

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**- UNICAMP -**

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**Departamento de Tecnologia de Alimentos**

**OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DO XAROPE DE AÇÚCAR  
INVERTIDO ATRAVÉS DO USO DE RESINAS DE TROCA-IÔNICA**

**MARILI VILLA NOVA RODRIGUES**  
*Farmacêutica Industrial - USP 1987*

**PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. TELMA TEIXEIRA FRANCO**  
**ORIENTADORA**  
**FEQ - UNICAMP**

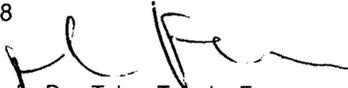
Dissertação apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos da  
Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em  
Tecnologia de Alimentos.

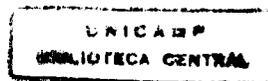
PARECER

Este exemplar corresponde à  
redação final da tese defendida  
por MARILI VILLA NOVA  
RODRIGUES Aprovada pela  
Comissão Julgadora em 11 de  
dezembro de 1998.

Campinas, 11 de dezembro de  
1998

CAMPINAS, SP  
1998

  
Prof. Dra. Telma Teixeira Franco  
Presidente da Banca



UNIDADE BC  
N.º CHAMADA:  
C OMBRO BC/ 36358  
ROC. 229/99  
C  D   
RECO R\$ 11,00  
DATA 29/04/99  
• CPD.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

R619o

Rodrigues, Marili Villa Nova  
Otimização da produção do xarope de açúcar  
invertido através do uso de resinas de troca-iônica. /  
Marili Villa Nova Rodrigues. -- Campinas, SP: [s.n.],  
1998.

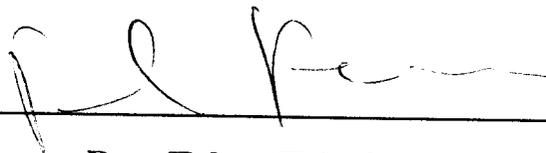
Orientador: Telma Teixeira Franco.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Açúcar - Inversão. 2. Xaropes. 3. Resinas de troca-  
iônica. 4. Refrigerantes. I. Franco, Telma Teixeira.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia de Alimentos. III. Título.

CM-00120541-0

**BANCA EXAMINADORA:**



---

**Dra. Telma Teixeira Franco**  
**(orientadora – membro)**

---

**Dra. Sônia D. S. Campos**  
**(membro)**



---

**Dra. Hilary Castle de Menezes**  
**(membro)**

---

**Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva**  
**(membro)**

**Campinas, 1998.**

- À Usina Clealcool, pelo fornecimento das colunas de vidro.
- À Rohm and Haas pelo fornecimento das resinas de troca-iônica.
- Aos professores doutores Gil Serra e Silvio Andrietta pela colaboração na realização deste projeto.
- Ao CPQBA por permitir a realização deste trabalho.
- A todos o meu

**MUITO OBRIGADA!**

# SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xiv
1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
3.1. Histórico	06
3.2. Xarope de Açúcar Invertido (XAI)	09
3.2.1. Definição	09
3.2.2. Características do XAI	09
3.2.3. Poder Adoçante	12

3.3. Hidrólise da Sacarose	14
3.3.1. Inversão Enzimática	15
3.3.2. Inversão Ácida	16
3.3.3. Inversão por Resinas de Troca-Iônica	17
3.4. Mecanismo da Troca-Iônica	20
3.5. Resinas de Troca-Iônica	21
3.5.1. Ciclo de Operação	23
3.5.2. Participação no Processo de Descoloração	25
3.5.3. Participação no Processo de Inversão	28
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1. Material	30
4.1.1. Matéria-prima	30
4.1.2. Resinas de Troca-iônica	30
4.1.3. Sistema de Troca-iônica	31

4.2. Métodos	33
4.2.1. Planejamento Experimental	33
4.2.2. Processo de Obtenção do Xarope	36
4.2.3. Polimento Final	37
4.2.4. Coleta das Amostras	38
4.2.5. Análises Químicas	38
4.2.6. Análises Microbiológicas	42
4.2.7. Análise Sensorial	42
4.2.7.1. Determinação do Poder Edulcorante Utilizando Escala de Magnitude	43
4.2.7.2. Teste de Diferença: Duo-Trio	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Otimização da Etapa de Descoloração	47
5.1.1. Eficiência das Colunas de Descoloração	54

5.2. Otimização da Etapa de Inversão	57
5.2.1. Planejamento Monitorado pela % INV	60
5.2.2. Planejamento Monitorado pela Formação de HMF	65
5.2.3. Condição Operacional Estabelecida	65
5.2.4. Acompanhamento de cada Ensaio do Planejamento Experimental	66
5.3. Polimento Final	70
5.4. Obtenção do Produto Final	72
5.4.1. Determinação do Poder Edulcorante usando Escala de Magnitude	74
5.4.2. Teste de Diferença do Controle	77
6. CONCLUSÕES	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Utilização do HFCS na Indústria Alimentícia	02
2. Poder de Inversão de Alguns Ácidos	16
3. Mecanismo da Troca-Iônica	24
4. Sistema Utilizado na Etapa de Descoloração	31
5. Sistema Utilizado na Etapa de Inversão	32
6. Diagrama de Produção do XAI	36
7. Sistema Usado no Polimento Final do Xarope	37
8. Modelo de Ficha Utilizada no Teste de Determinação do Poder Edulcorante	44
9. Modelo de Ficha Utilizada no Teste de Diferença do Controle	46
10. Efeito das Variáveis sobre o Índice de Redução de Cor	50
11. Valores Observados <i>versus</i> Previstos (Descoloração)	51
12. Perfil do Índice de Redução de Cor na Etapa de Descoloração em Função da Concentração de Sacarose e Taxa de Aplicação	52
13. Perfil do Índice de Redução de Cor na Etapa de Descoloração em Função da Concentração de Sacarose e Temperatura	53
15. Alterações no Teor de Cinzas e Cor ICUMSA durante a Eluição do Xarope de Sacarose nas Colunas Aniônicas	55

16. Aspecto Visual da Etapa de Adoçamento das Colunas de Descoloração	56
17. Comparação Visual do Xarope de Sacarose 55°B Antes (A) e Depois (B) da Etapa de Descoloração	57
18. Efeitos das Variáveis sobre a % de Inversão	61
19. Valores Previstos <i>versus</i> Observados Usando a % de Inversão como Resposta	62
20. Perfil da % de Inversão em Função da Taxa de Aplicação e Concentração de Sacarose	63
21. Perfil da % de Inversão em Função da Temperatura e Concentração de Sacarose	64
22. Perfil da % de Inversão em Função da Taxa de Aplicação e Temperatura	64
23. Esquema de Obtenção do XSI, do XSD e do XAI	66
24. Alterações da % de Inversão no Xarope Durante o Tratamento com 0,07% de Carbono Ativado Carbomafra 117 e Aquecimento a 70°C	71
25. Poder Edulcorante do Xarope Invertido e do Xarope de Sacarose	76

## LISTA DE TABELAS

	Página
1. Poder Adoçante de Alguns Açúcares	10
2. Principais Aplicações do XAI na Indústria Alimentícia	11
3. Especificações do XAI	12
4. Comparação entre os Métodos de Inversão	15
5. Capacidade Total de Troca de Resinas Comerciais	21
6. Planejamento Experimental para a Otimização da Etapa de Descoloração	34
7. Planejamento Experimental para a Otimização da Etapa de Inversão	35
8. Concentrações Utilizadas na Determinação do Poder Edulcorante	43
9. Resultados do Planejamento Fatorial Completo $2^3$ da Etapa de Descoloração do Xarope	48
10. Estimativa dos Efeitos sobre o Índice de Redução de Cor	49
11. Análise de Variância para Ajuste de um Modelo Quadrático aos Dados da Tabela 9	51
12. Resultados da % Inversão Monitorada por CLAE e DNS	58
13. Resultados do Planejamento Fatorial Completo $2^3$ da Etapa de Inversão	59
14. Efeitos das Variáveis sobre a % INV no Planejamento Experimental da Inversão	60

15. Análise de Variância para Ajuste de um Modelo Quadrático aos Dados da Tabela 13	62
16. Resultados das Análises de Brix, pH, Cinzas Condutimétricas e Cor ICUMSA nos Ensaio de Inversão	67
17. Acompanhamento do Ensaio de Obtenção do Produto Final	72
18. Resultados das Análises do XAI-55 Obtido nas Condições Otimizadas do Processo	73
19. Médias Geométricas das Magnitudes Estimadas	75
20. Análise de Variância para o Teste de Diferença do Controle	77

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HFCS	<i>high fructose corn syrup</i>
ICUMSA	<i>International Comission for Uniform Methods of Sugar Analysis</i>
HMF	hidroxi metil furfural
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
VL/h	volume leite por hora
UV	detetor ultra violeta
PCA	<i>plate count agar</i>
DNS	ácido dinitrosalicílico
IRC	índice de redução de cor
XAI	xarope de açúcar invertido
XAI-55	xarope de açúcar invertido com 55% de inversão
XSI	xarope de sacarose inicial
XSD	xarope de sacarose descolorido
RT	tempo de retenção
sa	sacarose
ta	taxa de aplicação
tm	temperatura

MQR	média quadrática da regressão
MQr	média quadrática do resíduo
MQFA	média quadrática da falta de ajuste
MQEP	média quadrática do erro puro

## RESUMO

A sacarose proveniente da cana-de-açúcar é uma matéria-prima abundante em nosso país com uma produção anual de cerca de 12 milhões de toneladas. A utilização desse açúcar para a produção de açúcar líquido pode ser uma alternativa economicamente viável, uma vez que a utilização do açúcar na forma líquida facilita o manuseio e o transporte e tem uma ampla utilização na indústria alimentícia.

O termo “açúcar líquido” se aplica igualmente para uma simples solução de sacarose em água como para misturas mais complexas, as quais podem conter vários açúcares (sacarose, glucose e frutose) além de outros constituintes, por exemplo, sais orgânicos ou inorgânicos. Porém, o principal interesse desse trabalho foi otimizar a produção do xarope de açúcar invertido (55% de inversão) através da utilização de resinas de troca-iônica.

A grande vantagem da utilização do xarope invertido se deve ao fato de combinar a elevada solubilidade da frutose à difícil cristalização da glucose, conferindo um maior poder adoçante e diminuindo os riscos de cristalização.

O processo de obtenção do xarope invertido (55%) se iniciou com a descoloração do xarope de sacarose através da eluição em duas colunas contendo resinas aniônicas e subsequente eluição através da coluna de resina catiônica, responsável pela hidrólise da sacarose no grau de inversão desejado.

Para a otimização do processo foi utilizada a metodologia de análise de superfície de resposta, através de dois planejamentos fatoriais completos  $2^3$ , um para a etapa de descoloração do xarope e outro para a inversão propriamente dita. As variáveis foram a concentração do xarope de sacarose, a taxa de aplicação e a temperatura, para os dois planejamentos.

A condição otimizada partiu de um xarope de sacarose 60°B eluído a 4VL/h através das colunas aniônicas, a IRA-958 (acrílica) e a IRA-900 (estirênica) operando a 58°C, para então ser invertido na coluna contendo resina IR 120 a 2VL/h e 38°C.

O produto final obtido foi de alta qualidade, ou seja, com baixos teores de hidroxi metil furfural (HMF), cor e cinzas, inodoro, sem objeções ao paladar e estável microbiologicamente.

## SUMMARY

Sucrose obtained from sugar cane is an abundant raw material with an annual production of approximately 12 million tons. Economically, liquid sugar derived from sucrose can be a viable option for widespread use in the food industry. This would make handling and transportation processes easier.

The term “liquid sugar” is applied equally to a simple solution of sucrose in water or to more complex mixtures, which may contain several sugars (sucrose, glucose, fructose) as well as organic or inorganic salts. Therefore our goal was to optimize the inverted syrup production (55% inversion) using ion exchange resins.

A great advantage of inverted syrup is the high fructose solubility coupled to poor crystallization of glucose permitting increase in sweetness with less risks of crystallization.

The production of inverted syrup began with sucrose decolorization process employing two anionic resins columns and subsequent elution through a cationic resin column, which promoted sucrose hydrolysis until inversion level desired.

The response surface by two complete factorial methodology was used to optimize the experiment, one used in the decolorization process and the other in the inversion process. The variables considered were sucrose concentration, application rate and temperature.

The optimized conditions started with 60°B sucrose syrup eluted at 4BV/h through the IRA-958 (acrylic) and IRA-900 (styrenic) anionic resins columns at 58°C following sucrose inversion through IR 120 cationic resin column at 2BV/h and 38°C.

The resulting product exhibited high quality, low levels of hydroxymethylfurfural (HMF), color and ashes, scentless, microbiology stability, as well as no taste unpleasantness.

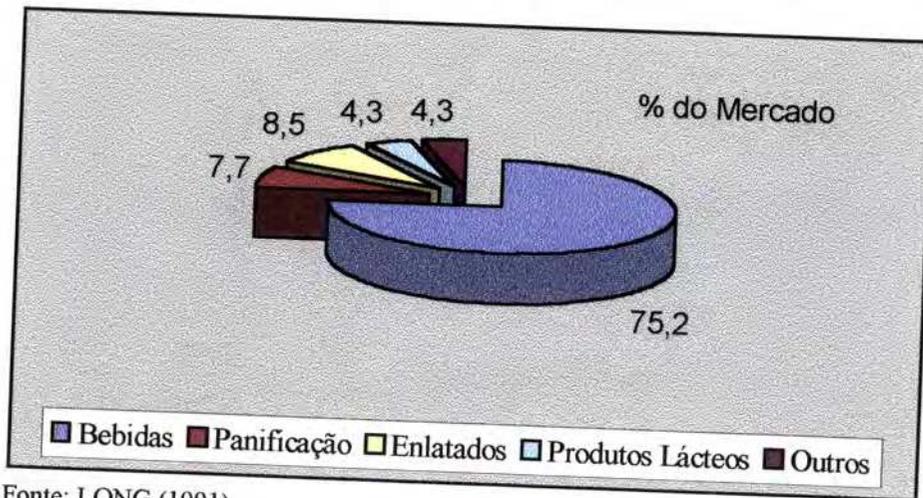
## 1. INTRODUÇÃO

A produção de açúcar líquido desempenha um papel importante na indústria alimentícia para aplicações onde o açúcar é adicionado em solução, oferecendo vantagens no manuseio, transporte e custo, além do fato das instalações serem mais simples e mais baratas que as do sistema a granel. É definido como açúcar líquido a solução de açúcar em água, a qual pode ser de sacarose; glucose; frutose; açúcar invertido ou a mistura deste último com sacarose.

Nos últimos anos, a demanda dos adoçantes líquidos tem aumentado rapidamente e sua ampla faixa de utilização na indústria alimentícia, incluindo refrigerantes, proporciona uma posição de destaque do açúcar líquido no mercado atual e futuro.

O HFCS (*high fructose corn syrup*), surgiu no início da década de 70, quando foram oferecidos incentivos econômicos, a fim de tornar esse xarope uma alternativa para o mercado de açúcares obtidos da cana e beterraba, devido à grande flutuação do preço do açúcar na época.

É muito utilizado nos diversos segmentos da indústria alimentícia conforme demonstrado na Figura 1.



Fonte: LONG (1991)

**Figura 1: Utilização do HFCS na indústria alimentícia.**

Os xaropes tipo HFCS, produzidos a partir da hidrólise do milho e o xarope de açúcar invertido obtido pela hidrólise da sacarose, apresentam basicamente as mesmas propriedades, desta forma suas aplicações são bastante similares, podendo um substituir o outro na maioria dos segmentos industriais onde este tipo de adoçante é utilizado.

O alto poder edulcorante, alta solubilidade da D-frutose e baixa cristalização da sacarose em mistura contribuem para aumentar o valor desses xaropes para uso em vários produtos alimentícios, sobretudo na indústria de refrigerantes.

Em 1983, a Pepsi Co Inc. substituiu 50% da sacarose de seus produtos por HFCS (contendo 55% de frutose). Em novembro de 1984, o HFCS passou a ser o único adoçante nos refrigerantes Coca-Cola® e Pepsi-Cola® nos EUA. É interessante lembrar que o Brasil é o terceiro maior consumidor de refrigerantes no mundo, desta forma a utilização do açúcar líquido é uma questão de desenvolvimento de mercado.

A partir da sacarose pode-se obter dois tipos de xaropes: o xarope de sacarose e o xarope de açúcar invertido, obtido através da hidrólise parcial ou completa da sacarose, sendo que a escolha entre os dois recai sobre o tipo de aplicação do mesmo. A sacarose

líquida é indicada para produtos onde a inversão não é desejada e sua baixa densidade (66,5 a 68,0°B) a torna susceptível ao ataque de fungos e leveduras.

O grau de inversão dos xaropes invertidos disponíveis no mercado podem variar de 10 a 90%. O produto de maior interesse comercial é aquele com nível de inversão próximo a 55%, pois nesta faixa a solubilidade é máxima e pode-se trabalhar com concentrações em torno de 76,5% de sólidos solúveis, diminuindo assim a susceptibilidade à contaminação microbiana sem riscos de cristalização.

Outros segmentos da indústria alimentícia fazem o uso desse xarope no preparo de doces, frutas e vegetais em conserva, sorvetes, sucos, leite condensado, molhos, pickles e cerveja. Podem ser usados também em produtos de baixo pH evitando o que ocorreria com a sacarose: futura inversão, alterando o produto durante o processamento ou armazenagem, porém o principal alvo de utilização no setor alimentício está nas indústrias de refrigerantes.

Atualmente nas indústrias de refrigerantes brasileiras o xarope de sacarose é preparado a partir da sacarose a granel, numa unidade conhecida por xaroparia, onde o açúcar é recebido, dissolvido, clarificado e filtrado para preparo do xarope que será utilizado na linha de produção do refrigerante. Portanto, a disponibilidade no mercado de um xarope com maior poder adoçante (menos calorias), incolor, e praticamente sem cinzas, que dispensa as unidades de preparo na indústria e comercializado na forma líquida pronta para uso, representa um enorme ganho para as indústrias, principalmente as de refrigerantes.

Apesar do Brasil ser o terceiro maior consumidor mundial de refrigerantes, o xarope de açúcar invertido disponível no mercado é de péssima qualidade e é vendido a preços abusivos, devido à falta de concorrência.

Portanto, a introdução da tecnologia de troca-iônica para produção do xarope de açúcar invertido responde às necessidades atuais da indústria alimentícia no que diz respeito à alta qualidade do produto obtido.

## **2. OBJETIVOS**

Esse trabalho tem por objetivo otimizar as fases envolvidas na produção do xarope de açúcar invertido com 55% de inversão, através do uso de resinas de troca-iônica, partindo-se da sacarose como matéria-prima, visando a obtenção de um produto final de boa qualidade.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Histórico**

Os Estados Unidos foram pioneiros no uso de trocadores iônicos sintéticos em escala industrial no campo açucareiro para deionização de caldo, enquanto que, nos países europeus, o uso dessa tecnologia estava atrasado. O processo de troca-iônica de maior sucesso foi na descalceificação do caldo, e muitas plantas industriais foram instaladas (LANDI & MANTOVANI, 1975).

Segue-se um breve resumo baseado na citação de BRUDER & MOROZ (1981) relatando as experiências adquiridas por duas refinarias americanas de açúcar na produção do açúcar líquido e a conseqüente evolução do uso das resinas de troca-iônica no processo.

No final da década de 40 e princípio da 50, a companhia conhecida por American Molasses Company, posteriormente, Su Crest Corporation, possuía duas refinarias, uma localizada em Chicago produzindo apenas açúcar líquido e outra localizada no Brooklyn produzindo açúcar granulado e açúcar líquido a partir da matéria-prima importada.

Tanto o xarope de sacarose, como o de açúcar invertido, necessitavam de descoloração para tornar o produto aceitável, o que era feito através da dupla filtração em carvão ativo.

A medida que a indústria começou a demandar uma melhor qualidade dos produtos líquidos, decidiu-se aplicar uma nova técnica na refinaria de Chicago. Em 1946, seis colunas de troca-iônica foram instaladas para a produção de xarope de açúcar invertido de baixos teores de cinzas e cor. Em pouco tempo a venda do produto ultrapassou a capacidade instalada.

Em 1950, dois leitos mistos e dois de inversão (resinas catalíticas) foram instalados na refinaria de Brooklyn, capaz de produzir um xarope de 50% de inversão com uma qualidade excepcional, além de não mais depender da importação de xaropes invertidos.

