ber Bunsenges. Phys. Chem., 74 (4): 385-7.