SEPARAÇÃO DE FRUTOSE E GLICOSE POR ADSORÇÃO SELETIVA EM LEITO DE RESINA CATIONICA TROCADORA DE IONS

LISANDRO CARMONA DE SOUZA*

Objetiva a revisão bibliográfica dos estudos experimentais sobre a separação de frutose e glicose por adsorção seletiva em leito de resina cationica trocadora de ions. Descreve o mecanismo básico desta operação e analisa as características e vantagens dos processos industriais de leitos fixo e móvel. Estuda a situação ótima de separação para os parâmetros: temperatura, concentração de alimentação, vazões de eluente e de alimentação entre outros.

1 INTRODUÇÃO

A frutose oriunda da hidrólise (inversão ácida ou enzimática) da sacarose ou da isomerização da glicose apresenta-se em solução juntamente com sua isômera, a glicose. Os teores de glicose e frutose obtidos nestas soluções são de 50 e 42-44%, respectivamente (2,7,30,32,36,40). Em relação à doçura da sacarose, a da frutose é cerca de 50% maior e da glicose 25-30% menor (5,10,18,20,32,40,41). Para aumentar a doçura da solução torna-se necessário, portanto, um enriquecimento no teor de frutose (2,32,34,36). Além da doçura, outras propriedades inerentes apenas à frutose são inibidas quando esta se apresenta em solução com a glicose, impedindo vários de seus possíveis usos industriais (40).

Apesar da dificuldade de separação industrial, pois as propriedades químicas e a estrutura desses dois carboidratos são muito semelhantes, há grande interesse prático nessa separação (2,5,19,21,40). Várias razões indicam a adsorção seletiva em leito de resina cationica trocadora de ions como a melhor dentre as possibilidades (2,7,11,21,32,40).

* Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Paraná, cursando Mestrado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2 A OPERAÇÃO DE ADSORÇÃO SELETIVA

2.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE ADSORÇÃO SELETIVA

Segundo HASHIMOTO, a adsorção seletiva em resinas trocadoras de íons é um método que pode ser dividido em:

- a) processos cromatográficos em leito fixo;
- b) processos em leito móvel em contra-corrente;
 - b.1) com movimento real;
 - b.2) com movimento simulado (21).

O mecanismo dessas operações baseia-se na formação de dois complexos de cálcio: o frutatoso e o glucosato. A diferença entre eles já fora observada por Waale & Waterman em 1952, permitindo sua separação (apud 39). A frutose e a glicose apresentam diferentes capacidades complexantes e os complexos, diferentes constantes de dissociação, solubilidade e adsorção (26). O frutatoso é mais estável, dissocia-se menos e, conseqüentemente, é mais adsorvido. Alimentando-se uma solução desses dois monossacarídeos a uma coluna carregada com resinas trocadoras de cátions ocorre adsorção, posteriormente um fluxo de eluente (água) conduz a glicose mais rapidamente do que a frutose, permitindo sua separação (1,3,5,8,11,17,32,36,40,42,43,45,47).

2.1.1 Processo cromatográficos em leito fixo

Algumas das características desses processos são:

- a) possibilita a injeção repetida de amostras para se estudar o comportamento do leito após várias separações idênticas (5);
- b) permite o reciclo para melhorar a pureza de separação (5);
- c) auxilia o estudo dos efeitos da temperatura, concentração e volume das amostras em separação (7);
- d) obtém-se soluções mais concentradas e de maior pureza do que o sistema semi-contínuo (3,4,11).

A operação cromatográfica em regime de batelada é feita em uma única coluna com leito fixo quando: a curva de eluição é aguda; o custo de regeneração e/ou substituição da resina é baixo, ou ainda quando por razões de temperatura ou pressão não corriqueiras, seja necessário prevenir cristalização ou deteriorização de produto (21).

Usa-se colunas em série ou paralelo para se evitar a carga e recarga e permitir maior altura de leito no espaço disponível. São empregadas com soluções microbiologicamente ativas ou cujo teor de sólidos em suspensão é elevado (21). Prefere-se colunas em série quando a curva de separação é muito gradual ou quando se deseja maior pureza do produto. As colunas em paralelo permitem altas vazões de soluções viscosas, minimizando a perda de carga total (25).

