

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**TICIANA CAVALCANTE DUARTE**

**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CONCENTRADOS DE GLICOSE E FRUTOSE A  
PARTIR DO XAROPE OBTIDO DO SUCO CLARIFICADO DE CAJU**

**Fortaleza - Ceará  
2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**TICIANA CAVALCANTE DUARTE**

**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CONCENTRADOS DE GLICOSE E FRUTOSE A  
PARTIR DO XAROPE OBTIDO DO SUCO CLARIFICADO DE CAJU**

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

**Fortaleza - Ceará  
2010**

TICIANA CAVALCANTE DUARTE

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CONCENTRADOS DE GLICOSE E FRUTOSE A PARTIR DO XAROPE OBTIDO DO SUCO CLARIFICADO DE CAJU

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 06 de Dezembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA

*Diana Cristina Silva de Azevedo*

Prof.<sup>a</sup>.Dr.<sup>a</sup>.Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará

*Josy Eliziane Torres Ramos*

Josy Eliziane Torres Ramos (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará

*Vitor Moreira da Rocha Ponte*  
Prof.<sup>o</sup>.Dr.<sup>o</sup>. Vitor Moreira da Rocha Ponte  
Universidade Federal do Ceará

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por ter me dado força, saúde e determinação para que eu pudesse finalizar este trabalho.

À minha mãe que me deu a vida, me ajudou nos momentos de desespero e tantas vezes lavou minha bata suja de mancha de caju e carvão ativado.

Ao Humberto, que é um amigo em todas as horas, e com seu amor me deu forças nos momentos difíceis, multiplicou os momentos alegres, dividiu os momentos tristes e me aconselhou nas ocasiões mais importantes.

A minha Orientadora, Professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela atenção, palavra amiga, conselhos, pela confiança a mim concedida, por todo o conhecimento que adquiri com sua orientação e toda paciência que teve comigo

Ao Professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior, pela oportunidade, de fazer parte do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, onde realizei meu trabalho.

À minha grande amiga Josy Eliziane Ramos, “mamys” pelos ensinamentos, pela paciência, pela fidelidade, pelas histórias engraçadas e o amor a mim dado.

À minha grande e forte amiga Keroline, “irmãzinha”, pelo companheirismo, apoio e aquela “forcinha” pra empacotar colunas.

À meus amigos da graduação, Luciana, Daniel, Regis, Sá, Cícero, Xavier, Regi e Coxas que sempre tornaram minha vida mais feliz e estarão sempre em meu coração.

À EMBRAPA/CNPAT pelo fornecimento do suco de caju para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ que me forneceu a bolsa e ao BNB pelo investimento no projeto.

## RESUMO

---

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L) é uma planta tropical nativa do Brasil cultivada em terrenos arenosos da costa do Nordeste do país sendo o estado do Ceará seu maior produtor (Lima, 1988). Infelizmente, o aproveitamento do pedúnculo não chega a 10%, devido à alta perecibilidade, à ausência de técnicas de manuseio e preservação adequadas, e à intensa adstringência. Neste contexto, o presente trabalho visa à determinação da viabilidade técnica de obtenção de produtos de valor agregado a partir do pedúnculo do caju, tais como xaropes de glicose e frutose, o que pode indicar rotas econômicas alternativas ensejando o aproveitamento da produção excedente não absorvida pelo mercado de sucos e doces industrializados. Para a produção do xarope, foi utilizado suco de caju clarificado por gelatina que foi concentrado no sistema de evaporação rotatória. Três concentrados (Xarope obtido à 50°C, Xarope obtido à 60°C e mel comercial da marca Karo®) foram caracterizados de acordo com os seguintes parâmetros: Cor (abs), Condutividade elétrica (mS/m), pH, Densidade (g/mL), Cglicose (g/L), Cfrutose (g/L) e °Brix. Para fins comerciais, o xarope obtido apresentou um caráter atraente pois apresenta características semelhantes ao mel comercial Karo®, mostrando-se até com características normalmente mais apreciadas pelo consumidor como a maior concentração de açúcares redutores e até mesmo uma maior quantidade de frutose. Isto deverá contribuir para um melhor poder adoçante do xarope de caju em relação ao mel Karo. Este trabalho também apresenta estudos de equilíbrio de adsorção de soluções sintéticas de frutose e glicose, em condições de sobrecarga de concentração, visando à separação destes açúcares em leito móvel simulado para a produção de xaropes de caju enriquecidos em frutose e glicose. As isotermas de adsorção foram obtidas por cromatografia frontal, utilizando soluções sintéticas de frutose e glicose com concentração variando de 10 a 120g/L, nas temperaturas de 30, 40 e 60 °C, utilizando as resinas de troca iônica Dowex MTO 99Ca. As curvas de ruptura (breakthrough) das soluções sintéticas foram confrontadas com curvas de breakthrough obtidas a partir do xarope de caju para validação do modelo. A partir das isotermas destas, foram obtidas isotermas não-lineares bem descritas pelo modelo de Langmuir. Os dados de equilíbrio de adsorção foram utilizados para gerar a região de completa separação (razões de vazão nas zonas 2 e 3) em uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base na Teoria do Equilíbrio (método do triângulo) para predição das condições de operação numa unidade piloto.

Palavras-chave: Caju, Frutose, Glicose, adsorção, cromatografia líquida.

## NOMENCLATURA

$\Delta H_0$	Calor ou entalpia de adsorção, cal mol <sup>-1</sup>
$A_i$	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
$b$	Constante de Langmuir, L g <sup>-1</sup>
$B$	Constante característica da isoterma de BET
$C$	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, g L <sup>-1</sup>
$C_0$	Concentração inicial, g L <sup>-1</sup>
$D_{ax}$	Coefficiente de dispersão axial, cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup>
$D_p$	Diâmetro da partícula, m
$H$	Constante de adsorção linear (Henry), adimensional
$L$	Comprimento do leito, cm
$m_j$	Razão entre o fluxo mássico líquido da fase fluida e o fluxo mássico da fase sólida, adimensional
$Pe$	Número de Peclet, adimensional
$Q$	Vazão volumétrica de trabalho, mL min <sup>-1</sup>
$Q^{LMS}$	Vazão volumétrica da fase fluida no LMS, mL min <sup>-1</sup>
$Q^{LMV}$	Vazão volumétrica da fase fluida no LMV, mL min <sup>-1</sup>
$\bar{q}$	Concentração média da fase adsorvida, g L <sup>-1</sup>
$q^*$	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida, g L <sup>-1</sup>
$q_m$	Capacidade máxima de saturação, g L <sup>-1</sup>
$R$	Constante universal dos gases, cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$Re$	Número de Reynolds, adimensional
$T$	Temperatura, K
$t$	Tempo, min
$t^*$	Tempo de troca, min
$t_m$	Tempo morto, min
$t_r$	Tempo de retenção, min
$u$	Velocidade superficial, cm min <sup>-1</sup>
$V_{col}$	Volume da coluna (leito), L
$V_j^D$	Volume morto extra-coluna, L
$z$	Coordenada axial

**SIGLAS**

CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Índice de Refração
LMS	Leito móvel simulado
LMV	Leito móvel verdadeiro
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica

**LETRAS GREGAS**

$\varepsilon$	Porosidade ou fração de vazios, adimensional
$\mu$	Viscosidade do fluido, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\rho$	Densidade do Fluido, $\text{g L}^{-1}$
$v$	Velocidade intersticial, $\text{cm min}^{-1}$

**SUBSCRITOS**

E	Extrato
i	Frutose ou glicose
p	Partícula
R	Rafinado
T	Total

**LISTA DE FIGURAS****Capítulo 2**

- Figura 1.** Estrutura Configuracional da Frutose e glicose 05
- Figura 2.** Representação esquemática de uma isoterma de adsorção 09
- Figura 3.** Representação esquemática de uma Curva de Breakthrough 12
- Figura 4.** Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”) 13
- Figura 5.** Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de troca  $t^*$  16
- Figura 6.** Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado 18
- Figura 7.** Regiões do plano ( $m_2$ ,  $m_3$ ) com diferentes regimes de separação em termos de pureza nas linhas de saída 19
- Figura 8.** Região de completa separação para uma mistura binária descrita por uma isoterma de adsorção multicomponente não linear em comparação à região de completa separação para sistema linear com as mesmas constantes de Henry 20

**Capítulo 3**

- Figura 9.** Aparato experimental para ensaios em Leito Fixo 22
- Figura 10.** Aparato experimental para quantificação de açúcares em HPLC 23
- Figura 11.** Rotavapor® R-210 24
- Figura 12.** Recirculador Chiller B740 24
- Figura 13.** Bomba de Vácuo V-700 24
- Figura 14.** Aparato experimental para purificação do xarope de caju 25
- Figura 15.** Refratômetro de Abbé 25
- Figura 16.** Espectrofotômetro 25
- Figura 17.** Phmetro 26
- Figura 18.** Densímetro com medidor de viscosidade 26

