

PRODUÇÃO DO AÇÚCAR INVERTIDO POR CATÁLISE HETEROGÊNEA EM LEITO DE RESINA TROCADORA DE IONS

PAUL FERNAND MILCENT*
JOÃO BATISTA CHAVES CORRÊA **

Foi realizada a hidrólise da sacarose por resinas de troca iônica nas faixas de 50 a 70°C de temperatura e de 10 a 50% de concentração de alimentação, em reator tubular. As resinas estudadas foram a AMBERLITE IR-118, AMBERLITE IR-120 e AMBERLYST 15. Confirmou-se a ocorrência de desajustes a uma cinética de primeira ordem em condições mais severas de hidrólise. Tais desajustes vinham-se-iam a reações secundárias no sistema, afetando a velocidade intrínseca de reação e de difusão. Considerando-se uma reação de primeira ordem, as constantes de velocidade não são independentes da concentração da solução.

1 INTRODUÇÃO

O açúcar invertido apresenta atrativos técnicos e econômicos principalmente às indústrias de alimentos. Dentre outros, mascara o sabor final amargo de adoçantes mais potentes e apresenta efeito sinérgico adoçante para a sacarose.

É um dos mais efetivos ingredientes retentores de umidade. Nos produtos a base de farinha aumenta o tempo de prateleira, mantendo a aparência de recém fabricado, evitando a secagem e diminuindo o número de unidades quebradas e rachadas.

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. Favorece a caramelização que é um importante fator na indústria de confeitos e de outros alimentos, conferindo cor e aroma agradáveis a baixos custos, pois as reações de escurecimento iniciam já a 60°C. Além disso, mantém o ponto de congelamento baixo, permitindo a existência de recheios fluidos em sorvetes e similares.

* Professor do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná, Mestre em Tecnologia Química pela UFPR.

** Professor do Departamento de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Doutor em Bioquímica na área de Carbohidratos pela UFPR.

Por ser composto por monossacarídeos, exerce maior pressão osmótica que a sacarose, permeando mais rapidamente as membranas dos alimentos sobre sua ação. Favorece a fermentação e a solubilidade de certas matérias-primas e, em soluções concentradas, atua como retardante da cristalização.

Em massas como a de tortas, incrementa a interação entre açúcar e gordura e acelera a distribuição dos ingredientes. 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 amido. De 15 a 25% em caramelos, caldas de chocolate e outros, tais como biscoitos.

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.

As vantagens normalmente mencionadas da catálise heterogênea de reações orgânicas por vários trocadores de íons são inúmeras. A resina pode ser removida por simples filtração após seu uso em reator de mistura. Possibilita a reação em leito fixo, que é o caso do presente estudo, tornando desnecessária a separação mecânica posterior. Reduz os problemas de corrosão e diminui os produtos indesejáveis oriundos de reações secundárias do catalisador homogêneo. Permite a eliminação de etapas tais como dosagem de catalisador, neutralização, precipitação e purificação que normalmente acompanham a catálise homogênea. Torna possível o reaproveitamento do catalisador, maior facilidade de controle de operação, bem como muitos outros atrativos que sugerem a sua utilização.

O presente estudo se justifica pelo claro interesse comercial no método, testificado pelas indústrias que dele se utilizam em operação na Europa e Estados Unidos. Tem como objetivo comparar sob condições similares a capacidade catalítica das resinas catiônicas fortes AMBERLITE IR-120, AMBERLITE IR-118 e AMBERLYST-15, analisando-se o comportamento da promotora da mais rápida hidrólise, bem como o processamento de soluções concentradas.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 EQUIPAMENTOS

2.1.1 Unidade principal

A Figura 1 permite compreender a descrição a seguir com maior facilidade.

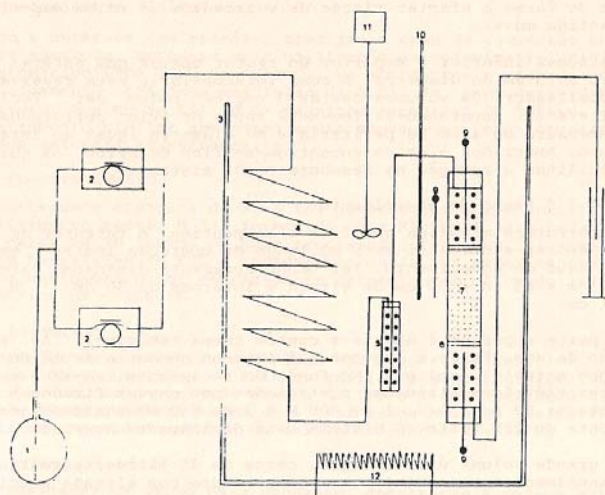
2.1.1.1 Bombas peristálticas

Duas bombas peristálticas foram utilizadas nos experimentos. Uma com capacidade de regulação 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 regulação de vazões na faixa de 10 a 120 cm³/minuto, empregando tubos de silicone de 8 mm de diâmetro externo. Ambas conectadas em paralelo.