Em 1951, outras modificações foram feitas na refinaria de Brooklyn a fim de utilizar o açúcar bruto para obtenção do xarope invertido, evitando assim a etapa de cristalização.

No início da década de 60, ambas as plantas eram capazes de processar uma grande variedade de açúcar para produção do açúcar líquido, de acordo com as rígidas normas da indústria de refrigerantes.

As melhoras realizadas posteriormente foram para a expansão da produção, baseado no sistema já existente desenvolvido durante as décadas de 40 e 50.

Devido à grande disponibilidade de milho no país e à oferta de incentivos econômicos, no início da década de 70, surgiu nos Estados Unidos, o HFCS como alternativa ao mercado de açúcar obtido da cana e beterraba, que sofria significativa flutuação de preço (FARRÉS *et al.*, 1982; LANCRENON & HERVÉ, 1988).

O HFCS foi responsável por mais de 40% de todos os adoçantes consumidos nos Estados Unidos, utilizando no seu processo a tecnologia enzimática e resinas de troca-iônica (LANCRENON & HERVÉ, 1988).

Tanto o HFCS, obtido pela hidrólise do amido de milho, como o xarope de açúcar invertido, obtido pela hidrólise da sacarose, apresentam basicamente as mesmas propriedades podendo um substituir o outro em diversas aplicações industriais.

Portanto, o interesse pela produção do xarope de açúcar invertido tem crescido em várias regiões do mundo, como a América Latina e Caribe como resultado do aumento da demanda industrial e pelo fato da sacarose proveniente da cana-de-açúcar ser matéria-prima abundante nesses países.

Em 1987 a APPEXION projetou e instalou uma planta para a produção do xarope de açúcar invertido a partir do açúcar cristal. A partir da sacarose líquida, utilizou-se dois sistemas de troca-iônica, o primeiro para descolorir e desmineralizar o xarope de sacarose e o segundo para promover a inversão. Os passos para a obtenção do XAI se iniciava com a desmineralização e descoloração do xarope através de uma coluna de leito misto, seguida pela hidrólise numa coluna de resina catiônica operando a baixa temperatura (30-35°C), pré-filtração e filtração estéril e concentração. (BUSSIERE et al., 1993).

Segundo HERVÉ (1973) o futuro das resinas de troca-iônica no ramo açucareiro é muito promissor, especialmente na produção do açúcar líquido, uma vez que se trata de uma técnica relativamente simples que leva à obtenção de um produto de alta qualidade.

## **3.2. Xarope de Açúcar Invertido (XAI)**

### **3.2.1. Definição**

O termo xarope de açúcar invertido descreve uma mistura de açúcares, principalmente glucose, frutose e sacarose obtidos através da reação de hidrólise da sacarose, também denominada inversão (MARIGNETTI & MANTOVANI, 1979).

A denominação inversão tem sua origem na polarimetria, em função da transformação da sacarose dextrógira na mistura levógira glucose e frutose.

### **3.2.2. Características do XAI**

Os xaropes de açúcar invertido encontram-se disponíveis no mercado na faixa entre 10 e 90% de inversão com concentrações que variam entre 76 e 77°B (JUNK & PANCOAST, 1973).

A inversão de 50% da sacarose (xarope invertido médio) produz um xarope contendo 50% de sacarose, 25% glucose e 25% de frutose e apresenta um elevado teor de sólidos podendo ser utilizado em concentrações maiores do que dos xaropes de sacarose saturados. É levemente acidificado melhorando a estabilidade microbiológica durante o armazenamento (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

As propriedades relativas à aplicação técnica, incluem (BUSSIÈRE *et al.*, 1993):

a) Viscosidade: é mais fluido do que a sacarose líquida na mesma concentração, por apresentar menor peso molecular, facilitando o seu bombeamento no processo.

b) Higroscopicidade/ atividade de água: o açúcar invertido tem alto poder de reter água devido à reduzida atividade de água. Segundo HEGENBART (1990) essa propriedade é importante para produtos que necessitam permanecer úmidos e mastigáveis como goma. Além disso, ao manter a água dentro do produto, o açúcar invertido melhora o tempo de prateleira de vários alimentos.

c) Estabilidade microbiológica: devido à redução da atividade de água dentro dos produtos, o açúcar invertido proporciona uma maior durabilidade dos produtos alimentícios.

d) Alta concentração de sólidos: a solubilidade da sacarose em água é de 67%, portanto soluções supersaturadas sofrem cristalização após um curto período de estocagem, mas a adição de açúcar invertido minimiza o problema de cristalização, permitindo assim, uma maior concentração de sólidos solúveis (HEGENBART, 1990). Na faixa de 55% de inversão o xarope invertido permite uma concentração de 76°B sem riscos de cristalização.

e) Diminuição do ponto de congelamento: é capaz de reduzir a temperatura de congelamento mais que a sacarose numa mesma concentração.

f) Alto poder adoçante: seu poder adoçante é maior do que o da sacarose, como está representado na Tabela 1.

**Tabela 1. Poder Adoçante de Alguns Açúcares.**

<i>Produto</i>	<i>Poder Adoçante</i>
Frutose	130
Sacarose	100
Açúcar Invertido (66% inv.)	103
Açúcar Invertido (mais que 95% inv.)	105

Fonte: BUSSIERE *et al.*, 1993.

Suas principais aplicações no setor alimentício estão resumidas na Tabela2.

**Tabela 2: Principais aplicações do XAI na indústria alimentícia.**

<b>APLICAÇÃO EM:</b>	<b>VANTAGENS</b>
<b>Bebidas</b>	- evita inconvenientes ligados à inversão do açúcar no produto final.  - intensifica os aromas.
<b>Sorvetes</b>	- seu alto poder adoçante permite uma menor adição de adoçante.  - fornece uma textura mais macia.
<b>Produtos lácteos</b>	- confere garantia de pureza microbiológica
<b>Gelatinas, compotas e geléias</b>	- devido à sua propriedade de reter água é usado em confeitos de elevada transparência e alto teor de extrato seco (76-82% matéria seca).

Fonte: CÂNDIDO & CAMPOS, 1996.

Com relação ao armazenamento, a estocagem do açúcar líquido por longos períodos, requer o uso de medidas preventivas, já que o conteúdo microbiano dos xaropes é um fator limitante. O uso de luz ultra-violeta para irradiar a parte superior interna dos tanques é uma das precauções para evitar a deterioração. A filtração do ar e ventilação dos tanques também são recomendadas (PARKER, 1970).

A Tabela 3 mostra as especificações para o xarope de açúcar invertido com inversão média, segundo a *National Soft Drink Association of U.S.A.*

**Tabela 3. Especificações do XAI**

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÕES</b>
<b>SÓLIDOS</b>	75 - 77%
<b>Açúcar Total:</b>	99,9 % dos sólidos totais
<b>Sacarose:</b>	50 % do açúcar total
<b>Açúcares Redutores:</b>	50 % do açúcar total
<b>TEOR DE CINZAS</b>	< 150ppm
<b>TEOR DE HMF</b>	< 25ppm
<b>COR (ICUMSA)</b>	< 50
<b>SABOR</b>	<i>Livre de qualquer objeção ao paladar ou odor na forma sem diluição ou em solução 10 % pH 2.5 acidificada com ácido fosfórico.</i>
<b>DENSIDADE (20°C)</b>	1,36 g/mL
<b>TEMPERATURA DE ESTOCAGEM</b>	< 29 °C
<b>PH</b>	4 - 5
<b>TESTES BACTERIOLÓGICOS</b>	<i>Através do método de contagem direta não deve exceder a combinação abaixo entre organismos viáveis e não-viáveis:</i> - < 10 leveduras/ 1mL - < 10 fungos(micélio)/1mL - < 100 bactérias mesófilas/1mL

Fonte: BUSSIERE *et al.*, 1993

### **3.2.3. Poder Adoçante**

A doçura é uma propriedade funcional primária dos carboidratos simples como: sacarose, glucose, frutose, entre outros, e decorre principalmente da presença de íons hidroxila (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Não existe técnica instrumental para quantificação da doçura, o que é feito através de determinações sensoriais usando diferentes métodos (estimação da

magnitude, teste da ordenação e teste de *threshold*), que apresentam reprodutibilidade e onde a sacarose é sempre usada como padrão de comparação com outros adoçantes (BIRCH & LEE, 1979). Porém, a classificação dos métodos sensoriais para determinação do poder adoçante varia de autor para autor, mas baseia-se nos objetivos da avaliação (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Entre os carboidratos mais comuns, poucos são mais doces que a sacarose, com exceção da frutose, xilitol e o xarope invertido (GODSHALL, 1988).

A percepção da doçura de um adoçante é um fenômeno subjetivo afetado por uma série de fatores fisiológicos, psicológicos e ambientais (FENNEMA, 1982). Entre eles destacam-se o meio no qual o açúcar é adicionado, a temperatura, o pH, a viscosidade, o tipo e a concentração do adoçante, além das diferenças pessoais inatas e individuais (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

As comparações de doçura devem ser realizadas com concentrações equivalentes em doçura e a temperatura, pH e concentração da solução devem ser mantidas constantes (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

As indústrias de bebidas em particular têm interesse nos trabalhos experimentais para determinação do valor de doçura do açúcar invertido nas concentrações encontradas nas bebidas carbonatadas, uma vez que a sacarose, utilizada como adoçante nas bebidas ácidas carbonatadas, irá sofrer reações durante a estocagem levando à perda de sacarose e aparecimento do açúcar invertido (DAVIS & PRINCE, 1955; STONE & OLIVER, 1969).

O método de estimativa de magnitude é uma técnica de escala que envolve a livre escolha de números para indicar intensidades relativas do estímulo. O organizador do experimento ou o julgador escolhem um número para a primeira amostra recebida e é

solicitado ao julgador escolher entre os demais valores das amostras comparando com a sensação obtida com a primeira amostra (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

- Uma característica comum dos edulcorantes é o decréscimo aparente do poder adoçante em níveis elevados de doçura. O método de estimativa de magnitude pode ser usado para produzir um gráfico entre o logaritmo da doçura e o logaritmo da concentração do edulcorante. A inclinação da curva da potência obtida indica a taxa de variação da percepção da doçura em função da concentração.

### 3.3. Hidrólise da Sacarose

A sacarose é relativamente estável na sua forma sólida, mas quando em solução ácida e aquecida, sofre decomposição e hidrólise. Essa reação conhecida como inversão, devido à mudança do desvio da luz polarizada de  $+ 66,53^\circ$  (sacarose inicial) para  $- 20,15^\circ$  (produto hidrolisado), promove a incorporação de uma molécula de água e leva à formação de uma mistura equimolar de glucose e frutose (JUNK & PANCOAST, 1973).

Para a produção industrial do açúcar invertido, dois métodos de inversão da sacarose podem ser usados:

- a) hidrólise enzimática: onde a reação de hidrólise da sacarose é catalisada pela enzima invertase;
- b) hidrólise ácida: onde a hidrólise é catalisada por um ácido. Pode ser classificada em:
  - b.1) homogênea: através da adição direta de ácido
  - b.2) heterogênea: acidez gerada pelas resinas catiônicas na forma  $H^+$

A Tabela 4 mostra a comparação entre as diferentes formas de inversão para a obtenção do açúcar invertido.

**Tabela 4. Comparação entre os Métodos de Inversão**

	<i>Hidrólise enzimática</i>	<i>Hidrólise ácida</i>	<i>Hidrólise com resinas de troca-iônica</i>
Reagente	Invertase	HCl	Resina catiônica (forma H <sup>+</sup> )
Concentração inicial de sacarose	50° Brix	60° Brix	60° Brix
Tempo de hidrólise	55% inversão 6 horas	100% inversão 20 minutos	55% inversão 30 minutos
Temperatura	55-60°C	90°C	50°C
pH	5,2-5,6	1,8	2,0-3,0
Formação de compostos secundários	não	sim	não

Fonte: PHILLIPS & HUGHES, 1986.

### 3.3.1 Inversão Enzimática

Segundo vários autores, considera-se como principal fator limitante para o emprego desta técnica o elevado custo da enzima, porém pela análise da Tabela 4, verifica-se que o tempo de hidrólise requerido, é bem superior (6 horas), quando comparado com os outros tipos de hidrólise (20-30 minutos).

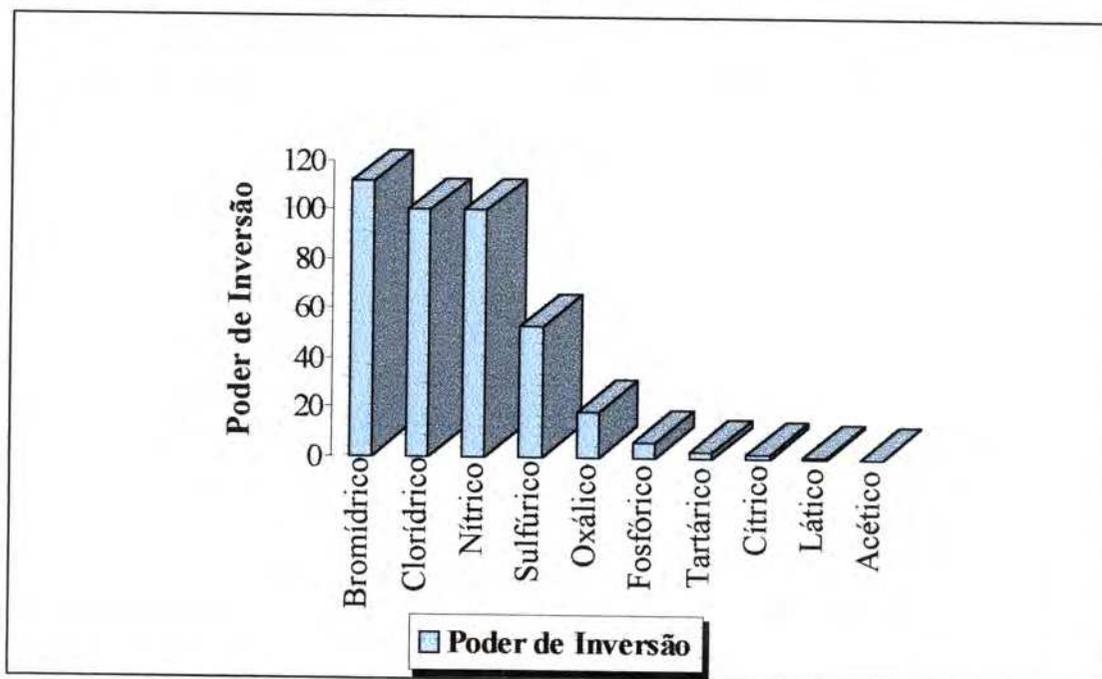
A inversão enzimática da sacarose é catalisada por uma enzima específica chamada invertase. A invertase é encontrada em vários microrganismos especialmente nas leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, porém sua concentração no fermento é muito variável (COPERSUCAR, 1984).

Um alto grau de hidrólise pode ser obtido pelo uso de enzima, levando à obtenção de um produto com baixos teores de cinzas, cor e hidroximetil furfural.

A adição de enzimas livres (batelada) é reservada para unidades de pequena capacidade de produção, enquanto que, o uso de enzimas imobilizadas destina-se a plantas maiores (PERCIVAL & SCHULER, 1980).

### 3.3.2. Inversão Ácida

A hidrólise ácida homogênea da sacarose é realizada pela adição direta de ácido (PERCIVAL & SCHULER, 1980). Vários ácidos possuem a capacidade de inverter a sacarose, quase que na ordem do seu grau de ionização. A Figura 2 resume o poder de inversão de vários ácidos e considera o ácido clorídrico como 100.



Fonte: JUNK & PANCOAST (1973)

**Figura 2: Poder de Inversão de Alguns Ácidos.**

Várias refinarias de açúcar na América Latina produzem o xarope invertido através do processo de inversão homogênea e neutralizam o ácido usando soda cáustica,

o que resulta na formação de uma quantidade equivalente de cinzas. Os produtores de xarope tem mostrado interesse em controlar essa cinza formada e remover a cor através do uso de resinas de troca-iônica de base fraca em substituição à soda usada na neutralização (PERCIVAL & SCHULER, 1980).

A hidrólise ácida é um processo barato, porém os xaropes obtidos depois de neutralizados com soda, são altamente mineralizados e coloridos devido às condições drásticas de reação (pH e temperatura). Na escolha do ácido para hidrólise da sacarose, deve-se considerar a compatibilidade do mesmo para com o produto final (JUNK & PANCOAST, 1973).

Normalmente, para evitar perdas de açúcar por reações secundárias, evita-se temperatura superior a 90°C e pH inferior a 2,0. A quantidade de ácido necessária para baixar o pH e de base para neutralizá-lo depende dos tampões naturais presentes no xarope (COPERSUCAR, 1984).

### **3.3.3. Inversão por Resinas de Troca-Iônica**

Considera-se o uso de resinas de troca-iônica para hidrólise da sacarose como o método de inversão mais recente, onde um xarope de sacarose de alta densidade já clarificado e descolorido sofre inversão numa coluna de resina catiônica do tipo sulfônica até o nível de hidrólise desejado. Resultando num produto límpido, sem cor, livre de cinzas e de produtos de decomposição presentes na inversão ácida a altas temperaturas (PHILLIPS & HUGHES, 1986).

O meio ácido promovido pela resina catiônica pode causar perda de açúcar por degradação do mesmo levando à formação do HMF, conseqüentemente haverá desenvolvimento de cor no xarope. Isso pode ser minimizado se o tempo de residência do xarope na coluna e a temperatura se mantiverem baixos (BLANCHARD & GEIGER, 1984).

A baixa velocidade de reação é uma das desvantagens da catálise heterogênea, uma vez que a reação de hidrólise só é possível através da difusão do xarope nos centros catalíticos da resina catiônica. Porém, essa limitação é mais do que compensada pela possibilidade de separar o catalisador do meio reacional através de um simples processo mecânico (filtração, centrifugação, por exemplo) para obtenção do grau desejado de inversão (SIEGERS & MARTINOLA, 1985).

Se as cinzas do xarope de sacarose a ser invertido não for completamente removida (desmineralização), os eletrólitos presentes no xarope junto aos íons  $H^+$  da resina catiônica (na sua forma ácida), formarão acidez. O ácido liberado servirá como um excelente catalisador para a inversão homogênea da sacarose. A quantidade de ácido formado depende do teor de cinzas presente no açúcar (PERCIVAL & SCHULER, 1980).

A inversão da sacarose também pode ser catalisada sómente pela resina catiônica mesmo na ausência de qualquer ácido solúvel gerado pela resina. É comum a desmineralização do xarope através da coluna de leite misto, no caso do teor de cinzas ser baixo (100 ppm ou menos) ou usar uma coluna de resina catiônica (Amberlite IR-120 ou Duolite C-20) antes da resina catiônica de inversão (Amberlite IR-118 ou Duolite C-29) para remover os cátions do xarope e proteger a resina de inversão contra a exaustão (PERCIVAL & SCHULER, 1980).

Uma vez que a taxa de inversão utilizando-se resinas é dependente do pH, temperatura e concentração, o controle desses parâmetros, assim como o tempo de residência na coluna, permite obter o grau de inversão desejado (PARKER, 1970).

MARIGNETTI & MANTOVANI (1979) resumem as experiências adquiridas por alguns autores a respeito do uso de resinas na inversão da sacarose. Segue-se um breve relato sobre esses trabalhos:

BERGHOFER *et al*<sup>1</sup> citados em MARIGNETTI & MANTOVANI (1979), compararam várias resinas catiônicas comerciais sob condições padrão e concluiu não haver grandes diferenças entre as melhores resinas. Também submeteu às mesmas condições de tratamento, soluções de sacarose descoloridas e desmineralizadas e soluções de sacarose sem nenhum tratamento, e os açúcares foram determinados por polarimetria e por métodos enzimáticos, resultando nos mesmos valores.

MARIGNETTI & MANTOVANI (1979) citam em sua revisão uma patente francesa de um processo de obtenção do XAI, desenvolvido pela SCEEB Company, onde o xarope de sacarose de 60-80°B foi invertido através de um trocador catiônico na forma sulfônica. Uma vez mantido entre 15 a 20°C, o produto invertido permanece sem cor e o grau de inversão foi controlado pela vazão do xarope através do trocador catiônico.