<b>Figura 19.</b> Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.....	27
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Figura 20.</b> Xarope 50°C após a produção	34
<b>Figura 21.</b> Xarope 50°C após 48 horas	34
<b>Figura 22.</b> Curvas de breakthrough (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex	37
<b>Figura 23.</b> Curvas de breakthrough (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex	37
<b>Figura 24.</b> Isotermas de adsorção de frutose e glicose a várias temperaturas na resina Dowex. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais	38
<b>Figura 25.</b> Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Dowex	40
<b>Figura 26.</b> Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Dowex	41
<b>Figura 27.</b> Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção de frutose nas resina (●) Dowex.	43
<b>Figura 28.</b> Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção de frutose na resina (●) Dowex	43
<b>Figura 29.</b> Curva de <i>breakthrough</i> de frutose e glicose do xarope de caju a 60g/L na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam dados experimentais das soluções monocomponentes de glicose e frutose sintéticos	45
<b>Figura 30.</b> Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■)10g/L; (■) 50g/L; (■)100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L	46
<b>Figura 31.</b> Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■)10g/L; (■) 50g/L; (■)100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L	47
<b>Figura 32.</b> Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por	47

uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■) 10g/L; (■) 50g/L; (■) 100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L

## LISTA DE TABELAS

### Capítulo 2

**Tabela 1.** Composição físico-química do pendúculo de caju 5

**Tabela 2.** Restrições das vazões para unidade de LMS. 17

### Capítulo 4

**Tabela 3** Resultados da caracterização das amostras de Suco Clarificado, Xarope (60 °C ), Xarope (50°C) e Mel Karo. 33

**Tabela 4.** Valores utilizados na Caracterização do leite (Resina Dowex) obtidos experimentalmente. 35

**Tabela 5:** Valores utilizados na Caracterização do leite (Resina Dowex) obtidos por meio de correlação. 36

**Tabela 6:** Constantes de Langmuir  $q_m$  e  $b$ , a várias temperaturas na Resina Dowex 39

**Tabela 7.** Valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção. 42

**Tabela 8.** Energia de adsorção aparente dos açúcares 44

**Tabela 9.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 30° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0.30,0.51) 49

**Tabela 10.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 40° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0.30,0.48). 49

**Tabela 11.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 60° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0.33,0.43) 50

## ÍNDICE

Nomenclatura	VI
Siglas	VII
Letras Gregas	VII
Subscritos	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	X
<b>1. Introdução</b>	<b>01</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>03</b>
2.1. Cajucultura no estado do Ceará	04
2.2. O pedúnculo do caju e sua composição química	04
2.3. Separação de Açúcares por Adsorção	06
2.4. Isotermas de Adsorção	08
2.4.1. Isoterma de Henry	09
2.4.2. Isoterma de Langmuir ou Isoterma Linear	10
2.5. Cinética de Adsorção	10
2.6. Calor de Adsorção	11
2.7. Curva de “Breakthrough”	12
2.8. O processo de adsorção contínuo (Leito Móvel Simulado)	14
2.9. Teoria do Equilíbrio (Método do Triângulo)	17
<b>3. Materiais e Métodos</b>	
3.1. Materiais	
3.2. Equipamentos	21
3.3. Métodos	23
3.3.1. Obtenção de xarope a partir do suco de caju clarificado	23
3.3.2. Processo de Purificação do Xarope de (tratamento de redução de cor e turbidez)	24
3.3.3. Caracterização dos xaropes	25
3.3.4. Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito Fixo	26
3.3.5. Caracterização do leito (Parâmetros Hidrodinâmicos)	27

3.3.5.1.Cálculo da porosidade do leito ( $\epsilon$ )	27
3.3.5.2.Cálculo da porosidade total ( $\epsilon_T$ )	29
3.3.5.3.Cálculo da porosidade da partícula ( $\epsilon_p$ )	29
3.3.5.4.Estimativa da dispersão axial ( $D_{ax}$ )	29
3.3.6.Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares	
3.3.6.1. Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo	30
3.3.7.Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de “breakthrough”)	31
3.4. Calor de Adsorção	32
<b>4. Resultados e Discussões</b>	<b>33</b>
4.1. Caracterização do Xarope	33
4.2. Caracterização do Leito	35
4.3. Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares	36
4.3.1. Determinação de isotermas de adsorção em leito fixo (curvas de “breakthrough”) em soluções monocomponentes	36
4.3.2. Confronto de curvas de Breakthrough monocomponentes x misturas Binárias	39
4.3.3. Calor de adsorção dos açúcares	41
4.4.Comparação entre curvas de <i>Breakthrough</i> do xarope de caju x curvas monocomponentes	44
4.5. Modelo de equilíbrio para o projeto de condições de operação de uma unidade de leito móvel simulado	46
<b>5. Conclusões</b>	<b>51</b>
<b>6. Referências bibliográficas</b>	<b>52</b>

## 1.INTRODUÇÃO

---

A agroindústria do caju tem um papel de destaque no contexto socioeconômico do estado do Ceará, já que se trata de uma atividade de uso de intensiva mão de obra. Em áreas subdesenvolvidas, a cultura do caju é uma das poucas, senão a única, oportunidades de trabalho para a população (Leite, 1994).

A maçã ou pedúnculo pode ser consumida in natura ou pode ser processada industrialmente em uma variedade de produtos que vão do suco concentrado a produtos cosméticos. O suco extraído do pedúnculo pode ser servido como bebida ou fermentado a vinho. Porém, o mercado local é quem basicamente consome estes produtos, cuja comercialização não desempenha um papel significativo na economia da região. Se por um lado o caju possui excelentes qualidades gustativas e nutricionais, por outro é desvalorizado pela sua alta perecibilidade, pela ausência de técnicas de manuseio e preservação adequadas, e pela intensa adstringência (devido à presença de taninos). Infelizmente, a maior parte da produção do pedúnculo apodrece no local da colheita, sendo o restante vendido para a indústria de suco. O aproveitamento do pedúnculo é apenas de 2 a 6% (Lopes Neto, 1981).

A venda do suco para o mercado externo é prejudicada pela intensa adstringência e pela formação de duas fases no interior das garrafas. Assim, a castanha desempenha maior importância econômica, pois, além de não ser perecível, é altamente valorizada tanto no mercado interno quanto no externo (Paiva et.al .2000) .

O pedúnculo do caju constitui uma importante fonte de alimento no Nordeste do Brasil, seja na forma “in natura”, ou processada. O pedúnculo é composto de sais minerais, carboidratos t, ácidos orgânicos e um elevado teor de vitamina C (Lima, 1988). A frutose é considerada o açúcar mais doce encontrado na natureza , estando presente na forma livre em frutas e mel. De acordo com Burket (2003), o uso da frutose na alimentação humana, em comparação a glicose e à sacarose, resulta em efeito glicêmico reduzido, podendo ser usada como adoçante em dietas de paciente com hipoglicemia. Pelo seu sabor mais doce que a sacarose e a glicose ,a frutose é empregada com vantagens em alimentos com teor calórico reduzido, com redução de calorias de até 33%.

A adsorção em resinas de troca iônica tem sido uma técnica bastante empregada para separação frutose/glicose (Viard e Lameloise,1992; Saska et al.,1992).A glicose e a frutose são isômeros configuracionais, e o método mais adequado para sua separação a temperatura ambiente é a adsorção utilizando resinas catiônicas na forma de cálcio, que oferece seletividade pela frutose (Azevedo e Rodrigues, 2005).

Uma das formas de reduzir a perecibilidade do suco é concentrá-lo a xaropes com composições de açúcares de 100 a 300 g/L. Neste contexto, o presente trabalho visa à obtenção de um xarope enriquecido de glicose e frutose a diferentes concentrações para a geração de um produto de valor agregado a partir do pedúnculo do caju e a comparação dos mesmos ao mel comercial Karo .Também é apresentado neste texto o estudo da separação de glicose e frutose presente no concentrado usando resina de troca iônica Dowex tendo em vista que a mesma é muito citada na literatura para este fim , estudo dinâmico de adsorção em leito fixo em temperaturas variadas, construção de isotermas de adsorção para determinação de parâmetros de equilíbrio de adsorção ,e com estes mesmos dados, obtenção de dados para um processo de separação em leito móvel simulado com base na Teoria do Equilíbrio.

## 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. Cajucultura no estado do Ceará

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.), é uma planta tropical nativa do Brasil, que foi originalmente encontrada pelos europeus no Século XVI, sendo posteriormente levada à Índia e à África Oriental. A região Nordeste possui uma área plantada superior a 650 mil hectares, respondendo por mais de 95% da produção nacional, sendo os Estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte e Bahia os principais produtores. (Cpatsa-Embrapa, 2007).

O cultivo de caju é praticado em 26 países, sendo que os maiores produtores, responsáveis por 81% da produção mundial, são: Vietnã, Índia, Nigéria, Brasil e Tanzânia. Nestas áreas subdesenvolvidas, a cajucultura proporciona uma das poucas, senão a única oportunidade de trabalho para a população. (PESSOA et al.,1995) .