2.1.1.2 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.

FIGURA 1-REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE PRINCIPAL



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

2.1.1.3 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.

2.1.1.4 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 a remoção na desmontagem do sistema.

2.1.1.5 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 tem-se 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 do recipiente, o mesmo está munido de agitador tipo hélice removível, o qual durante a operação se encontra fixo em um dos seus cantos.

2.1.1.6 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 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.

2.1.1.7 Termômetro de mercúrio

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

2.1.2 Unidade de regeneração

Consiste em funil de separação de 1 litro 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 peque no leito de pérolas de polietileno. Desta rolha sai a linha de descarga, também de látex. Uma pinça de Hoffmann nesta linha per mite o controle da vazão. A parte superior do tubo se encontra selada por rolha móvel ao qual se liga o funil já mencionado.

2.1.3 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 reprodutibilidade de leitura, munido de filtro de passagem espectral de 589 nm. É um instrumento similar aos normalmente empregados em pesquisas da mesma natureza no estrangeiro.

2.1.4 Condutivímetro

A condutividade elétrica da água foi determinada com o auxílio de condutivímetro modelo B 331 fornecido pela Micronal para cada lote de cerca de 20 litros de água processada. Tal água foi armazenada em barriletes de PVC e rapidamente usada nos experimentos. O mesmo equipamento foi empregado na determinação da condutividade elétrica de soluções.

2.1.5 Balanças

Para pesagem de materiais requeridos com peso total inferior a cerca de 100 g, utilizou-se balança analítica marca Mettler (suíça), tipo H 6, de capacidade máxima de 160 g e com indicação até 0,0001 g. Para quantidades maiores, foi usada balança Sartorius (alemã) de capacidade máxima de 1 kg e indicação até 0,1 g.

2.1.6 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 110 v.

2.1.7 Estufa a vácuo

Nas secagens a baixa temperatura foi empregada estufa a vácuo da marca Fanem retilínea.

2.2 INSUMOS

2.2.1 Água

Devido à 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 e posteriormente sofreu tantas passagens quantas necessárias por coluna de ionizada de leito misto marca Permution, de modo que sua condutividade fosse sempre inferior a 1,1 μ S. Frequentemente obtinha-se condutividades inferiores a 0,85 μ S, denotando água praticamente isenta de íons em solução. Para a parte final dos testes foi utilizado monodestilador metálico marca Fabbe modelo 106 acoplado a coluna de ionizadora, o que continuou a garantir a condutividade acima mencionada.

2.2.2 Sacarose

A sacarose utilizada para o preparo das soluções de reação foi a PA-ACS fornecida em embalagens de 500 g (reagentes analíticos Ecibra - Cetus Ltda.).

Para análise das características de rótulo, espera-se teor de sacarose de 99,889%, umidade de 0,03% e de açúcar invertido de 0,05%.

2.2.3 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 deionização e em processamento químico. É considerada superior às demais do tipo gel devido à maior resistência a quebra das esferas.

2.2.4 Amberlite IR-118 (H)

Resina catiônica forte do tipo divinilbenzeno poliestireno sulfonado sob a forma de grânulos praticamente esféricos. De coloração 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 (12, 14).

2.2.5 Amberlyst 15

Resina catiônica forte do tipo divinilbenzeno poliestireno sulfonado, macrorreticular, sob a forma de grânulos praticamente esféricos. Apresenta coloração cinza, totalmente opaca, na forma hidratada. É indicada pelo fabricante para catálise heterogênea ácida de produtos orgânicos principalmente em meio não aquoso (13).

2.3 MÉTODOS

A sistemática seguida para realização dos ensaios e outras informações pertinentes podem ser encontradas no trabalho de MILCENT (11).

3 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 é comercial. Sob tais condições determinou-se, por via polarimétrica e eventualmente por cromatografia em fase líquida, dados de conversão em função da 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.