O fluxo descendente promove filtração (retendo sólidos nas partículas do adsorvente), que aumenta a perda de carga e requer retro-lavagem. O fluxo ascendente diminui a porosidade aparente do leito devido à sua expansão, fazendo porém com que o eluente a-

presente-se turvo pela presença de sólidos em suspensão (25). O empacotamento do leito sob pressão minimiza a tendência à fluidização (13).

Quanto ao tratamento matemático, o efeito de parede e do tamanho da coluna parecem ser significativos quando a altura da coluna é menor que 22,5 cm e o diâmetro menor que 40 vezes o da partícula (31). No sistema intermitente, os modelos de adsorção são os do regime transiente (21).

Apesar de suas vantagens as operações em batelada têm recebido pouca aplicação industrial (3,11). Isto se deve a algumas desvantagens frente aos sistemas contínuos:

- a) trabalham com pequenas vazões e recuperações, apresentando , numa mesma separação, maior custo e menor eficiência (11);
- b) são pouco flexíveis, gerando menor produção e não utilizando efetivamente toda a resina (4,21);
- c) requerem grande diferença no coeficiente de adsorção das duas substâncias a serem separadas (21).

2.1.2 Processos em leito móvel com movimento real em contra-corrente

As primeiras tentativas de processos contínuos foram através de sistemas em contra-corrente, onde a resina ascendia na coluna enquanto uma solução de açúcares descia pelo leito. As dificuldades de vedação; de mistura da solução em tubos, junções, etc; de empacotamento não uniforme do leito (canais preferenciais) e a auto-abrasão gerada pelos movimentos das partículas, diminuem muito a eficiência destes sistemas (3,21).

2.1.3 Processos em leito móvel com movimento simulado em contra-corrente

Devido às dificuldades apresentadas pelos sistemas de movimento real em contra-corrente, buscou-se sistemas de simulação de movimento em contra-corrente. A primeira tentativa consistiu em fazer com que um ponto fixo de alimentação fosse submetido seqüencialmente a um conjunto de colunas que se moviam em torno dele. Obteve-se baixa uniformidade no empacotamento do leito e, pela dificuldade de rotação das colunas, surgiram problemas mecânicos de vazamentos (3). Utilizou-se então, válvulas pneumáticas controladas automaticamente, fazendo com que os pontos de alimentação, injeção de eluente e os de coleta de solução rica em frutose e em glicose, girassem em torno de um conjunto de colunas fixas. A abertura e o fechamento das válvulas geram um circuito fechado que simula perfeitamente o movimento contra-corrente, podendo-se inclusive utilizar o mesmo tratamento matemático, com boa aproximação dos resultados experimentais obtidos (4,5,11,13, 16,19,21,31), embora não haja movimento real das partículas do adsorvente (1-7, 11-13, 17, 21, 22).

Os sistemas contínuos simulados em contra-corrente apresentam vantagens sobre os de batelada devido a:

- a) maior eficiência e menor custo de operação (11);
- b) maiores vazão e área para transferência de massa (3,4);

- c) não requerem reciclo; a saída de produtos é contínua (7);
- d) melhor reprodutibilidade ciclo a ciclo (7);
- e) alta flexibilidade nas vazões de alimentação e do eluente (7);
- f) utiliza melhor o potencial da resina, requerendo menor quantidade de resina, menos instrumentação e equipamento mais reduzido para o mesmo trabalho (25,38);
- g) consome menor tempo de serviço por ciclo total (25,38).

2.2 PARÂMETROS PARA OPERAÇÕES DE ADSORÇÃO SELETIVA

Inúmeros parâmetros podem ser alterados para um determinado processo de adsorção seletiva. As Tabelas 1 e 2 servem como referência para a análise dos resultados experimentais e, permitem determinar situações próximas à situação ótima de operação.

2.2.1 Efeito da temperatura

Com aumento da temperatura diminuem a quantidade de complexos adsorvidos, o tempo de eluição e o volume coletado. O aumento provocado na transferência de massa e na taxa de mutarrotação dos carboidratos anoméricos evita o aparecimento de múltiplos picos para os diferentes anomeros (43), aumentando a resolução do sistema (7,42).

Por outro lado, como a frutose e a glicose eluem muito próximas uma da outra, poderá haver superposição de picos, aumentando o reciclo (7). A diminuição da temperatura favorece a adsorção (que é exotérmica), e se os efeitos da transferência de massa e da mutarrotação não forem excessivamente relevantes, pode-se obter uma resolução apreciável mesmo a temperatura ambiente (43).