A cultura do caju é considerada a atividade agroindustrial de maior importância socioeconômica da região Nordeste do Brasil, devido às suas condições de clima e solo favoráveis à cultura, permitindo a geração de divisas no mercado de exportação, produzindo alimentos, absorvendo mão-de-obra e fixando o homem no campo (Maia et al., 2001). A produção agrícola anual do caju no Nordeste é de cerca de 220 mil toneladas de castanha e 2 milhões de toneladas de pseudofruto, a parte carnosa e suculenta do caju (OLIVEIRA,2004). Sua importância se deve a ocupar a maior parte da mão-de-obra agrícola no período de outubro a dezembro, entressafra das demais culturas anuais, não concorrendo com as culturas de subsistência da região, a exemplo do milho e do feijão e, ainda, por ser um dos principais produtos de exportação (Cpatsa-Embrapa, 2007).

No Brasil, os Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí produzem por ano, aproximadamente, 217 mil toneladas de castanhas de caju e 2 milhões de toneladas de pseudofruto, a parte carnosa e suculenta do caju (Cnpat-Embrapa, 2007) em uma área de 1 milhão de hectares, gerando mão-de-obra direta e indireta nos segmentos agrícola, industrial e de serviços para 1,5 milhões de pessoas (FNP, 1998).

A castanha em formato de rim é o fruto verdadeiro do cajueiro. Na árvore, a castanha apresenta-se encimada por um pedúnculo hipertrofiado suculento, a maçã ou pêra do caju, cuja cor pode variar do amarelo ao vermelho intenso. As propriedades nutricionais e terapêuticas do pedúnculo do caju foram há muito reconhecidas (Campos, 1946).

O Brasil, como destacado produtor mundial de frutas frescas, luta em várias frentes para expandir o incipiente mercado de sucos tropicais, consciente do potencial econômico que encerra e da importância que tem esse mercado para o desenvolvimento da própria fruticultura nacional (França, 1988).

A agroindústria do caju representa nos dias atuais parcela significativa da economia do Nordeste do Brasil, em decorrência dos produtos industrializados oriundos do seu fruto e pseudofruto (Barros e Crisóstomo, 1995). E o Ceará desponta como o maior produtor de caju do Nordeste: anualmente, o Estado colhe 85 mil toneladas (Seagri, 2005). Os principais pólos produtores, mapeados pela Seagri, localizam-se em Pacajus, Aracati, Itapipoca, Camocim e na região do Cariri. Rio Grande do Norte e Piauí vêm em seguida com, pelo menos, 35 mil toneladas.

Apesar da potencialidade do pseudofruto como matéria-prima para diversos produtos, cerca de 94 a 98 % da sua produção é descartada todos os anos, em função da sua alta perecibilidade e pelo fato do principal negócio do caju ser a comercialização da amêndoa (Paiva et al., 2000). Entretanto, por ser rica em vitamina C, carboidratos e compostos fenólicos, substâncias com alto potencial antioxidante, o aproveitamento do pedúnculo têm despertado o interesse de diferentes grupos de pesquisa (Luz et. al).

## **2.2.O pedúnculo do caju e sua composição química**

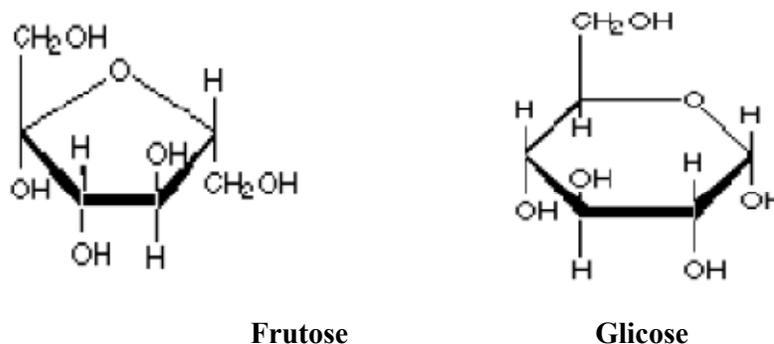
A porção aquosa do suco de caju é constituída de carboidratos (glicose e frutose), proteínas, ácidos orgânicos, ácido ascórbico, sais minerais (cálcio, fósforo), polifenóis (taninos) e pigmentos .A composição química do suco de caju tem sido objeto de interesse de inúmeros autores (PEREIRA, et al., 1966; MOURA FÉ, 1972; MAIA e MONTEIRO, 2010).

Tabela 1. Composição físico-química do pedúnculo de caju (por100g)

Componentes	Valores Médios
Umidade (%)	86
Brix	11
pH	4,2
Açúcares redutores (%)	7,9
Açúcares totais (%)	8,4
Acidez total (%)	0,36
Ácido ascórbico (mg/100g)	18,5
Taninos (%)	0,35
Cálcio (mg/100g)	14,5
Fósforo (mg/100g)	33
Ferro (mg/100g)	0,36

Fonte: <http://www.cnpat.embrapa.br/users/vitor/cajucultura/ProdutosDerivados.htm>

A frutose é um importante açúcar natural, encontrado principalmente nas frutas e no mel. Este açúcar também é um dos produtos da hidrólise da sacarose juntamente com seu isômero, a glicose. Pelo fato da principal fonte de frutose ser a sacarose, a separação frutose-glicose tem grande interesse comercial. Estes açúcares (frutose e glicose) são isômeros configuracionais, ou seja, ambos possuem a mesma fórmula química ( $C_6H_{12}O_6$ ), porém diferem quanto à função. A frutose pertence à função cetona, enquanto que a glicose pertence à função aldeído. A Figura 1 mostra as fórmulas estruturais da frutose e da glicose.



**Figura 1.** Estrutura Configuracional da Frutose e glicose

Fonte: SOLOMONS, G., FRYHLE, C. Organic Chemistry. 7ed. vol. 1. LTD: 2001

A frutose é considerada o açúcar mais doce encontrado na natureza, estando presente na forma livre em frutas e mel. Ela, assim como a glicose, reduz o ponto de congelamento dos alimentos (Dills, 1993) e apresenta solubilidade elevada (4g/g água a 25°C), dificilmente ocorrendo a cristalização em soluções aquosas (Hanover e White, 1993). A presença da frutose em alimentos resulta em atividade de água mais baixa, aumentando assim a estabilidade microbiológica.

A glicose apresenta um potencial de doçura, solubilidade e viscosidade menores que a sacarose. No entanto, é melhor umectante e confere propriedades preservativas mais acentuadas por resultar em baixa atividade de água (Pepper, 1990). Industrialmente, a glicose é geralmente produzida a partir do amido por hidrólise enzimática. De forma alternativa, é produzida a partir da sacarose por hidrólise, formando glicose e frutose, que devem ser separadas.

A separação desses bioprodutos glicose-frutose tem grande interesse comercial. Sendo esses açúcares isômeros com propriedades bem semelhantes, sua separação é difícil e de alto custo. Um ramo específico da Engenharia, a de biosseparações, vem atuando neste processo e o processo de adsorção é o mais comumente utilizado para separação de açúcares comerciais.

### **2.3.Separação de Açúcares por Adsorção**

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual um soluto é removido de uma fase fluída e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material sobre o qual o soluto é depositado é chamado de adsorvente (RUTHVEN,1984).

Do ponto de vista industrial, os processos de separação por adsorção ocorrem em colunas de leito fixo, que operam em ciclos alternados de adsorção e dessorção (regeneração) gerando produtos empobrecidos do componente preferencialmente adsorvido (refinado) e corrente enriquecidas com o mesmo (extrato).

A partir dos estudos de Kishihara et al. (1992) com a separação de sacarose, glicose e frutose, utilizando um leito móvel simulado (LMS) e resina Diaion UBK 530 como

adsorvente, numa temperatura de 50°C foi obtida a separação de sacarose com 76% de pureza, glicose com 67% de pureza e frutose com 71% de pureza.

Trabalhos mais atuais desenvolvidos por Azevedo e Rodrigues (2001b) detalharam o modelo matemático e a metodologia de projeto aplicada para um reator operando em LMS. Além da inversão da sacarose por ação enzimática, ocorre também a separação dos produtos frutose-glicose. O pacote de otimização é baseado num algoritmo que define os parâmetros geométricos, concentração enzimática e condições operacionais num LMS, de forma a calcular um comprimento de coluna mínimo e concentração de enzima mínima para o fluxo de alimentação estudada. Definiu-se uma conversão mínima de 99% e pureza mínima de 95% para a separação frutose-glicose.

Vente et al. (2005) avaliaram o método frontal para medidas de isotermas de açúcares em condições industriais, numa temperatura de 60°C. Utilizaram resina de troca iônica, com quantificação dos açúcares realizada em HPLC. Eles concluíram que, experimentalmente, isotermas obtidas com altos degraus de concentração podem subestimar o valor real da isoterma, devido a dificuldades difusionais causadas pelo grande tamanho da partícula da resina empregada. Em contrapartida, isotermas obtidas a partir de pequenos degraus de concentração dão bons ajustes da isoterma aos dados experimentais.