HUGHES *et al*<sup>2</sup> citados em MARIGNETTI & MANTOVANI (1979), descrevem o processo da Refined Syrup Company, para produção de XAI de alta qualidade, praticamente livre de cor e de cinzas. O processo começa com a clarificação do açúcar bruto e a descoloração é feita separadamente com carvão de origem animal e vegetal. Utiliza colunas aniônicas e catiônicas para a desmineralização e inversão. A faixa de temperatura da coluna catiônica foi de 54 - 57°C e a taxa de inversão foi ajustada com a adição de xarope invertido e o pH corrigido para 4 - 6,5 de modo a estabilizar a frutose no xarope.

No trabalho de GIORGI & GONTIER<sup>3</sup> citados em MARIGNETTI & MANTOVANI (1979), o açúcar clarificado e descolorido em carvão é percolado através

---

<sup>1</sup> BERGHOFER, E.; KLAUSHOFER, H.; WIENINGRE, L. *Zuckerindustrie*, v. 30, p. 187, 1977.

<sup>2</sup> HUGHES, M.F. *et al.* **USA Patent 2594440**, 1949. Holder: Refined Syrup and Sugars Company.

<sup>3</sup> GIORGIO, J. G.; GONTIER, R. *Sucr. Fr.*, v. 118, p. 117, 1977.

de duas colunas de resina em série. A primeira contendo resina catiônica atua diminuindo o pH do xarope a fim de promover a inversão e a segunda, aniônica, ajusta o pH do efluente ácido através do controle adequado do fluxo. O xarope é então concentrado em evaporadores e resfriado antes da estocagem.

POLLIO & McGARVEY <sup>1</sup> citados em MARIGNETTI & MANTOVANI (1979), utilizaram um trocador catiônico forte e um trocador aniônico fraco e o teor de invertido foi controlado pelo fluxo e temperatura na coluna catiônica de inversão. O efluente da coluna aniônica pode ser submetido a um polimento adicional através de uma pequena unidade de resina de leito misto, de acordo as especificações do produto final.

### **3.4. Mecanismo da Troca-Iônica**

As resinas de troca-iônica usadas na indústria são polímeros sintéticos de estrutura tridimensional de formato esférico ou granular. Nessa matriz são fixados grupos funcionais polares e a carga é neutralizada por íons de carga oposta (contra-íons). A mobilidade desses íons é responsável pelo mecanismo de troca-iônica.

A reação de troca-iônica é reversível e as propriedades químicas das resinas são dadas em função da natureza dos grupos polares fixados na matriz.

Portanto, a resina catiônica é caracterizada pela presença de grupos funcionais negativos, cujas cargas são neutralizadas por cátions e as resinas aniônicas têm sua carga positiva neutralizada por ânions. Existem vários tipos de trocadores catiônicos, porém, dois são de interesse da indústria açucareira: as resinas carboxílicas e as sulfônicas.

---

<sup>1</sup> POLLIO, F. X.; McGARVEY, F. X. ISSCT XVI Congress, p. 2729, 1977.

Entre as resinas aniônicas de interesse práticos são aquelas com grupos funcionais amônio quaternário, amina secundária e terciária (LANDI & MANTOVANI, 1975).

Na aplicação técnica dos trocadores iônicos deve-se considerar três técnicas: a operação em batelada, o processo em coluna e o processo contínuo. Entre eles o processo em coluna é o mais importante e o mais freqüentemente utilizado.

### 3.5. Resinas de Troca-Iônica

As propriedades químicas das resinas são dadas em função da natureza dos grupos polares fixados na matriz e, dependendo da basicidade ou acidez desses grupos funcionais, haverá distinção entre os trocadores iônicos do tipo base forte e base fraca juntamente com os tipos ácido forte e ácido fraco.

No processo de troca-iônica, o parâmetro de maior significância prática é a capacidade operacional de troca, que representa o desempenho, em termos de equivalentes trocados. A capacidade operacional depende das condições de trabalho da resina, como a natureza e composição do fluido, o nível de regeneração, fluxo e temperatura. Esses parâmetros devem ser estabelecidos a cada operação e podem ser consideravelmente menores em relação aos da Tabela 5.

**Tabela 5. Capacidade Total de Troca de Resinas Comerciais**

<i>Tipo de Resina</i>	<i>Capacidade Total de Troca (equivalentes/litro de resina)</i>
Catiônica, fortemente ácida (sulfônica)	1,8-2,2
Catiônica, fracamente ácida (carboxílica)	2,0-4,0
Aniônica, fortemente básica (amônio quaternário)	0,9-1,4
Aniônica, fracamente básica (amina)	1,4-1,9

Fonte: LANDI & MANTOVANI, 1975

Quando um trocador iônico no estado seco é umedecido com solvente, ele tende a adsorver as moléculas do solvente e aumentar o seu volume, fato esse, que deve ser considerado no projeto das colunas (JUNK & PANCOAST, 1973). Este entumescimento, medido em massa de água por miliequivalentes de resina, é diretamente proporcional ao número de grupos funcionais hidrofílicos ligados à matriz polimérica.

Com o decorrer do tempo, devido ao uso, as resinas perdem progressivamente, uma fração de sua capacidade, em função da presença de precipitados que se formam e recobrem a resina, ou adsorção irreversível de moléculas orgânicas de alto peso molecular. Altas temperaturas também causam degradação de grupos funcionais, embora não represente um grande problema para o campo açucareiro, devido às condições de trabalho.

Vários fatos que ocorrem durante o processo de troca-iônica, contribuem para a fragmentação das partículas de resina, entre eles, a fricção das esferas durante o estágio de lavagem, compressão da resina pela passagem do fluido, choques térmicos e osmóticos.

A resistência mecânica da resina está diretamente relacionada com o número de ligações entrecruzadas, mas na prática, há um limite para o número dessas ligações, que é determinado pelos requerimentos cinéticos (LANDI & MANTOVANI, 1975).

O grau de ligações cruzadas do trocador iônico é estabelecido durante seu processo de produção e afeta diretamente a solubilidade, a capacidade de troca, o teor de água, a seletividade, as alterações de volume, a resistência à oxidação, a estabilidade mecânica e térmica entre outras. As resinas de troca-iônica do tipo gel normalmente contém cerca de 2 a 12% de divinilbenzeno como agente de ligação cruzada.

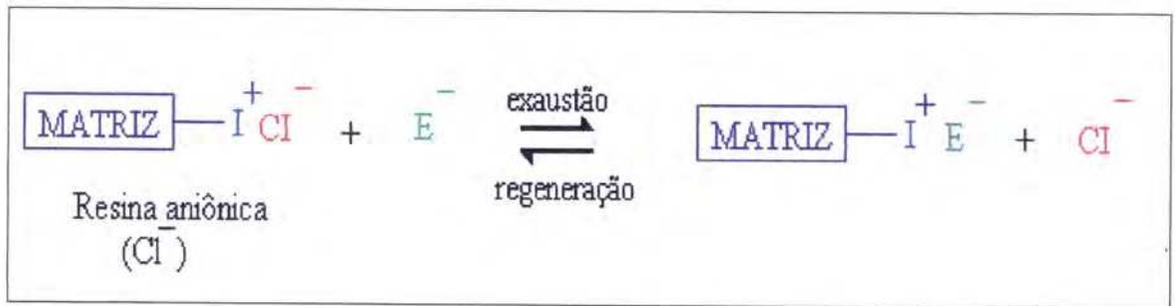
Durante as etapas de adoçamento e desadoçamento, a resina de troca-iônica é submetida à uma alta pressão osmótica, devido ao deslocamento da água pelo xarope e vice-versa, assim como na etapa de regeneração. Conseqüentemente, recomenda-se a utilização de resinas do tipo macroporosas, por apresentar uma maior resistência mecânica quando comparada às resinas do tipo gel (SIEGERS & MARTINOLA, 1985).

A forma esférica das resinas de troca-iônica é a mais comum devido à sua melhor característica hidráulica e devem ter a mais estreita distribuição de tamanho, pois seu coeficiente de uniformidade não deve comprometer a prática industrial. No processo de coluna, o tamanho da partícula afeta diretamente a vazão, pois quanto menor o tamanho, maior a resistência ao atrito, porém menor será a vazão.

A porosidade da resina também influencia a capacidade de troca e a seletividade. Na terminologia de adsorção, macroreticular se refere ao poro com diâmetro maior que 400 ângstrons.

### **3.5.1. Ciclo de Operação**

O mecanismo básico da troca-iônica indica que a operação deve ser necessariamente cíclica. De fato, quando um trocador iônico entra em contato com uma solução contendo um ou mais íons a serem removidos, o trocador será efetivo até o equilíbrio ser alcançado (exaustão). Após a exaustão, a resina deverá ser regenerada para a forma iônica inicial (regeneração). A Figura 3 representa esquematicamente as etapas de exaustão e regeneração da resina de troca-iônica.



I = grupamento iônico da resina, (+) se for aniônica e (-) se for catiônica.

Cl = contra-íon

E = eletrólito da solução eluída pela resina

### Figura 3: Mecanismo da Troca-Iônica.

Na prática, o ciclo de operação entre as etapas de exaustão e regeneração, inclui também procedimentos de lavagem e é definido pelas seguintes etapas (LANDI & MANTOVANI, 1975):

**a) Adoçamento:** o xarope a ser tratado entra na coluna contendo a resina (forma regenerada) dando início ao processo de exaustão. A água contida na resina é deslocada dando lugar ao xarope de entrada. Como o xarope é mais denso que a resina, a alimentação da coluna deve ser ascendente, a fim de garantir um bom empacotamento e aumentar a eficiência da troca-iônica, ocorrendo portanto, um deslocamento da resina para a parte superior da coluna. O xarope que sai da coluna deve ter a mesma concentração do xarope inicial, é claro que, devido à mistura dos dois líquidos, o xarope começará sair bem diluído e sua concentração irá aumentando gradativamente, até se igualar à concentração do xarope de alimentação.

**b) Exaustão:** a exaustão da resina começa durante o adoçamento e continua até se tornar completa. O xarope tratado é transferido para a próxima unidade do processo.

c) **Desadocamento:** quando a alimentação da coluna é encerrada, o xarope ou caldo dentro da mesma deve ser recuperado e para isso inicia-se a lavagem com água. No início dessa fase o xarope terá concentração constante, seguido por concentrações cada vez mais baixas, devido à mistura dos dois líquidos.

d) **Contra-lavagem:** a resina opera como um filtro e retém todas as partículas sólidas suspensas no fluido a ser tratado. Durante a operação da resina, a variação de sua forma iônica, a pressão osmótica e choques mecânicos causam o seu rompimento produzindo partículas finas que se acumulam dentro da resina, ciclo a ciclo; assim há um aumento da pressão, e para evitar tais problemas deve-se eliminar as partículas retidas, o que é feito através da lavagem da resina em fluxo ascendente com água após cada ciclo. O fluxo ascendente promove revolvimento na resina, reclassificando as partículas de resina e removendo qualquer material insolúvel acumulado no leito.

e) **Regeneração:** no final da contra-lavagem a resina estará cheia de água, a qual deverá ser descartada antes do início da regeneração, a fim de evitar a diluição indesejada do regenerante. O regenerante é introduzido usando uma solução de um apropriado eletrólito em fluxo descendente. A eficiência da regeneração depende de vários fatores, como o tipo de regenerante, sua concentração, seu fluxo através da resina e da natureza do íon a ser removido.

f) **Lavagem:** o excesso de regenerante no qual a resina está imersa no final da regeneração é deslocado pela lavagem com água. Após esta etapa a resina estará pronta para um novo ciclo.

### 3.5.2. Participação no Processo de Descoloração

O açúcar bruto contém vários compostos de cor associados, indesejáveis em alimentos, pois alteram o sabor, odor e cor. Para remoção de cor, vários materiais podem

ser empregados para adsorver (adsorventes de carbono) ou para trocar (resinas de troca-iônica) os corpos coloridos. Entretanto, para a seleção do material adequado, deve-se levar em conta os requerimentos de aplicação, assim como os fatores econômico e ambiental.

O emprego de resinas de troca-iônica, assim como de adsorventes de carbono para descoloração de xaropes é bastante freqüente, uma vez que a formação de cor normalmente ocorre durante o processo de obtenção do xarope.

As resinas possuem alta capacidade de remoção de cor e são usadas como auxiliar no tratamento com carvão e as resinas aniônicas de base forte são as indicadas para o processo de descoloração (JUNK & PANCOAST, 1973).

Uma das maiores vantagens do uso de resinas de troca-iônica na descoloração de xaropes decorre do menor tempo de contato requerido, quando comparado com outros adsorventes. Os adsorventes de carbono são muito efetivos na remoção de cor, mas o tempo de contato requerido é de 2 a 4 horas, enquanto que as resinas requerem apenas 15 a 30 minutos (KONEN & WILSON, 1992).

As resinas de troca-iônica são de fácil operação quando comparada aos adsorventes de carbono, destacando-se nos processos de descoloração de xaropes, uma vez que a formação e remoção de cor envolve substâncias aniônicas (KELLY & BROWN, 1978).

O processo de descoloração por resinas consiste tipicamente de duas colunas de resina aniônica tipo amônio quaternário equilibrada com íons cloreto. A primeira coluna é acrílica e a segunda estirênica. A resina estirênica forma ligações hidrofóbicas fortes com a porção aromática dos corpos coloridos através de interações de van der Waals. Já a resina acrílica é mais hidrofílica e não forma ligações irreversíveis com os corpos

coloridos. Portanto, a resina estirênica tem uma maior habilidade de adsorção, quando comparada com a resina acrílica (KONEN & WILSON, 1992).

- HARRADINE (1982) e KONEN & WILSON (1992), sugerem a combinação de resinas aniônicas acrílica e estirênica na descoloração de xaropes, através do uso de uma resina acrílica quaternária, Amberlite IRA-958, como alternativa à utilização de carvão. Essa resina também pode ser usada em série com uma resina estirênica quaternária, por exemplo, a Amberlite IRA-900, a fim de promover uma descoloração adicional.

A eficiência da remoção de cor do xarope depende de vários parâmetros operacionais, principalmente a concentração de cor no xarope a ser descolorido e a quantidade de xarope a ser tratado entre as regenerações. Outros fatores importantes são: a temperatura de operação, o fluxo através da coluna e o tamanho do leito de resina. Quanto à etapa de regeneração, as resinas utilizadas na etapa de descoloração utilizam o cloreto de sódio, um regenerante de baixo custo e que pode ser recuperado e reciclado posteriormente (KONEN & WILSON, 1992).

As resinas aniônicas (base fraca) são regeneradas com amônia diluída, carbonato de sódio ou soda cáustica. Os regenerantes mais fracos são usualmente empregados, mas a regeneração ocasional com soda é necessária para remoção de impurezas orgânicas (BLANCHARD & GEIGER, 1984).

As resinas aniônicas de base forte são as indicadas para o processo de descoloração, porém sua principal desvantagem reside no fato de reterem odores de amina, causados pelo alto pH, ou seja, por valor maior que 8,0 (JUNK & PANCOAST, 1973). A associação dessas resinas com carvão é beneficiada devido à capacidade de adsorção desses odores pelo carvão e a conferência de brilho ao xarope final.

Segundo JUNK & PANCOAST (1973), operações do açúcar líquido necessitam do carvão pulverizado para tratamento de polimento final, também devido às vantagens econômicas, tais como o baixo investimento em equipamentos e pequeno estoque de adsorvente. O carvão pulverizado geralmente é usado uma ou duas vezes e descartado, sendo que sua remoção do xarope é feita por uma filtração simples, algumas vezes com a adição de coadjuvante de filtração.

Desenvolvidas por volta de 1960, pela Rohm and Haas, as resinas macroreticulares têm, sem dúvida, contribuído muito para o progresso da tecnologia de troca-iônica na indústria açucareira, sobretudo na descoloração de soluções de açúcar (LANCRENON & HERVE, 1988).

Uma das razões do enorme sucesso dessas resinas é sua excelente estabilidade física, a qual permite elevada resitência ao atrito sob condições de alto fluxo e alto choque osmótico. Isso é particularmente importante no processo onde, durante um mesmo ciclo, os xaropes de açúcar de alto brix e soluções aquosas muito diluídas são passadas sucessivamente pela resina. Uma outra razão para a sua utilização é devido ao fato de serem eficientes na remoção de substâncias coloidais e de alto peso molecular.

### **3.5.3. Participação no Processo de Inversão**

Muitos sistemas de inversão por resinas de troca-iônica utilizam uma coluna de resina aniônica (base fraca) operando em série com duas colunas catiônicas, para neutralizar a acidez formada na coluna de inversão, devido à reação entre cinzas do xarope e íons  $H^+$ .

A acidez promovida pela resina catiônica pode promover a formação do HMF, composto de coloração amarelada e de difícil remoção do xarope, que pode ser controlada se o tempo de residência não for excessivo e a temperatura se mantiver baixa.

Segundo BLANCHARD & GEIGER (1984), as resinas são descolorantes eficientes, mas não são capazes de eliminar o HMF.

O uso de resina aniônica de base fraca altamente porosa, não apenas neutraliza a acidez e diminui o teor de cinzas, como também remove uma porção adicional de compostos de cor. Portanto, o sistema propicia inversão parcial, remoção de cinzas e descoloração do xarope (PERCIVAL & SCHULER, 1980).

A regeneração da resina catiônica é feita pela adição de ácido diluído, sendo o ácido clorídrico usualmente empregado devido ao risco de precipitação do sulfato de cálcio quando é usado o ácido sulfúrico.

De acordo com LANCRENON & HERVE (1988), os parâmetros ideais para a inversão da sacarose em resinas catalíticas são: o uso da resina macroporosa e temperatura de reação a mais baixa possível (40°C) para evitar a formação do HMF. Nessas condições, pode-se obter o xarope de sacarose com 60% de sólidos totais e com 99% de inversão, se o tempo de contato entre a solução e a resina for de pelo menos 50 minutos.

Segundo PHILLIPS & HUGHES (1986), no método de inversão por resinas de troca-iônica, o xarope de sacarose é primeiramente clarificado com carvão e hidrolisado com resina de troca catiônica do tipo sulfônica. O efluente acidificado é aquecido para cerca de 50°C até atingir o grau de hidrólise desejado, para então ser eluído numa coluna contendo resina aniônica de base fraca. O produto resultante é uma mistura de sacarose e açúcar invertido, límpido e de cor estável, livre de cinzas e de produtos de decomposição.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Material

#### 4.1.1. Matéria-prima

Como matéria-prima utilizou-se o açúcar cristal CRISTALÇUCAR® da COPERSUCAR, comercializado em saquinhos plásticos de 5kg.

#### 4.1.2. Resinas de Troca-Iônica

As resinas de troca-iônica foram fornecidas pela Rohm and Haas.

- a) **Amberlite IRA-958** : resina aniônica do tipo acrílica.
- b) **Amberlite IRA-900**: resina aniônica estirênica macroreticular derivada de grupos de amônio quaternário, fortemente básica, do tipo I.

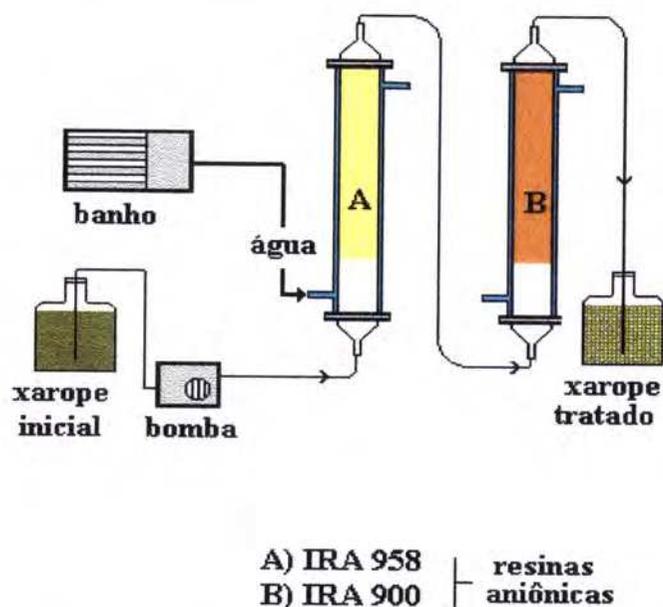
Segundo o fabricante, a resina IRA-900 é recomendada para a descoloração e remoção de ácidos orgânicos do açúcar, e para outras aplicações onde a resina é submetida a altas pressões osmóticas ou choques mecânicos.