3.1 CONSTANTES DE VELOCIDADE

A reação de hidrólise da sacarose é classicamente citada e tratada como 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 (7, 8). 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 2, 3 e 4, além de apresentarem os dados experimentais, ilustram o procedimento de ajuste e oferecem as retas das constantes de velocidade determinadas. Como clássico, um aumento de 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.

Na catálise de soluções a 30°C 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 min⁻¹, visto que (Tabela 1), a variação de centésimos nas constantes podem ser imputadas a erro experimental.

TABELA 1 - CONVERSÕES OBTIDAS COM A RESINA AMBERLITE IR-118 NA TEMPERATURA DE 50,2°C E CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO DE 30% EM PESO

Tempo espacial min	Conversão Xs	k min ⁻¹	k ₂ min ⁻¹ (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 min⁻¹.

FIGURA 2 - 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

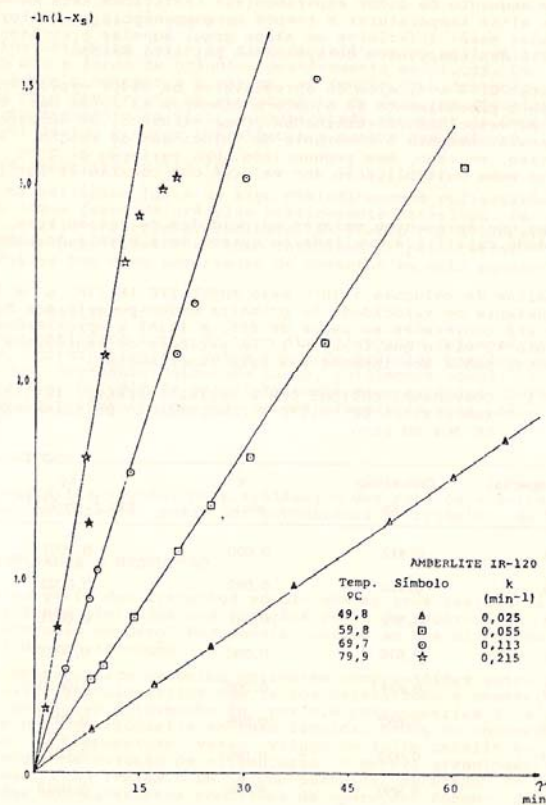


FIGURA 3 - CONVERSÕES DE SOLUÇÕES DE SACAROSE A 10%, PELA AMBERLYST 15 EM FAIXA GRANULOMÉTRICA COMERCIAL, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO LEITO E EM TRÊS TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO

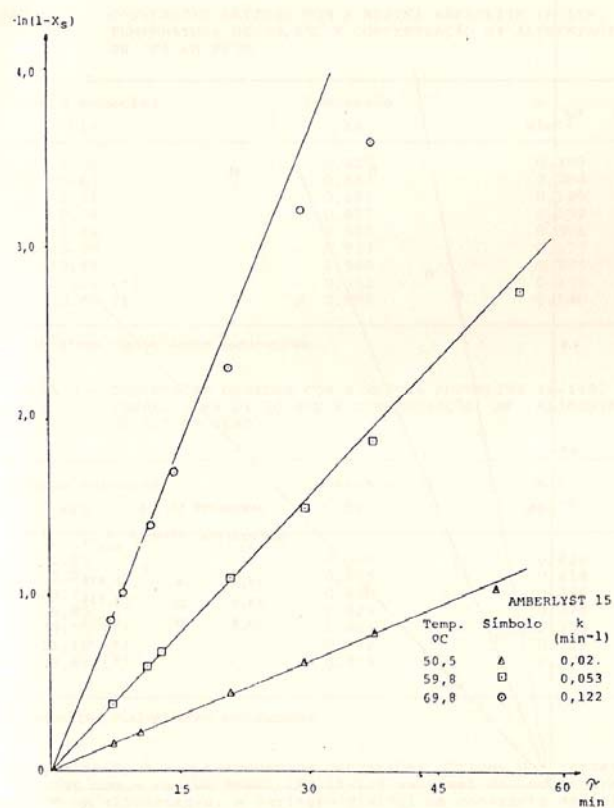
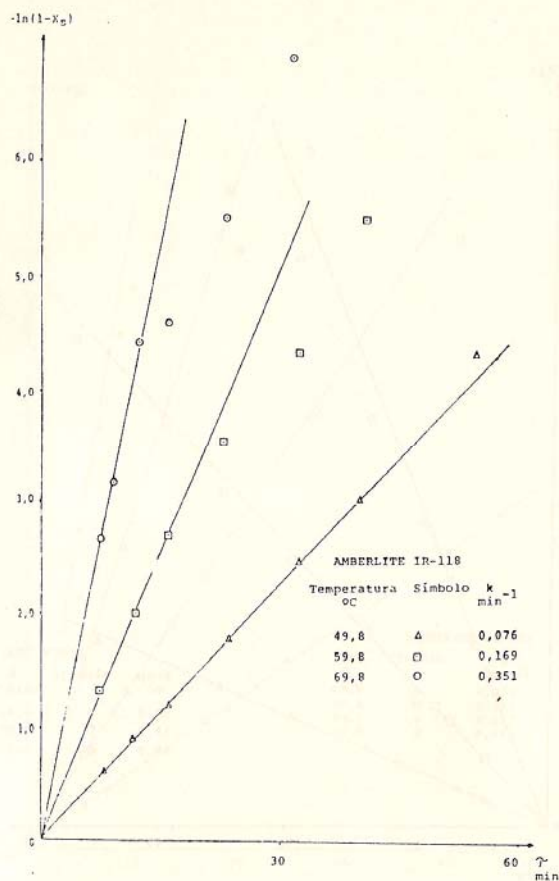