Rodrigues et al. (2006) simularam a produção do xarope de frutose (HFCS) a partir da isomerização da glicose utilizando a tecnologia do LMS, visto que os processos de reação e conversão podem ser satisfatoriamente acoplados. Dados básicos de adsorção para os isômeros dos açúcares foram obtidos com uma resina de troca iônica e um modelo baseado na analogia com o Leito móvel verdadeiro (LMV) e solução numérica baseada no método dos volumes finitos foi usada para a predição do desempenho do LMS na separação e concentração dos açúcares. A constante de equilíbrio de adsorção para a frutose, utilizando o adsorvente na forma  $\text{Ca}^{2+}$ , foi muito maior que a constante obtida para a resina na forma  $\text{Mg}^{2+}$ ; o fator de separação calculado para a resina na forma  $\text{Ca}^{2+}$  foi de 1.52 e para a resina na forma  $\text{Mg}^{2+}$  foi de 1.20, evidenciando a eficácia da utilização de resinas de troca iônica para a separação destes açúcares.

Luz et al. (2008) reportaram o uso das resinas Dowex® Monosphere 99 Ca (Sigma-Aldrich) e Diaion® UBK 555 (Sigma- Aldrich) para a separação dos açúcares

frutose/glicose, utilizando o suco de caju clarificado. Luz utilizou baixas concentrações de açúcares para a construção das isotermas e todo o estudo de adsorção e separação de açúcares foi realizado em temperatura ambiente, tendo sido encontradas isotermas lineares bem definidas. Estas resinas foram utilizadas para separação de bioprodutos [Saska et al. (1992), Viard e Lameloise (1992), Azevedo e Rodrigues (2001a), Azevedo e Rodrigues (2005)]. E por estes estudos anteriormente desenvolvidos a resina Dowex foi escolhida para ser utilizada neste trabalho, trabalhando em altas concentrações de açúcares e diferentes temperaturas para observarmos os diferentes efeitos causados por estes parâmetros.

#### **2.4. Isotermas de Adsorção**

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície - os sólidos porosos como o carvão ativado são ótimos adsorventes. Uma maneira comum de descrever a distribuição do componente de interesse é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q^*$ ) como uma função da concentração de adsorbato ( $C$ ) em solução. Uma expressão dessa distribuição é denominada Isoterma de Adsorção.

Uma boa determinação dos dados de equilíbrio é de fundamental importância pois as mesmas são utilizadas na modelagem dos processos de adsorção, no dimensionamento do projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação de uma planta.. A Figura 2 representa esquematicamente uma forma típica de uma isoterma de adsorção, onde há uma forte dependência da concentração na fase líquida.

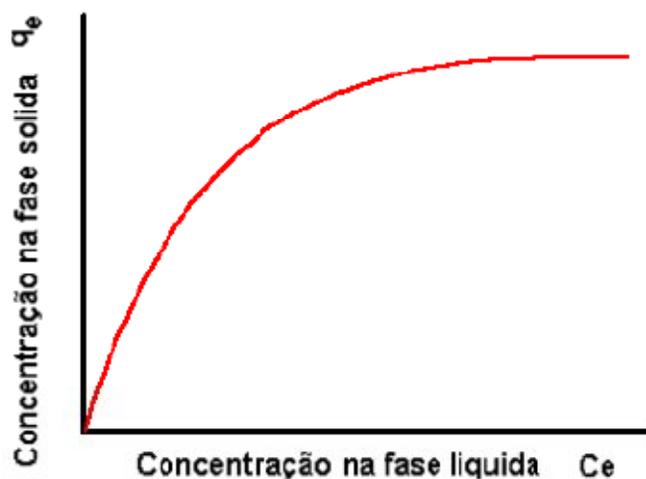


Figura 2. Representação esquemática de uma isoterma de adsorção.

#### 2.4.1. Isoterma de Henry ou Isoterma Linear

O modelo descrito por Henry é válido quando a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa cobertura dos sítios de adsorção (Ruthven, 1984).

A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita de forma linear de acordo com a Equação 1:

$$q^* = H.C \quad (1)$$

onde  $q^*$  e  $C$  são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase fluida, respectivamente, e  $H$  é a constante de Henry.

#### 2.4.2. Isoterma de Langmuir

Um dos exemplos clássicos de isotermas não lineares encontradas em trabalhos reportados na literatura (SINGH e MOHAN, 2004) para a separação de glicose e frutose é a isoterma de Langmuir. Foi o primeiro modelo de isoterma que assumiu a formação de uma

monocamada na superfície do adsorvente. As hipóteses formuladas por Langmuir são (Cavalcante Jr., 1998):

- a) Todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- b) Cada sítio somente pode ser ocupado por uma única molécula;
- c) A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- d) Moléculas adsorvidas que ocupam sítios vizinhos não interagem entre si.

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo a seguinte equação :

$$q^* = \frac{HC}{1 + bC} \quad (2)$$

em que H e b (L/g) são parâmetros do modelo de Langmuir, sendo a capacidade máxima da monocamada dada por  $q_m = H/b$  e b é a constante de Langmuir.

A isoterma de Langmuir, para baixas concentrações, reduz-se à lei de Henry, uma vez que:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{q}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{b \cdot q_m}{1 + bC} \right) = b \cdot q_m \quad (3)$$

## 2.5. Cinética de Adsorção

O processo de adsorção sobre uma partícula de sólido adsorvente exige o estudo rigoroso do comportamento do equilíbrio e dos fenômenos de transferência de massa. Com base nisto, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes parâmetros tais como:

a) Transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula através de uma camada de fluido que envolve a partícula (transferência de massa externa);

b) Difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros (difusão de poro);

c) Difusão de moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros (difusão de superfície);

## 2.6. Calor de Adsorção

Em um processo de adsorção, o adsorbato (componente que é adsorvido) passa de um estado de maior energia para outro menor havendo liberação de energia para as vizinhanças do sistema, sendo, portanto, um fenômeno tipicamente exotérmico (Cavalcante Jr, 1998). Logo, podemos definir o calor de adsorção como a diferença entre a energia do adsorbato na fase fluida e a sua energia na fase adsorvida. (Araújo, 2004).

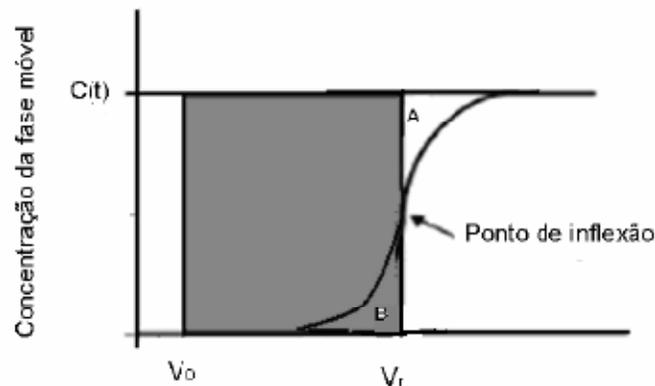
O calor de adsorção pode ser medido de várias formas: através da equação de Clapeyron, técnicas cromatográficas ou calorimétricas. Quando ocorre adsorção em uma superfície uniforme a concentrações suficientemente baixas, onde todas as moléculas estão isoladas de suas vizinhanças, a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e na fase adsorvida será linear, sendo a constante de proporcionalidade chamada de constante de Henry. A constante de Henry (H) é uma constante de equilíbrio termodinâmico e sua dependência com a temperatura segue a lei de van't Hoff :

$$\frac{d \ln H}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2} \quad (4)$$

em que:  $H = b \cdot q_m$  a partir da equação que descreve a isoterma de Langmuir.

## 2.7. Curva de “Breakthrough”

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado por sua capacidade de adsorver o adsorbato, de tal forma que à saída do efluente se cumpram níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura. Tal curva é apresentada na figura abaixo:

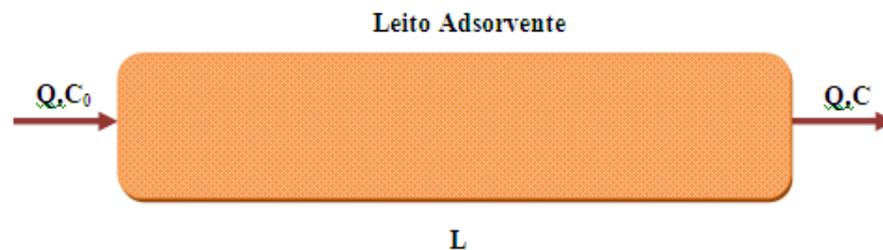


**Figura 3.** Representação esquemática de uma Curva de Breakthrough

A área hachureada representa a quantidade de adsorbato total que a coluna pode reter. O ponto indicado como ponto de inflexão localiza-se no volume do líquido ( $V_r$ ) para o qual a área A é idêntica a área B. Neste ponto, a quantidade de adsorbato que a coluna deixou sair é igual à quantidade de adsorbato que falta para saturar completamente a coluna.

Segundo Peruzzo (2003), o tempo no qual a curva de “Breakthrough” aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do adsorvedor de leito fixo, equilíbrio de adsorção e os parâmetros intrínsecos do adsorvente. A curva usualmente tem forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de açúcar, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor têm influência na forma da curva de um sistema em particular.

