

FRUTOSE A PARTIR DE SACAROSE E GLICOSE: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

LISANDRO CARMONA DE SOUZA*
PAUL FERNAND MILCENT**
JOÃO BATISTA CHAVES CORRÊA***

Objetiva a revisão bibliográfica dos estudos sobre separação entre frutose e glicose. Em primeiro lugar, reúne as vantagens industriais, médicas e alimentícias do uso de frutose como adoçante. A seguir estuda: a) o uso de resinas trocadoras de íons na indústria de carboidratos; b) suas características de acordo com a granulometria e grau de interligação; c) seu uso em processos de catálise heterogênea, exclusão iônica, gel filtração e separação de açúcares por sorção entre outros. Analisa os métodos de obtenção, vantagens e aplicações dos xaropes com alto teor de frutose. Dentre os métodos industriais, relata de maneira sucinta a evolução histórica da isomerização da glicose, da fermentação seletiva da glicose e dos processos de sorção: a partição cromatográfica e a adsorção seletiva. Como conclusão, apresenta o uso da adsorção seletiva, em resinas catiônicas da forma cálcio, como sendo o melhor método para se obter soluções de alta pureza em glicose e frutose.

1 INTRODUÇÃO

Os açúcares são produtos da fotossíntese vegetal e, por isso, mais eficientemente produzidos em áreas de intensa luminosidade (61). O açúcar comum - sacarose - é um ingrediente alimentício extremamente importante e seu uso mais popular é como adoçante, vendido na forma cristalizada com aproximadamente 99,95% de pureza (12). A cana é cultivada em áreas tropicais e subtropicais e dá o dobro de rendimento em sacarose por área plantada do que a beterraba, que é de zona temperada (12, 61). Porém o consumo é maior em zonas temperadas. O refino é feito próximo aos centros consumidores; a extração e a concentração, próximas à produção, reduzindo gastos com mão-de-obra e combustível (no processo e no transporte) (61).

* Aluno do Curso de Engenharia Química da UFER, concludente, 1986/90.

** Professor do Departamento de Tecnologia Química da UFER, Mestre em Tecnologia Química na Área de carboidratos pela UFER.

*** Professor do Departamento de Tecnologia Química da UFER, Doutor em Bioquímica na Área de carboidratos pela UFER.

A beterraba (*Beta vulgaris*) foi reconhecida como fonte de sacarose por Marggraf em 1747 e introduzida na França no século XIX (apud 61). A cana (*Saccharum officinarum*) é usada desde o século VI. O rendimento do processo de extração de sacarose é aproximadamente o mesmo para as duas fontes (95-98%). Os xaropes extraídos requerem purificação e clarificação (processo de refino) que dão origem a sacarose com 99,5% de pureza. Para a hidrólise da sacarose e a posterior isomerização da glicose, visando a obtenção de frutose, pode-se usar como matéria-prima a sacarose na forma cristal ou em xarope (61).

O xarope obtido da dissolução de frutose e glicose pode ser separado por precipitação com hidróxido de cálcio, seguida de neutralização por ácido mineral. Formam-se sais insolúveis de glicose e a frutose permanece em solução que é filtrada, concentrada e, "se houver conveniência", cristalizada. O método é efetivo mas muito caro em relação ao uso de resinas trocadoras de íons, que além disso permitem maior produção em menor tempo (10, 56).

2 VISÃO HISTÓRICA

2.1 FRUTOSE

2.1.1 Fontes e ocorrência

A frutose é um monossacarídeo encontrado em estado natural em diversos alimentos. Obtido originalmente através de plantas que contêm insulina: *Jerusalem artichoke* (alcachofra de Jerusalém), *Dehilia* (dália) e chicória (56, 75). Estas matérias-primas são limitadas, de difícil cultivo e pouca durabilidade na estocagem. Há, porém, vários métodos para a partir delas se obter frutose (56). Só posteriormente a esta maneira de obtenção é que surgiram métodos físicos e químicos para obtenção de frutose (75), entre eles, a hidrólise da sacarose (depolimerização enzimática ou química com hidratação) ou a isomerização da glicose. Suas fontes, passaram a ser a sacarose da cana e da beterraba e o amido de milho, batata (7, 10, 11, 56) e arroz (7, 10, 56). Devido às características sócio-econômicas brasileiras, a obtenção de frutose por hidrólise da sacarose de cana se mostra altamente promissora. Esta técnica, conduzida através de vários métodos, é minuciosamente relatada e justificada por MILCENT (56). É conhecida como levulose (pelo seu poder de rodar o plano da luz polarizada para a esquerda) ou açúcar das frutas (por ser um dos açúcares naturais encontrados em grande teor nas frutas). Ocorre no mel (40,50%), uva (6,55%), maçã (5,93%), banana (5,85%), pera (5,60%) e em outros alimentos (56). Em sucos de fruta, o teor de sólidos em suspensão vai de 5 a 15% em peso; o teor de açúcares (geralmente considerados como sendo uma mistura de sacarose, frutose e glicose) é de 8 a 20% em peso, sendo que a frutose é responsável por 89-98% em peso dos sólidos dissolvidos. A composição desta mistura varia de fruta para fruta e de variedade para variedade de fruta (19).

2.1.2 Propriedades

É o açúcar natural mais doce (56, 74) e está contido na sacarose com sua isômera, a glicose. Sua doçura relativa à sacarose decresce com o aumento da concentração, pH ou temperatura do meio (56). Numa escala de doçura relativa temos que frutose > HFCS

(high-fructose corn syrup), açúcar invertido, sacarose, glicose (65). Naturalmente, este parâmetro depende de muitos outros: da concentração da solução, da temperatura, da composição (no caso de HFCS), pH e outros fatores. No caso de soluções contendo frutose, a variação da doçura por estes parâmetros está intimamente relacionada com a concentração de equilíbrio entre os vários anômeros e a sua respectiva aceitabilidade pelos receptores de doçura da língua (56). Este fato parece estar ligado à disposição tridimensional dos grupamentos hidroxila dos açúcares. A presença da hidroxila em conformação glicol (vicinal) permite o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre a molécula do complexo e o centro receptor. Além disso, segundo SHALLENBERGER, alguns parâmetros dos açúcares permitem a comparação de sua doçura, de acordo com a facilidade da molécula em ter acesso ao local de sensibilidade do receptor (71).

Em mistura com a sacarina pode se tornar sete vezes mais doce que a sacarose (56), com apenas 1/7 de seu teor calórico (10). O efeito sinérgico da frutose com sacarina é maior do que o da sacarose com a sacarina, ampliando ainda mais o seu uso em alimentos dietéticos (37, 85). Também apresenta efeito sinérgico com a sacarose (56). Em soluções frias é 50% mais doce que a sacarose (10) e a mesma temperatura é mais solúvel em água e mais doce do que a sacarose (56, 75). Convém salientar que em sistemas multicomponentes um açúcar diminui a solubilidade de outro (efeito salino) porém a solubilidade do conjunto é maior do que a soma da solubilidade de cada açúcar independentemente (efeito sinérgico) (19).

No estudo da higroscopicidade, as isotermas de adsorção mostram a dependência da atividade da água (teor de água livre) e da umidade (teor de água livre + teor de água de complexação) em matérias alimentícias de acordo com a temperatura e a pressão. A análise destas curvas permite afirmar que, sob as mesmas condições, a frutose retém mais água do que a glicose, isto é, é mais higroscópica. Um aumento de temperatura promove diminuição da atividade da água e aumento da higroscopicidade, isto até 80°C onde a frutose e a glicose começam a formar xaropes, isto faz com que haja gotejamento em "spray-driers" na desidratação de produtos alimentícios ou sucos de fruta (3). É o açúcar que mais efetivamente retém a umidade em produtos alimentares ou não (56). Entra no metabolismo humano sem a liberação inicial de insulina (75) e foi aprovada oficialmente nos E.U.A. como substituinte da sacarose em alimentos para diabéticos, pois sua metabolização é feita pelo fígado, de maneira independente da insulina, e sua absorção pelo sangue é mais demorada do que a da D-glicose (56). A insulina não é necessária no transporte da D-frutose para os tecidos periféricos do fígado, bem como não o é para sua fosforilação e transformação em glicogênio (56).

Apesar de haver opiniões conflitantes sobre este tema, desde 1974 a frutose já era considerada como mais tolerável para os diabéticos (56, 74). É usada também em outros casos de deficiência na metabolização da glicose (56).

É menos cariogênica do que a sacarose (56, 75) reduzindo em até 25% a incidência de cáries quando substitui completamente a alimentação humana de sacarose (56).

A frutose se adicionada a geléias de frutas melhora o seu sabor

(75). Por ser altamente reativa, intensifica o sabor e aromas naturais de certas frutas (56). Quando adicionada à fontes proteicas como carne, leite, soja, feijão e batata-doce reage com os grupamentos amina formando complexos aromáticos agradáveis. Além disso, seu uso é altamente indicado quando se deseja baixo poder calórico em conservas, geléias e enlatados de frutas, pois reduz o teor calórico em até 30%. Por ser açúcar redutor, reage com aminoácidos (reação de Maillard) gerando compostos de cor escura, de odor e sabor típicos. Assim, quando usada em produtos de panificação fornece coloração escura típica com menor custo, visto que requer menos calor e temperatura (56).

Sua solução é menos viscosa do que a de sacarose. Apresenta faixa metaestável mais ampla, permitindo estocagem a concentrações mais elevadas, com menor velocidade de cristalização (quando em soluções multicomponentes, age como agente retardante de cristalização) (56).