- c) **Amberlite IR-120 Na**: resina catiônica derivada do poliestireno sulfonado, fortemente ácida, do tipo gel com alta capacidade.

Segundo a Rohm and Haas, a Amberlite IR-120 combina as propriedades de elevada capacidade e boa resistência em relação à altas pressões osmóticas e choques mecânicos, oferecendo mínima perda de carga através do leito sob uma ampla variedade de condições operacionais.

#### 4.1.3. Sistema de Troca-Iônica

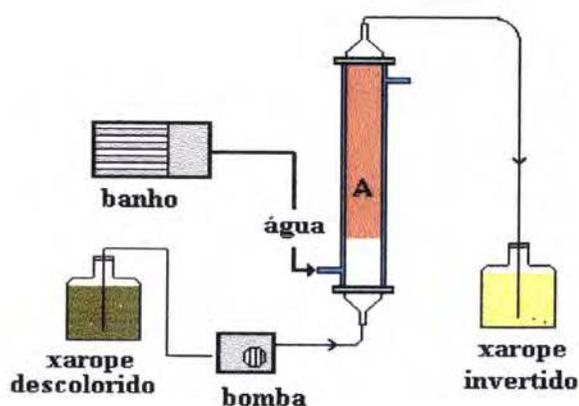
O sistema utilizado na etapa de descoloração do xarope de sacarose era formado por 2 colunas de vidro encamisadas medindo 80 cm altura x 5 cm diâmetro interno com 2 cm de camisa, um banho termostatizado com recirculação de água e uma bomba peristáltica Millipore. O fluxo de alimentação das colunas foi ascendente (Figura 4).



**Figura 4: Sistema Utilizado na Etapa de Descoloração**

Para a otimização da etapa de descoloração a coluna A foi empacotada com a resina aniônica IRA-958, utilizando-se um volume de 1200 mL da resina seca. A segunda coluna (B) foi empacotada com 1200 mL da resina aniônica IRA-900 (resina seca).

Na etapa de inversão, utilizou-se sómente uma coluna, que foi empacotada com a resina catiônica Amberlite IR-120, utilizando-se um volume de 1200 mL da resina seca. As dimensões da coluna foram as mesmas das colunas de descoloração, ou seja, 80 cm altura x 5 cm diâmetro interno com 2 cm de camisa. O sistema utilizado é bastante similar ao da descoloração (Figura 4), só que constituído por uma única coluna conforme o esquema da Figura 5.



A) IR 120 : resina catiônica

**Figura 5: Sistema Utilizado na Etapa de Inversão**

## **4.2. Métodos**

### **4.2.1. Planejamento Experimental**

A metodologia de superfície de resposta permite verificar através de um número bem menor de experimentos, a influência de diversas variáveis na resposta, bem como otimizá-las.

Neste trabalho foram aplicados 2 planejamentos experimentais do tipo fatorial completo  $2^3$  com 3 pontos centrais e mais 6 axiais, totalizando 17 ensaios, sendo o primeiro para a etapa de descoloração e o segundo para a etapa de inversão

Iniciou-se o trabalho com o planejamento experimental de descoloração, uma vez que o produto obtido nas condições otimizadas serviu como matéria-prima na otimização da etapa de inversão.

Os planejamentos utilizados na otimização tanto da etapa de descoloração como da inversão tiveram como variáveis: a concentração de sacarose, a taxa de aplicação e a temperatura. As faixas empregadas para cada uma das variáveis, assim como as condições de cada ensaio estão descritas nas Tabelas 6 e 7. Como respostas dos experimentos foram monitorados o índice de redução de cor (IRC) no planejamento da descoloração e a porcentagem de inversão (% INV) e formação de HMF para o planejamento experimental da etapa de inversão.

**Tabela 6: Planejamento Experimental para a Otimização da Etapa de Descoloração.**

	$(-\alpha)$	$(-1)$	$(0)$	$(+1)$	$(+\alpha)$
<i>Fatores:</i> 1. Concentração de sacarose ( $^{\circ}\text{B}$ )	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4
2. Taxa de aplicação (VL/h)	0,6	2,0	4,0	6,0	7,4
3. Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4

Ensaio	Sacarose	Taxa de aplicação	Temperatura
1	55,0	2,00	55,0
2	55,0	2,00	65,0
3	55,0	6,00	55,0
4	55,0	6,00	65,0
5	65,0	2,00	55,0
6	65,0	2,00	65,0
7	65,0	6,00	55,0
8	65,0	6,00	65,0
9	51,6	4,00	60,0
10	68,4	4,00	60,0
11	60,0	0,63	60,0
12	60,0	7,36	60,0
13	60,0	4,00	51,6
14	60,0	4,00	68,4
15	60,0	4,00	60,0
16	60,0	4,00	60,0
17	60,0	4,00	60,0

**Tabela 7: Planejamento Experimental para a Otimização da Etapa de Inversão.**

	$(-\alpha)$	$(-1)$	$(0)$	$(+1)$	$(+\alpha)$
Fatores: 1. Concentração de sacarose (°B)	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4
2. Taxa de aplicação (VL/h)	0,6	2,0	4,0	6,0	7,4
3. Temperatura (°C)	23,2	30,0	40,0	50,0	56,8

Ensaio	Sacarose	Taxa de aplicação	Temperatura
1	55,0	2,0	30,0
2	55,0	2,0	50,0
3	55,0	6,0	30,0
4	55,0	6,0	50,0
5	65,0	2,0	30,0
6	65,0	2,0	50,0
7	65,0	6,0	30,0
8	65,0	6,0	50,0
9	51,6	4,0	40,0
10	68,4	4,0	40,0
11	60,0	0,6	40,0
12	60,0	7,4	40,0
13	60,0	4,0	23,2
14	60,0	4,0	56,8
15	60,0	4,0	40,0
16	60,0	4,0	40,0
17	60,0	4,0	40,0

#### 4.2.2. Processo de Obtenção do XAI

A Figura 6 resume o processo utilizado para a otimização da produção do xarope de açúcar invertido, partindo-se da sacarose como matéria-prima.

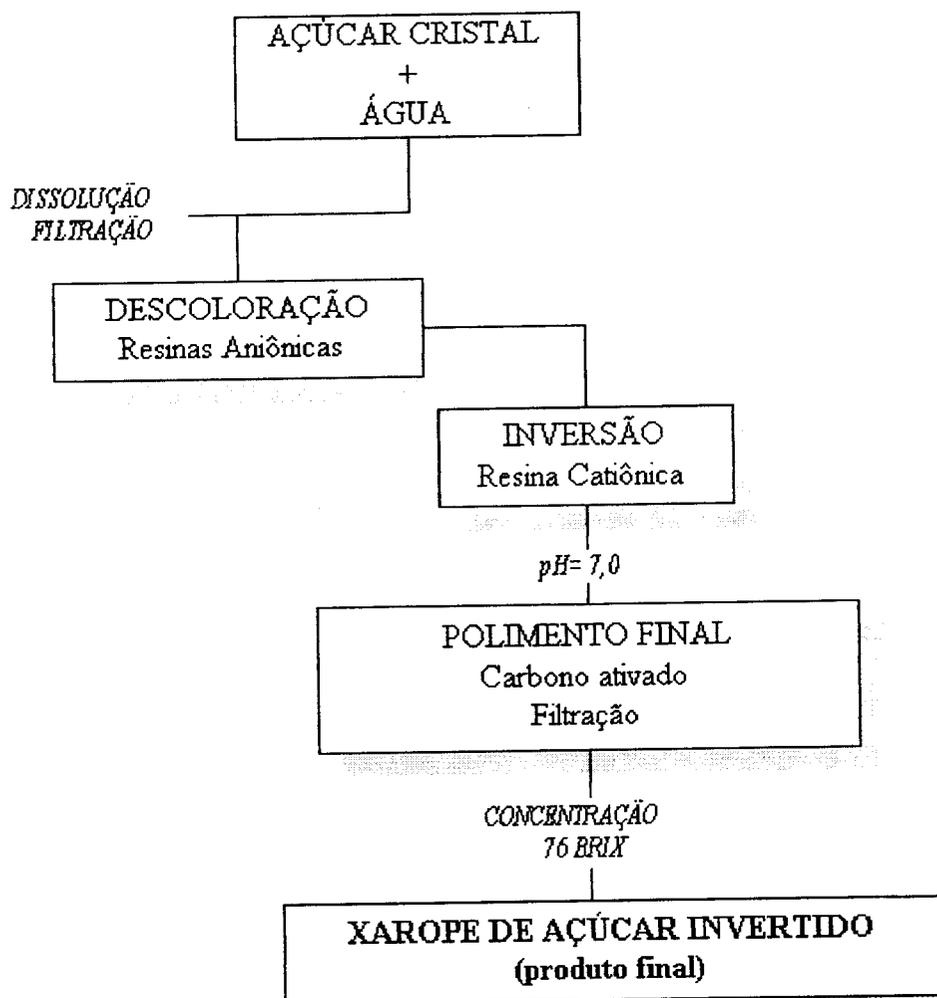


Figura 6: Diagrama de Produção do XAI

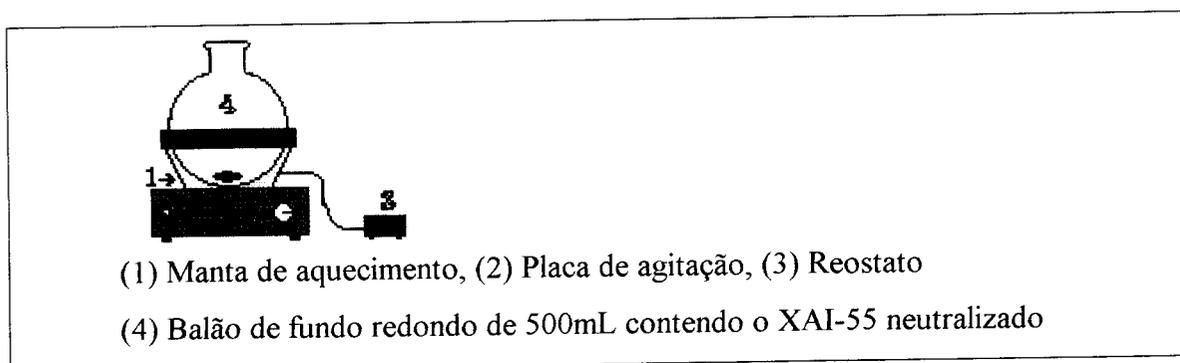
O açúcar cristal foi dissolvido em água desmineralizada e a concentração do xarope acertada para o brix desejado. O xarope obtido foi filtrado a quente (50°C) sob celite para remoção de partículas maiores e turbidez, para então ser descolorido nas colunas de descoloração.

Depois de descolorido, o xarope de sacarose foi eluído na coluna de inversão para então ter o pH corrigido para 7,0 antes de ser submetido à etapa de polimento final, que utilizou 0,07% de carbono ativado. A etapa de polimento serviu para remoção adicional de cor e odor do xarope invertido, além da conferência de um certo brilho.

Sequencialmente, o xarope foi filtrado para remoção do carbono e concentrado em rotaevaporador (60°C) até 76°B.

#### 4.2.3. Polimento Final

Para a etapa de polimento final do XAI, utilizou-se carbono ativado 117 Carbomafra na forma pulverizada na concentração de 0,07%p/p. O tratamento do xarope foi a 70°C durante 20 minutos. A Figura 7 ilustra o sistema utilizado nessa etapa de tratamento do produto final.



**Figura 7: Sistema usado no polimento final do xarope.**

#### 4.2.4. Coleta das Amostras

Depois de equilibrado o sistema nas condições de operação de cada ensaio, coletou-se 500 mL do xarope tratado. As amostras foram então acondicionadas em frascos de polietileno de 200 mL, analisadas e congeladas.

Para determinar a porcentagem de inversão, após a coleta das amostras da coluna catiônica, o pH foi imediatamente corrigido com NaOH diluído, para a faixa entre 6,0 e 7,0, a fim de interromper a hidrólise proporcionada pelo meio ácido.

#### 4.2.5. Análises Químicas

##### A) Determinação do 5-hidroxi metil furfural: CLAE / UV ( MIR, 1992)

As condições cromatográficas utilizadas foram:

- Sistema: injetor automático Waters 717 plus (15µl)
  - bomba Waters 600
  - forno para coluna Waters (30°C)
  - detetor UV Waters 486 (280 nm)
  - sistema de integração Millenium
- Coluna: C-18 25 cm x 4,6 mm x 5µ Supelco
- Eluente: H<sub>2</sub>O / Metanol 90:10      fluxo: 1,0 ml/min

Utilizou-se como padrão HMF com teor de 99% (Aldrich), que nas condições descritas eluiu em 8 minutos.

## **B) Determinação do Brix Refratométrico (NBR 10641)**

O brix refratométrico expressa a porcentagem em massa de sólidos solúveis contidos numa solução de sacarose e para a sua leitura foi utilizado um refratômetro Bausch & Lomb.

Para a leitura do xarope contendo açúcar invertido, utilizou-se um fator de correção aplicado às leituras do refratômetro. O fator foi 0,022 aditivo para cada porcentagem de invertido na solução (WHALLEY <sup>1</sup> citado em DAVIS & PRINCE, 1955).

## **C) Determinação de pH: (pHmetro/eletrodo de vidro)**

Determinado diretamente sem diluição da amostra em pHmetro Digimed modelo DM 20.

## **D) Determinação da Porcentagem de Inversão:**

A porcentagem de inversão foi calculada pelo método cromatográfico, nasAs condições cromatográficas utilizadas para a determinação de sacarose, frutose e glucose nos xaropes foram:

- . Sistema: injetor Rheodyne 50 µl
- bomba Hewlett Packard serie 1050
- forno para coluna Waters operando a 85°C
- detetor de índice de refração Waters R-401 (at= 8x)
- integrador Hewlett Packard 3396A

---

<sup>1</sup>WHALLEY, H.C.S. *International Sugar Journal*, v.37, p.353-355, 1935.

- Coluna: HPX-87C 25cm x 4mm com pré-coluna 5cm x 4mm
- Eluente: H<sub>2</sub>O      fluxo: 1,0ml/min

Os padrões de sacarose, glucose e frutose utilizados foram da marca Ecibra p.a..

A ordem de eluição nas condições descritas foi: sacarose RT= 6,8 min; glucose RT= 8,3 min e frutose RT= 10,6 min.

O cálculo da porcentagem de inversão foi realizado através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ inversão} = \frac{\text{Açúcares redutores}}{\text{Açúcares redutores} + 1,05 \text{ sacarose}} \times 100$$

onde,

$$\text{Açúcares redutores} = \text{glucose} + \text{frutose}$$

O método colorimétrico utilizado na determinação da porcentagem de inversão (MILLER, 1959) baseia-se na reação colorimétrica dos açúcares redutores com o reagente DNS (ácido dinitrosalicílico) e leitura da absorbância a 546 nm. A curva de calibração foi determinada com glucose em solução nas concentração de 0,2 a 1,0 g/L e posterior reação colorimétrica.

### E) Determinação da Cor ICUMSA (NBR 10642)

O índice de cor de uma solução açucarada, expressa como unidade ICUMSA é obtida pela seguinte equação:

$$Cor_{ICUMSA}(420nm) = \frac{1000(-\log T)}{bxc}$$

onde:

T= transmitância (-logT = absorvância) da solução lida no espectrofotômetro CG 8000

b= comprimento da cela de absorção, em cm

c= concentração da amostra diluída, em g/ml, calculada em função do brix e densidade, conforme a equação:

$$C = \frac{\text{brix.densidade}}{100}$$

#### **F) Determinação do Índice de Redução de Cor**

Calculado através da seguinte fórmula:

$$IR = \frac{\text{Cor xarope inicial} - \text{Cor xarope descolorido}}{\text{Cor xarope inicial}} \times 100$$

#### **G) Teor de Cinzas Condutimétricas (NBR 10748)**

Através de leitura direta em condutivímetro Tecnal modelo DM 31.

#### 4.2.6. Análises Microbiológicas

**Contagem de microrganismos viáveis totais (método de plaqueamento por diluição em série):**

**a) Bactérias:** utilizou-se placas de Petri de 100 x 20mm, adicionando-se a cada placa cerca de 20mL do meio de cultivo PCA (*plate count agar*) da marca Difco, com a seguinte composição (g/L): triptona, 5; extrato de levedura, 2,5; glucose, 1; agar, 15; pH= 7,0 ± 0,2 a 25°C e água destilada para 1000mL. O plaqueamento foi feito em triplicata para a amostra sem diluição e nas diluições  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$ , seguido por incubação a 35°C durante 24 horas.

**b) Fungos (micélio) e leveduras:** utilizou-se placas de Petri de 100 x 20mm, adicionando-se a cada placa cerca de 20mL do meio de cultivo Sabourand dextrose com a seguinte composição (g/L): peptona, 10; glucose, 40; agar, 18; pH=5,6 ± 0,2 a 25°C e água destilada para 1000mL. O plaqueamento foi feito em triplicata para a amostra sem diluição e nas diluições  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$ , seguido por incubação a 25°C durante 48 horas.

#### 4.2.7. Análise Sensorial

O objetivo dessa análise foi avaliar se existe outra diferença, além do poder adoçante, entre o sabor do xarope invertido e o tradicional xarope de sacarose. Para isso inicialmente determinou-se o poder edulcorante dos dois xaropes a fim de igualar a doçura para a aplicação do teste de diferença, onde fez-se uma avaliação do grau de diferença existente entre as amostras.

#### 4.2.7.1. Determinação do poder edulcorante utilizando escala de magnitude

Utilizou-se como referência xarope de sacarose descolorido na concentração de 10% p/p em meio ácido e as amostras de xarope invertido e xarope de sacarose (acidificadas a pH= 2,5 com ácido fosfórico) foram apresentadas aos provadores em 5 concentrações diferentes.

O delineamento foi de blocos completos casualizados e foram recrutados 15 provadores com idade média entre 18 a 30 anos. Os provadores foram orientados a comparar a doçura de uma amostra referência de doçura arbitrária 100 com duas séries de 6 amostras de diferentes graus de doçura. Essas amostras poderiam ter uma maior ou menor doçura em comparação com a referência. A avaliação dos provadores frente às amostras foi por intermédio de uma estimativa de valores, ou seja, se a amostra a ser provada tem metade da doçura da referência, atribui-se a ela o valor 50 e 200 se tiver o dobro de doçura em relação à referência (CARDELLO, 1996).

As faixas de concentrações utilizadas na avaliação do poder edulcorante pelos provadores estão resumidas na Tabela 8.

**Tabela 8. Concentrações utilizadas na determinação do poder edulcorante.**

REFERÊNCIA	SACAROSE 10%
PRIMEIRA BATERIA DE AMOSTRAS	XAROPE DE SACAROSE
	2,5
	5,0
	10,0
	20,0
	40,0
SEGUNDA BATERIA DE AMOSTRAS	XAROPE DE AÇÚCAR INVERTIDO
	2,0
	4,0
	8,0
	16,0
	32,0

A ficha utilizada nesse experimento está descrita na Figura 8.

NOME: ..... DATA: ...../...../.....

Avalie a doçura da amostra referência identificada com a letra R. Dê a ela o valor 100 de doçura. Em seguida prove cada uma das amostras codificadas e compare a doçura com a da amostra R, atribuindo a ela um valor comparativo de doçura. Por exemplo, se a amostra codificada for 2 vezes mais doce que R, dê à amostra codificada o valor 200, se for 2 vezes menos doce, dê o valor 50, e assim por diante. Prove as amostras da esquerda para a direita.

<b>AMOSTRA</b>	<b>MAGNITUDE</b>
<b>R</b>	<b>100</b>
.....	.....
.....	.....
.....	.....
.....	.....
.....	.....
.....	.....

Comentários:.....

.....

**Figura 8: Modelo da ficha utilizada no teste de determinação do poder edulcorante.**

#### 4.2.7.2. Teste de Diferença: Duo-Trio

A finalidade dos testes de diferença é medir efeitos específicos pela simples discriminação, na realidade, indicam se existe ou não diferença entre as amostras. As condições do teste são cuidadosamente controladas, as amostras devem ser homogêneas e não diferir muito entre si (ELLIS<sup>1</sup> citado em MORAES, 1993).

Entre os métodos de diferença, o método aplicado foi o duo-trio, no qual 3 amostras foram apresentadas ao provador e entre elas uma é identificada como padrão e as outras duas são codificadas. Porém, uma amostra codificada é igual ao padrão e o provador deve identificar a amostra igual (MORAES, 1993).