O “Breakpoint” é definido como o tempo decorrido até que a concentração a saída atinja uma fração de concentração de alimentação . O tempo para atingir o “Breakpoint” diminui com uma diminuição do comprimento do leito, com aumento do tamanho de partícula do adsorvente, aumento da vazão através da camada e o aumento da concentração inicial de açúcar (Bretschneider e Kurfurst, 1987). A Figura 4 descreve esquematicamente o experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”) e a Figura 3 mostra a curva de breakthrough típica obtida. Em cada experimento, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através da Equação 5, que representa um balanço integral do soluto num dado instante t, após a coluna estar completamente saturada.



**Figura4.** Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”).

Em que: [Solute alimentado à coluna] = [Solute acumulado na coluna] + [Solute que deixou a coluna]

$$\int_0^t QC_0 dt = V_{col}\varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q_i^* + \int_0^t QC dt \quad (5)$$

Rearranjando a equação temos

$$\int_0^t QC_0 dt - \int_0^t QC dt = V_{col}\varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q_i^* \quad (6)$$

Para calcular a capacidade de adsorção no leito,  $q_i^*$ , em equilíbrio com a concentração  $C_0$ :

$$q_i^* = \frac{C_o [Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt - \varepsilon C_{col}]}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (7)$$

Se

$$\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt = A \quad (8)$$

Então:

$$q_i^* = \frac{C_o [A_i Q - \varepsilon V_c]}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (9)$$

em que:

$$A_i = \int_{t_{morto}}^{\infty} \left(1 - \frac{C_i(t)}{C_o}\right) dt \quad (10)$$

Nas Equações anteriores temos que  $C$  é a concentração na fase adsorvida (g/L) e  $C_0$  é a concentração na entrada da coluna (g/L),  $q^*$  é a quantidade de açúcar adsorvido na resina (g/L) em estudo em equilíbrio com  $C_0$  e  $A_i$  é a área delimitada pela curva, por  $t = t_{morto}$  e  $C/C_0 = 1,0$ .

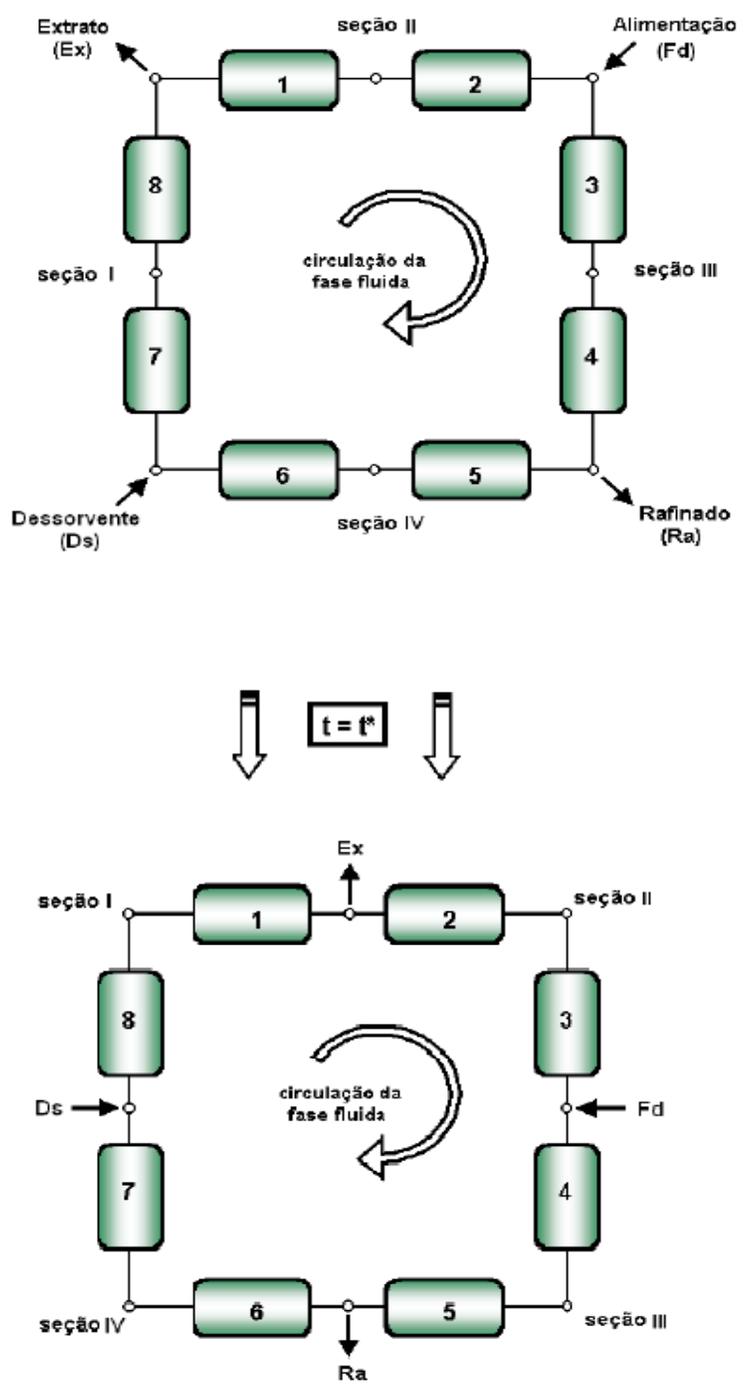
## 2.8.O processo de adsorção contínuo (Leito Móvel Simulado)

Os processos contínuos em contra-corrente maximizam as taxas de transferência de massa e minimizam os tempos de parada do processo. Este tipo de configuração apresenta uma maior eficiência em comparação ao processo em batelada, pois além de otimizar a transferência de massa, possibilita uma maior utilização da capacidade adsortiva da fase

sólida, reduzindo o consumo de eluente e adsorvente, aumentando a produtividade e o rendimento (Cerutti, 2003).

Os processos de separação por adsorção contínuos atualmente são os processos do tipo “Pressure Swing Adsorption” (PSA) e leito móvel simulado (LMS). O leito móvel simulado (LMS) foi idealizado visando superar as dificuldades relativas à circulação do sólido no Leito Móvel Verdadeiro (LMV). Esta unidade pode realizar separações com a mesma eficiência que um leito contracorrente verdadeiro, sem requerer o movimento do adsorvente.

O leito móvel simulado tem como base uma seqüência de colunas de leito fixo, preenchidas com adsorvente, onde circula a fase fluida. Os pontos de injeção das correntes de entrada – alimentação e eluente – e retirada das correntes de produto da saída – extrato e refinado – são permutados a intervalos de tempo regulares, chamado tempo de troca ( $t^*$ ), avançando uma (ou mais) coluna(s) na direção do escoamento da fase fluida. O movimento simultâneo das correntes de entrada e saída simula a operação contracorrente sólido/líquido no equipamento, sem, no entanto, movimentar o adsorvente diferentemente do Leito Móvel Verdadeiro. Este modo de operação está ilustrado na Figura 5.



**Figura 5.** Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de troca  $t^*$ .

O leito móvel simulado de quatro seções é similar ao sistema contracorrente verdadeiro, com cada seção exercendo a mesma função. A diferença está no fato que a cada

tempo de troca as seções deslocam-se ao longo da unidade, acompanhando os nós das correntes de alimentação e coleta.

Sendo  $Q_j^{LMS}$  Vazão volumétrica da fase fluída no LMS em  $\text{mL min}^{-1}$ ,  $t^*$  tempo de troca em minutos,  $V$  volume da coluna em litros,  $\varepsilon_T$  porosidade total do leito. Levando-se em consideração o volume morto extra-coluna  $V_j^D$ , o qual pode ser diferente em cada seção da unidade do LMS, tem-se que (Pedefferri et al., 1999):

$$m_j = \frac{Q_j^{LMS} t^* V \varepsilon_T - V_j^D}{V(1 - \varepsilon_T)} \quad (11)$$

Onde  $m_j$  definimos como a razão entre o fluxo mássico líquido do fluido e o fluxo mássico da fase sólida, em cada seção.