2.2 XAROPES INDUSTRIAIS

De maneira geral a frutose oriunda, como supra-citado, da hidrólise da sacarose ou isomerização da glicose apresentar-se-á, em solução, juntamente com sua isômera, a glicose (56). Sabendo-se que a concentração máxima de frutose obtida em processos de inversão (ácidos ou enzimáticos) é de 50%, é necessário um processo posterior de enriquecimento (7). Apesar do grande interesse prático, a separação industrial é difícil pois as estruturas e propriedades químicas dos dois carboidratos, frutose e glicose, são muito semelhantes (7, 10, 32).

2.2.1 Xaropes ricos em glicose

A fonte originária de glicose nos E.U.A. é o milho. O amido deste cereal é hidrolisado, dando origem a um xarope cujo uso data de 1812. Nesta época definiu-se como xarope de milho toda a solução pura e concentrada de sacarídeos nutritivos obtidos de amido de milho e tendo equivalente em dextrose de 20 ou mais. Em 1938 já eram comercializados xaropes produzidos por hidrólise ácida, com equivalente em dextrose de 56-58, porém apresentavam sabor amargo. Pouco antes da Segunda Guerra Mundial, o uso de processo enzimático aumentava o equivalente em dextrose para 61-65, com maior doçura e menor sabor amargo. No início da década de 50, já se utilizava glucoamilase para produzir HDCS (high-dextrose corn syrup) com equivalente em dextrose de 95-97. Estes xaropes têm doçura apreciável e pelo elevado teor de carboidratos fermentáveis era usado na produção de vinho e pão. Sofrem rápida cristalização, necessitando armazenamento de 54 a 60°C (54).

2.2.2 Xaropes ricos em frutose - propriedades

Como a doçura da glicose é apenas 70-75% da sacarose, tornava-se mais interessante aumentar o teor de frutose, que por ser mais doce que a sacarose e apresentar menor cristalização, favorecia o processo industrial (7, 12, 54). Os HFCS (high-fructose corn syrup), no início da década de 40, eram definidos como sendo xaropes de milho onde o teor de frutose excede a 10% (85). A necessidade de aumentar o teor de frutose (visto que a presença de glicose e outros sacarídeos, de menor doçura que a sacarose e a frutose, diminui a doçura dos xaropes (7, 20, 56, 65, 67)) levou a

a tecnologia à produção dos HFS (higher-fructose syrup) ou EFCS (enriched-fructose corn syrup) com teor de frutose entre 50-95% (35, 77). Apesar disto, outros autores preferiram manter a denominação de HFCS mesmo para concentrações maiores (11, 56).

As características dos HFCS variam um pouco de acordo com o seu processo de obtenção. De uma maneira geral, o HFCS é um líquido límpido (54), livre de turvação, tendo baixo teor de cinzas - se for tratado com resina trocadora de íons - não deixa resíduo ou precipitado quando adicionado em bebidas (65). Como o próprio nome indica, "syrup" = xarope, o HFCS só é disponível na forma líquida. Assim, o HFCS não pode ser usado para adoçar alimentos que requeiram o uso de adoçante seco e sólido (54). Por outro lado pode ser usado praticamente em qualquer produto úmido (85), tendo influência sobre a textura e outras propriedades físicas do produto, ou servindo simplesmente como substituinte da sacarose (65), aumentando a doçura do produto e reduzindo seu poder calórico (85).

Apresenta-se com 71% de sólidos em suspensão (54) ou com até 76% (65), o que representa, geralmente, de 5 a 6% a mais que as soluções de sacarose comerciais, e, portanto, apresenta maior pressão osmótica (impedindo o crescimento de microorganismos) e menor fermentação durante o armazenamento (65, 85). Sua composição típica é 42% de frutose, 50% de glicose e 8% de outros sacarídeos (em base seca) (54), e no caso particular de se apresentar com 11-17% de sólidos em suspensão, possui doçura comparável a da sacarose, sendo mais doce que a glicose, e pouco menos que a da solução de açúcar invertido (85). Sua composição admite algumas variações como de 42-44% de frutose (67), ou de 52% em frutose e 6% em oligossacarídeos (8, 20, 35). É altamente fermentável, de grande humectância, baixa viscosidade e baixa tendência à cristalização, melhorando as condições de armazenamento (54, 56).

Os HFCS não apresentam sabor final amargo (54) pois há baixa produção de produtos secundários que estragam o paladar. Apresentam excelente estabilidade cromática abaixo de 33°C, portanto estocagem entre 29,4 e 35,0°C impede a formação de cor, além de evitar a cristalização (65, 85). Aproximadamente nestas mesmas condições, 26,7 a 32,2°C, pode ser bombeado e estocado com facilidade por longo tempo sem descolorimento, cristalização ou fermentação (10, 54). Comparando-se suas características organolépticas em relação a outros adoçantes, vê-se que apresenta menor azedume de fermentação, gosto de "queimado" ou metálico (85).

2.2.3 Xaropes ricos em frutose - aplicações industriais

Entre as inúmeras aplicações industriais dos HFCS, algumas merecem destaque. Pode ser usado em produtos de baixo pH (ácidos) evitando o que ocorreria com a sacarose: uma futura inversão, que alteraria o produto, durante o processamento ou em sua armazenagem (54). Em produtos lácteos e sobremesas congeladas proporciona textura lisa, aumenta o "corpo", permite trabalho a uma temperatura um pouco mais baixa ou a existência de recheios fluidos (efeito crioscópico), dispensa a pasteurização desde que possua alta pureza microbiológica (56, 65) e apresente maior estabilidade nas variações bruscas de temperatura (choques térmicos) (65).

Os monossacarídeos de sua composição difundem-se melhor entre as células das frutas e dos vegetais do que as moléculas de polissacarídeos, melhorando muito a produção de conservas doces; além disso os monossacarídeos têm menor poder "mascarador" do sabor das frutas, diminuindo o gasto com aditivos (54, 56, 75, 85). Em geléias, doces e conservas produz grande estabilidade quanto a cristalização ou alteração de composição, aumentando o tempo de vida destes produtos (65). Devido à sua alta pureza química (é isento de traços de ferro, cobre e cálcio) evita a precipitação e formação indesejável de cor (56). Além disso, na manufatura de doces e na concentração de sucos de fruta é preciso fazer-se um estudo do diagrama de fase do HFCS para se saber qual o açúcar da mistura, que irá aparecer na fase sólida e qual permanecerá em solução de acordo com o par (temperatura, concentração) (19).

Um de seus maiores consumidores são as indústrias de bebidas refrigerantes, que o utilizam em seus xaropes e concentrados, bem como em seu produto final (54, 56, 85). O mercado americano consome cada vez mais adoçantes à base de frutose. Em 1983, a PepsiCo Inc. substituiu 50% da sacarose de seus produtos por HFCS (contendo 55% de frutose) (77). Em novembro de 1984, o HFCS passou a ser o único adoçante nos refrigerantes Coca-Cola e Pepsi-Cola nos E. U.A. (56). Pode ser usado como adoçante único ou co-adoçante, em bebidas de baixo teor de sólidos em suspensão, na proporção de 50 : 50% com sacarose ou açúcar invertido; em bebidas de alto teor de sólidos, de 50 : 100% (65). A vantagem do uso de HFCS está na maior higroscopicidade, menor cristalização, menor custo de produção (67), dando "corpo" à bebida. Pela ausência de traços de adsorventes e agentes floculantes, ajuda a manutenção de gás carbônico nestes produtos (56).

Aos produtos de panificação fermentados, como bolos e doces, permite alta fermentabilidade, doçura residual e formação de cor típica (a baixos custos pois as reações de escurecimento começam já a 60°C) (54, 56). É excelente humectante e por isso evita a secagem prematura dos produtos farináceos, aumentando o tempo de prateleira e diminuindo as perdas por quebra (56).

Em confeitaria, o HFCS pode alterar a textura do produto devido à sua diferente cristalização (65). Esta vantagem, porém, limita-se a certos tipos de produtos pois, por sua alta higroscopicidade, torna moles e pegajosos os doces duros, e em alimentos de alto teor protéico, caso sejam submetidos a temperaturas mais altas, podem produzir compostos escurecidos (reação de Maillard). Estas restrições se aplicam também ao açúcar invertido, restando apenas a possibilidade do uso de sacarose, que não sofre estas restrições (54).

É preciso levar-se em conta, porém, que a sacarose à temperaturas mais elevadas e, especialmente, perto do seu ponto de fusão (186°C) sofre escurecimento (pela decomposição em oligo e polissacarídeos), liberação de gases e impossibilidade de recristalização por resfriamento. A análise dos produtos formados a 186°C revela a presença de 19% de glicose, 11% de frutose, 5% de dissacarídeos e 65% de insolúveis e hidrólise-resistentes. Porém, a esta temperatura a glicose e a frutose também sofrem degradação, continuando o ciclo da reação. É de se esperar que algumas dessas reações ocorram também em soluções altamente concentradas de sacarose, especialmente no beneficiamento de açúcar (64).

Outras áreas nas quais se utiliza o HFCS são: condimentos e molhos líquidos ou pastosos (especialmente o de maçã, aos quais - dão sabor tártaro) (65), confeitos e doces, sobremesas, licores (cereja), recheios de tortas, sorvetes e outros produtos congelados, pickles, catchup, frutas enlatadas, caldas de chocolate, aromatizantes e extratos (54, 56, 65, 85).

2.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

O principal motivo que levou os E.U.A. e o Japão a pesquisa de uma fonte alternativa (e economicamente viável) para substituir a sacarose foi a flutuação dos preços do açúcar no mercado internacional (12). A completa transformação do amido em glicose é atingida por processo ácido-enzimático, mas o produto final tem apenas 70-75% da doçura da sacarose (7, 12, 54). Como a frutose é mais doce que a sua isômera, a glicose, processos de aumento da concentração de frutose foram necessários, como ver-se-á na sequência (7, 12).