O uso de temperatura elevada previne o crescimento microbiano, aumenta a difusão intrapartícula e diminui a perda de carga pela diminuição da viscosidade do fluído (7,45). Porém, diminui a quantidade de carboidratos retida na resina e, em especial, a seletividade entre os dois monossacarídeos (pois na complexometria com cálcio, a única forma tautomérica da frutose que reage é a β -D-frutopiranosose e o aumento da temperatura diminui sua concentração no equilíbrio), ocorrendo indesejada elevação do teor de frutose misturada com a glicose na fase móvel (17, 37, 40).

Nas separações entre a frutose e a glicose, a faixa de temperatura entre 50 e 70°C permite alcançar, na maioria dos adsorventes (33), os melhores resultados (Tabelas 1 e 2), tendo em vista o tempo de vida útil da resina, o grau de decomposição das matérias-primas e dos produtos, a contaminação microbiológica, e fatores ligados ao bombeamento (perda de carga, viscosidade, etc) (6,23,43). O uso de aditivos nos eluentes, como fizeram VERHAAR e KUSTER com a trietilamina, permite alcançar os mesmos benefícios que o aumento da temperatura, ou seja, diminuição do tempo de residência, afilamento dos picos e aumento da resolução do sistema (43).

A separação feita acima de 65°C pode promover caramelização dos açúcares (24). Em sistemas de hidrólise-separação, a temperatura acima de 45°C favorece a hidrólise, porém diminui a eficiência

TABELA 1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS EM SISTEMA SEMI-CONTÍNUO POR ADSORÇÃO SELETIVA EM LEITO DE RESINAS CATIÔNICAS

PARÂMETROS	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS									
	1	2	3 (b)	4	5	5	6	16	21	
TEMPERATURA (°C)	45,0	20,0 - 65,0	60,0	60,0			60,0	30,0	50,0	
TEMPO MÍNIMO DE ELUIÇÃO/FRUTOSE			23,0 - 25,0	30,0					390,0	
NOME COMERCIAL DA RESINA	Zerolit 225	Zerolit SRC14	Korela V07C	225 SRC 14	Zerolit 225	Zerolit 225	Dualite A115	Dowlite C 204	Zeólito Y	
GRANULOMETRIA DA RESINA		15 - 300µm	150 - 300µm	150 - 300µm						
FORMA IÔNICA DA RESINA	hidrogênio	cálcio	cálcio	cálcio	cálcio	cálcio	bissulfito	cálcio	cálcio	
MATERIAL DE CONSTRUÇÃO DA COLUMNA	apo inox	vidro	apo inox	apo inox	apo inox	apo inox	apo inox	apo inox	apo inox	
ALTURA COLUMNA (cm)	12 x 75,5	10 x 70,0	12 x 75,5	10 x 75,0	12 x 75,0	12 x 75,0	12 x 75,0	12 x 100,0	16 x 10,2	
DIÂMETRO INTERNO DA COLUMNA (cm)	2,54	2,54		10,8	2,54	2,54	2,54	5,1	1,38	
ALTURA DO LEITO NA COLUMNA (cm)		65,0		65,0			65,0			
TIPO ELUENTE	água	água	água	água	água	água	água		(d)	
VAZÃO DE ELUIÇÃO (ml/min)	6,0	6,0	39,0 - 40,0		35,5-100,5	105,0	24,0 - 30,0	38,8 e 79,2	1,6 - 3,0	
CONCENTRAÇÃO TOTAL CARBOIDRATOS ALIMENTADA (gpgs/volume)	50,8 - 51,1	49,0	35,24 - 66,00		20,0-60,0	70,0	20,9 - 68,7	10,0	3,6 - 36,0	