O objetivo da aplicação deste teste foi verificar se existe diferença entre o xarope de sacarose (utilizado como padrão) e o xarope invertido, além de dimensionar o grau de diferença através de uma escala de magnitude.

Foram selecionados 17 provadores com idade média entre 18 e 30 anos. Os provadores receberam como amostra padrão o xarope de sacarose e duas amostras codificadas que eram o xarope invertido e novamente o xarope de sacarose.

Solicitou-se aos indivíduos provar as amostras, comparando-as com o padrão e avaliar o grau de diferença entre a amostra codificada e o padrão, usando uma escala especial para esse propósito.

A Figura 9 apresenta o modelo de ficha utilizado neste teste.

---

<sup>1</sup>ELLIS, B. **Guide book for sensory testing.** Metal Division, Research and Development Department Continental Can Company Inc. 1961

NOME: ..... DATA: ...../...../.....

- 1) Você está recebendo uma amostra padrão (P) e 2 amostras codificadas. Prove a amostra padrão e em seguida, prove cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em termos globais, da amostra padrão.

**0 = nenhuma diferença**

**1**

**2 = ligeiramente diferente**

**3**

**4 = moderadamente diferente**

**5**

**6 = muito diferente**

**7**

**8 = extremamente diferente**

AMOSTRA

VALOR

.....

.....

.....

.....

- 2) Descrever a diferença entre a amostra e o padrão caso você perceba alguma diferença.

AMOSTRA

DESCRIÇÃO

.....

.....

.....

.....

Figura 9: Modelo de ficha utilizado no teste de diferença do controle.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Otimização da Etapa de Descoloração

Para essa etapa do processo foi realizado um planejamento fatorial completo com 3 variáveis: a concentração de sacarose, a temperatura e a taxa de aplicação, portanto, foram realizados  $2^3$  ensaios para constatação de um modelo linear, 3 pontos centrais e mais 6 ensaios distribuídos rotacionalmente (pontos axiais) a uma distância  $\alpha$  do ponto central, onde  $\alpha$  é definido por:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^g}$$

onde,

$g$  = número de variáveis independentes.

Os valores das respostas, dos efeitos dos parâmetros e da análise de variância (teste F) para o planejamento experimental da descoloração estão apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente. No planejamento da descoloração tem-se  $g = 5$  e  $\alpha = 1,68$ , portanto, para o modelo quadrático incluem-se os níveis  $-1,68$  e  $+1,68$ .

**Tabela 9. Resultados do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> da etapa de descoloração do xarope.**

		<i>(-α)</i>	<i>(-1)</i>	<i>(0)</i>	<i>(+1)</i>	<i>(+α)</i>	
-	Fatores:	1. Concentração de sacarose (°B)	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4
		2. Taxa de aplicação (VL/h)	0,6	2,0	4,0	6,0	7,4
		3. Temperatura (°C)	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4

Ensaio	Sacarose	Taxa de aplicação	Temperatura	Índice de Redução de Cor
1	55,0	2,00	55,0	80,29 (1)
2	55,0	2,00	65,0	66,93 (4)
3	55,0	6,00	55,0	79,56 (2)
4	55,0	6,00	65,0	69,60 (3)
5	65,0	2,00	55,0	72,44 (5)
6	65,0	2,00	65,0	65,43 (17)
7	65,0	6,00	55,0	72,44 (6)
8	65,0	6,00	65,0	76,44 (7)
9	51,6	4,00	60,0	68,27 (14)
10	68,4	4,00	60,0	75,31 (16)
11	60,0	0,63	60,0	73,85 (13)
12	60,0	7,36	60,0	78,44 (9)
13	60,0	4,00	51,6	77,45 (8)
14	60,0	4,00	68,4	65,81 (15)
15	60,0	4,00	60,0	79,47 (10)
16	60,0	4,00	60,0	76,87 (11)
17	60,0	4,00	60,0	77,04 (12)

O número entre parênteses depois do índice de redução de cor é a ordem de realização dos ensaios.

Uma vez obtidos os resultados do índice de redução de cor para cada ensaio, utilizou-se o programa *Statistica* (versão 5.0) para obter os efeitos das variáveis, o coeficiente de regressão do modelo quadrático, a análise de variância e as superfícies de resposta, através da qual a otimização do processo foi realizada.

**Tabela 10. Estimativa dos efeitos sobre o índice de redução de cor.**

<b>Variáveis</b>	<b>Efeitos</b>
Sacarose (L)	0,35
Sacarose (Q)	-4,26*
Taxa de aplicação (L)	3,04
Taxa de aplicação (Q)	-1,18
Temperatura (L)	- 6,70*
Temperatura (Q)	-4,38*
Sacarose (L) x Taxa de aplicação (L)	2,25
Sacarose (L) x Temperatura (L)	5,03*
Taxa de aplicação (L) x Temperatura (L)	3,58

Legenda: (L) = linear  
(Q) = quadrático  
(\*) = valores significativos

A variação na concentração de sacarose de 51,6°B para 68,4°B (sacarose Q) provocou um decréscimo de 4,26% no valor do IRC, significando uma menor eficiência na descoloração do xarope. Com o aumento da concentração de sacarose, aumenta também o número de corpos coloridos a serem trocados nas resinas aniônicas, por isso a diminui a eficiência da descoloração, daí o efeito negativo.

A taxa de aplicação não teve efeitos significativos na resposta (Tabela 10), já a temperatura foi o parâmetro mais importante com efeito significativo, mas de sinal negativo, resultando numa redução de 4,38% na resposta (IRC) quando a temperatura é alterada de 51,6° para 68,4°C, devido à formação do caramelo. KELLY & BROWN (1978) indicaram a importância da formação do caramelo (mistura de compostos orgânicos de alto peso molecular), formado a partir da ação do calor sobre o açúcar na forma sólida ou em solução.

Uma melhor visualização desses dados é obtida pela análise da Figura 10.

Concluindo, a concentração de sacarose e a temperatura do processo foram os parâmetros que tiveram maior influência na resposta, ou seja, no IRC, assim como a interação dos dois.

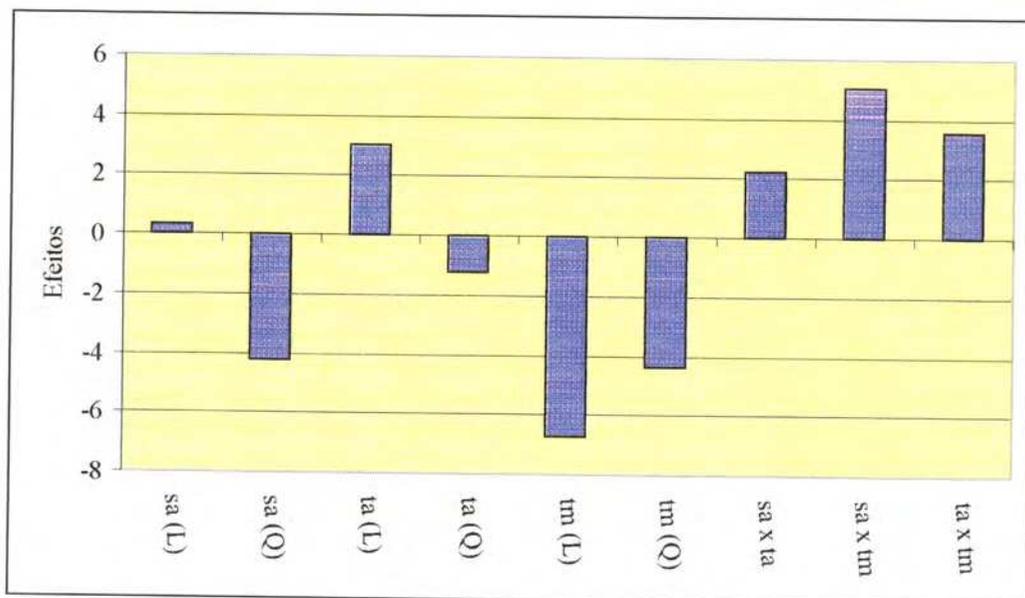


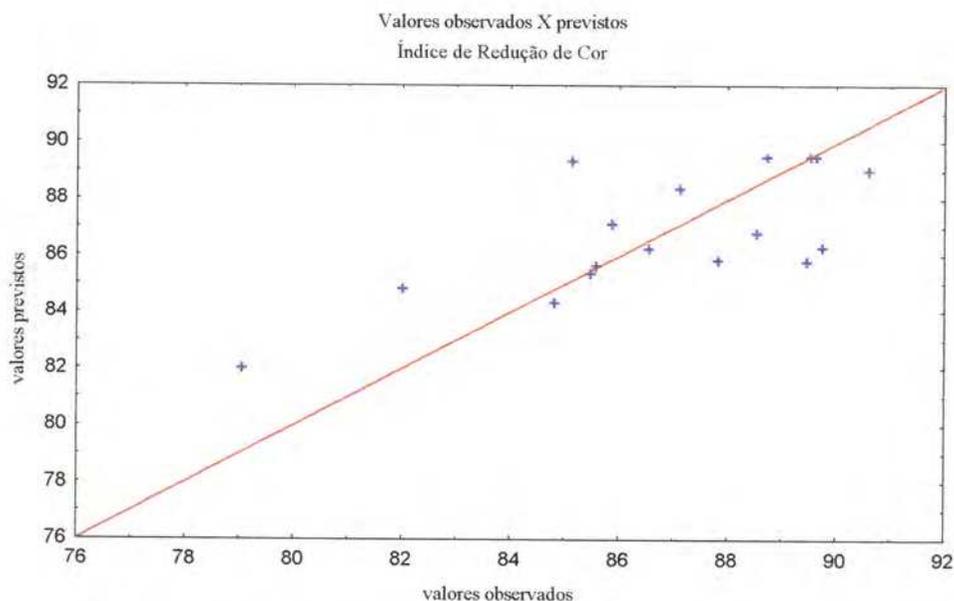
Figura 10: Efeito das variáveis sobre o índice de redução de cor.

O modelo (codificado) com todos os coeficientes é definido por:

$$\text{IRC} = 77,796 + 0,175 x_1 - 2,131 x_1^2 + 1,519 x_2 - 0,592 x_2^2 - 3,348 x_3 - 2,188 x_3^2 + 1,124 x_1 x_2 + 2,516 x_1 x_3 + 1,791 x_2 x_3$$

Onde,  
 $x_1$  = concentração de sacarose  
 $x_2$  = taxa de aplicação  
 $x_3$  = temperatura

A Figura 11 mostra a relação entre os valores previstos pelo modelo quadrático com os obtidos experimentalmente.



**Figura 11: Valores observados versus previstos (descoloração)**

Para verificar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos dados experimentais, pode-se utilizar o teste F de significância, o qual compara os valores de F estimados a partir dos dados experimentais com o valor do F tabelado.

**Tabela 11. Análise de variância para o ajuste de um modelo quadrático aos dados da Tabela 9.**

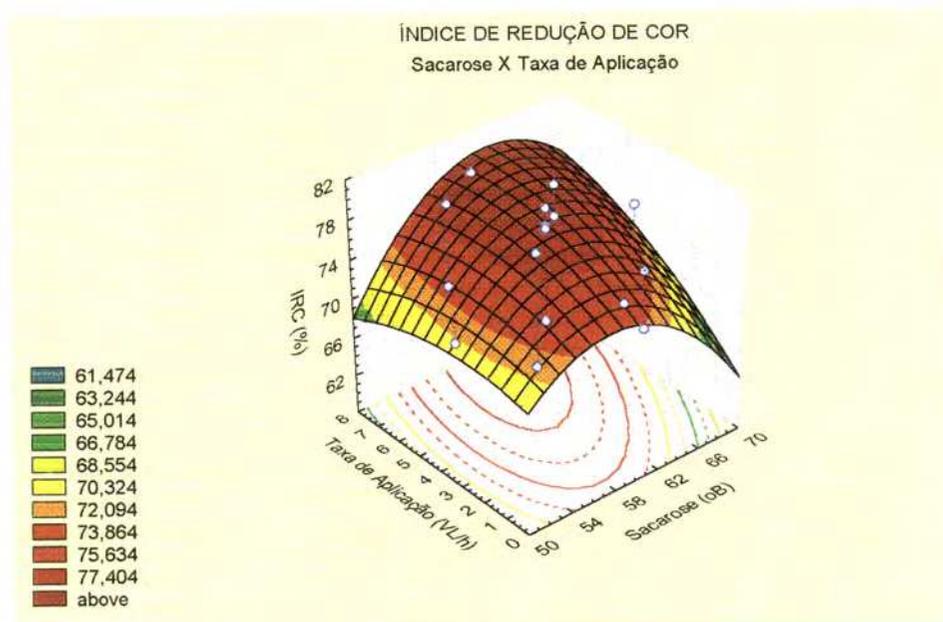
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
<b>Regressão</b>	354,6929	9	39,4103	5,81	3,68
<b>Resíduos</b>	47,5070	7	6,7867		
<b>Falta de ajuste</b>	43,2757	5	8,6551	4,09	19,30
<b>Erro puro</b>	4,2313	2	2,1157		
<b>Total</b>	402,1999	16			

% de variação explicada = 88,19

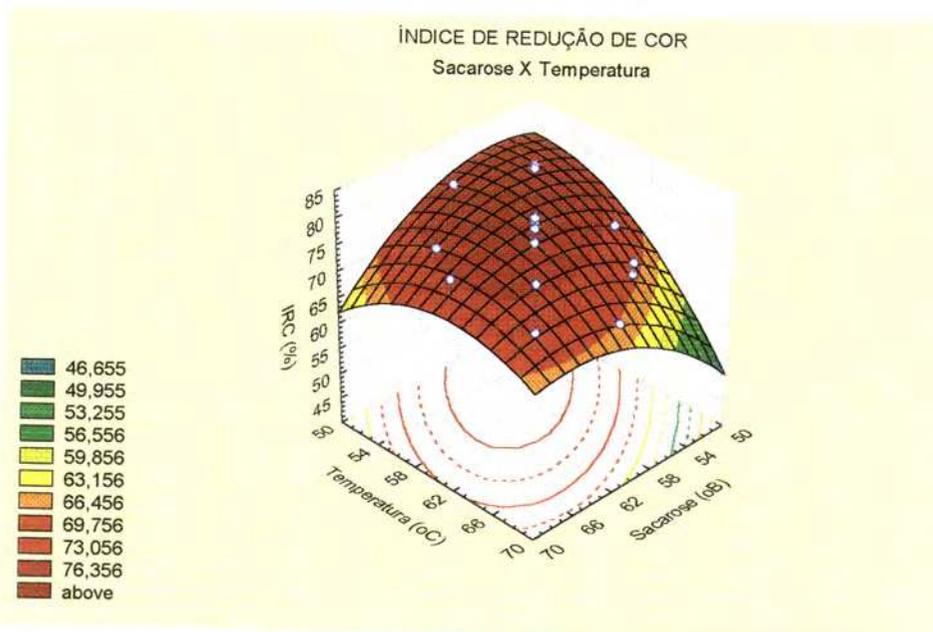
% máxima de variação explicável = 98,95

Para a regressão ser estatisticamente significativa o valor de  $F_{5,2}$  (nível de confiança de 95%) deve ser maior do que o da relação  $MQ_{FA}/MQ_{EP}$  e para servir para fins preditivos a relação  $MQ_R/MQ_r$  deve ser de 4 a 5 vezes maior do que o  $F_{9,7}$ .

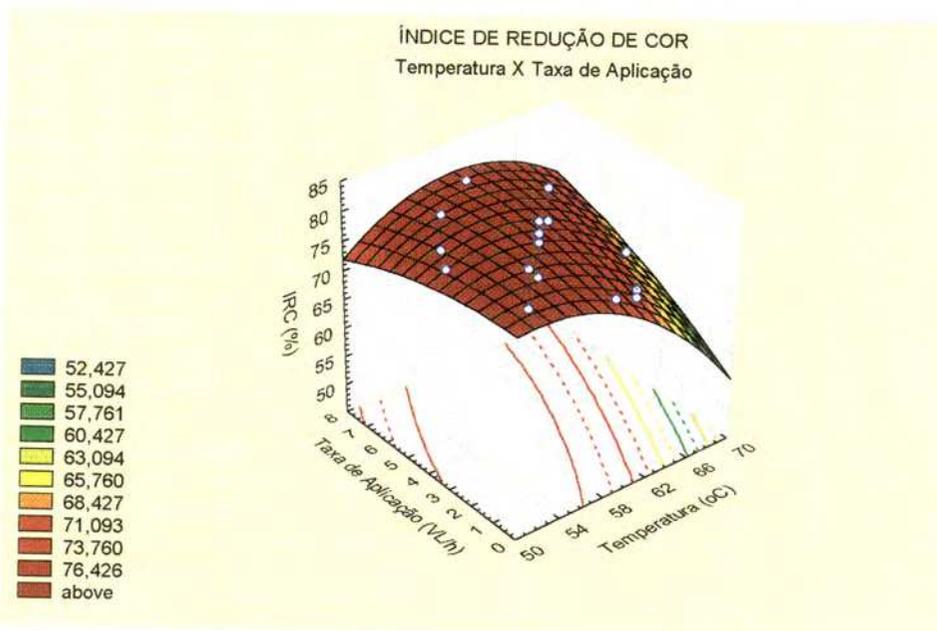
Dessa forma, através dos dados da Tabela 11, conclui-se que o modelo está bem ajustado às observações e a regressão é estatisticamente significativa, embora não sirva para fins preditivos. Contudo, é possível verificar a tendência para obtenção de um melhor IRC através da interpretação das superfícies de resposta representadas a seguir pelas Figuras 12, 13 e 14.



**Figura 12. Perfil do índice de redução de cor na etapa de descoloração em função da concentração de sacarose e taxa de aplicação.**



**Figura 13.** Perfil do índice de redução de cor na etapa de descoloração em função da concentração da sacarose e temperatura.



**Figura 14.** Perfil do índice de redução de cor na etapa de descoloração em função da temperatura e taxa de aplicação.

Portanto, a partir dos resultados obtidos nesse planejamento, estabeleceu-se uma faixa de operação otimizada para descolorir o xarope de sacarose antes de submetê-lo à etapa de inversão.

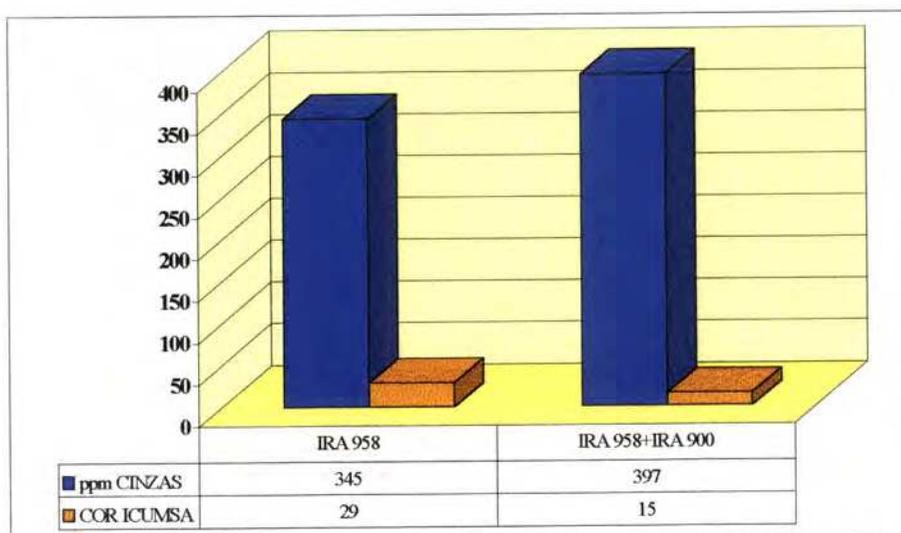
A condição estabelecida levou em consideração os cuidados especiais com a resina de troca-iônica, a fim de prolongar sua vida útil, além de satisfazer as exigências da etapa subsequente, ou seja, a inversão da sacarose.

Em outras palavras, como no planejamento experimental da inversão a concentração do xarope de sacarose (uma das variáveis) tem variação na faixa entre 52 e 68°B, analisando-se a Figura 13 (temperatura x concentração de sacarose), onde a taxa de aplicação é de 4VL/h (ponto central) adotou-se a temperatura de 58°C, pois considerando o processo de obtenção do XAI-55 como um todo, é desejável que o xarope eluído das colunas de descoloração não esteja numa temperatura alta, uma vez que servirá para alimentar a coluna de inversão, a qual não deve ser operada à temperaturas altas, devido ao problema de formação de HMF.