Os processos de enriquecimento do teor de frutose (absolutamente indispensável para se elevar o teor para além de 50% (35)), visam principalmente aumentar a doçura dos xaropes (7, 20, 65, 67). São conduzidos de maneira geral por dois caminhos diferentes:

- A) Aumento do teor de frutose (por meio de reações químicas)
 - A.1 Isomerização da glicose (transformação enzimática da glicose em sua isômera, a frutose) (7, 54, 67, 77).
 - A.2 Outros métodos: oxidação seletiva da frutose; ou fermentação seletiva da glicose (transformação da glicose em etanol e conservação do teor de frutose) (74).
- B) Separação do xarope em duas frações (são chamados de processos de sorção ou, genericamente, de cromatográficos, neles o xarope é dividido numa fração rica em frutose e outra em glicose - que pode ser isomerizada como em A.1).
 - B.1 Partição cromatográfica (baseada na diferença de solubilidade dos açúcares em solventes distintos, originando forças de adsorção diferentes para estes açúcares, adsorção não-iônica) (15, 32, 50, 51, 53, 68, 76, 80, 81, 84).
 - B.2 Adsorção seletiva (baseada na diferença da força de adsorção de íons complexantes destes dois açúcares) (6-12, 15, 16, 20-25, 31, 32, 35-38, 41, 46, 47, 51, 67-69, 72, 75-77, 81, 83, 88).

2.4 ISOMERIZAÇÃO DA GLICOSE

O primeiro método promove aumento da concentração da frutose em detrimento da de glicose, que é transformada na própria frutose (A.1) ou em etanol (A.2).

A isomerização da glicose é conhecida desde 1812 (54). Inicialmente era feita por via ácida mas em 1957 Marshall e Kooi já utilizaram métodos enzimáticos (7). Posteriormente uma série de pesquisadores estudaram o assunto: Tsumura, Sakakura, Ishikawa e Sato (1965); Cotter, Lloyd e Hinman (1971); Bongston e Lamm (1972); Dworschauk e Lamm (1972); Newton e Wardrip (1974), usando inúmeros microorganismos, entre eles os dos gêneros: Streptomyces, Pseudomonas, Aerobacter, Lactobacillus, Pasteurella e Bacillus.

(54).

A Clinton Corn Processing Co. foi a primeira a desenvolver o processo de isomerização em escala industrial. Em 1967, utilizava a enzima "glicose isomerase" na forma solúvel (54). Outros processos industriais surgiram. Em 1978, a UOP (Universal Oil Products) comercializava o processo Sarex¹ para produção de HFCS ou HFS com teor de frutose entre 55-95%. Primeiramente produz-se HFCS a partir da glicose via glicose isomerase imobilizada sobre grânulos incompressíveis, atinge um equilíbrio de 42-44% em frutose, o que proporciona doçura menor do que a sacarose. Depois da isomerização é preciso separar a frutose da glicose, aumentando a doçura do xarope e atingindo-se a concentração desejada. Esta separação é feita de maneira economicamente viável por via cromatográfica (7, 56, 67).

O uso da enzima na forma imobilizada sobre um suporte permite diminuir o investimento com a enzima, o tempo de residência e o tamanho do equipamento, bem como aumentar a produção. Permite trabalho a 55°C, o que diminui o crescimento microbiológico e por ser incompressível, o suporte permite a fabricação de altas colunas ou uso de pressões elevadas (77).

Algumas particularidades ocorrem com estes monossacarídeos durante o seu processamento: as reações catalisadas por enzimas, apesar de sua alta especificidade, podem permitir reações secundárias. Na inversão da sacarose, a frutose e a glicose unem-se para formar um dissacarídeo distinto da sacarose, como se fosse uma "difrutose", mistura de 6-o-D-frutose e 1-o-D-frutose-D-frutose, além de outros possíveis produtos (14).

Outro fato importante é o que ocorre com a inversão ácida da sacarose, onde o poder rotatório dos açúcares é alterado. Se uma reação de hidrólise for acompanhada por polarimetria, pode-se ter desvios quanto ao coeficiente de velocidade desta reação, que se baseia na inversão completa (34). Em meio ácido, a glicose pode converter-se em frutose e manose (bem como em oligossacarídeos). Porém, segundo SOLER e colaboradores, que usaram como catalisadores os ácidos sulfúrico, nítrico, acético, tricloroacético e tartárico, somente o ácido sulfúrico promoveu esta reação, e mesmo assim em proporção reduzidíssima. Por ser assim, isto não interferirá no controle de uma hidrólise (73).

A isomerização da glicose ou a interconversão entre frutose e glicose em soluções alcalinas produzem xarope composto de glicose, frutose e manose (5, 81). Quanto ao primeiro sistema, a manose é considerada como sub-produto (81). No segundo, a frutose foi considerada como intermediária entre os outros dois monossacarídeos por Bruym e Eckenstein (apud 5). Estudos posteriores parecem levar a um intermediário comum entre as três substâncias (Nef em 1910, Wolfrom e Lewis em 1928) (apud 5). BAMFORD chega a conclusão de que os intermediários são iônicos (XH_2^- , XH^-), formados por reações protonizantes da glicose (4). HARRIS afirma que o mecanismo de interconversão é semelhante aos das reações enzimáticas e pode ser acompanhado por traçadores radioativos (33, apud 60).

A mistura de glicose, frutose e manose pode ser usada na indústria alimentícia como substituto da sacarose ou do açúcar inver-

tido. A posterior separação destes carboidratos pode ser conduzida em trocador aniônico com tampão de borato, trocador catiônico na forma Ca^{++} com água ou em sílica não-modificada com acetoni-trila (e traços de água) (81).

2.5 OUTROS MÉTODOS

Existem outras maneiras de aumentar o teor de frutose nos xaropes, como por exemplo a oxidação seletiva da glicose, que é um método corriqueiro. Além dele pode-se consumir a glicose do meio através de, por exemplo, fermentação seletiva (A.2): fermenta-se a glicose a etanol deixando a frutose livre em solução. Isto só pode ser obtido em condições especiais. Partindo-se de uma solução de sacarose, mutantes negativos do *Zymomonas mobilis* promovem a inversão da solução. A glicose formada é fermentada a etanol e gás carbônico, restando uma solução alcoólica de 80% em frutose, que é significativamente mais concentrada do que aquela obtida no processo de isomerização (42%). Alcançam-se conversões de 95-98% da sacarose (mesmo com concentrações relativamente baixas de 200 g/l). Os fatores que diminuem a doçura da solução - a concentração de sacarose não-hidrolisada (aproximadamente 1%) e a de sorbitol - podem ser eliminados. Por fim, os mutantes negativos do *Zymomonas mobilis* fermentam glicose a etanol em máxima eficiência (95-98%) (74). É conveniente notar que há outros microrganismos que promovem fermentação semelhante.

2.6 SEPARAÇÃO DE FRUTOSE E GLICOSE

2.6.1 Processo de sorção

A princípio as operações de sorção, mais propriamente as de adsorção, são usadas em pequena escala para descobrir e/ou remover traços de impurezas ou outras substâncias, amolecimento da água (troca iônica), recuperação de solventes, secagem de gases e líquidos orgânicos, desodorização e purificação de hidrocarbonetos e gás carbônico (18). Alguns destes processos não encontraram aplicação industrial imediata porque a eficiência de separação por sorção era pobre. A partir da década de 70 procurou-se melhorar a teoria de separação cromatográfica e desenvolver tecnologia para transformar a escala laboratorial em industrial (37).

MOWERY promoveu a separação de glicose e frutose em colunas de Florex XXX, Florex-Celite e Celite, otimizando o processo pela remoção de finos por meio de bombeamento de ar (transporte pneumático). A homogeneidade das partículas do adsorvente favoreceu a adsorção, permitindo o uso de maiores vazões com melhores resoluções dos picos cromatográficos (58, 59). Dos resultados colhidos por Mowery destacam-se os seguintes: a) o solvente tem real importância na força de adsorção dos açúcares (inclusive pode inverter a ordem de eluição entre a frutose e a glicose); b) os dados sobre adsorção em água não podem ser usados para outros solventes, mesmo aproximadamente (59).

Lew, Wolfrom e Goepp fazem pequena revisão bibliográfica sobre os adsorventes utilizados na separação de açúcares e compostos polihidroxílicos. O primeiro trabalho de cromatografia com carboidratos foi feito em 1939 por Reich, que separou p-fenilazobenzoatos de β -D-frutose e α -D-glucose em colunas de sílica e de alumina (apud 50). Outros pesquisadores fazem uso de sílica ácida e carvão ativo; e, para separações grosseiras, utilizam Super -

Filtrol, Special Filtrol, silicato de magnésio, alumina e Magnesol (silicato ácido de magnésio hidratado (60)). Outro adsorvente utilizado é a sílica modificada com alquilaminas (física e quimicamente). A eluição é feita pela mistura de acetonitrila e água. O sistema é simples, funciona a temperatura ambiente, resiste a pressões altas e permite grande vazão de eluente (81).

2.6.2 Análises teóricas

Uma das primeiras análises teóricas em operações de sorção foi feita em 1940 por Wilson, estudando o comportamento das bandas cromatográficas. Em 1943, DeVault estendeu este estudo para todo o processo de sorção. Em ambos os estudos há deficiências. O fenômeno da sorção ocorre numa estreita camada, chamada "zona de sorção ou de transferência. Atrás dela o leito já está "substituído" até o equilíbrio e para frente está quase em sua condição inicial. A zona de sorção migra ao longo do leito na direção do eluente, até que quase todo o leito esteja "substituído" (exaustão do leito) (49).

O estudo de transferência de massa feito por Beaton e Furnas (em 1941) foi estendido para leitos de adsorventes por Boyd (em 1947) (apud 53). Os estudos de Martin e Synge (1941) são um elo entre as operações de fracionamento (por exemplo, destilação e extração) e a adsorção em colunas (52, apud 51, apud 53), onde os parâmetros das primeiras (altura equivalente de prato teórico, número de pratos teóricos, equilíbrio em estágios, etc.) são usados para comparação entre experimentos de adsorção, além de serem úteis na seleção de condições ótimas de separação, pois mostram claramente os efeitos da mudança de uma variável de processo (9, 12, 16, 17, 21-25, 32, 36, 38, 41, 46, 52, 53, 55).