continua

Continuação

PARÂMETROS	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS									
	1	2	3 (b)	4	5	5	6	16	21	
VAZÃO ALIMENTAÇÃO (ml/min)	2,0	2,0 e 3,0	13,0 - 14,6		35,0	35,5 - 55,0	7,0 - 10,0	10,0	0,4 - 1,0	
RAZÃO ENTRE CON- CENTRAÇÃO DE FRU- TOSE E DE GLICOSE	1,0 (a)	0,93 e 1,04	0,789 - 0,822	(c)	0,93 - 1,02	(c)	1,009 - 1,053	1,0	(c)	
PRODUÇÃO (g/h)			275,0 - 578,0	840-2100	420,0-1260,0	1470 - 2310	220,0			
CONCENTRAÇÃO DE FRUTOSE	1,8-2,0	0,11 - 2,19	1,2 - 5,84	1,05-3,4	0,64-1,79	3,2 - 5,1	6,0 - 12,9	1,25 - 2,85	1,62	
PUREZA DA FRUTOSE	73,0-89,0	85,6 - 88,4	70,6 - 100,0	75,0-96,1	77,0-99,9	99,9	84,0 - 100,0	83,0 - 94,0	66,7	
RECUPERAÇÃO DA FRUTOSE	87,0-92,0	64,5 - 94,0	56,5 - 96,2	100,0	86,0-98,0	92,0 - 104,0	42,0 - 97,0	82,0 - 96,0		
CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE	4,2-4,9	5,8 - 6,5	2,27 - 11,6	0,9 - 1,8	2,37-5,0	1,01 - 1,4	1,3 - 4,2	0,84 - 3,25	4,23	
PUREZA DA GLICOSE	86,0-88,0	74,7 - 93,8	71,6 - 89,7	99,9	99,9	99,9	61,0 - 100,0	93,0 - 95,0	56,7	
RECUPERAÇÃO DA GLICOSE	72,0-85,0		40,6 - 94,13	100,0	93,0-101,0	92,0 - 99,0	89,9 - 96,0	81,0 - 90,0		

(a) = misturas sintéticas e soluções hidrolisadas de sacarose.

(b) = há resultados diferentes para a colata de produtos a alta e a baixa concentração (curva descontínua).

(c) = físons (eluentes das Copanilhas Farmacêuticas Físons com 70% em peso de sólidos, 69% de frutose, 9% de glicose e 22% de dextran).

(d) = mistura de ácido clorídrico e sulfato de magnésio (2 : 1).

TABELA 2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS EM SISTEMA BATELADA (DESCONTÍNUO) POR ADSORÇÃO SELETIVA EM LEITO DE RESINAS CATIONICAS

PARÂMETROS	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS				
	4	24	29	32	41 (b)
TEMPERATURA (°C)	60,0	60,0	30,0	5,0 - 42,0	25,0
TEMPO MÍNIMO DE ELUIÇÃO/FRUTOSE	30,0		1300	300,0	800,0
NOME COMERCIAL DA RESINA	225 SRC 14		Dowex-1	Dowex-180	Amberl. IR400
GRANULOMETRIA DA RESINA	150-300µm		200-400 mesh	100 - 200µm	100 mesh
FORMA IÔNICA DA RESINA	cálcio		bissulfito	bissulfito	bissulfito
MATERIAL DE CONSTRUÇÃO DA COLUNA	aço inox			vidro	vidro
ALTURA COLUNA (cm)	10 x 75,0		32	30,0	
DIÂMETRO INTERNO DA COLUNA (cm)	10,8		0,5	1,9	2,5 e 3,0
ALTURA DO LEITO NA COLUNA (cm)	65,0				45,0
TIPO ELUENTE	água	água	água	água	água
VAZÃO DE ELUIÇÃO (ml/min)	21,0		5,0	0,33	0,5
CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBOIDRATOS ALIMENTADA (%peso/volume)	20 a 50	50,0	5,0		
VAZÃO ALIMENTAÇÃO (ml/min)	70,2			38	
RAZÃO ENTRE CONCENTRAÇÃO FRUTOSE/GLICOSE	(a)	1,0	(a)	0,9 - 1,0	
PRODUÇÃO (g/h)	250-1210		0,0225		5,0
CONCENTRAÇÃO DE FRUTOSE	2,6 - 12,9		0,97	3,3 - 4,6	20,1
PUREZA FRUTOSE	82,0-99,9	> 95,0	100,0	70,0 - 100,0	96,2-100,0
RECUPERAÇÃO FRUTOSE	100,0	> 95,0	98,0	18,0 - 24,0	18,9-26,0
CONCENTRAÇÃO DE GLICOSE	5,7 - 14,6		0,20	1,0 - 2,0	17,1-17,5
PUREZA GLICOSE	99,9	> 95,0	100,0	36,0 - 100,0	98,9-100,0
RECUPERAÇÃO GLICOSE	100,0	> 95,0	97,0	6,0 - 9,6	22,8-23,3

(a) Fisons (eluente das Companhias Farmacêuticas Fisons com 70% em peso de sólidos, 69% de frutose, 9% de glicose e 22% de dextran).