A condição mais indicada para a descoloração do xarope de sacarose para concentrações variando entre 52-68°B foi: taxa de aplicação de 4 VL/h e temperatura de 58°C.

### **5.1.1. Eficiência das Colunas de Descoloração**

Pelo fato de utilizar duas colunas aniônicas contendo diferentes resinas (IRA 958 e IRA 900) na etapa de descoloração do xarope, determinou-se o quanto cada coluna contribuía isoladamente, para a retenção dos corpos coloridos do xarope. Para isso, coletou-se xarope de sacarose de 60°B ao eluir pela primeira coluna contendo resina estirênica e pela eluição concomitante através das duas colunas. O resultado obtido está melhor representado pela Figura 15.



**Figura 15: Alterações no Teor de Cinzas e Cor ICUMSA durante a Eluição do Xarope de Sacarose nas Colunas Aniônicas.**

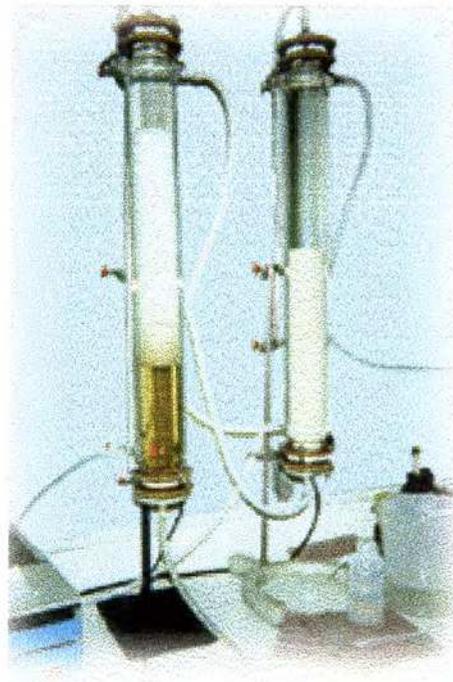
O IRC é alterado de 80,77% para 89,73% ao utilizarmos duas colunas em série, a primeira contendo resina acrílica e a segunda resina estirênica, o que está de acordo com a faixa de descoloração obtida por KONEN & WILSON (1992) que foi de 80 a 90%. Portanto, a resina acrílica sózinha é responsável por 90% da redução de cor, sendo assim, a coluna contendo a resina IRA 900 tem papel complementar na descoloração promovida principalmente pela resina IRA 958.

Com relação à porcentagem de cinzas condutimétricas verifica-se um aumento em relação ao xarope inicial devido à regeneração das resinas com soda cáustica e a coeluição do xarope de sacarose com os eletrólitos OH<sup>-</sup>.

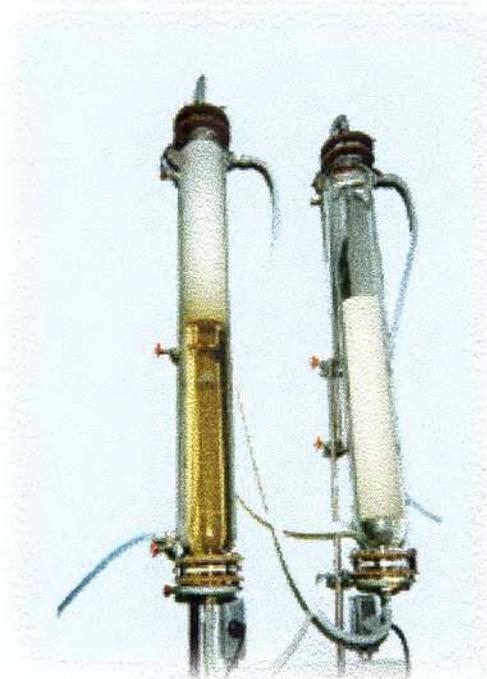
A Figura 16 mostra uma seqüência de fotos do início do processo de descoloração, onde as colunas contendo as resinas aniônicas passam pela fase de adoçamento (fotos A, B e C) e estão prontas para o processo de descoloração propriamente dito (foto D). Observa-se que o xarope ao alimentar a segunda coluna aniônica, já está bem clarificado em relação ao inicial.



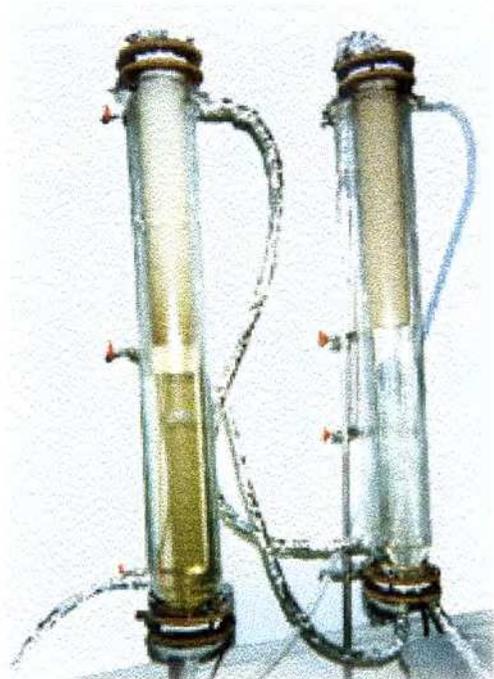
(A)



(B)



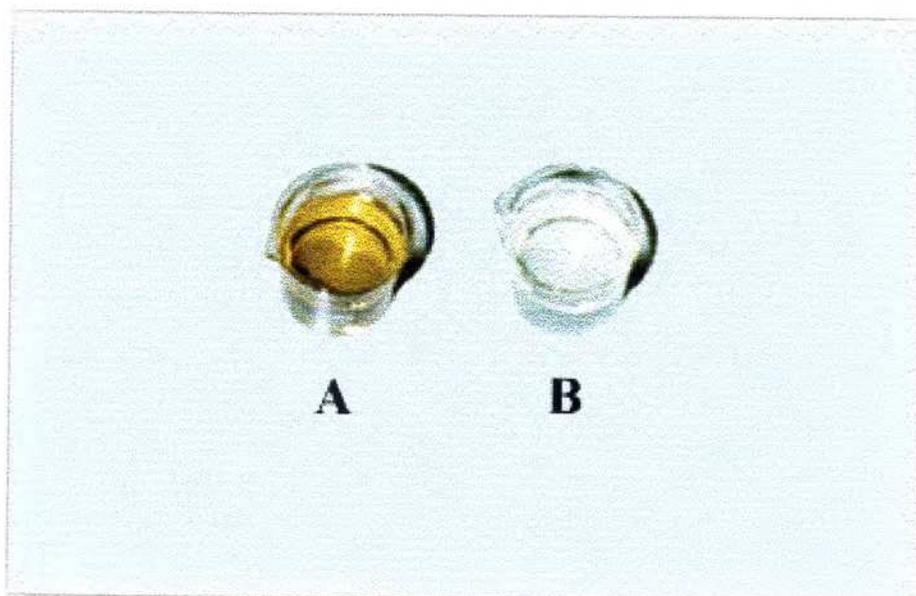
(C)



(D)

**Figura 16: Aspecto visual da etapa de adoçamento das colunas de descoloração; (A) início da alimentação ascendente com xarope de sacarose; (B) o deslocamento da água pelo xarope; (C) resina da primeira coluna completamente deslocada para a parte superior; (D) etapa final de adoçamento, onde as duas colunas acopladas em série já estão equilibradas com o xarope de alimentação.**

A Figura 17 mostra o XSI e o XSD eluído nas duas colunas de troca aniônica.



**Figura 17: Comparação Visual do Xarope de Sacarose 55°B antes (A) e depois (B) da Etapa de Descoloração.**

## **5.2. Otimização da Etapa de Inversão**

A % INV, uma das respostas do planejamento, foi monitorada por cromatografia líquida de alta performance (CLAE) e pela técnica colorimétrica usando DNS (MILLER, 1959). A média das duplicatas é mostrada a seguir na Tabela 12.

**Tabela 12. Resultados da porcentagem de inversão monitorada por CLAE e DNS.**

Ensaio	CLAE (% Inversão)	DNS (% Inversão)	Concordância (%)
01	33,18	30,46	91,8
02	83,84	76,56	91,3
03	10,91	9,52	87,3
04	40,37	38,35	95,0
05	33,13	31,49	95,0
06	74,55	79,50	93,8
07	11,74	12,05	97,5
08	39,05	39,07	100
09	35,03	32,07	91,6
10	35,36	34,37	97,2
11	90,35	88,87	98,4
12	16,30	15,63	95,9
13	8,53	7,71	90,4
14	75,06	73,78	98,3
15	32,67	30,37	92,9
16	32,53	29,66	91,2
17	32,25	30,00	93,0

Aplicando-se o teste T, obtém-se o valor de  $p = 0,0189$ , portanto o  $p < 0,05$  significa que não há diferença entre as técnicas a um nível de confiança de 95%. Os valores obtidos pelas duas técnicas utilizadas no monitoramento da porcentagem de inversão mostrando uma concordância média de 94,2% indicando que as duas técnicas podem ser utilizadas para monitoramento da % INV. Porém, optou-se por utilizar os resultados obtidos por CLAE como resposta no planejamento experimental, devido à rapidez, uma vez que na determinação colorimétrica é difícil estimar a diluição da amostra e caso a leitura no espectrofotômetro ultrapasse o valor máximo da curva padrão, a reação deverá ser refeita junto com os padrões.

A Tabela 13 apresenta os resultados do planejamento da inversão. O número entre parênteses depois de cada ensaio representa a ordem de realização dos experimentos.

**Tabela 13. Resultados de um planejamento fatorial completo da etapa de inversão.**

		<i>(-α)</i>	<i>(-1)</i>	<i>(0)</i>	<i>(+1)</i>	<i>(+α)</i>
<i>Fatores:</i>	1. Concentração de sacarose (°B)	51,6	55,0	60,0	65,0	68,4
	2. Taxa de aplicação (VL/h)	0,6	2,0	4,0	6,0	7,4
	3. Temperatura (°C)	23,2	30,0	40,0	50,0	56,8

Ensaio	Sacarose	Taxa de aplicação	Temperatura	% de Inversão	ppm HMF
1 (17)	55,0	2,0	30,0	33,18	3,81
2 (09)	55,0	2,0	50,0	83,84	171,49
3 (08)	55,0	6,0	30,0	10,91	0,93
4 (10)	55,0	6,0	50,0	40,37	41,73
5 (04)	65,0	2,0	30,0	33,13	5,79
6 (06)	65,0	2,0	50,0	74,55	238,18
7 (05)	65,0	6,0	30,0	11,74	2,11
8 (03)	65,0	6,0	50,0	39,05	122,09
9 (01)	51,6	4,0	40,0	35,03	7,01
10 (02)	68,4	4,0	40,0	35,36	17,31
11 (17)	60,0	0,6	40,0	90,35	186,24
12 (12)	60,0	7,4	40,0	16,30	2,16
13 (11)	60,0	4,0	23,2	8,53	0,48
14 (16)	60,0	4,0	56,8	75,06	234,36
15 (13)	60,0	4,0	40,0	32,67	7,79
16 (14)	60,0	4,0	40,0	32,53	7,96
17 (15)	60,0	4,0	40,0	32,25	7,75

As respostas do planejamento experimental da inversão foram estudadas separadamente, a fim de obter os modelos mais adequados.

### 5.2.1. Planejamento Monitorado pela % INV

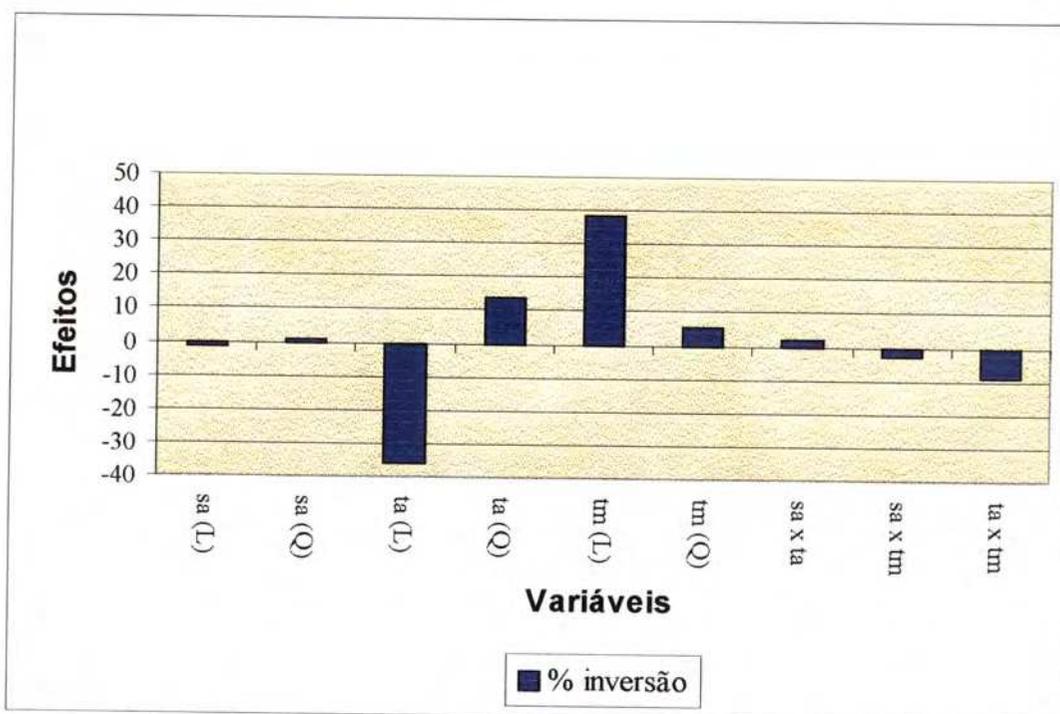
A seguir a Tabela 14 apresenta os efeitos das variáveis utilizando a %INV como resposta.

**Tabela 14. Efeitos das variáveis sobre a % INV no planejamento experimental da inversão.**

<b>VARIÁVEIS</b>	<b>EFEITOS (%INV.)</b>
Sacarose (L)	-1,36
Sacarose (Q)	0,98
Taxa de aplicação (L)	-36,20*
Taxa de aplicação (Q)	13,80*
Temperatura (L)	38,18*
Temperatura (Q)	5,65
Sacarose (L) X Taxa de aplicação (L)	2,21
Sacarose (L) X Temperatura (L)	-2,85
Taxa de aplicação (L) X Temperatura (L)	-8,83

Legenda: (L) = linear  
(Q) = quadrático  
(\* ) = valores significativos

A Figura 18 foi elaborada para melhor visualização desses efeitos.



**Figura 18: Efeitos das variáveis sobre a porcentagem de inversão.**

Referindo-se à Figura 18, os fatores mais significativos foram a taxa de aplicação e a temperatura do processo.

Ao aumentarmos a taxa de aplicação de 2 para 6 VL/h, o efeito foi negativo, ou seja, o aumento da vazão do xarope na coluna de inversão diminuiu o contato com o meio ácido e o aquecimento, obtendo-se um menor valor (36,20%) para % INV.

Por outro lado quando a temperatura passou de 30° para 50°C houve um aumento da taxa de inversão de 38,18%, devido à contribuição da temperatura para promoção da hidrólise da sacarose.

O modelo final obtido pela regressão, na forma codificada, foi:

$$\% \text{ INV} = 31,946 - 0,679 x_1 + 0,491 x_1^2 - 18,098 x_2 + 6,901 x_2^2 + 19,092 x_3 + 2,824 x_3^2 + 1,106 x_1x_2 - 1,424 x_1x_3 - 4,414 x_2x_3$$

Onde,  $x_1$  = concentração de sacarose;  $x_2$  = taxa de aplicação;  $x_3$  = temperatura.

A Figura 19 mostra o gráfico dos valores previstos contra os observados e a análise de variância é apresentada na Tabela 15.

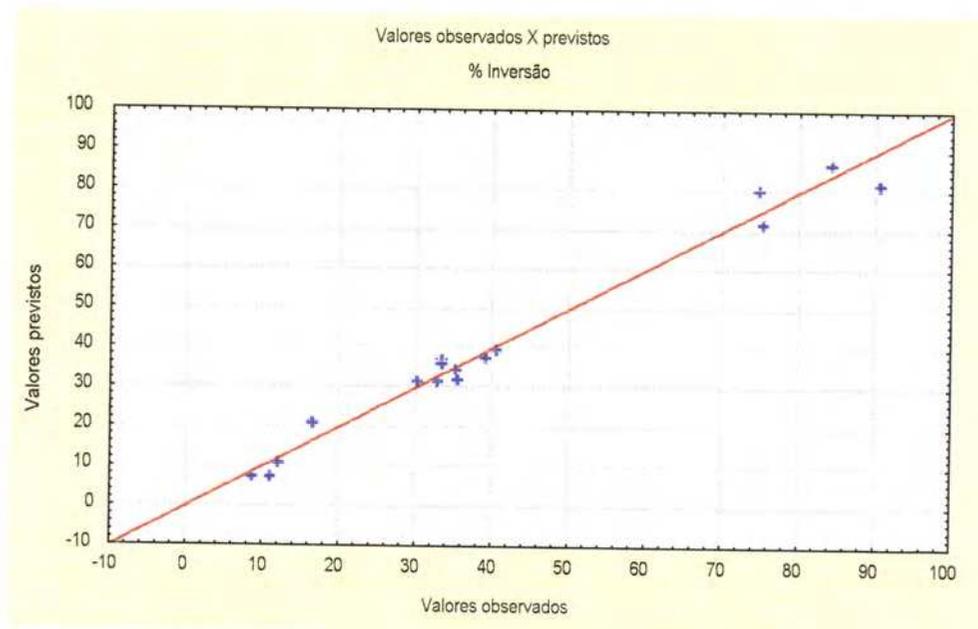


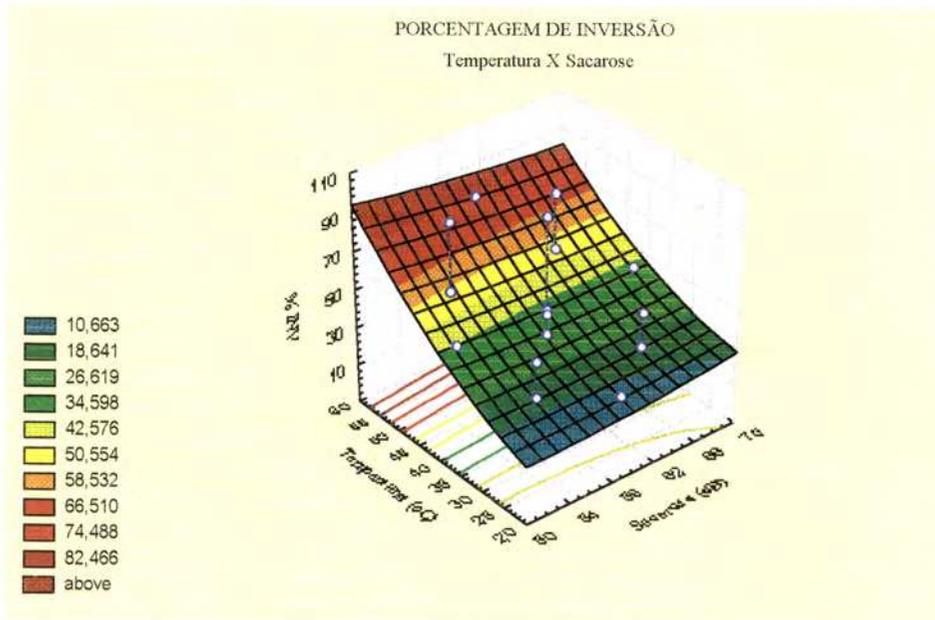
Figura 19: Valores previstos *versus* observados usando % inversão como resposta.

Tabela 15. Análise de variância para o ajuste de um modelo quadrático aos dados da Tabela 13.