Outros estudos teóricos permitem saber, num sistema sólido-líquido, como será a concentração do eluente ao longo do processo (80). Leva-se em conta a equação da continuidade, a taxa de adsorção e as curvas de equilíbrio para o soluto, sob apropriadas condições de contorno. Obtém-se as características do avanço do soluto através do leito. A relação entre a fração em peso do soluto no adsorvente e na fase móvel permite o cálculo da curva de eluição (expressão gráfica do comportamento do sistema) (26). No caso de sistemas multicomponentes estuda-se a capacidade adsorção de um substrato em relação aos carboidratos presentes, isto é, a seletividade (assumindo que não haja interferência entre eles) e pode-se prever a possibilidade de uma separação (50).

A partir de então pode-se escolher uma posição de equilíbrio favorável controlando-se a vazão e, conseqüentemente, a produção do sistema. Os parâmetros envolvidos no sistema são: tempo de residência; comprimento do leito; tamanho e densidade da partícula; e, por fim, os coeficientes de equilíbrio sólido-líquido, de difusão no sólido e no filme de líquido, e o de transferência de massa no filme líquido (80).

A consideração genérica de processos em resinas trocadoras de íons, como sendo um fenômeno de sorção, justifica o estudo do equilíbrio e velocidade das reações (cinética), fazendo uso das equações de Freundlich, Scott, Eagle, Barrer, Wicke, Piret, Edeskuty e Amundson entre outros (27). Na maioria dos casos, porém, o dimensionamento dos equipamentos de sorção (e dependendo das

condições até os de regime transiente de transferência de massa e/ou calor, como os de dessorção de adsorventes saturados) dependem de dados experimentais e testes em escala piloto (18).

2.7 PARTIÇÃO CROMATOGRÁFICA

Khym e Zill (1951-1952) demonstraram a utilidade de trocadores de íons na separação de açúcares (83, apud 69). Tomam os carboidratos e formam complexos boráticos, adsorvendo-os em resinas aniônicas eluídas por tampões também boráticos. A separação se dá pelas diferentes características de adsorção e troca iônica (75). Roseman, Abeles e Dorfman usam Amberlite IR 400 OH⁻ para separar açúcares redutores dos não redutores (apud, 63, apud 69). Phillips também estudou a separação destes carboidratos neste tipo de resina, enfatizando que estudos quantitativos deveriam ser cuidadosamente conduzidos devido à degradação que sofrem os açúcares redutores (frutose e glucose) originando ácidos orgânicos (lático e glicolítico entre outros). A sacarose, por ser açúcar não-redutor, é pouco degradada (63). Saunders recolhe várias referências sobre os primeiros trabalhos em resinas aniônicas na forma de boratos e sulfatos (69).

O uso de tampões de ácido bórico e glicerol (pH 6,8) impede a alta degradação dos carboidratos com o aumento do pH (rearranjo alcalino) (83). Os trocadores catiônicos não necessitam de tampões permitindo a eluição de compostos puros, ao contrário dos aniônicos (84). O uso de tampões requer que a coluna tolere outros tipos de íons, dependendo do tampão utilizado (ácido cítrico, succinato, acetato, formiato ou cloreto de sódio), que produzirão picos "estranhos" no cromatograma (46).

Hallém (1960) descobre laboratorialmente que a elevação da temperatura aumentava a resolução cromatográfica diminuindo, contudo, a recuperação (apud 83), isto foi confirmado por outros pesquisadores (75). Samuelson (1965) reconhece que as resinas separam quantitativamente os monossacarídeos (provenientes da hidrólise de carboidratos superiores) e que este método é muito mais eficiente do que a cromatografia em camada delgada (CCD) (apud 47, apud 48).

O processo de partição cromatográfica (B.1) foi descrito por Martin e Synge (1941) e usado na separação de derivados de glicose por Bell (1944) (apud 50, apud 53). A separação é baseada na diferença da força de adsorção das moléculas dos açúcares. É uma adsorção "não-iônica" (32). Isto não quer dizer que seja "apolar".

As separações promovidas na década de 50 por Samuelson (68, apud 15, apud 51, apud 76, apud 81, apud 84) em misturas de água-etanol são explicadas porque, quando a concentração de água é menor ou igual a 20%, é gerada uma diferença tão grande entre as duas fases líquidas, que os solutos não-iônicos (carboidratos, por exemplo) são distribuídos entre elas. Como o interior das resinas é altamente polar, a água se dirige para lá, ao passo que o ambiente exterior à resina torna-se alcoólico. Como os carboidratos se dissolvem melhor na água do que no álcool, tendem a acumular-se no interior da resina. Portanto, a diferença entre os coeficientes de partição (adsorção) entre os solutos é o fator principal para sua separação. O uso de altas concentrações de etanol

em relação à de água deve-se ao fato experimental de originar maiores diferenças entre os coeficientes de distribuição dos solutos (84).

Anos mais tarde, em 1963, Adachi e Sugawara usam propanol em lugar do etanol. Samuelson passa a utilizar resinas aniônicas fortemente básicas (forma bissulfito) e as eluições passam a ser gradientes, com a concentração de etanol diminuindo ao longo da corrida cromatográfica (68, apud 15, apud 76, apud 81). Isto por que os monossacarídeos são retidos no interior da resina quando a concentração de etanol é elevada e são eluídos se esta é gradativamente reduzida (15, 68, 76, 81). A frutose (ou as demais cetohexoses) é mais solúvel em etanol do que a glicose (ou as demais aldohexoses), fazendo com que seja eluída primeiramente (15, 48). Nas resinas na forma bissulfito, as aldoses só são separadas das cetoses se o eluente é alcoólico (15). Samuelson mostrou que o íon do interior da resina também afeta a separação dos açúcares (apud 84).

O processo de adsorção em resinas na forma bissulfito é explicado porque os grupamentos carbonílicos livres dos monossacarídeos reagem com esta forma de resina, formando compostos bissulfíticos, eluídos preferencialmente com água (75). Os complexos aldeído-bissulfito são mais estáveis do que os complexos cetona - bissulfito (15, 51, 75), fato comprovado por eletroforese e que permite a remoção mais fácil das cetoses, que são eluídas primeiramente (51). Dentre as aldoses, a glicose é a que apresenta menor capacidade de formação de complexos bissulfíticos (menor mobilidade eletroforética) apresentando dificuldades na separação das cetoses (51). Mesmo assim, também os complexos bissulfíticos da frutose são instáveis, e pouca quantidade de amostra pode ser submetida a tratamento pela resina (5-20 g/100 ml de resina) (75).

Também podem ser usadas resinas catiônicas para o processo de partição cromatográfica. Samuelson percebeu que o uso de diferentes cátions obtém separações desiguais dos carboidratos, inclusive que certas formas iônicas não promovem a separação de alguns monossacarídeos. Na ordem crescente do número atômico entre (Li < Na < K) obtém-se cada vez menor inchamento da resina em água ou etanol, porém uma maior capacidade de troca. Isto se dá porque uma mesma concentração de etanol externa gera desigual concentração no interior da resina: maior para o Li⁺ e depois para Na⁺ e K⁺ (68). Como os carboidratos são mais solúveis em água do que em etanol (84), os compostos são eluídos mais rapidamente em resinas da forma lítio. Pode-se fazer a combinação de diferentes tipos de colunas e resinas (inclusive catiônicas com aniônicas) para alcançar uma resolução completa de misturas que contenham compostos eluídos em superposição (68).

Os trabalhos de Samuelson, a princípio com resinas aniônicas e depois com catiônicas, eluídas com mistura de etanol e água, são de baixo rendimento e não são comumente utilizados, nem mesmo laboratorialmente, desde a década de 70, porque suas colunas apresentam baixa eficiência, são processos complicados, demorados e muito caros para o uso prático (76, 81). Prefere-se o uso de resinas aniônicas com soluções-tampão de boratos que, apesar de também serem de baixa eficiência, permitem obter um eluente com concentração altamente especificada, bastando para tanto variar a concentração do tampão e o pH. Mais indicado ainda é o traba-

lho com adsorção seletiva em resinas catiônicas (81).

Segundo BARKER, até 1984 nenhum processo industrial utilizava resinas aniônicas provavelmente devido à sua instabilidade: sofrem auto-oxidação pela dissolução de seu próprio conteúdo de oxigênio na água (processo muito acelerado pela presença de íons ferrosos e cúpricos), além disso as resinas aniônicas permitem a obstrução de seus poros por microorganismos presentes na água (11).

2.8 ADSORÇÃO

Antes do estudo sobre adsorção é conveniente, já que estão sendo citadas continuamente, fazer-se estudo sobre resinas trocadoras de íons, suas características e aplicações. Quase todas as referências reunidas neste artigo mencionam ou estudam este tema.

2.8.1 Comparação entre resinas e zeólitos

No início dos trabalhos em cromatografia, antes do surgimento das resinas, o trabalho de troca iônica era promovido por zeólitos. Os zeólitos são materiais cristalinos macroporosos, estáveis mesmo em condições severas. Há dois tipos: X e Y, unidos a metais alcalinos e alcalino-terrosos (88). Alguns deles não são seletivos em relação à frutose e glicose como o CaX (38) e o NaX (88). O uso de solventes menos polares (metanol, por exemplo) faz com que haja menos "competição" pela adsorção na resina e os carboidratos sejam mais adsorvidos. O melhor efeito se dá com o uso de mistura metanol-água (88).