FIGURA 4 - CONVERSÕES DE SOLUÇÕES DE SACAROSE 10%, PELA AMBERLITE IR-118 EM FAIXA GRANULOMÉTRICA COMERCIAL, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PERMANÊNCIA NO LEITO E EM TRÊS TEMPERATURAS



Entretanto, nas outras duas faixas de temperatura estudadas, não se detectou região de baixa conversão, onde as constantes se mantivessem invariáveis, de forma a justificar ajuste gráfico para tal ordem (Tabelas 2 e 3). 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.

TABELA 2 - CONVERSÕES OBTIDAS COM A RESINA AMBERLITE IR-118, NA TEMPERATURA DE 60,4°C E CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO DE 30% EM PESO

Tempo espacial min	Conversão Xs	k 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 3 - CONVERSÕES OBTIDAS COM A RESINA AMBERLITE IR-118, NA TEMPERATURA DE 70,5°C E CONCENTRAÇÃO NA ALIMENTAÇÃO DE 30% EM PESO

Tempo espacial min	Conversão Xs	k 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.

As Tabelas 4, 5 e 6 fornecem as conversões obtidas nos testes efetuados 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.

TABELA 4 - 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 min ⁻¹
5,72	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 5 - 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 Xs	k 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 6 - CONVERSÕES OBTIDAS COM A RESINA AMBERLITE IR-118 NA TEMPERATURA DE 71,1°C E NUMA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE 50% EM PESO

Tempo espacial min	Conversão Xs	k 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	0,309	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 7 - CONVERSÕES OBTIDAS COM A RESINA AMBERLITE IR-118 NA TEMPERATURA DE 50°C E NUMA CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE 50% EM PESO (12)

Tempo espacial min	Conversão em %	k 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

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 1 e 6 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.

3.2 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 (17).

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 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 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 redução de até 21% na constante de velocidade. A 70°C o fenômeno é bem mais pronunciado. Com a AMBERLITE IR-120, observou-se 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.

3.3 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 pôde ser detectada nenhuma alteração, mesmo com conversões a 98% de sacarose em açúcar invertido. Ao se alimentar o reator em solução de concentração de 30%, o desajuste a equação de primeira ordem começa a ser percebido em torno de 85% de conversão. A nível de 50%, este fato já é detectado a partir de 65% de inversão. Assim, as Tabelas 1 e 4 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 2 e 5). Fato idêntico é observado com temperaturas na ordem de 70°C (Tabelas 3 e 6).

LIFSHUTZ e DRANOFF (9), observaram desajustes de igual tendência aos mencionados, com a resina DOWEX 50W X8 a 60°C, isto é, seu fortalecimento com o aumento da concentração de alimentação.

A Tabela 7 refere-se à informação técnica divulgada pela Rhom & Hass (14). A terceira coluna foi calculada no presente trabalho demonstrando que neste caso, igualmente não se determinou valor constante para k . A comparação das Tabelas 4 e 7 indicam que apesar da pequena diferença de temperatura entre os dois ensaios os resultados são concordantes, o que reforça a crença na con-

fiabilidade 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 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.

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 6), 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 conversão 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 (4, 18, 5) (colunas 1, 2 e 3 da Tabela 8).