## 2.9. Teoria do Equilíbrio (Método do Triângulo)

Para isoterms do tipo Langmuir, a região de completa separação ( $m_2$  e  $m_3$ ) pode ser facilmente expressa em função das vazões em cada seção da unidade. Estas podem ser determinadas teoricamente pelas restrições das vazões em cada zona da unidade de Leito Móvel Simulado (Storti et al., 1993):

**Tabela 2.** Restrições das vazões para unidade de LMS

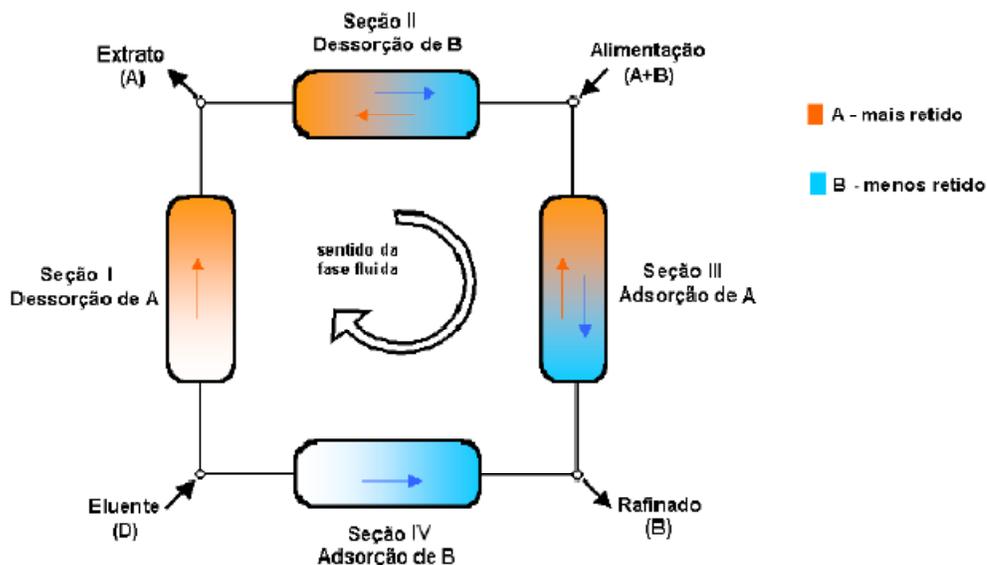
Zona I	$H_A \leq m_1$
Zona II	$H_B \leq m_2 \leq H_A$
Zona III	$H_B \leq m_3 \leq H_A$
Zona IV	$M_4 \leq H_B$

onde que  $H_A$  e  $H_B$  são as constantes (Henry) de adsorção dos compostos A e B.

Essas restrições definem a região espacial de quatro dimensões cujas coordenadas são os parâmetros de operação  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  e  $m_4$  e cujos pontos representam condições de operação correspondentes à região de completa separação. Essas restrições dependem apenas dos coeficientes de Henry ( desde que as isotermas sejam lineares). Considerando as zonas 2 e 3 de uma unidade LMS, as quais têm um papel fundamental no desempenho de separação, sendo  $m_2 < m_3$ , as restrições das zonas 2 e 3 podem ser reescritas como se segue (Mazzotti et al., 1997b):

$$H_B < m_2 < m_3 < H_A$$

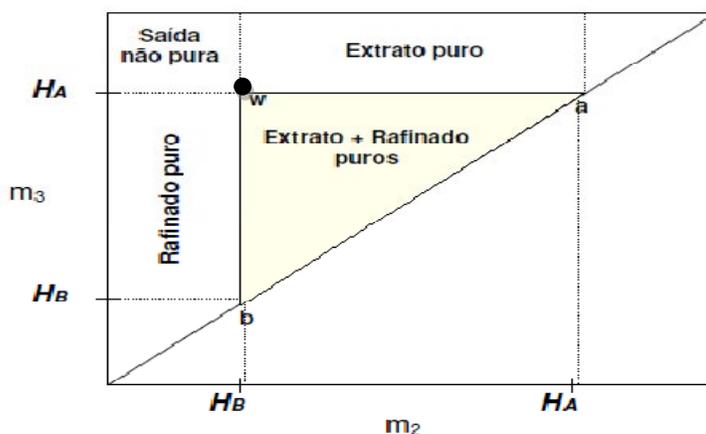
As restrições acima mencionadas indicam que o sentido em que cada componente deve se mover em cada uma das seções para que haja separação entre A e B .Observe Figura 6.



**Figura 6.**Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado.

Estas restrições definem a separação em um LMS para este caso. Veja que para as zonas 1 e 4 são duas desigualdades simples, enquanto que para as zonas 2 e 3 as

desigualdades que formam uma região correspondente a um triângulo no plano  $m_2$  versus  $m_3$ , ilustrado na Figura 7 ( $H_A$  e  $H_B$  são as constantes da isoterma de adsorção linear do componente mais fortemente adsorvido e do componente menos adsorvido), respectivamente, em cujo interior, respeitando as restrições para  $m_1$  e  $m_4$ , qualquer par coordenado ( $m_2$ ,  $m_3$ ) garante a completa separação.



**Figura 7.** Regiões do plano ( $m_2$ ,  $m_3$ ) com diferentes regimes de separação em termos de pureza nas linhas de saída.

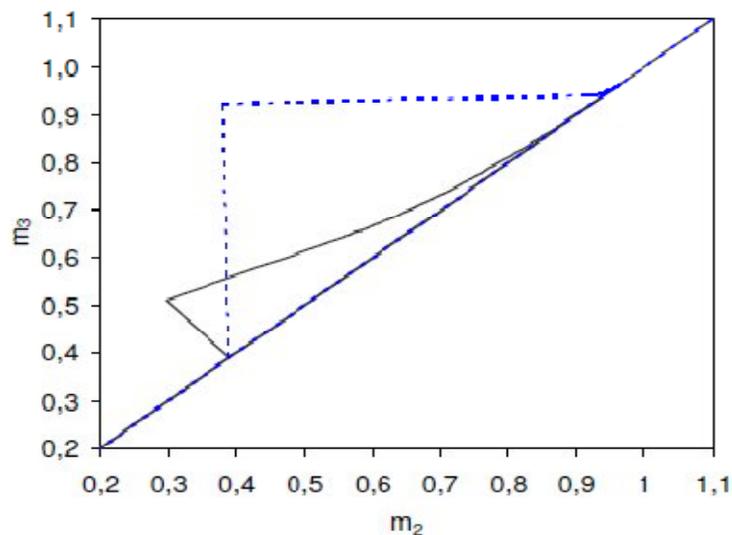
De acordo com a Figura 7 podemos constatar que:

- A separação que pode ser alcançada é restringida pela inequação  $H_B < m_2 < m_3 < H_A$ .
- A região do plano ( $m_2$ ,  $m_3$ ), onde a separação pode acontecer, possui limites com três outras regiões;
  - A região onde  $m_3 > H_A$  e  $H_B < m_2 < H_A$  é constituída por pontos operacionais correspondente a condição na qual a restrição da zona III não é cumprida, conseqüentemente o componente mais fortemente adsorvido A é transportado com o fluido para a seção 3, contaminando a corrente de refinado, cuja pureza (PR) cai abaixo de 100%, enquanto que a pureza do extrato (PE) é mantida em 100%.
  - Por razões semelhantes, a região onde  $m_2 < H_B$  e  $H_B < m_3 < H_A$  corresponde à operação em que  $PR = 100\%$  enquanto que  $PE < 100\%$ . A região onde tanto  $m_3 > H_A$  e

$m_2 < HB$  correspondem à condição operacional para a qual ambos os componentes se distribuem nas duas correntes de produto e ambos valores de pureza caem abaixo de 100% (Mazzotti et al., 1997).

Para condições não-lineares, o formato da região de separação depende da concentração de alimentação e do equilíbrio de adsorção multicomponente. Logo, diferentes modelos de isotermas conduzem a regiões de separação com diferentes formatos (Migliorini et al., 1998).

A Figura 8 mostra o formato de uma região de completa separação em que o sistema é descrito por uma isoterma de equilíbrio de adsorção não linear- Langmuir multicomponente. Pode-se observar que há uma distorção da região de completa separação e todas as vazões e tempo de troca devem ser precisamente avaliadas, de modo a se conseguir uma separação eficiente (Silva Jr, 2006). A linha pontilhada corresponde à região de completa separação para o caso de isotermas de adsorção lineares como mostrada na figura acima, situação para a qual se tende em condições de alta diluição. Para o caso não-linear a região é mais restrita e deslocada.



**Figura 8.** Região de completa separação para uma mistura binária descrita por uma isoterma de adsorção multicomponente não linear em comparação à à região de completa separação para sistema linear com as mesmas constantes de Henry.

### 3.MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1. Materiais

Nos experimentos realizados em leito fixo, foram utilizadas soluções sintéticas dos padrões de Frutose e Glicose, marca Dinâmica (Brasil), para obtenção das isotermas de adsorção monocomponentes e binárias. Água ultra-pura obtida através do purificador Millipore, modelo Simplicity-185 da Waters (EUA), foi utilizada como fase móvel em todos os experimentos.

O suco de caju foi gentilmente cedido pela EMBRAPA/CNPAT para posterior evaporação e fabricação do concentrado.