Comparando-se as características dos zeólitos (CaY) com resinas trocadoras de íons, pode-se afirmar que os primeiros: a) têm menor coeficiente de separação entre frutose e glicose (menor seletividade); b) apresentam menor resistência à transferência de massa, requerendo para mesmo trabalho menor volume de adsorvente menor leito (desde que não haja mistura axial); c) permitem maior velocidade do fluido e menor tempo de residência; d) sua cinética é controlada pelas resistências externa de filme e de difusão extrapartícula (ao contrário da difusão intrapartícula como nas resinas), apresentam melhores propriedades cinéticas; e) a glicose não é propriamente adsorvida mas ocupa os espaços intraparticulares na direta proporção de sua concentração no fluido (implícando em coeficiente de adsorção da glicose igual a porosidade da partícula) (38).

2.8.2 Resinas fenólicas

As resinas fenólicas são polímeros de fenol e formol altamente interligados (alto "cross-linking"), são estruturas macroporosas que proporcionam empacotamento menos denso, de forma irregular, de grande resistência ao atrito. Sua estrutura é mais complexa, polifuncional-iônica, e por isso são altamente polares e hidrofílicas, ao contrário das estirénicas que não apresentam grupamento iônico e são hidrofóbicas. Em relação às resinas estirénicas são fracamente ácidas ou fracamente básicas, apresentam melhores características de filtração, maior área superficial e maior resistência ao choque osmótico. São seletivas quanto à cor (purificando produtos enlatados e vinhos) e quanto à toxicidade (isolando materiais tóxicos) (1).

2.8.3 Resinas estirênicas

As resinas estirênicas começam a ser comercializadas no fim dos anos 40 por suas vantagens na deionização da água (eliminação da dureza) e substituem facilmente suas antecessoras, as resinas fenólicas, por sua maior capacidade de troca e maior resistência à oxidação. Conseguem remover sílica e gás carbônico da água, são usadas em hidrometalurgia, produção de HFCS e produtos farmacêuticos, porém apresentam menor capacidade de remoção de ácidos fortes (1).

A tecnologia de troca iônica desenvolveu-se em três campos diferentes: a pesquisa em resinas trocadoras de íons, em desenvolvimento de processos e no desenho e projeto de equipamentos (70). Estas três áreas requerem um desenvolvimento homogêneo para se obter vantagens técnicas e econômicas. A década de 60 trouxe algumas inovações como o desenvolvimento de resinas macro-porosas (44, 70); multiplicação do número de teorias (nem todas seguidas por comprovações experimentais); projeto de equipamentos de regime contínuo e contra-corrente. A aplicação destes conhecimentos deu-se, principalmente, em tratamento de água e na descolorização de xaropes da indústria açucareira de beterraba (70).

As resinas trocadoras de íons permitem a separação de cátions e ânions através da diferença de potencial químico e pela lei termodinâmica de ação das massas. Os íons migram por difusão entre a estrutura polimérica insolúvel da matriz. Por ser um sistema particulado deve apresentar resistência à abrasão, ao choque térmico e osmótico e a altas temperaturas (61).

2.8.4 Grau de interligação de resinas

O grau de interligação de uma resina trocadora de íons é função do teor de divinil-benzeno (DVB) em sua estrutura. Quando se precisa acondicionar grandes espécies iônicas é necessário diminuir o grau de interligação da resina. Isto ocasiona variações de volume no leito durante o processo, originando qualidades físicas e operacionais não tão adequadas (44, 89), aumentando a taxa de produtos de degradação (44). Quando se utilizam meios não aquosos, recomenda-se o uso de resina macroreticular, que apresenta estrutura macroporosa fixa, mesmo no estado seco, e maior estabilidade física e química (44).

Comparando-se outras características das resinas com baixo teor de DVB (baixa interligação) com as de alto teor, as primeiras têm maior permeabilidade, alta taxa de equilíbrio (menor tempo de residência), menor capacidade de troca por unidade de volume, seletividade química por vários íons reduzida, e, por fim, permitem a separação de sacarídeos de alto peso molecular com grande recuperação devido à sua maior porosidade (83).

Uma resina trocadora de íons trabalha mais apropriadamente em solução aquosa. Devido à cinética desfavorável e ao colapso físico a que pode ser submetida em compostos orgânicos (82), pois pode ser solúvel, perdendo sua consistência. Ela não se "incha" nestes meios, diminuindo a porosidade e a difusividade, aumentando a perda de carga (44, 66). Nestes casos é necessário usar resina com porosidade alta e fixa, maior tamanho de poros e com maior número de centros ativos. Para regenerá-la é preciso usar meios

polares o que promove um choque osmótico ao qual a resina deve ser resistente. Como ocorre em meios polares, o sistema contínuo é mais eficaz do que o em batelada (66).

2.8.5 Resinas como catalisadores

As resinas podem ser usadas como catalisadores heterogêneos. Apresentam-se na forma de grãos porosos (onde ocorre a catálise) com a granulometria muito variada, desde o pó até pequenas esferas. A redução do tamanho da partícula aumenta a capacidade catalítica por unidade de peso ou volume, a taxa de reação fica sendo proporcional à quantidade de catalisador presente. Quando o tamanho do catalisador é aumentado, além da diminuição da velocidade de reação, esta pode ocorrer predominantemente na superfície externa da partícula, deixando o interior praticamente inerte. Pode ocorrer que produtos sejam difundidos mais lentamente do que formados, acumulando-se no interior dos grãos. Traçando-se gráficos correlacionando o tamanho do catalisador e a velocidade de reação, percebe-se claramente que esta depende da quantidade de catalisador presente, quando a granulometria é baixa (78, Bodamer, Kunin e Mariani apud 82), ou da superfície externa das partículas, quando a granulometria é alta (78). A partir destes gráficos determina-se o tamanho ótimo de um catalisador (uma resina, por exemplo) num determinado sistema (78).

De acordo com a granulometria pode-se dizer que as resinas entre as malhas 50 e 100 (ou mais) diminuem o tempo de equilíbrio, aumentam a vazão e diminuem a quantidade de catalisador para um determinado trabalho (isto é, apresentam maior eficiência). Porém, concorrem para maior perda de carga e maior expansão do leito no caso de lavagem retroativa (89).

O uso de resinas trocadoras de íons como catalisadores em reações onde se usavam ácidos, minerais ou orgânicos, é antigo. SUSSMAN fez uso delas em 1946 em esterificação, desidratação alcoólica (apud 79) e inversão de sacarose (apud 82), mostrando que resinas tipo amina trocam íons e não apenas promovem adsorção (apud 45). Constata-se maior eficiência da resina frente ao ácido, em alguns casos de até 7 vezes (79). Além disso, a resina oferece certas vantagens sobre o ácido como o fato de poder ser separada do meio de reação por simples filtração, ser insolúvel na grande maioria dos solventes, apresentar alta estabilidade térmica. WADMAN também afirma que a atividade catalítica da resina não pode ser atribuída aos ânions dos sais neutros contaminantes cujos cátions foram trocados na resina, isto é, não é decorrente dos ácidos oriundos de "cinzas" do material (82).

Quando se usa resina mais o ácido para catalisar reações o efeito final é maior do que a soma dos dois isoladamente (efeito sinérgico). Mesmo assim a eficiência da resina (calculando-se pelo seu equivalente em ácido) é de apenas 1/20 do valor previsto. Isto deve ocorrer, muito provavelmente, porque as moléculas têm dificuldade de atingir alguns centros ativos na resina (82).

Hammet e Bernhard (1949-1954) promoveram a hidrólise de ésteres em resinas trocadoras de íons (apud 2). ASTLE promoveu a decarboxilação (e simultânea hidrólise) dos ésteres acetoacéticos e málico, comparando a eficiência das reações com aquelas catalisadas por ácidos, encontrando razões desde 1,5 até 17 vezes (em

termos de porcentagem de reação) (2). Isto contrasta com o que a firma Sussman, de que a hidrólise de éster é pouco eficiente devido ao baixo contato do sistema água-éster-resina (apud 79). Com relação a isto, ASTLE afirma algo mais consistente: o aumento da taxa de interligação da resina (cross-linking) diminui o inchamento das partículas, excluindo os ésteres dos centros ativos da resina, e, conseqüentemente, diminuindo a hidrólise. A reação catalisada porém continua dependendo da solubilidade e da taxa de adsorção relativa entre os reagentes, produtos e solventes na superfície da resina (79). A diminuição do tamanho da partícula aumenta o seu poder catalisador, até que não impeça a difusão intrapartícula (diminuindo a velocidade de reação) (82).

2.8.6 Resinas como adsorventes

Outro uso muito difundido de resinas é como adsorventes. A adsorção é economicamente o melhor método para remoção de contaminantes de soluções, quando estes estão em baixa concentração. Segundo HUTCHINS, as informações sobre a adsorção específica de certo material requer muito tempo e investimento, nem sempre sendo úteis para o estudo de misturas, onde ocorre adsorção preferencial (39). Por outro lado, segundo WHEATON, a curva de eluição de um componente numa resina não é afetada significativamente pela presença de outros componentes (apesar de que ocorre certa dependência e também variação do volume do leito). Pode-se, portanto, prever a separação de uma mistura pela análise das curvas de eluição individuais. Um diferencial do coeficiente de adsorção permite, sob certas condições, a separação dos componentes de uma mistura (86).

Como adsorventes, as resinas podem ser usadas como agentes descolorantes, especialmente quando na forma aniônica (61, 89). Controlando-se o teor de DVB pode-se eliminar macromoléculas responsáveis pela cor (impurezas), retendo também muitos ânions de amônio sais ou ácidos orgânicos e sais minerais alcalinos, contribuindo para a pureza final de uma solução de açúcares ou de um suco de frutas (89). O teor destes contaminantes, como no caso das cinzas, não deve exaurir a resina (61, 89). PARKER estuda alguns critérios para a retenção de corantes (61).