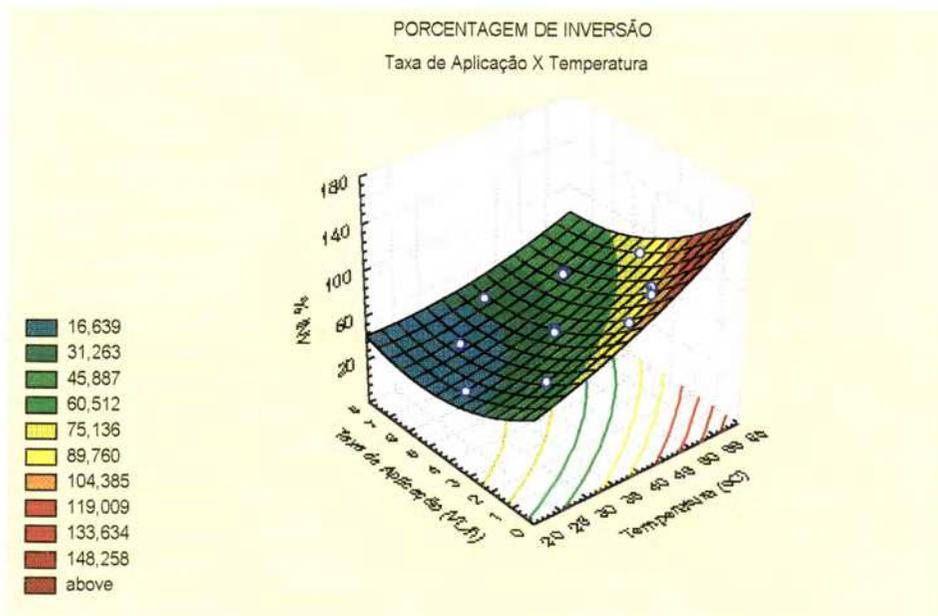
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F <sub>calculado</sub>	F <sub>tabelado</sub>
Regressão	10222,88	9	1135,88		
Resíduos	204,11	7	29,16	38,95	3,68
Falta de ajuste	199,59	5	39,92		
Erro puro	4,52	2	2,26	17,66	19,30
<b>Total</b>	<b>10426,99</b>	<b>16</b>	<b>651,69</b>		

% de variação explicada: 98,04

% máxima de variação explicável: 99,96



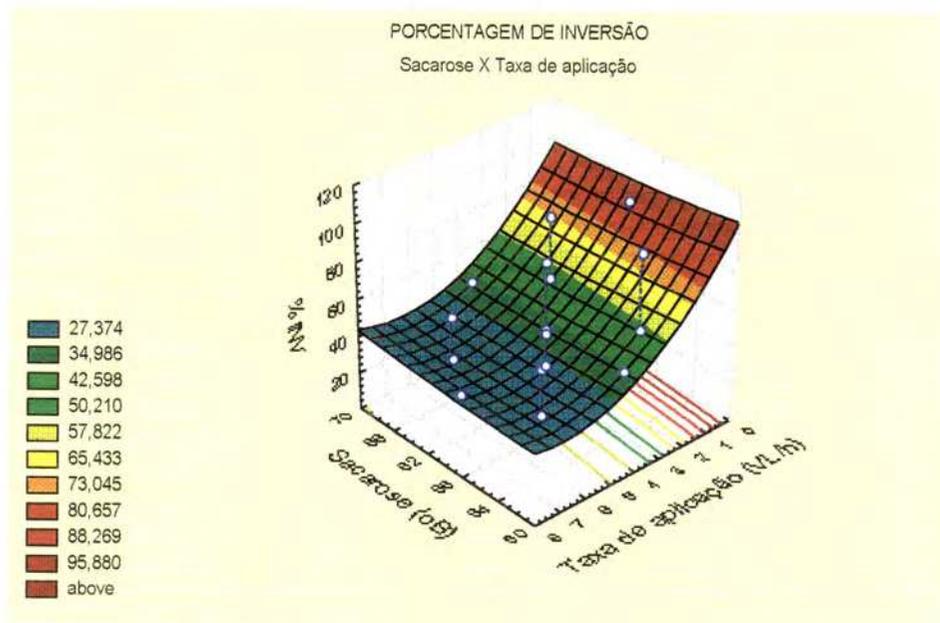
**Figura 21:** Perfil da porcentagem de inversão em função da temperatura e concentração de sacarose.



**Figura 22:** Perfil da porcentagem de inversão em função da taxa de aplicação e temperatura.

Pela análise de variância (Tabela 15), conclui-se que o modelo está bem ajustado às observações, a regressão é estatisticamente significativa e serve para fins preditivos, uma vez que a diferença do teste F entre os valores calculados da relação MQR / MQR (média quadrática da regressão por média quadrática dos resíduos) foi 10 vezes maior que o  $F_{9,7}$  (NETO *et al.*, 1995).

A seguir são apresentadas as superfícies de resposta geradas pelo experimento (Figuras 20, 21 e 22).



**Figura 20:** Perfil da porcentagem de inversão em função da taxa de aplicação e concentração de sacarose.

### 5.2.2. Planejamento Monitorado pela Formação de HMF

Em se tratando da formação do HMF (uma das respostas do planejamento), o objetivo foi minimizar a formação desse subproduto de hidrólise que confere características indesejáveis ao produto final.

Com os valores do teor de HMF (Tabela 13) como resposta do planejamento da inversão, procurou-se ajustar um modelo aos dados experimentais, porém os resultados obtidos indicaram falta de ajuste dos modelos testados, provavelmente por abranger uma pequena faixa de variação dos fatores estudados. Por isso, optou-se por trabalhar numa condição de temperatura mais amena (38°C) para reduzir a formação de HMF, mas de forma a obter o grau de inversão desejado (55%).

### 5.2.3. Condição Operacional Estabelecida

Portanto, a questão crucial era de estabelecer vazão e temperatura ideais sob os aspectos econômico e operacional, de forma a obter o grau de inversão desejado (55%) e minimizar ao a formação do HMF.

A condição estabelecida foi: taxa de aplicação de 2 VL/h, temperatura de 38°C e sacarose 60°B.

Quanto à concentração de sacarose objetivou-se trabalhar com um xarope mais concentrado, uma vez que este foi submetido à concentração até 76°B, mas esta concentração não deveria ser muito elevada, pois implicaria numa vazão muito baixa, aumentando o tempo do processo e a formação do HMF, uma vez que o contato prolongado do xarope com a acidez e temperatura aumentam os níveis de HMF.

A condição operacional estabelecida para a produção do XAI-55 está de acordo com os trabalhos citados na literatura, os quais utilizam vazões entre 1,2 a 4 VL/h e temperaturas ao redor de 40°C para minimizar a formação do HMF. Evidentemente a variação nas condições operacionais entre alguns autores deve-se às diferentes características das resinas empregadas.

#### 5.2.4. Acompanhamento de cada Ensaio do Planejamento Experimental

Durante a realização dos 17 ensaios para a otimização da etapa de inversão do xarope fez-se um acompanhamento das mudanças de brix, pH, cinzas e cor ICUMSA nos diversos passos do xarope, ou seja, desde o preparo do xarope de sacarose inicial (XSI), o xarope de sacarose já descolorido nas colunas aniônicas (XSD) até o xarope já eluído na coluna de inversão (XAI).

Para uma melhor visualização, a Figura 23 esquematiza a obtenção desses diferentes xaropes e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

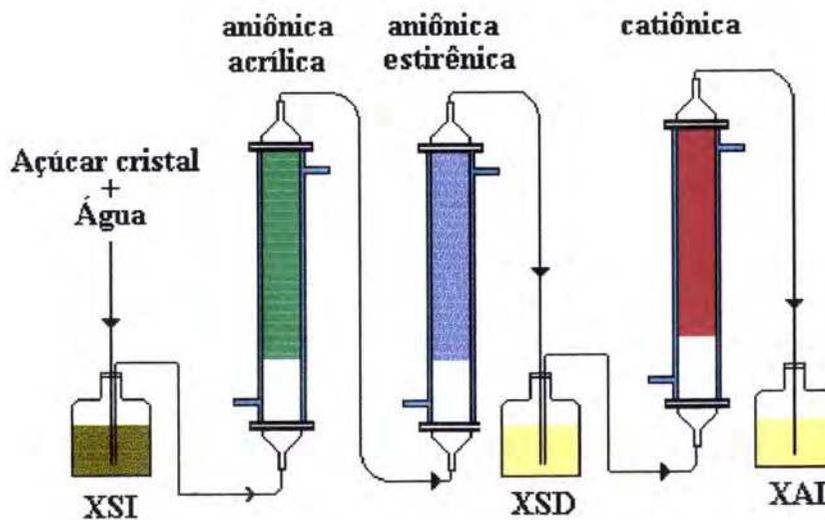


Figura 23: Esquema de obtenção do XSI, do XSD e do XAI.

**Tabela 16: Resultados das análises de brix, pH, cinzas condutimétricas e cor ICUMSA nos ensaios da inversão.**

<b>E 01</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 55,2°B	<b>XSI</b>	55,6	6,89	400	165
F: 2VL/h	<b>XSD</b>	55,2	6,06	960	58
T: 30°C	<b>XAI</b>	56,3	1,96	4520	48
<b>E 02</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 55,2°B	<b>XSI</b>	55,6	6,89	400	165
F: 2VL/h	<b>XSD</b>	55,2	6,06	960	58
T: 50°C	<b>XAI</b>	57,3	1,87	3970	66
<b>E 03</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 55,2°B	<b>XSI</b>	55,6	6,89	400	165
F: 6VL/h	<b>XSD</b>	55,2	6,06	960	58
T: 30°C	<b>XAI</b>	55,7	1,89	4820	61
<b>E 04</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 55,2°B	<b>XSI</b>	55,6	6,89	400	165
F: 6VL/h	<b>XSD</b>	55,2	6,06	960	58
T: 50°C	<b>XAI</b>	56,8	1,84	4460	54
<b>E 05</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 65,1°B	<b>XSI</b>	65,4	7,16	140	178
F: 2VL/h	<b>XSD</b>	65,1	5,96	370	45
T: 30°C	<b>XAI</b>	66,3	1,85	2430	43
<b>E 06</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 65,1°B	<b>XSI</b>	65,4	7,16	140	178
F: 2VL/h	<b>XSD</b>	65,1	5,96	370	45
T: 50°C	<b>XAI</b>	66,9	1,76	2030	62

<b>E 07</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 65,1°B	<b>XSI</b>	65,4	7,16	140	178
F: 6VL/h	<b>XSD</b>	65,1	5,96	370	45
T: 30°C	<b>XAI</b>	65,8	1,82	2660	41
<b>E 08</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 65,3°B	<b>XSI</b>	65,3	7,15	150	168
F: 6VL/h	<b>XSD</b>	65,3	5,96	570	40
T: 50°C	<b>XAI</b>	66,5	1,77	2670	58
<b>E 09</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 51,8°B	<b>XSI</b>	51,5	7,08	490	184
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	51,8	6,11	1050	90
T: 40°C	<b>XAI</b>	52,6	2,16	4840	65
<b>E 10</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 68,4°B	<b>XSI</b>	68,4	6,67	80	176
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	68,6	6,17	260	45
T: 40°C	<b>XAI</b>	69,6	1,73	1690	43
<b>E 11</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 0,64VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 40°C	<b>XAI</b>	61,7	1,41	4470	82
<b>E 12</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 7,4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 40°C	<b>XAI</b>	60,9	1,54	5460	45

<b>E 13</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 23°C	<b>XAI</b>	60,7	1,57	5520	56
<b>E 14</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 56,8°C	<b>XAI</b>	61,9	1,43	4490	83
<b>E 15</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 40°C	<b>XAI</b>	61,2	1,47	5220	52
<b>E 16</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>cinzas (ppm)</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 40°C	<b>XAI</b>	61,0	1,45	5250	41
<b>E 17</b>		<b>brix</b>	<b>pH</b>	<b>ppm cinzas</b>	<b>cor</b>
S: 60,5°B	<b>XSI</b>	60,6	6,86	550	171
F: 4VL/h	<b>XSD</b>	60,5	5,50	1020	58
T: 40°C	<b>XAI</b>	61,0	1,55	5170	52

A leitura do brix do xarope de sacarose inicial não sofreu significativas alterações quando o xarope foi submetido ao processo de descoloração, apesar da retenção dos corpos coloridos nas resinas aniônicas, a diminuição da porcentagem de sólidos solúveis não foi expressiva. Por outro lado, a diferença de brix obtida na leitura do xarope invertido é devida à presença dos açúcares redutores em mistura com a sacarose.

Quanto ao pH, a diminuição vista no xarope descolorido em relação ao inicial é devido ao HCl gerado nas resinas aniônicas operando na forma  $\text{Cl}^-$ . E o xarope proveniente da coluna catiônica ( $\text{H}^+$ ) apresenta baixo pH, situado na faixa entre 1,5 e 2,2 devido à acidez gerada pela resina, responsável pela hidrólise da sacarose.

Com relação à porcentagem de cinzas, uma vez que foram determinadas as cinzas condutimétricas, o teor aumenta de acordo com o aumento do número de eletrólitos gerados pelas resinas de troca-iônica, tanto do processo de descoloração como o de inversão.

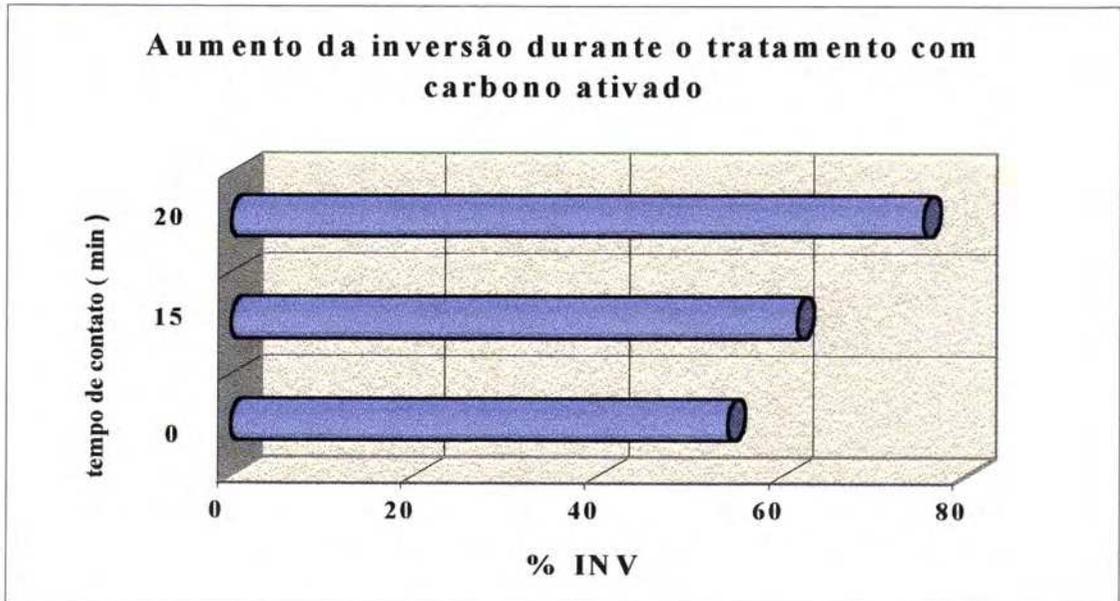
O comportamento do xarope com relação à cor ICUMSA para o xarope descolorido já foi discutido anteriormente na otimização do processo de descoloração, mas em relação ao xarope invertido, sua cor pode aumentar ou diminuir, dependendo das condições de fluxo e temperatura utilizadas no processo. Vazões mais altas diminuem o tempo de contato do xarope com a acidez e temperatura, dificultando assim a formação de HMF, componente principal da coloração do xarope. O inverso ocorre com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura utilizada no processo, maior a quantidade de HMF gerado e conseqüentemente, maior é a coloração do xarope.

### 5.3. Polimento Final

O carbono ativado Carbomafra 117 (pulverizado) é de origem vegetal e indicado somente para adsorções em fase líquida, onde o carbono é misturado ao líquido a ser purificado e removido por filtração, sedimentação ou centrifugação. Sua utilização visa a eliminação de cor, odor e sabores indesejáveis, uma vez que são versáteis e podem ser utilizados na maioria das aplicações em fase líquida (CARBOMAFRA, 1992).

Foi observado (Figura 24) que o xarope invertido sai da coluna de inversão com  $\text{pH}=1,5$  e devido à acidez elevada do meio, não pode ser submetido diretamente ao

tratamento com carvão, uma vez que este último utiliza aquecimento, promovendo dessa forma um aumento da porcentagem de inversão. Daí a necessidade de se corrigir o pH do xarope imediatamente após a eluição da coluna de inversão e antes do tratamento com carvão.



**Figura 24:** Alterações no xarope invertido durante o tratamento com 0,07% de carbono ativado Carbomafra 117 e aquecimento a 70°C.

O tratamento do xarope invertido (neutralizado com soda 2N pH=7) com carbono ativado na concentração de 0,07% a 70°C durante 20 minutos promoveu uma redução de 32% no teor de HMF (de 15,97 ppm antes do tratamento para 10,86 ppm de HMF). Teste realizado em paralelo mantendo o tratamento por apenas 5 minutos mostrou não ser capaz de reduzir os níveis de HMF.

#### 5.4. Obtenção do Produto Final

Depois de otimizadas as condições de operação foi realizado um ensaio para verificação dos resultados. Esse ensaio se iniciou pela eluição através das colunas aniônicas do xarope de sacarose de 60°B a 4 VL/h e 58°C para então ser eluído na coluna IR120 a 2VL/h e 38°C.

Foram monitoradas as seguintes propriedades: brix, pH, cor ICUMSA, HMF, cinzas condutimétricas, além da % INV. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17: Acompanhamento do ensaio de obtenção do produto final.**

	Brix	pH	Cor ICUMSA	Cinzas condutimétricas (ppm)	HMF (ppm)
Xarope de Sacarose inicial	60,6	7,08	146	202	---
Xarope eluído das colunas de descoloração	60,5	6,09	36	546	---
Xarope eluído da coluna de inversão	63,0	1,97	45	294	16
Produto final (54% inv) após polimento e concentração	77,0	5,00	53	43	11

Pela análise da Tabela 17 verifica-se que o xarope descolorido ganha cor, de 36 para 45, ao eluir pela coluna de inversão devido à formação do HMF (16 ppm) favorecida pelo baixo pH. Porém esse xarope depois de invertido é submetido ao tratamento com carvão (polimento final) e concentração a 77°B onde o nível de HMF foi reduzido de 16 para 11 ppm.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos na análise do produto final.

**Tabela 18. Resultados da análise do xarope de açúcar invertido 55%, obtido nas condições otimizadas do processo.**

<b>ANÁLISES</b>	<b>RESULTADOS</b>
<b>BRIX</b>	<b>77</b>
<b>PH</b>	<b>5,00</b>
<b>DENSIDADE (g/mL)</b>	<b>1,4</b>
<b>COR (ICUMSA)</b>	<b>53</b>
<b>HMF (ppm)</b>	<b>11</b>
<b>SACAROSE (%p/p)</b>	<b>36</b>
<b>GLUCOSE (%p/p)</b>	<b>23</b>
<b>FRUTOSE (%p/p)</b>	<b>21</b>
<b>% INVERSÃO</b>	<b>54</b>
<b>CINZAS CONDUTIMÉTRICAS (ppm)</b>	<b>43</b>
<b>CONTAGEM MICROBIOLÓGICA:</b>	
<b>LEVEDURAS</b>	<b>&lt; 1/mL</b>
<b>FUNGOS</b>	<b>&lt; 1/mL</b>
<b>BACTÉRIAS</b>	<b>&lt; 1/mL</b>
<b>ANÁLISE SENSORIAL</b>	<b>Inodoro e sem objeção ao paladar.</b>

Os resultados obtidos encontram-se concordantes com as especificações da National Soft Drink Association of USA (Tabela 4).

No aspecto microbiológico, o produto final não apresentou contaminantes, mesmo não sendo submetido à etapa de filtração estéril, sugerida por BUSSIÈRE *et al.* (1993), implicando assim numa economia do processo. Entretanto é necessário trabalhar com água potável de boa qualidade sob o ponto de vista químico e microbiológico e manter os cuidados sanitários durante todo processo.

#### **5.4.1. Determinação do Poder Edulcorante Usando Escala de Magnitude**

A doçura é uma propriedade funcional primária dos carboidratos simples como a sacarose, glucose, frutose, entre outros e essa propriedade decorre principalmente da presença de ions hidroxila.

A sacarose é tomada como referência de gosto doce devido à sua ampla utilização, versatilidade e principalmente por não apresentar sabor secundário ou residual.