(b) Valores referentes à situação de melhor pureza dos compostos obtidos.

da separação cromatográfica nestes sistemas (1, 6). Em sistemas semi-contínuos não se obtém concentração de produto maior do que a concentração da solução alimentada, a menos que se alterem as condições de temperatura no início e no fim da eluição (eluição com temperatura controlada). Se isto for feito haverá economia na evaporação da solução, pois o produto eluído estará mais concentrado (6, 15).

2.2.2 Efeito da concentração de alimentação

Industrialmente as soluções de frutose e glicose são obtidas através da hidrólise de diversas matérias-primas (vide Tabelas 1 e 2 nos campos referentes à alimentação do sistema e suas legendas):

- a) xarope de sacarose de cana ou beterraba, aproximadamente 50:50, usualmente a 20% (ou até 40-60%) em peso/volume de sólidos dissolvidos;
- b) xarope de milho, geralmente a 60% peso/volume de sólidos dissolvidos;
- c) outras soluções recuperadas de processos industriais (5, 7).

Segundo BARKER, a água contida na alimentação, acrescida a do eluente, deve ser suficiente para hidratar totalmente as moléculas dos monossacarídeos. Aumento excessivo na concentração de alimentação diminui o teor de água disponível e, nestas condições mudanças estruturais na molécula de glicose podem provocar sua complexação com o cálcio da resina de forma semelhante à da frutose, causando significativa contaminação do extrato rico em frutose (5). BARKER descobriu que soluções com até 50% de sólidos totais dissolvidos geram produtos com pureza aproximadamente constante. As maiores contaminações dos produtos entre si se dá quando o teor de sólidos dissolvidos ultrapassa 70% (6, apud 17).

Às vezes, é melhor promover evaporação da solução antes de ser alimentada. Este aumento da concentração de alimentação provoca aumento na produção dos monossacarídeos isolados, dentro de certas condições de pureza, porque o reciclo permanece aproximadamente constante (os picos cromatográficos não se superpõem). Nos sistemas contínuos economicamente bem dimensionados pode-se inclusive eliminar o reciclo e ter-se saída constante de produtos (5, 7). Esse aumento na produção ocasionado pela maior concentração de alimentação se dá até o ponto em que o excessivo volume de solvente de eluição altera os coeficientes de distribuição das duas substâncias na resina. O grande volume funciona como se fosse uma série de "pulsos cromatográficos" sobrepostos (à semelhança de uma corrente elétrica alternada), superpondo os picos de eluição e aumentando o reciclo (7).

De maneira geral, portanto, a elevação na concentração de alimentação melhora a pureza e a recuperação dos produtos, sendo que é usual o trabalho na faixa de 40-70% em peso/volume de sólidos dissolvidos (23). Em sistemas contínuos só após sucessivos ciclos é que se obtém o estado estacionário, e para que seja atingido com maior rapidez, o sistema pode ser pré-alimentado com o padrão de concentração esperado, "a priori", para aquela coluna (14,16,22).

2.2.3 Efeito das vazões de eluente e de alimentação

Aumento na vazão de alimentação requer maior vazão do eluente, diminui a pureza da solução de frutose obtida (apesar de aumentar sua recuperação) e, ao contrário, aumenta a pureza da solução de glicose (3, 6) (Tabela 1). Quanto maior o reciclo do sistema, maior a recuperação e concentração dos produtos; porém menor será a pureza (devido à mistura dos componentes) e a produção num dado tempo (3).

Em sistemas semi-contínuos pode-se isolar uma coluna fazendo-se purga lenta e descontínua, isto é, coletando o produto em diferentes frações: fração rica e fração pobre, sendo que a primeira será mais concentrada e mais pura do que a segunda (3, 6). Esta purga descontínua também permite economizar parte do eluente que recolheria apenas traços do componente, ou reciclar a parte do eluente de baixa concentração (5).

Aumento nas vazões provoca alargamento nos picos de eluição, diminuindo a resolução do sistema. Observa-se, porém, que o volume de eluição das substâncias permanece aproximadamente o mesmo, isto é, as substâncias começam a ser eluídas somente depois que de terminado volume fixo de eluente tenha sido percolado (43). O uso de distribuidores de fluxo evita o aparecimento de canais preferenciais (13).

Nas separações feitas a alta vazão é indispensável que o eluente entre pré-aquecido à temperatura de eluição. Ocorrem maiores perdas de carga, problemas mecânicos e queda na reprodutibilidade do sistema (27). Também têm-se menores adsorção, dispersão axial e difusão em filme ou película; contrapondo-se a maior difusão intrapartícula (que controlará, nestes casos, a adsorção seletiva) (19, 36).