Por sua vez, tais resultados contradizem a conclusão de BERGHOFER et al (16), de que a D-glucose e a D-frutose, por serem atacadas com 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 levorrotatoriedade à amostra.

A variação média entre as constantes de velocidade calculadas através de ensaios cromatográficos e polarimétricos, no presente trabalho, é de 4,5%, o que foi considerado como satisfatório.

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 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.

3.4 pH DAS SOLUÇÕES AO LONGO DA CATÁLISE

As soluções de alimentação a 10% apresentaram, quando submetidas à análise, pH ao redor de 6,6. As soluções mais concentradas, por sua vez, têm um valor menor que este parâmetro e ao redor de 5,7. Todas as soluções com a 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 de pH final das soluções, sem qualquer exceção. Ao nível de concentração de 10% de alimentação o efeito é mais suave para a AMBERLYST 15 e maior para a AMBERLITE IR-120. Para esta última, a 70°C

TABELA 8 - ANÁLISES POLARIMÉTRICAS E CROMATOGRAFICAS DE AMOSTRAS ORIUNDAS DA HIDRÓLISE DE SOLUÇÕES A 50% EM PESO DE SACAROSE A 70°C

	% Outras	% Sac	% Glu	% Fru	% Total	Cromato Xs	Cromato k(min-l)	Polarim k(min-l)	Polarim Xs
a	-	49,328	-	-	49,328	-	-	-	-
b	-	32,593	10,303	11,345	54,241	0,339	0,338	0,422	0,369
c	-	27,022	12,991	13,989	54,002	0,452	0,389	0,415	0,473
d	-	22,146	15,920	17,457	55,523	0,551	0,381	0,407	0,575
e (*)	-	13,084	20,439	22,400	55,923	0,735	0,381	0,390	0,743
f (*)	0,064	10,440	22,504	23,451	56,395	0,788	0,370	0,379	0,796
g (*)	-	7,456	23,754	25,269	56,479	0,849	0,362	0,365	0,850
h (*)	0,063	5,796	25,191	26,095	57,082	0,883	0,346	0,352	0,886
i (*)	-	4,096	25,918	26,900	56,914	0,917	0,349	0,337	0,909
j (*)	-	2,562	27,365	27,464	57,391	0,948	0,326	0,307	0,938
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)

(*) Amostras visivelmente escurcidas

Cromato = referente a análises cromatográficas

Polarim = referente a análises polarimétricas

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 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 leite catalítico (3), liberação de substâncias ácidas semipolimerizadas pela própria matriz da resina (2,3) e ainda o efeito de produtos secundários de características ácidas gerados pelo sistema reagente (2). 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 produtos comprovadamente oriundos de reações secundárias à hidrólise, tais como ácidos fórmico e levulínico, apresentam esta mesma natureza química (4). Ainda, pela íntima dependência entre o escurecimento das amostras e o seu pH.

Comente-se ainda que SCHOEDEL et al (15) observaram redução do pH à medida que a hidrólise ácida homogênea de soluções puras saturadas a 36°C se processava, e neste caso, não haveria a possibilidade de efeitos de troca iônica no sistema.

3.5 REAÇÕES SECUNDÁRIAS

O escurecimento das amostras caracteriza reações de decomposição bem como, a formação de 5-hidroximetil-2-furfural. Por outro lado, não representa condição indispensável para tal ocorrência, visto a capacidade adsorptiva inerente ao próprio material catalítico.

LIFSCHUTZ e DRANOFF (9), por exemplo, no uso de soluções de alimentação impuras, observaram seu descolorimento na passagem pelo leite 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 9 ilustra o fato, fornecendo o nível de conversão a partir do qual o escurecimento das amostras pode ser detectado.

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 sucessivamente, 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.

TABELA 9 - CONVERSÕES CORRESPONDENTES AO INÍCIO DA OBSERVAÇÃO VISUAL DE ESCURECIMENTO DAS AMOSTRAS

RESINAS	NÍVEL DE CONCENT. %	FAIXA DE TEMPERAT. °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

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 (1, 9).

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 (9) sugerem a obstrução dos poros da resina pelos produtos de decomposição, explicação razoável, visto que algumas destas substâncias são insolúveis (4), enquanto outra referência sugere dificuldades na contradifusão de produtos secundários solúveis do interior da matriz (18).

Como colaboração apresentam-se mais hipóteses para a explicação do fenômeno. Observa-se que o principal produto secundário da reação, o hidroximetilfurfural, bem como 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, 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.