A percepção de doçura de um adoçante é influenciada por uma série de fatores, entre eles o aroma, a textura, a aparência, viscosidade, temperatura, pH, características do adoçante, as diferenças pessoais dos provadores, o grau de hidrólise do açúcar, etc.

As técnicas de análise sensorial são utilizadas na avaliação de doçura. Os métodos empregados são classificados de diferentes formas por vários autores, baseando-se nos objetivos da avaliação.

Para a realização desse experimento, foram recrutados 19 provadores para a avaliação de cinco diferentes concentrações do xarope de sacarose e mais cinco concentrações do xarope invertido. A referência utilizada foi o xarope de sacarose na concentração de 10%<sub>p/p</sub>. Todas as amostras inclusive a referência foram acidificadas a pH = 2,5 com ácido fosfórico e servidas a temperatura ambiente.

As amostras foram apresentadas em copos plásticos descartáveis de 45 mL contendo 25 mL da solução.

Calculou-se a média geométrica das notas e plotou-se um gráfico com o log dos valores das magnitudes estimadas (S) contra o log das concentrações utilizadas (C), obtendo-se uma regressão linear onde os dados puderam ser descritos numa função de potência simples:  $S = a C^n$  ou  $\log S = \log a + \log C$ , onde, S = estímulo percebido, C = concentração do estímulo, a = antilog do valor de y no intercepto e n = coeficiente angular da reta.

A Tabela 19 mostra as concentrações dos xaropes utilizadas e as respectivas médias geométricas.

**Tabela 19: Médias geométricas das magnitudes estimadas.**

Amostras	Concentração (%p/p)	Média geométrica das magnitudes
Xarope de Sacarose	2,5	16,91
	5,0	31,63
	10,0	82,61
	20,0	175,95
	40,0	285,93
Xarope Invertido (54% inv)	2,0	21,68
	4,0	31,07
	8,0	91,21
	16,0	180,31
	32,0	306,61

Regiões das retas dos adoçantes em que estão num mesmo nível, paralelo ao eixo da abcissa possuem doçuras equivalentes (MOSKOWITZ, 1974).

O gráfico obtido está apresentado na Figura 25.

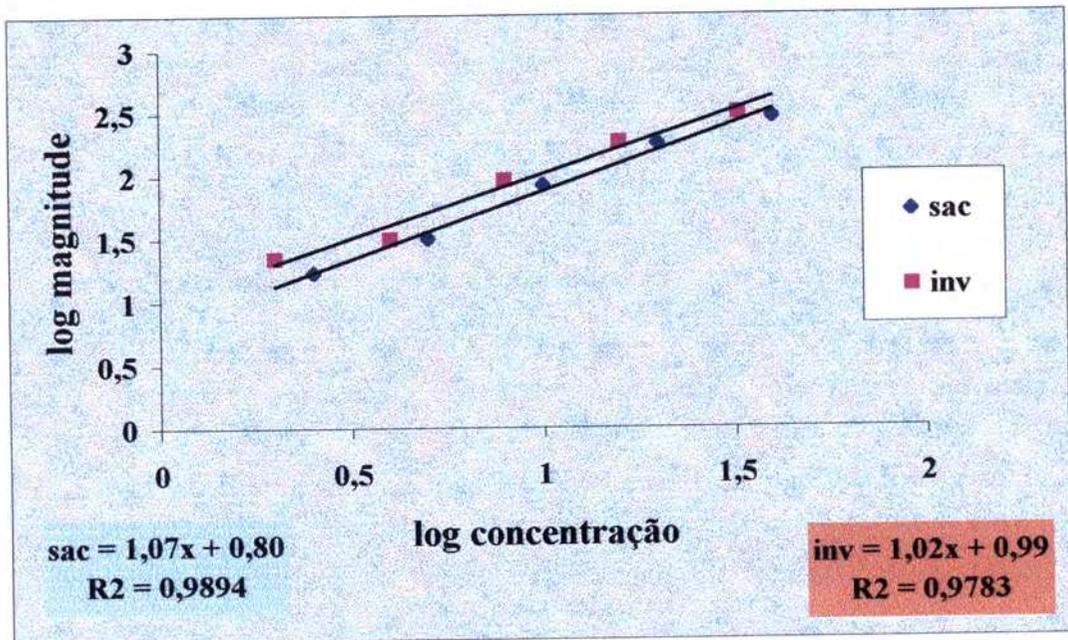


Figura 25: Poder edulcorante do xarope invertido e do xarope de sacarose.

Substituindo  $\text{sac} = 2$  e  $\text{inv} = 2$  nas equações, temos:

$$x_{\text{sac}} = 1,12 \text{ ou } 10^{1,12}, \text{ portanto, } x_{\text{sac}} (\text{conc}) = 13,18\% \text{ p/p.}$$

e

$$x_{\text{inv}} = 0,99 \text{ ou } 10^{0,99}, \text{ portanto, } x_{\text{inv}} (\text{conc}) = 9,77\% \text{ p/p.}$$

Portanto, isso equivale dizer que uma solução 13,18% do xarope de sacarose 65°B tem o mesmo poder edulcorante de uma solução 9,77% do xarope invertido 55° (76°B).

#### 5.4.2. Teste de Diferença

Partindo-se das amostras de xarope de sacarose e xarope invertido (55% inversão) com o mesmo poder edulcorante, mais precisamente 13,18% p/p do xarope de sacarose 65°B e 9,77% do xarope invertido 76°B, aplicou-se um teste sensorial de diferença.

O controle ou padrão utilizado no teste da diferença foi o xarope de sacarose, o qual foi repetido junto com a amostra de xarope invertido para avaliação de 16 provadores.

Através de uma escala com 8 valores, foi pedido aos provadores para avaliarem o grau dessa diferença e o resultado obtido foi avaliado através da análise de variância e o teste de média de Tukey.

**Tabela 20: Análise de variância para o teste de diferença do controle.**

Fonte de Variação	GL	SQ	SQM	F calculado	F tabelado
tratamento	1	7,03	7,03	6,83	4,54
provador	15	27,22	1,81	1,76	2,40
resíduo	15	15,47	1,03		
total	31	49,72			

Como o F calculado  $>$  F tabelado para o tratamento em relação ao resíduo, conclui-se que há diferença significativa entre os tratamentos. Portanto, as amostras diferem entre si.

Por outro lado, o F calculado  $<$  F tabelado para o provador em relação ao resíduo, o que significa que não há diferença significativa entre os provadores.

Aplicando-se o teste de Tukey, obtem-se o valor de 0,76 para a mínima diferença significativa a nível de 5% comparando-se com a diferença entre as médias que foi de 0,94, conclui-se que as amostras diferem entre si a  $p \leq 0,05$ .

Todos os provadores que descreveram o tipo de diferença encontrada referiram-se sómente à acidez e à doçura, talvez sugestionados a ter que encontrar alguma diferença.

Quanto ao odor, nas soluções utilizadas no experimento não foi notado nenhum odor proveniente das amostras, o mesmo pode-se dizer com relação à substância pura (sem diluição).

## 6. CONCLUSÕES

1) A metodologia de superfície de resposta mostrou-se uma ferramenta muito útil na otimização das etapas de descoloração e inversão do processo de obtenção do xarope invertido, permitindo estabelecer condições operacionais que levam à produção de um xarope com grau de inversão desejado, baixo teor de HMF e praticamente isento de cor, de odor e de sabor indesejáveis.

2) A condição otimizada permite a obtenção de um produto final de alta qualidade além de preservar a integridade das resinas, uma vez que não se trabalhou em condições extremas de fluxo e temperatura.

3) Para o monitoramento da porcentagem de inversão durante o processo, pode-se utilizar perfeitamente a técnica colorimétrica usando DNS, pois não apresentou diferença significativa ao nível de 95% de confiança com a técnica cromatográfica empregando CLAE.

4) A filtração estéril costumeiramente utilizada como o último passo do processo de obtenção do xarope invertido, foi eliminada neste trabalho alcançando resultados muito satisfatórios sob o aspecto microbiológico. Portanto, conclui-se que a utilização de água de boa qualidade associada a cuidados sanitários adequados é suficiente para garantia de um produto final estável microbiologicamente, representando economia no processo.

5) No teste sensorial de diferença, verificou-se diferença significativa estatisticamente entre as duas amostras (xarope de sacarose e xarope invertido). No entanto, foi apontado pelos provadores diferenças de doçura e acidez, as quais podem ser facilmente ajustadas nas formulações da indústria alimentícia. O importante foi notar que nenhum odor ou sabor desagradável foi conferido ao produto final.

6) Para que o xarope invertido obtido no processo substitua o xarope de sacarose 65°B, a concentração deverá ser 1g do xarope invertido substitui 1,3g do xarope de sacarose.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Açúcar líquido:** determinação do brix refratométrico e aerométrico. NBR 10641. mar., 1989, 6p.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Açúcar líquido:** determinação da cor ICUMSA. NBR 10642. mar., 1989, 3 p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Açúcar líquido:** determinação de cinzas condutimétricas. NBR 10748. mar., 1989, 3p.
4. BIRCH, G.G.; LEE, C.K. The theory of sweetness. IN: HOUGH, C.A.M.; PARKER, K.J.; VLITOS, A.J. **Developments in Sweeteners**. London: Applied Science Publishers Ltd, 1979. p. 165-186. (Developments series)
5. BLANCHARD, P.H.; GEIGER, E.O. Production of high fructose corn syrup in the USA. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.11, p.1-94, 1984.
6. BRUDER, F.; MOROZ, R.D. Production of liquid sugar from raw sugar. **Sugar y Azucar**, S.l., v.76, n.3, p.34-40, mar., 1981.

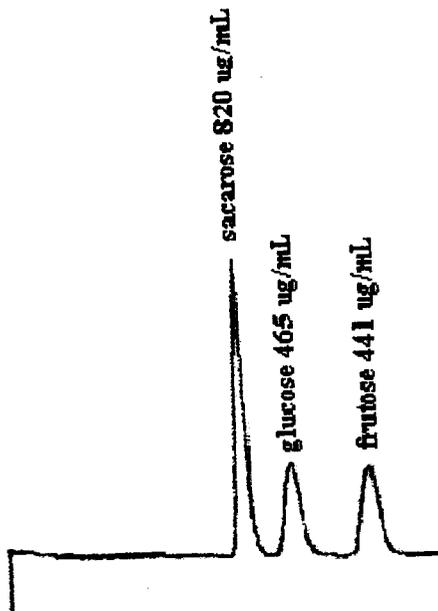
7. BUSSIERE, G.; NOWAK, P.; COTILLON, M. Production of liquid sugars from white crystal sugar. **Applexion Génie Chimique D'Échanges-D'Ions**. s.n.t., 1993, 20p.
8. CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. Livraria Varela, São Paulo, 1996, 423 p.
9. CARBOMAFRA S.A., INDÚSTRIAS QUÍMICAS **Introdução ao carbono ativado**. Curitiba, 1992, 27p.
10. CARDELLO, H.M.A. B. **Caracterização sensorial de aspartame, ciclamato/sacarina 2:1 e extrato de folhas de estévia (*Stévia rebaudiana* Bertoni): equivalências em doçura, análise descritiva quantitativa e análise tempo-intensidade**. Campinas, 1996. 237p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
11. COPERSUCAR. **Processo de Produção de High Test Molasses**. São Paulo: DEAC, 1984. 11p. (série industrial nº 14)
12. DAVIS, P.R. & PRINCE, R.N. Liquid sugar in the food industry. IN: \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. **Industrial and engineering chemistry. Use of sugars and other carbohydrates in the food industry**. Whashington: American Chemical Society, 1955. p.35-42. (Advances in Chemistry)
13. FARRÉS, A.; PAREDES, L.; SÁNCHEZ S. E. Alternativas para la obtención de sustitutos de azúcar con elevado poder edulcorante: los jarabes fructosados. **Tecnologia de Alimentos**, México, v.17, n.5, p. 10-16, sep/oct 1982.

14. FENNEMA, O.R. **Introduccion a la ciencia de los alimentos**. Barcelona: Reverté, 1982, v.1, p. 418-419.
15. GODSHALL, M.A. The role of carbohydrates in flavor development. **Food Technology**, Chicago, v.42, n.11, p.71-78, nov, 1988.
16. HARRADINE, R.J. The Taloflote corn syrup clarification process. **Sugar y Azucar**, S.l., v.77, n.5, may 1982, pag. irreg.
17. HEGENBART, S. Critical factors in sweetener selection. **Prepared foods**, S.l. , p. 89-91, sep. 1990.
18. HERVÉ, D. Les résines échangeuses d ions dans l industrie sucrière. **Industries Alimentaires et Agricoles**, S.l., v.90, n.6/7, p.897-909, 1973.
19. JUNK & PANCOAST. **Handbook of sugars**. Westport: The Avi Publishing Company, Inc., 1973. 327p.
20. KELLY, F.H.C.; BROWN, D.W. Thermal decomposition and colour formation in aqueous sucrose solutions. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.6, n.4, p.1-47, dec., 1978.
21. KONEN, J.C.; WILSON, J.R. Replacing carbonaceous adsorbents with acrylic and styrenic strong base anion resins in cane sugar decolorization applications. **International Society of Sugar Cane Technologists**, Bangkok, v.5, n.14, p.1-7, mar., 1992.
22. LANCRENON, X.; HERVE, D. Recent trends in the use of ion exchange in the sugar industry. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.14, n.3, p.207-274, oct., 1988.

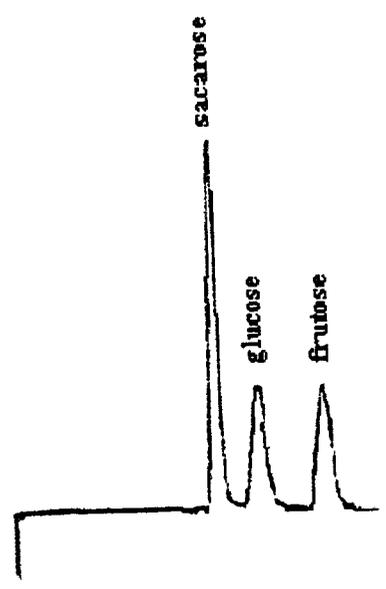
23. LANDI, S.; MANTOVANI, G. Ion exchange in the beet-sugar industry. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.3, n.1, p.1-67, feb., 1975.
24. LONG, J. E. High fructose corn syrup. In: NARBORS, L.B., GELARDI, R.C. **Alternative sweeteners**. Atlanta: Marcel Dekke, p. 247-258, 1991.
25. MARIGNETTI, N.; MANTOVANI, G. Liquid sugar. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.7, n.1, p.3-47, dec., 1979.
26. MILLER, G.L. Use of dinitrisalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v.31, p.426-428, 1959.
27. MIR, M.V.; GRANADOS, J.Q.; SERRANA, H.L.G.; MARTINEZ, M.C.L. High performance liquid chromatography determination of furanic compounds in commercial brandies and caramels. **Journal of Liquid Chromatography**, Granada, v.15, n.3, p.513-524, 1992.
28. MORAES, M.A.C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 8<sup>a</sup>. ed., 1993, 93p.
29. MOSKOWITZ, H.R. **Sensation and measurement**. Boston: D. Reidel Publishing Company, 1974. 469p.
30. NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1995. 299p. (Série Manuais)
31. PARKER, K.J. The role of sucrose syrups in food manufacture. In: BIRCH, G.G.; GREEN, L.F.; COULSON, C.B. ed.. **Glucose syrups and related carbohydrates**. Great Yarmouth: Galliard Limited, 1970. p.58-85.

32. PERCIVAL, R.W.; SCHULER, J.E. The production of liquid invert sugar with ion exchange resins. **Technical Notes**, Rohm and Haas Company, 1980.
- 33. PHILLIPS, L.L.; HUGHES, M.F. **Invert Sugar**, 1986, p.251-261.
34. SIEGERS, G. & MARTINOLA, F. Sucrose inversion with cation exchange resins. **International Sugar Journal**, High Wycombe, v. 87, n. 1034, p. 23-26, feb., 1985.
35. STONE, H.; OLIVIER, S.M. Measurement of the relative sweetness of selected sweeteners and sweetner mixtures. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 34, n.2, p.215-222, mar-apr, 1969.

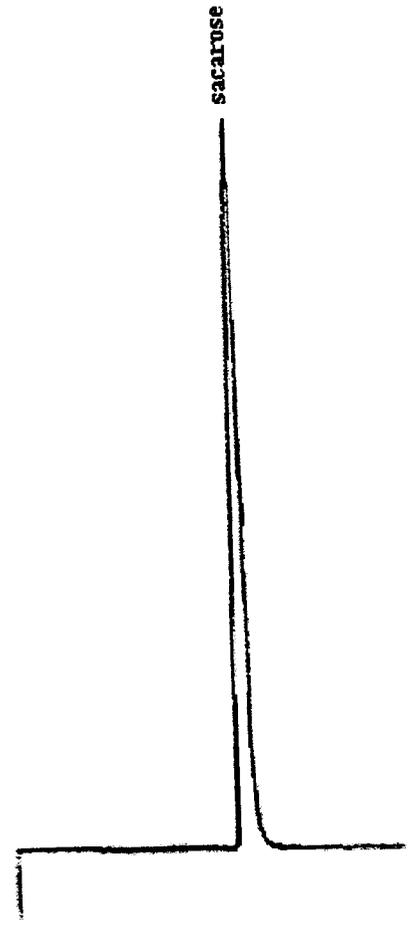
# **ANEXO I**



(A)



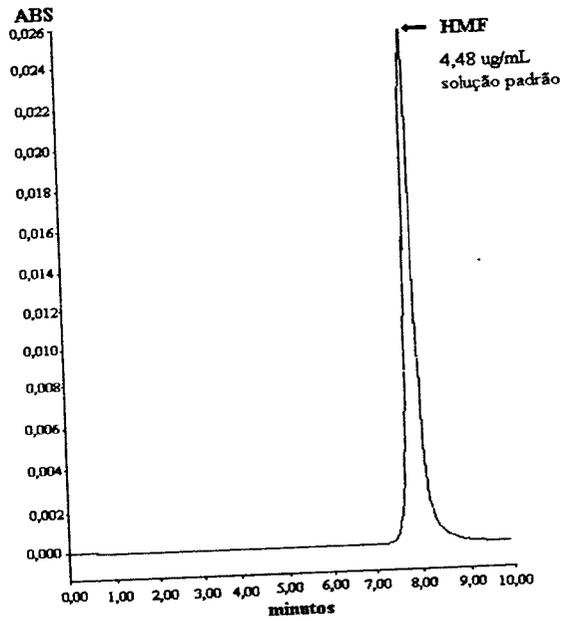
(B)



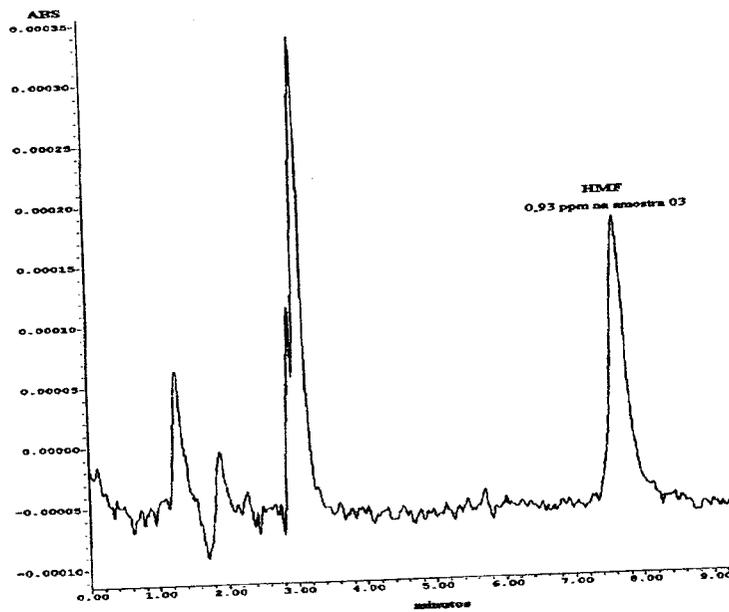
(C)

Cromatogramas obtidos por CLAE para a determinação da % INV, onde (A) é a mistura de padrões, (B) é o cromatograma de uma amostra de XAI e (C) é o cromatograma de uma amostra de XSD.

# **ANEXO II**



(A)



(B)

**Cromatogramas obtidos na dosagem do HMF, (A) padrão de HMF e (B) amostra de XAI do ensaio 03 do planejamento experimental da inversão.**