2.8.7 Resinas em operações de exclusão iônica

O processo de exclusão iônica separa os carboidratos (substâncias não-iônicas) das cinzas (substâncias iônicas) usando resinas trocadoras de íons e um eluente polar (geralmente aquoso) (61, 86, 89), se a parte não-iônica não reagir com a resina (86). As formas iônicas permanecem em solução (líquido intersticial) porque há uma interação entre elas e as cargas fixas da resina, e a superfície da resina repele as cargas iônicas. Enquanto isso, as formas não-iônicas migram para o interior e exterior da resina, percorrendo trajeto maior, sendo eluídas posteriormente (61, 89).

WHEATON cita uma série de características dos processos de exclusão iônica usando resinas trocadoras de íons. Entre outras, merecem destaque: a) o conteúdo iônico começa a aparecer no eluente após eluído o volume de vazios da coluna; b) a diminuição do teor de interligação aumenta a difusão dos não-iônicos, piorando a eficiência da exclusão iônica; c) a diminuição do tamanho da partícula melhora a separação apesar do aumento da perda de carga;

d) diminuição da vazão e aumento da temperatura favorecem a resolução do sistema, podendo, porém, tornarem-se fatores economicamente restritivos às aplicações industriais (86).

2.8.8 Resinas em operações de gel-filtração

No processo de gel filtração, a matriz orgânica da resina funciona como uma peneira, onde os poros são os espaços entre as ligações transversais ("cross-linking"). Quanto maior o grau de interligação (maior teor de divinil-benzeno - DVB - na matriz poliestirênica) menor será o espaçamento, menores serão os poros. Então, algumas moléculas serão maiores que o diâmetro dos poros e não penetrarão na matriz, percolando apenas pela superfície externa das partículas da resina. Estas moléculas percorrem um trajeto menor, sendo eluídas primeiramente. As menores, pelo contrário, percorreriam o interior das partículas, sendo eluídas posteriormente (84).

JONES E WALL em 1960, estendendo os conceitos de separação não-iônica em resinas trocadoras de íons de Wheaton e Baumann (86, apud 84), mostram a separação de açúcares muito semelhantes quimicamente em resina Dowex-50W (forma lítio e bário) usando água como eluente. Segundo KAWAMOTO, o processo de gel-filtração em resinas de poliamina proporciona separação rápida e quantitativa (41). Porém, WALKER e SAUNDERS relatam que não foi alcançada nenhuma separação de monossacarídeos isômeros (84). A separação de açúcares do mesmo tamanho está ligada a fatores secundários: suas diferentes formas espaciais e efeitos de polaridade. Os grupos sulfônicos da matriz são responsáveis por interações dipolo-dipolo como os grupos hidroxila dos carboidratos, afetando a adsorção e a separação dos compostos (84). Mais recentemente, em 1972, PARKER cita o fenômeno de gel filtração apenas para separar uma fração rica em sais (alto teor de cinzas) e macromoléculas de outra mais pura em sacarídeos, mesmo assim sendo economicamente viável apenas para soluções onde o teor de impurezas é bem reduzido (61).

2.8.9 Aplicações industriais de resinas

Na indústria açucareira as resinas trocadoras de íons diminuem o teor de sais (cinzas) dos xaropes. Mesmo assim só são utilizadas depois de tratamento inicial por evaporação (para diminuir o volume a ser processado) e floculação (precipitação química que evita a exaustão da resina). Usam-se resinas na forma hidrogeniônica para deionização, isto porém favorece a hidrólise de soluções de sacarose. Nos evaporadores os produtos de hidrólise, devido a alta temperatura, são degradados, diminuem o pH e aumentam a formação de cor. Isto pode ser evitado pelo uso de resinas aniônicas fortemente básicas. Porém a presença destas promove a degradação dos açúcares redutores existentes no meio, originando também produtos ácidos e coloridos. Para a produção de açúcar líquido pode-se usar um leito misto (resina catiônica e aniônica), se ocorrer inversão isto não será prejudicial. Por outro lado, como já foi visto, isto só pode ser empregado quando os xaropes apresentam baixo teor de cinzas, pois do contrário haverá exaustão prematura do leito (61).

Outros serviços importantes prestados pelas resinas trocadoras de íons na indústria açucareira (bem como na purificação de sucos

de fruta) são: eliminação das impurezas iônicas não separáveis por carbonatação (especialmente os íons de metais alcalinos) (61, 89); aumento da extração de açúcares (pois retirando as cinzas aumenta-se a cristalização da sacarose) (82, 89); evitar incrustações nos tubos dos evaporadores pela eliminação do cátion Ca^{++} livre (61, 89); permite o trabalho a temperatura mais elevada, evitando custos de resfriamento (89); apresentam grande tempo de vida e baixos custos de manutenção (regeneração) (89). O processo de exclusão iônica evita o descarte de águas-mães, diminuindo as perdas e a poluição (56).

Em outros processos a resina desendurece águas industriais; retira contaminantes tóxicos como íons de ferro, cobre, chumbo, cádmio e mercúrio; catalisa a hidrólise de sacarose; separa por sorção os carboidratos (61).

2.9 OPERAÇÃO DE ADSORÇÃO DE FRUTOSE E GLICOSE EM RESINA TROCADORA DE ÍONS

A separação rápida e quantitativa de mono e oligossacarídeos é um grande problema em química e biotecnologia (de alimentos e clínica). Suas soluções podem apresentar contaminantes de outras funções químicas semelhantes, como aldeídos heterocíclicos ou os de cadeia curta, álcoois e cetonas. A separação completa de todas estas classes, misturadas numa única solução, nunca foi atingida por uma única corrida cromatográfica. Porém, pela escolha apropriada de uma resina e uma fase móvel, por suas características combinadas de separação, pode-se promover a separação ou análise de uma parte deste grupo de substâncias (16).

A mistura de frutose, glicose e sacarose constitui-se no adoçante mais comum. A hidrólise (ou inversão) da sacarose origina solução aproximadamente equimolar em frutose e glicose, chamada açúcar invertido (81). Esta reação ocorre, mesmo que inoportuna - mente, no processo de uma refinadora de açúcar. A glicose e a frutose neste meio ácido podem seguir uma série de reações de degradação dando origem a outros compostos não-carboidráticos (87). Inúmeros estudos teóricos e práticos sobre a inversão da sacarose são disponíveis (56 e suas referências; 14, 28-30, 40, 42, 43, 57, 61, 62, 82, entre outros).

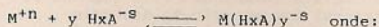
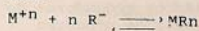
A separação destas misturas pode ser feita usando resinas aniônicas (nas formas borato e carbonato (67)) eluídas com tampões de borato; resinas catiônicas na forma H^+ ; por fim, pode-se usar sílica-gel (modificada por alquilaminas) eluindo-se com uma mistura de acetonitrila e água (81). Algumas destas operações já foram descritas no estudo sobre partição cromatográfica.

Comercialmente é interessante obter-se uma solução de frutose com pureza superior a 50%, pois teremos maior doçura. Isto pode ser obtido, separando-se o xarope em duas frações: uma rica em frutose e outra em glicose (7, 20, 35). Quando o objetivo é a obtenção de soluções individuais de cada açúcar (ou para se obter frutose e glicose cristalizadas e puras), o processamento precisa chegar a maiores graus de pureza.

A adsorção seletiva é a operação de sorção mais comum para a separação, em duas frações, de um xarope de frutose e glicose, em

resinas trocadoras de íons. Visa mais especificamente aumentar a docura deste xarope (7, 12, 20, 35, 56). Como os açúcares não se auto-ionizam, precisam ser combinados, reversivelmente, com íons inorgânicos para a formação de complexos carregados eletricamente, os quais podem interagir com as resinas trocadoras de íons (75). A diferença entre as constantes físicas de dissociação, solubilidade e adsorção de íons complexantes dos carboidratos origina diferentes seletividades de adsorção e separação e é responsável pela ordem de eluição dos componentes (32, 75). Esta diferença é gerada pelos distintos raícos iônicos e pela distinta capacidade complexante destes íons com os açúcares (41).

Dubrunfaut, em 1947, foi o primeiro a usar a complexação com cálcio como método de separação (apud 56), seguido de inúmeros pesquisadores que se utilizaram não só deste método mas de inúmeros outros (56). Este fenômeno não é observado apenas em carboidratos. Serve como referência o trabalho de MAYER que afirma que os produtos da fissão do urânio podem ser separados fazendo-se os cátions serem adsorvidos numa estreita faixa do topo da coluna e depois eluídos com diferentes agentes complexantes. A separação, como foi visto acima, depende da afinidade do trocador pelos cátions e da diferença das constantes de dissociação dos complexos:



M^{+n} = cátion ; R^{-} = ânion da resina trocadora de íons ;

HxA^{-s} = algum ânion complexante

Inúmeros cátions já foram utilizados para a ionização dos açúcares. JONSSON e SAMUELSON, em 1967, usaram Amberlite IR 120 nas formas Na^{+} , Li^{+} e K^{+} (68, apud 69). SAUNDERS cita uma série de utilizações da resina Dowex-50, nas formas Li^{+} , Ba^{+2} e K^{+} (69). Outros íons são usados como H^{+} e Ag^{+} (16), Sr^{+2} (56). Em trocadores catiônicos a ordem de eluição é: polissacarídeos, oligossacarídeos e monossacarídeos (81) e em especial a frutose elui depois da glicose.

A complexação por Ca^{+2} e a adsorção seletiva de frutosato e glucosato de cálcio é o princípio até hoje utilizado (10, 56). A diferença entre estes compostos já é observada em 1952 por Waale e Waterman, permitindo sua separação (apud 72). As constantes de estabilidade dos complexos mostram que o frutosato é mais estável, sendo portanto mais adsorvido do que o glucosato (31, 88).