3.6 ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

A determinação das energias de ativação da reação, de acordo com o modelo de Arrhenius, segue o procedimento usual (7). Todos os pontos representados na Figura 5 referem-se a dados experimentais oriundos da catálise com AMBERLITE IR-120 e soluções a 10% de concentração.

Com 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, certo número de bolhas foi observado no leito após a realização do teste. Este provavelmente diminui o volume útil efetivo de catalisador e explica em parte a menor velocidade de reação observada em relação ao que se teria previsto. Para o referente a 74,9°C, 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. 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 6 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; 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 7) 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 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 AMBERLIST IR-120, os menores.

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

FIGURA 5 - 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

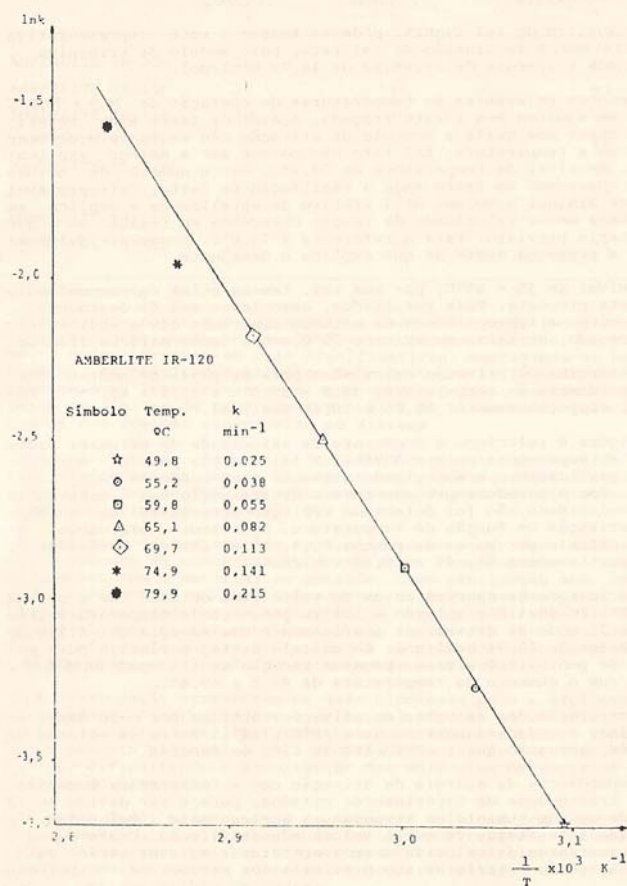


FIGURA 6 - CORRELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE SOLUÇÃO A 10% DE SACAROSE PELA AMBERLYST 15, EM FAIXA GRANULOMÉTRICA COMERCIAL