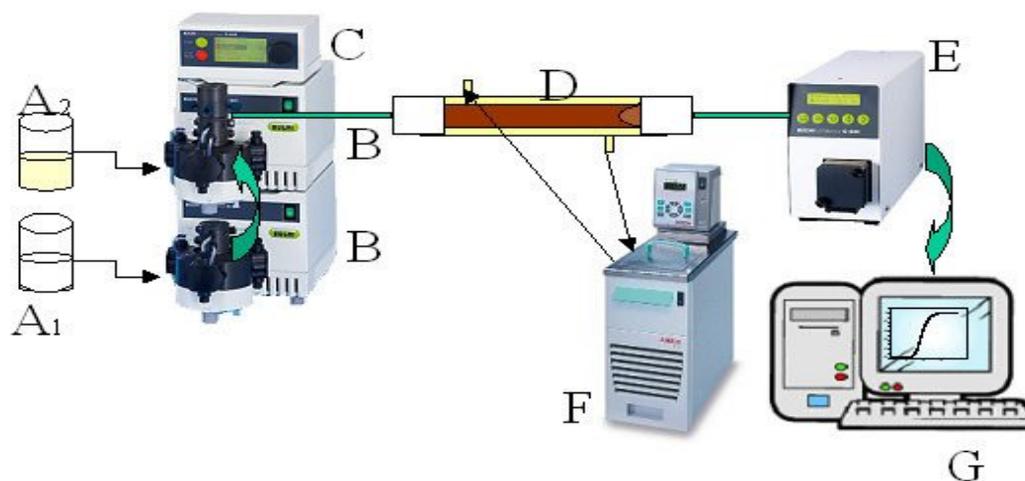
A coluna cromatográfica da Superformance (Gotec Labortechnik) para experimentos em leito fixo foi empacotada com a resinas Dowe® Monosphere 99 Ca (Sigma-Aldrich), com diâmetro de partícula de 320 $\mu$ m, nas dimensões 2,5cm x 13cm.

Para a caracterização das colunas empacotadas com a resina Dowex foram utilizados como traçadores a azul-dextrana (peso molecular: 2MDa) - Sigma- Aldrich e acetona (pureza: 99,5%) – Vetec.

Para a quantificação e construção de curvas padrões dos açúcares Frutose e Glicose por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência), foi utilizada uma coluna cromatográfica analítica do tipo Shodex (SC1011- 8mmX300mm) e pré-coluna (SC-LG-6mmX50mm).

#### 3.2.Equipamentos

Para a caracterização hidrodinâmica das colunas Superformance, tratamento do xarope de caju, medição das isotermas de equilíbrio e de curvas de breakthrough, tanto dos açúcares sintéticos quanto do xarope de caju, o sistema experimental representado na Figura 9 foi utilizado nos experimentos.



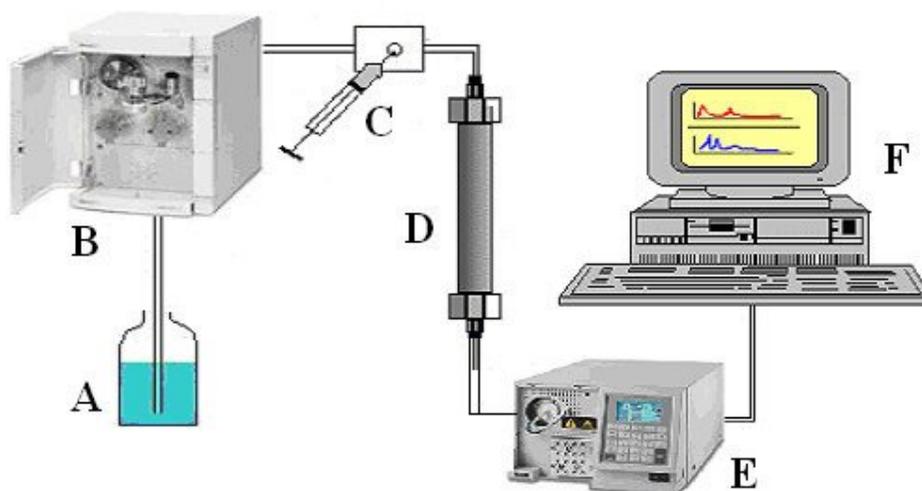
**Figura.9** Aparato experimental para ensaios em Leito Fixo.

O sistema é constituído dos seguintes elementos:

- A1. Fase Móvel (H<sub>2</sub>O Milli Q deionizada);
- A2. Fase Móvel (Solução monocomponente de açúcares, mistura binária ou xarope de caju);
- B. Bombas (Büchi Labortechnik, Suíça) – Modelo C-605;
- C. Módulo controlador (Büchi Labortechnik, Suíça) – Modelo C-615;
- D. Coluna Superformance (Gotec Labortechnik, Alemanha) recheada com resina (Diaion ou Dowex);
- E. Detector I.R.- Índice de Refração (Büchi Labortechnik, Suíça) - Modelo 350;
- F. Banho Termostatizado (Julabo, Alemanha) - Modelo F12;
- G. Computador para aquisição de dados.

Além de todos os elementos citados, a aquisição de dados era feita com o Aquisitor DataLogger (Novus, Brasil), modelo LogBox IP65. O mesmo transferia via USB dados coletados num intervalo de tempo de cinco segundos em cada experimento.

Para a construção de curvas padrões e quantificação dos açúcares frutose e glicose por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (em inglês, High Performance Liquid Chromatography – HPLC) o aparato experimental utilizado é apresentado na Figura 10.



**Figura10.** Aparato experimental para quantificação de açúcares em HPLC.

O sistema é constituído dos seguintes elementos:

- A. Fase Móvel (Água Milli Q);
- B. Bomba (Waters, EUA) - Modelo Code 25P;
- C. Injetor (Waters, EUA) - Modelo 717plus;
- D. Coluna Shodex SC1011 conectada a pré-coluna Shodex SC-LG (Shodex, Japão);
- E. Detector I.R. (Waters, EUA) - Modelo 2414;
- F. Sistema de aquisição de dados (software Breezer versão 3.3).

### 3.3.Métodos

#### 3.3.1.Obtenção de xarope a partir do suco de caju clarificado

Para a aquisição do xarope foram utilizados inicialmente 400ml de suco de caju clarificado por gelatina que foram alocados no sistema de evaporação rotatória da Büchi, que inclui o Rotavapor® R-210 , Bomba de Vácuo® V-700 e o Recirculador Chiller B-740. As figuras 11 a 13 a seguir mostram os equipamentos relacionados anteriormente.



**Figura 11** . Rotavapor® R-210\*



**Figura 12.** Recirculador Chiller B740

(Fotos retiradas do site do fabricante: <http://www.mybuchi.com/Accessories.4703.0.html>)



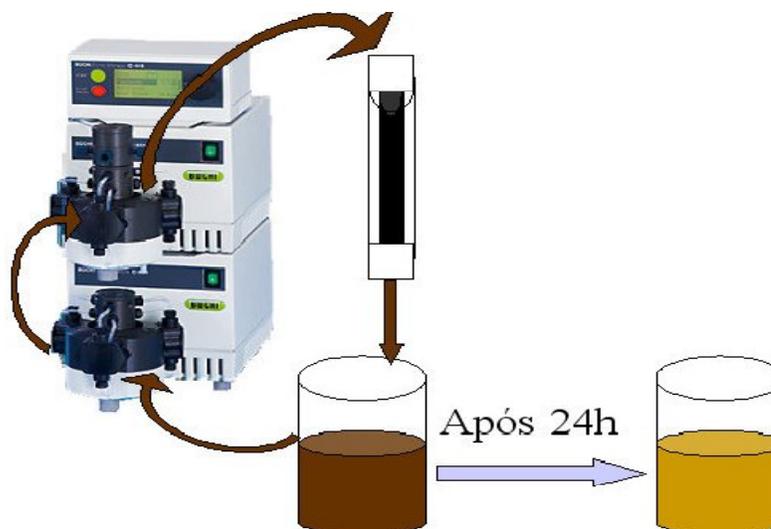
**Figura.13.** Bomba de Vácuo V-70 (Fotos retiradas do site do fabricante:  
<http://www.mybuchi.com/Accessories.4703.0.html>)

Foram efetuados tratamentos térmicos nas temperaturas de 50° C e 60°C, com a bomba de vácuo exercendo uma pressão de aproximadamente 20 mbar no modo contínuo, com a obtenção de xaropes de glicose e frutose de diferentes parâmetros.

### **3.3.2. Processo de Purificação do Xarope de Caju (tratamento de redução de cor e turbidez)**

O xarope de caju produzido passou por um processo de purificação a fim de reduzir impurezas iônicas e pigmentos.

O tratamento do concentrado foi realizado utilizando o sistema experimental mostrado na Figura 14, em que a coluna estava preenchida com as resinas/carvão (resinas Dowex® 50WX2-100 (Sigma-Aldrich) e Dowex ® 1X8-100 (Sigma-Aldrich) e o carvão ativado granulado C119-8X30 (Carbomafra S/A)) em circuito fechado e este procedimento era mantido por 24 horas.



**Figura 14.** Aparato experimental para purificação do xarope de caju.

### 3.3.3. Caracterização dos xaropes

Os três concentrados (Xarope obtido à 50°C, Xarope obtido à 60°C e mel comercial da marca Karo®) foram caracterizados de acordo com os seguintes parâmetros: Cor (abs), Condutividade elétrica (mS/m), pH, Densidade (g/mL), Cglicose (g/L), Cfrutose (g/L) e °Brix .