Das formas anoméricas da frutose, somente a forma β -D-fruto-piranoose é a que sofre complexação por cálcio. Este composto tem sua proporção em solução diminuída com o aumento da temperatura. Portanto, uma elevação na temperatura, apesar de prevenir o crescimento microbiológico, diminuir a viscosidade (e conseqüentemente a perda de carga), diminui a seletividade entre a frutose e a glicose num adsorvente qualquer, pois diminuindo a concentração de β -D-fruto-piranoose diminui-se a complexação, aumentando o teor de frutose em solução junto com a glicose (31).

A tecnologia conseguiu avançar no sentido de melhorar a recuperação e a pureza dos produtos, aumentando a vazão e a produção horária nas indústrias. Além disso, a mudança de processo em batelada para contra-corrente e por fim, para processo simulado em contra-corrente, aumentou muito a eficiência da operação de adsorção. Dentre os processos industriais de maior relevo incluem-se os seguintes: Boehringer Mannheim Process, Colonial Sugar Refinin Company, Finnsugar Process, Sorbex and Sarex Process, Sudzucker Process, Mitsubishi and Illinois Treatment Process, Universal Oil Process (UOP) (6-8, 10-12, 36, 38, 56).

O processo de adsorção seletiva de frutose e glicose pode ser feito com alto grau de pureza. Quando levado à cabo em coluna de operação intermitente fornece produtos em baixa concentração. Isto requer futuros gastos com evaporação e concentração (25). Atualmente a tecnologia permite a obtenção de soluções de frutose e glicose com as mais variadas características, adaptáveis às necessidades de cada processo (56), como para a produção de HFS, onde é importante a eficiência de separação da frutose (88%) e sua concentração final, e onde a recuperação de glicose é menos importante. Outro objetivo pode ser a recuperação de soluções com concentração mais elevada do que a alimentação. Para que se possa atingi-lo é necessário que haja resfriamento e aquecimento sucessivo das colunas cromatográficas. Há gastos com trocadores de calor mas grande economia nos evaporadores finais de processo (11, 24).

3 CONCLUSÃO

O uso de resinas trocadoras de íons para separação de açúcares ganhou impulso a partir da década de 50. Desde então cresceu muito o número de experimentos e publicações a respeito. A separação de D-glicose e D-frutose só foi extensamente estudada quando se tornou industrialmente vantajosa a produção de frutose via açúcar invertido. Devido à grande produção nacional de sacarose, o processo de separação, por adsorção seletiva em leito catiônico (forma Ca^{2+}), é facilmente associável às indústrias tradicionais de produção de açúcar e álcool. Seus baixos custos de investimento garantem sua rápida aplicação prática.

Estes processos industriais têm suas características próprias, levando em conta uma série de parâmetros e condições que determinam todo o horizonte experimental da separação cromatográfica da frutose e glicose. Isto será objeto de futuro artigo.

Abstract

The purpose of this paper is a bibliographical review of studies on fructose and glucose separation. First, it surveys the industrial, medical and nutritive advantages of fructose as a sweetener. Second, it shows: a) the use of ion exchange resins in carbohydrate industry; b) the dependence of their characteristics upon granulometry and degree of cross-linking; c) their use in the processes of heterogeneous catalysis, ion exclusion, gel-filtration and sorption separation of sugars. Third, it analyses the attainment methods, advantages and applications of high-fructose concentration syrups. Among these industrial methods (tersely surveyed from a historical perspective) are glucose isomerization, selective fermentation of glucose and the sorption processes: the chromatographic partition and the selective adsorption. Last, it presents selective adsorption, in cation exchange resins in calcium form, as the best way to get a high purity solution of fructose and glucose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 ABRAMS, I.M. The duolite phenolic resins: their properties and applications. Rhom and Hass Company. s.n.t. p. 1-5 (Catálogo).
- 02 ASTLE, M.J. & OSCAR, J.A. Cation-exchange resin catalyses hydrolysis and decarboxylation of esters of acetoacetic and malonic acids. J.Org.Chem., Washington, 26(6):1713-5, 1961.
- 03 AUDU, T.O.K.; LOUCIN, M.; WEISSER, H. Sorption isotherms of sugars. Lebens.Wissens.Tech., Kusnacht-Zurich, 11(1):31-34, 1978.
- 04 BAMFORD, C.H.; BAMFORD, D.; COLLINS, J.R. Kinetic studies on carbohydrates in alkaline conditions. II- The kinetics of the rearrangements of glucose and fructose in alkaline solution. Proc.Rev.Soc., A204:85-98, 1950.
- 05 BAMFORD, C.H. & COLLINS, J.R. Kinetic studies on carbohydrates in alkaline conditions. III- Interconversion of D-glucose, D-fructose and D-mannose in feebly alkaline solution. Proc.Rev.Soc., A228:100, 1955.
- 06 BARKER, P.E. & ABUSABAH, E.K.E. The separation of synthetic mixtures of glucose and fructose and also inverted sucrose feedstocks using countercurrent chromatographic techniques. Chromatographia, Wiesbaden, 20(1):9-12, 1985.
- 07 BARKER, P.E. & CHING, C.B. A continuous liquid chromatographic process for the separation of glucose/fructose mixtures. Int.Cong.Scand.Chem.Eng. (Proc), 357-65, 1980.
- 08 BARKER, P.E. & GANETSOS, G. Production of high purity fructose from Barley syrups using semi-continuous chromatography. J.Chem.Technol.Biotechnol., Oxford, 35B(4):217-28, 1985.
- 09 BARKER, P.E.; GANETSOS, G.; THAWAIT, S. Development of a link between batch and semi-continuous liquid chromatographic systems. Chem.Eng.Sci., New York, 41(10):2595-604, 1986.
- 10 BARKER, P.E.; GOULD, J.C.; IRLAM, G.A. Production scale chromatography for the continuous separation of fructose from carbohydrate mixtures. Int.Chem.Eng.Symp.Ser., 73: D23-D38, 1982.
- 11 BARKER, P.E.; IRLAM, G.A.; ABUSABAH, E.K.E. Continuous chromatographic separation of glucose-fructose mixtures using anion exchange resins. Chromatographia, 18(10):567-74, 1984.
- 12 BARKER, P.E. & THAWAIT, S. Separation of fructose from carbohydrate mixtures by batch and semi-continuous chromatographic operation. Chem.Eng.Sci., New York, 42(11): 2547-55, 1987.

- 13 BARTLET, J. & SMITH, D.M. The determination of the areas of resolved and partially resolved chromatography peaks. Can.J.Chem., 38:2057-67, 1960.
- 14 BELL, D.J. & EDELMAN, J. Disaccharide synthesis following fructose-transfer from sucrose by yeast invertase. J.Chem.Soc., 4652-4, 1954.
- 15 BILIK, V.; PETRUS, L.; KUNIAK, L. Selective separation of ketoses and aldoses by chromatography on a polyethyleneimine ion exchanger. Chem.Zvesti., Bratislava, 33(1):118-22, 1979.
- 16 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.Chromatogr., Amsterdam, 322(3):411-24, 1985.
- 17 BUSBICE, M.E. & WANKAT, P.C. The pH cycling zone separation of sugars. Preparative separation technique for counter-current distribution and chromatography. J.Chromatogr., Amsterdam, 114(2):369-81, 1975.
- 18 CARTER, J.W. A numerical method for prediction of adiabatic adsorption in fixed beds. Trans.Inst.Chem.Eng., London, 44:T253-9, 1966.
- 19 CHANDRASEKARAN, S.K. & KING, C.J. Solid-liquid phase equilibria in multicomponent aqueous sugar solutions. J.Food Sci., Chicago, 36(4):699-704, 1971.
- 20 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, 16(1):49-53, 1983.
- 21 CHING, C.B. et alli. 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, 42(11):2547-55, 1987.
- 22 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, 40(6):877-85, 1985.
- 23 CHING, C.B. & RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system. II-Transient response. Chem.Eng.Sci., New York, 40(6):887-91, 1985.
- 24 CHING, C.B. & RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system. IV-Non-isothermal operation. Chem.Eng.Sci., New York, 41(12):3063-71, 1986.
- 25 CHING, C.B.; RUTHVEN, D.M.; HIDAJAT, K. Experimental study of a simulated counter-current adsorption system. III-Sorbex operation. Chem.Eng.Sci., New York, 40(8):1411-7, 1985.

- 26 COONEY, D.O. & LIGHTFOOT, E.N. Multicomponent fixed-bed sorption of interfering solutes. Ind.Eng.Chem., Washington, 5(1):25-32, 1966.
- 27 DRYDEN, C.E. & KAY, W.B. Kinetics of batch adsorption and desorption. Ind.Eng.Chem., Washington, 46(11):2294-2300, 1951.
- 28 EDWARD, J.T. Stability of glycosides to acid hydrolysis. Chem.Ind., London, 1102-4, 1955.
- 29 FEATHER, M.S. & HARRIS, J.F. The acid-catalyzed hydrolysis of glyco-pyranosides. J.Orq.Chem., Washington, 30(1):153-7, 1965.
- 30 FOSTER, A.B. & OVEREND, W.G. The acid hydrolysis of o-glycosides. Chem.Ind., London, 566-7, 1955.
- 31 GANETSOS, G. Prediction of the distribution coefficient (Kd) variation with operating conditions in chromatographic systems. J.Chromatogr., Amsterdam, 41:81-94, 1987.
- 32 GHIM, Y.S. & CHANG, H.N. Adsorption characteristics of glucose and fructose in ion-exchange resin columns. Ind. Chem.Fundam., Washington, 21(4):369-74, 1982.
- 33 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, 97(1):178-81, 1975.
- 34 HARRISON, M.M. On the action of acids upon fructose and glucose. J.Am.Chem.Soc., Washington, 36(3):586-603, 1914.
- 35 HASHIMOTO, K.; ADACHI, S.; NOUJIMA, H.; MARUYAMA, H. Models for the separation of glucose/fructose mixture using a simulated moving-bed adsorber. J.Chem.Eng.Jpn., Tokio, 16(5):400-6, 1983.
- 36 HIDAJAT, K.; CHING, C.B.; RUTHVEN, D.M. Numerical simulation of a semicontinuous counter-current adsorption unit for fructose-glucose separation. Chem.Eng.J., 33(3):55-61, 1986.
- 37 HIROTA, T. Continuous chromatographic separation of fructose glucose. Sugar y azucar, New York, 75(1):359-61, 1980.
- 38 HO, C.; CHING, C.B.; RUTHVEN, D.M. A comparative study of zeolite and resin adsorbents for the separation of fructose glucose mixtures. Ind.Eng.Chem.Res., Washington, 26(7):1407-12, 1987.
- 39 HUTCHINS, R.A. Liquid-phase adsorption: maximizing performance. Chem.Eng., New York, 87(4):101-10, 1980.
- 40 JONES, C.M. & LEWIS, W.C.M. Studies in catalysis. Part XIV The mechanism of the inversion of sucrose. J.Chem.Soc., 117:1120-33, 1920.