2.2.4 Outros parâmetros

. A resina deve ser escolhida de acordo com: sua seletividade frente à frutose e à glicose; queda de pressão gerada (que é função da resistência à difusão e granulometria); seu desempenho de acordo com as condições operacionais empregadas (temperatura, abrasão, compressão, lixiviação, etc); tempo de vida útil (23).

. A quantidade de resina utilizada, que influi decisivamente no custo do processo, depende: da instalação (número de disposição das colunas); das características do produto a ser obtido (pureza e recuperação); da produção desejada (23).

. As colunas longas são menos eficientes do que as curtas (menor porcentagem de frutose recuperada por unidade de tempo e por unidade de comprimento de coluna), porém obtém-se compostos de maior pureza, apesar do maior tempo de retenção e da maior quantidade de resina (36).

. A glicose é retida na macroporosidade das resinas. Se esta for diminuída dentro de certos limites, a separação será facilitada (24).

No caso de separação de soluções pré-hidrolisadas, a separação é pouco afetada pelo pH de hidrólise, e se dá de forma muito semelhante à separação de soluções artificiais (sintéticas) (1, 6) (Tabela 1).

- Para evitar contaminação microbiológica pode-se:
- a) circular solução com substâncias antibióticas (6);
 - b) usar agente que elimine o oxigênio dissolvido na água (6);
 - c) proceder deaeração do eluente empregado (43);
 - d) levar a resina ao autoclave antes do empacotamento (12).

3 CONCLUSÃO

Como já analisado em outro artigo (40), a separação da glicose e da frutose passou a ser mais extensamente estudada quando a produção de frutose via açúcar invertido torna-se industrialmente vantajosa. Devido à grande produção nacional de sacarose, o processo de separação por adsorção seletiva em leito de resina catiônica trocadora de íons pode ser facilmente associado às indústrias tradicionais de produção de açúcar e álcool.

O estudo de condições experimentais deste processo e de parâmetros capazes de otimizá-lo é indispensável para torná-lo economicamente viável. Este artigo vem a ser o primeiro passo nesse sentido.

Abstract

The purpose of this paper is a bibliographical review of experimental studies on fructose and glucose separation by selective adsorption in cation exchange resin bed. It describes the basic mechanism of this operation and analyses the characteristics and advantages of the industrial processes of fixed and moving-beds. After, it studies the optimal separation conditions for the parameters: temperature, feed concentration, feed and eluent flows and some others.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 BARKER, P.E., ABUSABAH, E.K.E. The separation of synthetic mixtures of glucose and fructose and also inverted sucrose feedstocks using countercurrent chromatographic. Chromatographia, Wiesbaden, v. 20, p. 9-12, 1985.
- 02 BARKER, P.E., CHING, C.B. A continuous liquid chromatographic process for the separation of glucose/fructose mixtures. Int. Cong. Scand. Chem. Eng. (Proc), v. 5, p. 357-65, 1980.
- 03 BARKER, P.E., GANETSOS, G. Production of high purity fructose from Barley syrups using semi-continuous chromatography. J. Chem. Technol. Biotechnol., Oxford, v. 35B, n. 4, p. 217-28, 1985.
- 04 BARKER, P.E., GANETSOS, G., THAWAIT, S. Development of a link between batch and semi-continuous liquid chromatographic systems. Chem. Eng. Sci., New York, v. 41, n. 10, p. 2595-604, 1986.