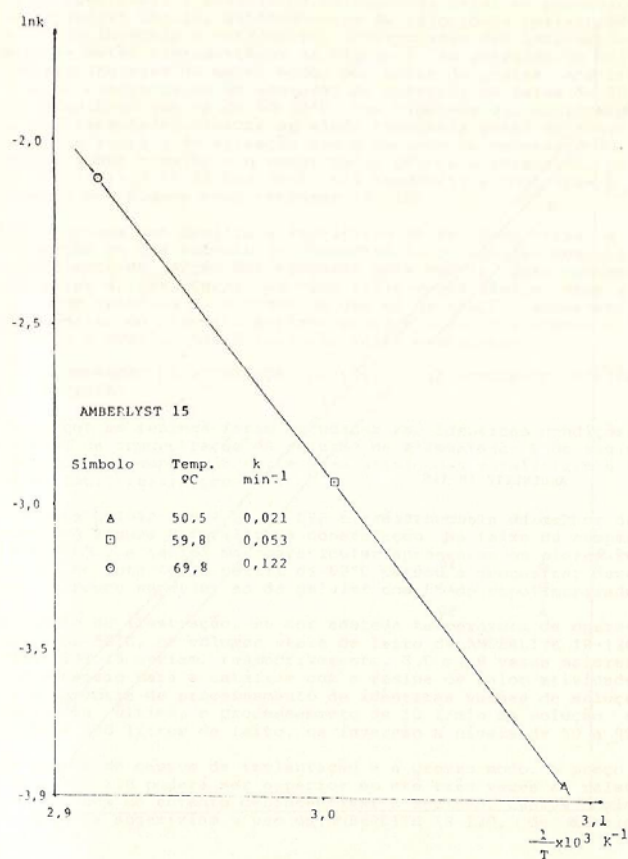
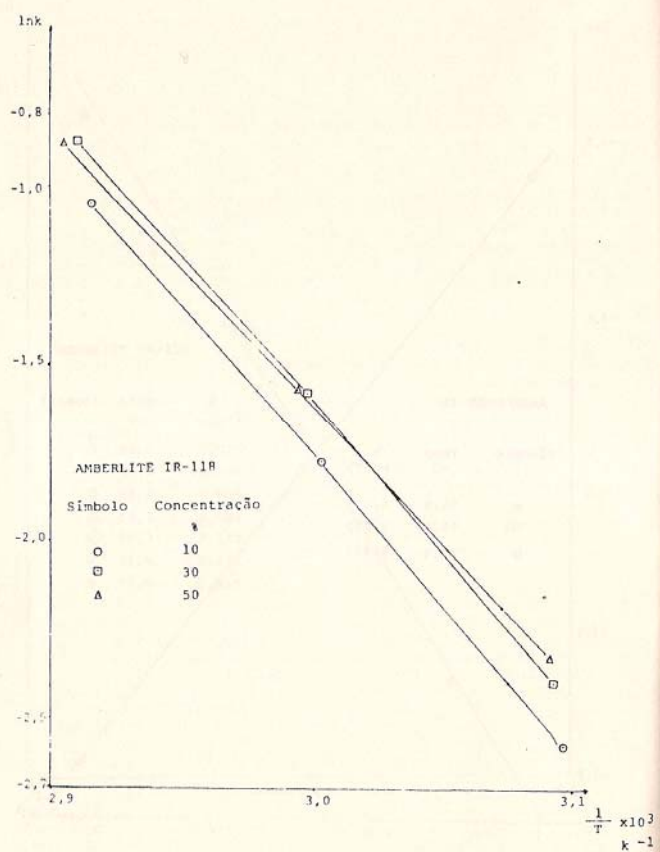


FIGURA 7 - CORRELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA E CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE SOLUÇÃO DE SACAROSE PELA AMBERLITE IR-118, EM FAIXA GRANULOMÉTRICA COMERCIAL



et al (6), 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 ($E = 25,9 \text{ kcal/mol}$) (19).

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 7. 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 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 (9, 10).

Uma hipótese que auxilia a explicação do fenômeno seria a consideração de que 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, aumentando as influências do primeiro parâmetro sobre a energia aparente de ativação e ocasionando a redução acima mencionada.

3.7 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.

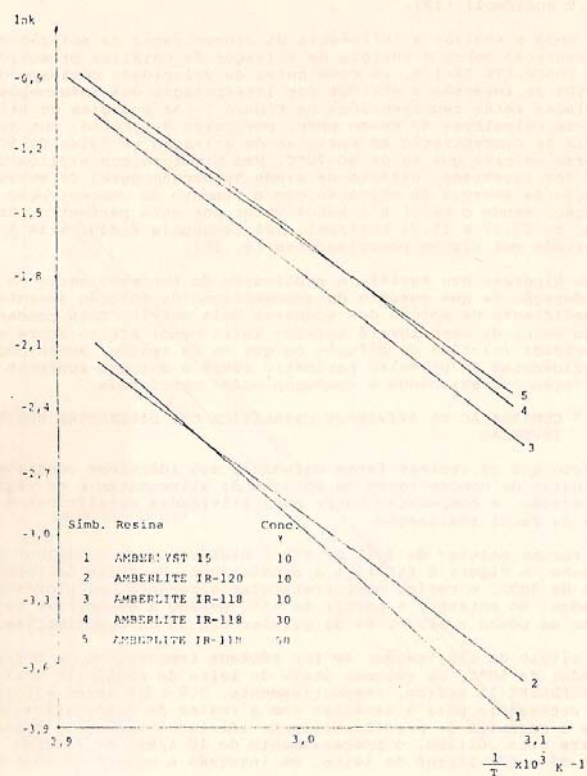
A resina gelular de 4,5% de DVB é nitidamente a de melhor desempenho. A Figura 8 facilita a constatação. Na faixa de temperatura de 50°C, a resina macrorreticular apresentou os piores resultados. No entanto, a partir de 65°C passou a demonstrar desempenho um pouco superior ao da gelular com 8% de copolimerizador.

A título de ilustração, se for adotada temperatura de operação ao redor de 50°C, os volumes úteis de leite de AMBERLITE IR-120 e AMBERLYST 15 seriam, respectivamente, 3,0 e 3,8 vezes maiores que o 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 leite, 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.