- 41 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, 258:284-8, 1983.
- 42 KRIEBLE, V.K. Activities and the hydrolysis of sucrose with concentrated acids. J. Am. Chem. Soc., Washington, 57:15-19, 1935.
- 43 KRIEBLE, V.K. & REINHART, F.M. The electromotive force measurements of hydrochloric acid solutions with and without sucrose and their relation to the rate of sucrose hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., Washington, 57:19-22, 1935.
- 44 KUNIN, R. et alli. Characterization of amberlyst 15. Ind. Eng. Chem., Washington, 1(2):140-4, 1962.
- 45 KUNIN, R. & MYERS, R.J. The anion exchange equilibria in an anion exchange resin. J. Am. Chem. Soc., Washington, 69(11): 2874-8, 1947.
- 46 LADISH, M.R.; HUEBNER, A.L.; TSAO, G.T. High-speed liquid chromatography of cellodextrins and other saccharide mixtures using water as the eluent. J. Chromatogr., Amsterdam, 147:183-95, 1978.
- 47 LARSSON, L.; RAMNAS, O.; SAMUELSON, O. Separation of sugar derivatives by partition chromatography on anion-exchange resins. Anal. Chem. Acta., Amsterdam, 34(4):394-400, 1966.
- 48 LARSSON, L. & SAMUELSON, O. An automated procedure for separation of monosaccharides on ion exchange resins. Acta Chem. Scand., Copenhagen, 19(6):1357-64, 1965.
- 49 LEAVITT, F.W. Non-isothermal adsorption in large fixed beds, Chem. Eng. Prog., New York, 58(8):54-9, 1962.
- 50 LEW, B.W.; WOLFROM, M.L.; GOEPP JR, R.M. Chromatography of sugars and related polyhydroxy compounds. J. Am. Chem. Soc., Washington, 68(8):1449-53, 1946.
- 51 LINDBERG, B; & SLESSOR, K.N. Preparative separations of sugars on bisulphite resins. Carbohyd. Res., Amsterdam, 5 (3):286-91, 1967.
- 52 MAIR, B.J.; WESTHAVER, J.W.; ROSSINI, F.D. Theoretical analysis of fractionating process of adsorption. Ind. Eng. Chem., Washington, 42(7):1279-86, 1950.
- 53 MAYER, S.W. & TOMPKINS, E.R. Ion exchange as separations method. IV- A theoretical analysis of the column separation process. J. Am. Chem. Soc., Washington, 69(11):2866-74, 1947.
- 54 MERMELSTEIN, N.H. Immobilized enzymes produce high-fructose corn syrup. Food. Tech., Chicago, 29(6):20-26, 1975.
- 55 MICHAELS, A.S. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange. Ind. Eng. Chem., Washington, 44 (8):1922-30, 1952.

- 56 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 de Mestrado. Universidade Federal do Paraná.
- 57 MORAN, T. & LEWIS, W.C.M. Studies in catalysis. Part XVI - The inversion of sucrose by hydrogen ion. J.Chem.Soc., 121: 1613-24, 1922.
- 58 MOWERY, D.F. Chromatographic adsorption. I - An efficient utilization of finely powdered adsorbents. J.Am.Chem.Soc., Washington, 73(11):5047-9, 1951.
- 59 MOWERY, D.F. Chromatographic adsorption. II - The separation of D-glucose and D-fructose. J.Am.Chem.Soc., Washington, 73(11):7049-52, 1951.
- 60 NOGGLE, G.P. & BOLOMEY, R.A. The biosynthesis of carbon-14-labeled compounds. I - The chromatographic separation of glucose and fructose. Plant.Physiol., Rockville, 26:174-82, 1951.
- 61 PARKER, K.J. Ion exchange in the sugar industry. Chem.and Ind., London, 21(10):782-9, 1972.
- 62 PENNYCUK, S.W. The unimolecularity of the inversion process. J.Am.Chem.Soc., Washington, 48(1):6-19, 1926.
- 63 PHILLIPS, J.D. & POLLARD, A. Degradation of sugars on ion-exchange columns of Amberlite IRA 400(OH-). Nature, London, 171:41-2, 1953.
- 64 RICHARDS, G.N. & FRED, S. Mechanism of thermal degradation of sucrose. A preliminary study. Aust.J.Chem., 31(8):1825-32, 1978.
- 65 ROBINSON, J.W. Will high-fructose corn syrup sweeten your future? Food.Engr., Radnor, 47(5):57-61, 1975.
- 66 ROHM & HASS COMPANY. Ion exchange in non-aqueous media with Amberlyst resins. s.n.t. p. 1-2. (Notas técnicas).
- 67 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, 49(9):2619-25, 1985.
- 68 SAMUELSON, O & STROMBERG, H. Partition chromatography of mixtures containing polyols and carbonyl compound (including sugars) on ion exchange resins. Acta.Chem.Scand., Copenhagen, 22(4):1252-8, 1968.
- 69 SAUNDERS, R.M. Separation of sugars on an ion-exchange resin. Carbohyd.Res., Amsterdam, 7(1):76-9, 1968.
- 70 SCHOENROCK, K.W.R. Recent advances in ion exchange techniques and apparatus design. Sugar J., New Orleans, 37(12):16-9, 1975.

- 71 SHALLENBERGER, R.S. Predicting sweetness from chemical structure and knowledge of chemoreception. Food.Tech., Chicago, 34(1):65-6, 1980.
- 72 SMITH, F. & SPRIESTERBACH, D. The separation of D-glucose and D-fructose from invert sugar or sucrose. J.Am.Chem.Soc. Washington, 76(16):4191-2, 1954.
- 73 SOLER, A.; SANCHEZ, M.C.M.; RUIZ, P.A.G. Reversion acida. V-La influencia del catalizador. Ion, Madrid, 36(422):527-9, 1976.
- 74 SUNTINANALERT, P.; PEMBERTON, J.P.; DOELLE, H.W. The production of ethanol plus fructose sweetener using fructose utilization negative mutants of Zymomonas mobilis. Biotech.Letters, Kew, 8(5):351-6, 1986.
- 75 SURI, S.K.; BHATT, S.; BOSE, S. Separation of glucose-fructose mixture by anion exchange resin chromatography. Indian Sugar, Calcutta, 33(12):807-12, 1984.
- 76 TAKASAKI, Y. On the separation of sugars. Agric.and.Biol.Chem., Tokio, 36(13):1575-7, 1972.
- 77 TEAGUE, J.R. & ARNOLD, E.C. UOP technology for the production of fructose sweeteners. Sugar y azucar, New York, 78(8):18-9, 1983.
- 78 THIELE, E.W. Relation between catalytic activity and size of particle. Ind.Eng.Chem., Washington, 31(7):916-20, 1939.
- 79 THOMAS, G.G. & DAVIES, C.W. Ion exchange resins as catalysts. Nature, London, 159:372, 1947.
- 80 TIEN, C. & THODOS, G. Adsorption kinetics in fixed beds with nonlinear equilibrium relationships. A.I.Ch.E.J., New York, 11(5):845-9, 1965.
- 81 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, 210(2):279-90, 1981.
- 82 WADMAN, W.H. Some reactions of sugars catalysed by a cation-exchange resin. J.Chem.Soc., 3051-5, 1952.
- 83 WALBORG Jr, E.F. & LANTZ, R.S. Separation and quantitation of saccharides by ion-exchange chromatography utilizing boric acid/glycerol buffers. Ana.biochem., 22(1):123-33, 1968.
- 84 WALKER Jr, H.G. & SAUNDERS, R.M. Chromatography of carbohydrates on cation-exchange resins. Cereal Sci.Today, St.Paul, 15(5):140-3, 1970.
- 85 WARDRIP, E.K. High-fructose corn syrup. Food.Techn., Chicago, 25(5):501-4, 1971.

- 86 WHEATON, R.M. & BAUMAN, W.C. Non-ionic separations with ion exchange resins. Ann.N.Y.Acad.Sci., 57:159-76, 1953.
- 87 WNUKOWSKI, M. Cane sugar invert analysis by HPLC utilizing a post-column derivatization reaction. Int.Sugar J., Bucks, 1026(86):170-5, 1984.
- 88 WORTEL, T.M. & VAN BEKKUM, H. Carbohydrate separation by X-zeolites. Cation and solvent effects. Recl.Trav.Chim. Pays-Bas., 97(6):156-8, 1978.
- 89 ZIEVERS, J.F.; NOVOTNY, C.J.; SELVICK, E.A. Ion exclusion... an overloaded ally. Sugar J., New Orleans, 34(9):7-10, 1972.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - pelo apoio financeiro à consecução desta pesquisa.