- 05 BARKER, P.E. et al. Production scale chromatography for the continuous separation of fructose from carbohydrate mixtures. Int.Chem.Eng.Symp.Ser., v. 73, p. D23-D38, 1982.
- 06 BARKER, P.E. et al. Continuous chromatographic separation of glucose-fructose mixtures using anion exchange resins. Chromatographia, v. 18, n. 10, p. 567-74, 1984.
- 07 BARKER, P.E., THAWAIT, S. Separation of fructose from carbohydrate mixtures by batch and semi-continuous chromatographic operation. Chem.Eng.Sci., New York, v. 42, n. 11, p. 2547-55, 1987.
- 08 BILIK, V., PETRUS, L., KUNIAK, L. Selective separation of ketoses and aldoses by chromatography on a polyethyleneimine ion exchanger. Chem.Zvesti., Bratislava, v. 33, n. 1, p. 118-22, 1979.
- 09 BONN, G. High-performance liquid chromatographic elution behavior of oligosaccharides, monosaccharides and sugar degradation products on series-connected ion-exchange resin columns using water as the mobile phase. J.Chromat., Amsterdam, v. 322, n. 3, p. 411-24, 1985.
- 10 CHANDRASEKARAN, S.K., KING, C.J. Solid-liquid phase equilibria in multicomponent aqueous sugar solutions. J. Food Sci., Chicago, v. 36, n. 4, p. 699-704, 1971.
- 11 CHING, C.B. A theoretical model for the simulation of the operation of the semi-continuous chromatographic refiner for separating glucose and fructose. J.Chem.Eng.Jpn., Tokio, v. 16, n. 1, p. 49-53, 1983.
- 12 CHING, C.B. et al. Experimental study of a simulated counter-current adsorption system. V. Comparison of resin and zeolite adsorbents for fructose-glucose separation at high concentration. Chem.Eng.Sci., New York, v. 42, n. 11, p. 2547-55, 1987.
- 13 CHING, C.B., RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system. I. Isothermal steady state operation. Chem.Eng.Sci., New York, v. 40, n. 6, p. 877-85, 1985.
- 14 CHING, C.B., RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system. II. Transient response. Chem.Eng.Sci., New York, v. 40, n. 6, p. 887-91, 1985.
- 15 CHING, C.B., RUTHVEN, D.M. Experimental study of a simulated counter-current adsorption. IV. Non-isothermal operation. Chem.Eng.Sci., New York, v. 41, n. 12, p. 3063-71, 1986.
- 16 CHING, C.B. et al. Experimental study of a simulated counter-current adsorption system. III. Sorbex operation. Chem.Eng.Sci., New York, v. 40, n. 8, p. 1411-7, 1985.

- 17 GANETSOS, G. Prediction of the distribution coefficient (Kd) variation with operating conditions in chromatographic systems. J.Chromatogr., Amsterdam, v. 411, p. 81-94, 1987.
- 18 GEIGERT, J., HIRANO, D.S., NEIDLEMAN, S.L. High-performance liquid chromatographic method for the analysis of D-arabino-2-hexosulose (D-glucosane). J.Chromatogr., Amsterdam, v. 202, n. 2, p. 319-22, 1980.
- 19 GHIM, Y.S., CHANG, H.N. Adsorption characteristics of glucose and fructose in ion-exchange resin columns. Ind.Eng.Chem. Fundam., Washington, v. 21, n. 4, p. 369-74, 1982.
- 20 HARRIS, D.W., FEATHER, M.S. Studies on the mechanism of the inter-conversion of D-glucose, D-mannose, and D-fructose in acid solution. J.Am.Chem.Soc., Washington, v. 97, n. 1, p. 178-81, 1975.
- 21 HASHIMOTO, K. et al. Models for the separation of glucose/fructose mixtures using a simulated moving-bed adsorber. J.Chem.Eng.Jpn., Tokio, v. 16, n. 5, p. 400-6, 1983.
- 22 HIDAJAT, K. et al. Numerical simulation of a semicontinuous counter-current adsorption unit for fructose-glucose separation. Chem.Eng.J., v. 33, n. 3, p. 55-61, 1986.
- 23 HIROTA, T. Continuous chromatographic separation of fructose glucose. Sugar y Azucar, New York, v. 75, n.1, p. 245-7, 1980.
- 24 HO, C. et al. A comparative study of zeolite and resin adsorbents for the separation of fructose-glucose mixtures. Ind.Eng.Chem.Res., Washington, v. 26, n. 7, p. 1407-12, 1987.
- 25 HUTCHINS, R.A. Liquid-phase adsorption: maximizing performance. Chem.Eng., New York, v. 87, n. 4, p. 101-110, 1980.
- 26 KAWAMOTO, T., OKADA, E. Separation of mono and disaccharides by high performance liquid chromatography with a strong cation-exchange resin and an acetonitrile-rich eluent. J. Chromatogr., Amsterdam, v. 258, p. 284-8, 1983.
- 27 LARSSON, L., SAMUELSON, O. An automated procedure for separation of monosaccharides on ion exchange resins. Acta Chem.Scand., Copenhagen, v. 19, n. 6, p. 1357-64, 1965.
- 28 LEE, Y.C. et al. An accelerated system for analysis of neutral sugars in complex carbohydrates. Anal.Bio-chem., v. 43, p. 640-3, 1971.
- 29 LINDBERG, B., SLESSOR, K.N. Preparative separations of sugars on bisulphite resins. Carbohydr.Res., Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 286-91, 1967.
- 30 MERMELSTEIN, N.H. Immobilized enzymes produce high-fructose corn syrup. Food Tech., Chicago, v. 29, n. 6, p. 20-6, 1975.