As energias de ativação das resinas gelulares, como já foi visto, são muito semelhantes, mostrando que em ambas, as velocidades

FIGURA 8 - COMPARAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA, PRESENTEMENTE ESTUDADAS



des de reação e de difusão mantém uma relação similar. A macrorreticular, por sua vez, apresenta 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 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 efetividade e corroborando, mais uma vez, os resultados experimentais.

4 CONCLUSÃO

As Figuras 2,3 e 4 fornecem 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 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 pa-

ra 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 pequena dependência com a temperatura, provavelmente devido a 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 8 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.

Abstract

Sucrose hydrolysis by ion exchange resins was realized. Kinetic data were determined in the temperature range from 50 to 70°C and in feed concentration range from 10 to 50%, working with a tubular reactor. Resins used were Amberlite IR-118, Amberlite IR-120 and Amberlyst 15. 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 first order reaction were dependent on solution concentration.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 BERGHOFER, E., KLAUSHOFER, H., WIENINGER, L. Saccharoseinversion mit kationenaustauschern I. Mitteilung literaturübersicht. Zucker, v. 30, n. 4/5, p. 187-95, 1977.
- 02 _____. II Mitteilung eigene arbeiten. Zucker, v. 30, n. 4/5, p. 196-203, 1977.
- 03 BODAMER, G., KUNIN, R. Heterogeneous catalytic inversion of sucrose with cation exchange resins. Industrial and Engineering Chemistry, v. 43, n. 5, p. 1802-5, 1951.
- 04 BROWNE, C.A., ZERBAN, F.W. Handbook of sugar analysis. 3.ed. New York, 1941. 1353 p.
- 05 ERMOLAEVA, G., GALBÁN, I. Propriedades tecnológicas de los siropes invertidos. Cuba Azucar, v. oct./dec., p. 41-4, 1983.
- 06 GILLILAND, E.R., BIXTER, H.J., O'CONNEL, J.E. Catalysis of sucrose inversion in ion-exchange resins. Ind.Eng.Chem. Fundam., v. 10, n. 2, p. 185-91, 1971.
- 07 LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas: cálculo de reatores. São Paulo : Blücher, 1974. 2 v.
- 08 _____. Engenharia das reações químicas: cinética química aplicada. São Paulo : Blücher, 1974. v. 1.

- 09 LIFSCHULTZ, N., DRANOFF, J.S. Inversion of concentrated sucrose solutions in fixed beds of ion exchange resin. Ind. Eng. Chem. Proc. Desing and Development, v. 7, n. 2, p. 266-9, 1968.
- 10 MIRIANI, E. Cinética dell'inversione del saccarosio a mezzo di resine scambiatrici di ioni. Ann.Chim.Applicata, v. 39, p. 283-290, 1949.
- 11 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. Tese, Mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- 12 ROHM AND HASS COMPANY. Amberlite ion exchange resins laboratory guide. USA, 1979. 45 p.
- 13 . Company technical bulletin fluid process chemicals. IE 94-65/78. USA, 1978. 17 p. (Amberlyst 15 synthetic resin catalyst)
- 14 . Technical bulletin fluid process chemical. IE 163-69/76. USA, 1979. 7 p. (Amberlite IR-118 (H) technical notes)
- 15 SCHOEBEL, T., TANNENBAUM, S.R., LABUZA, T.P. Reaction at limited water concentration. I - sucrose hydrolysis. Journal of Food Science, v. 34, n. 4, p. 324-9, 1969.
- 16 STEINBACH, K.J., GRUNERT, K.S., TAUFEL, K. Über das Verhalten von sacchariden gegenüber ionenaustauscharzen. 2 Mitt. Quantitative Untersuchungen über die hydrolyse von disacchariden in wärBriger Lösung durch Wofatite. Nahrung, v. 5, p. 617-36, 1969.
- 17 TAKEDA, M., IMURA, T. Catalytic inversion of sucrose with ion-exchange resin. J.Shimonoseki Univ.Fisheries, v. 13, p. 103-8, 1964.
- 18 VAN DAM, H.E., KIEBOON, A.P.G., VAN BEKKUM, H. The conversion of fructose and glucose in acidic media: formation of hydroxymethylfurfural. Starch/Starke, v. 38, n. 3, p. 95-101, 1986.
- 19 VUKOV, K. Kinetic aspects of sucrose hydrolysis. The International Sugar Journal, v. 67, n. 6, p. 172-5, 1965.