- 31 MICHAELS, A.S. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. Ind.Eng.Chem., Washington, v. 44, n. 8, p. 1922-30, 1952.
- 32 MILCENT, P.F. Contribuição ao estudo da hidrólise contínua da sacarose por catálise heterogênea em leito de resina trocadora de íons. Curitiba, 1989. 262 p. Dissertação, Mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- 33 MOWERY, D.F. Chromatographic adsorption. II. The separation of D-glucose and D-fructose. J.Am.Chem.Soc., Washington, v. 73, n. 11, p. 7049-52, 1951.
- 34 NOGGLE, G.R., BOLOMEY, R.A. The biosynthesis of carbon-14-labeled compounds. I. The chromatographic separation of glucose and fructose. Plant.Physiol., Rockville, v. 26, p. 174-82, 1951.
- 35 ROBINSON, J.W. Will high-fructose corn syrup sweeten your future? Food Eng., Radnor, v. 47, n. 5, p. 57-61, 1975.
- 36 SAKIYAMA, T., NAKAMURA, K., YANO, T. Characterisation of cation exchange resin as to separation of glucose and fructose using the moment analysis technique. Agric.and Biol.Chem., Tokio, v. 49, n. 9, p. 2619-25, 1985.
- 37 SAUNDERS, R.M. Separation of sugars on an ion-exchange resin. Carbohydr.Res., Amsterdam, v. 7, p. 76-9, 1968.
- 38 SCHOENROCK, K.W.R. Recent advances in ion exchange techniques and apparatus desing. Sugar J., New Orleans, v. 37, n. 12, p. 16-9, 1975.
- 39 SMITH, F., SPRIESTERBACH, D. The separation of D-glucose and D-fructose from invert sugar or sucrose. J.Am.Chem.Soc., Washington, v. 76, n. 16, p. 4191-2, 1954.
- 40 SOUZA, L.C., MILCENT, P.F., CORRÊA, J.B.C. Frutose a partir de sacarose e glicose: uma revisão bibliográfica. B.CEPPA, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 47-73, jan./jun.1990.
- 41 SURI, S.K., BHATT, S., BOSE, S. Separation of glucose-fructose mixture by anion exchange resin chromatography. Indian Sugar, Calcutta, v. 33, n. 12, p. 807-12, 1984.
- 42 TAKASAKI, Y. On the separation of sugars. Agric.and Biol.Chem., Tokio, v. 36, n. 13, p. 1575-7, 1972.
- 43 VERHAAR, L.A., KUSTER, B.F.M. Improved column efficiency in chromatographic analysis of sugars on cation-exchange resins by use of water-triethylamine eluents. J.Chromatogr., Amsterdam, v. 210, n. 2, p. 279-90, 1981.
- 44 WALBORG JR., E.F., LANTS, R.S. Separation and quantitation of saccharides by ion-exchange chromatography utilizing boric acid/glycerol buffers. Biochem., v. 22, n. 1, p. 123-33, 1968.

- 45 WALKER JR., H.G., SAUNDERS, R.M. Chromatography of carbohydrates on cation-exchange resins. Cereal Sci.Today, St. Paul, v. 15, n. 5, p. 140-3, 1970.
- 46 WNUKOWSKI, M. Cane sugar invert analysis by HPLC utilizing a post-column derivatization reaction. Int.Sugar J., Bucks, v. 1026, n. 86, p. 170-5, 1984.
- 47 WORTEL, T.M., VAN BEKKUM, H. Carbohydrate separation by X-zeolites. Cation and solvent effects. Recl.Trav.Chim. Pays-Bas, v. 97, n. 6, p. 156-8, 1978.

Agradecimentos

Agradecemos ao Dr. João Batista Chaves Corrêa - Professor do Departamento de Tecnologia Química da UFPR e Doutor em Bioquímica na Área de Carboidratos pela UFPR - (in memoriam), pelos inestimáveis préstimos ao longo deste trabalho.