**Figura 15.** Refratômetro de Abbé



**Figura 16.** Espectrofotômetro



**Figura17.**Phmetro



**Figura18.**Densímetro com medidor de viscosidade

### **3.3.4. Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito**

#### **Fixo**

As colunas Superformance foram preenchidas com a resina Dowex seguindo o seguinte procedimento: Com o pistão montado apenas na extremidade inferior da coluna, foi medido o tamanho de todas as conexões utilizadas e o volume útil de cada coluna. Uma suspensão de aproximadamente 75% (v/v) de cada resina foi preparada (resina + água milli Q) e colocada aos poucos, com auxílio de uma espátula.

Na base superior da coluna, juntamente com o pistão superior, foi colocada de forma a não comprimir a suspensão, ajustando até a altura desejada e deixando escoar o excesso de líquido no sistema, fez-se passar água numa vazão de 2,5ml/min através da coluna no sentido ascendente para acomodar o recheio.

Na Figura 19, ilustra-se o esquema de empacotamento das colunas recheadas com a resina Dowex .

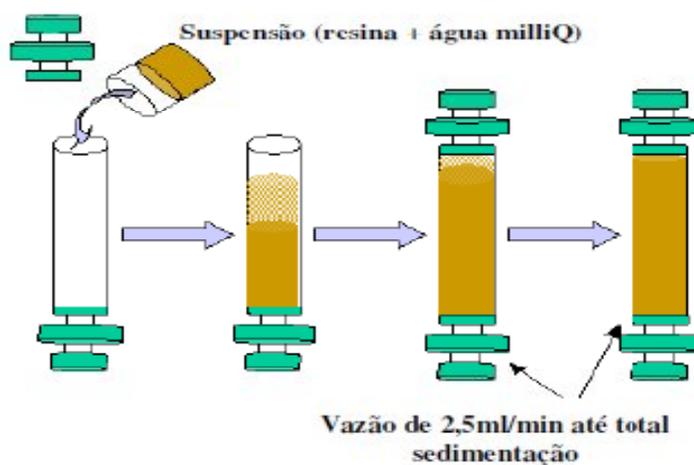


Figura 19. Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.

### 3.3.5. Caracterização do leito (Parâmetros Hidrodinâmicos)

Para o cálculo das porosidades do leito empacotado empregou-se a cromatografia em pulso, que se fundamenta no registro da concentração de um traçador à saída da coluna como resposta à injeção de uma certa quantidade à entrada da coluna sob uma determinada vazão do líquido de arraste (fase móvel). Para se determinar a porosidade do leito, foi requerido o uso de um traçador (azul-dextrana) de alto peso molecular (aprox. 2MDa), que não penetra nos poros da resina, podendo assim percolar todo leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros.

#### 3.3.5.1 Cálculo da porosidade do leito ( $\epsilon$ )

Para a determinação da porosidade do leito fez-se necessário, inicialmente, determinar o volume morto ( $V_m$ ) do sistema cromatográfico. O volume morto corresponde ao volume de todas as conexões e tubulações existentes desde o injetor até a saída do detector na ausência da coluna, é dado pela Equação 12:

$$V_m = Qt_m \quad (12)$$

em que  $Q$  é a vazão de escoamento da fase móvel e  $t_m$  é o tempo morto.

O tempo morto foi determinado utilizando uma solução de acetona 20% bombeada a uma vazão conhecida (na ausência da coluna) para que se pudesse observar o pulso de concentração no detector IR à saída do capilar. O tempo morto foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por 3 vezes, visto que essa determinação do tempo morto não é somente importante para o estudo da dinâmica em leito fixo, mas também é essencial para o cálculo de isothermas de equilíbrio.

Experimentos de pulsos cromatográficos foram realizados com a azul-dextrana nas resinas. A quantidade de azul-dextrana 0,2% injetada em cada resina foi de 200  $\mu\text{L}$  a uma vazão de 2,5 ml/min. A partir do tempo de retenção do composto não retido ( $t_r$ ) registrado pelo sistema de detecção IR, foi possível calcular o valor da porosidade do leito, conforme a Equação 13:

$$t - t_m = \frac{\varepsilon \cdot V_c}{Q} \quad (13)$$

em que  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $t_r$  é o tempo de retenção e  $V_c$  é o volume da coluna.

Entende-se como tempo de retenção o intervalo de tempo necessário para que uma dada porção de fluido percorra os trechos de um sistema cromatográfico utilizando uma coluna recheada de uma resina ou adsorvente cujos parâmetros hidrodinâmicos se pretendem analisar.

O tempo de retenção para o cálculo da porosidade do leito foi determinado com uma solução de azul-dextrana 0,2% injetada a uma vazão conhecida para que se pudesse observar o pulso de concentração no detector IR à saída do capilar. O valor obtido do tempo de retenção foi de  $t_r = 709$  segundos (11min) para ambas as resinas.

O tempo de retenção foi determinado com um cronômetro e, assumindo como o tempo de retenção de retenção o tempo que se atinge o máximo do pico.

### 3.3.5.2. Cálculo da porosidade total ( $\varepsilon_T$ )

Para a determinação da porosidade total do leito, utilizou-se como traçador uma solução de acetona (20% v/v) em água e realizaram-se experimentos de pulsos cromatográficos em ambas as resinas. A quantidade de acetona 20% injetada em cada resina foi de 200  $\mu\text{L}$  a uma vazão de 2,5 mL/min. A partir do tempo de retenção do composto ( $t_r$ ) registrado pelo sistema de detecção IR e do tempo morto ( $t_m$ ) calculado através do método anterior foi possível calcular o valor da porosidade total, conforme a Equação 14:

$$t_r - t_m = \frac{\varepsilon_T \cdot V_C}{Q} \quad (14)$$

em que  $\varepsilon_T$  é a porosidade total.

### 3.3.5.3. Cálculo da porosidade da partícula ( $\varepsilon_p$ )

Para a determinação da porosidade da partícula utilizaram-se os valores obtidos da porosidade do leito ( $\varepsilon_p$ ), pela injeção de azul-dextrana, e da porosidade total ( $\varepsilon_T$ ), pela injeção de acetona 20%, e através da Equação 14 (citado por Wankat, 1994) foi possível obter o valor da porosidade da partícula para cada resina.

$$\varepsilon_T = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \quad (15)$$

em que  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula.

### 3.3.5.4. Estimativa da dispersão axial (Dax)

Devido à existência de consideráveis volumes extra-coluna no sistema, que teriam efeito pronunciado sobre a dispersão axial calculada experimentalmente, optou-se por estimar a dispersão axial da coluna por correlações reportadas na literatura. A dispersão axial dos

solutos na fase fluida intersticial pode ser caracterizada pelo número de Peclet mássico da partícula (Viard e Lameloise, 1992), conforme Equação 16:

$$Pe_{mp} = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (16)$$

em que  $d_p$  é o diâmetro da partícula,  $u$  é a velocidade média do fluido e  $D_{ax}$  é a dispersão axial do leito. Esse número de Peclet pode ser obtido variando a vazão do sistema, porém fez-se uso da correlação mostrada na Equação 17 (Butt, 1980) válida para líquidos escoando em meios porosos:

$$\varepsilon Pe_{mp} = 0,2 + 0,011 \cdot Re^{0,48} \quad (17)$$

em que  $Re$  é o número de Reynolds intersticial, definido pela Equação 18:

$$Re = \frac{u d_p}{\varepsilon \mu} \quad (18)$$

sendo  $\rho$  a densidade e  $\mu$  a viscosidade do fluido.

### 3.3.6. Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares

#### 3.3.6.1. Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo

Utilizando o sistema ilustrado na Figura 9, equilibrou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5mL/min até que se estabelecesse uma linha de base estável no

detector IR (o sinal apresentava valor igual a zero). Em seguida, no instante convencionado como  $t = 0$ , passou-se a bombear uma solução de frutose ou de glicose (monocomponente) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. O sinal do detector foi registrado através do DataLogger desde o início do bombeamento da solução até a sua completa saturação, sinalizada pela estabilização do sinal num novo valor (condição de equilíbrio). Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido.

Este procedimento foi repetido sucessivas vezes para diferentes concentrações de alimentação com soluções monocomponentes de frutose e glicose nas concentrações ( $C_0$ ) de 10 a 120g/L em três temperaturas (30°C, 40°C e 60°C). Concentrações maiores não puderam ser testadas por extrapolarem o limite máximo de leitura do detector.

### **3.3.7. Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de “breakthrough”).**

O estudo da dinâmica foi realizado utilizando o método descrito acima para soluções sintéticas monocomponentes (frutose ou glicose) nas concentrações de 10 a 120g/L na vazão de 2,5mL/min e bicomponentes (glicose e frutose) na proporção 1:1 (na concentração de 100g/L glicose-frutose) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Com o auxílio do sistema de aquisição de dados, curvas de Breakthrough foram obtidas e a partir delas, foi possível realizar a estimativa de parâmetros cinéticos.

Durante o experimento, amostras foram coletadas de minuto em minuto, para serem analisadas no HPLC para a quantificação dos açúcares. Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido. Esse procedimento foi realizado a 60°C na coluna Superformance empacotadas com a resina Dowex, a fim de comparar com os resultados obtidos com soluções monocomponentes.

Após a caracterização do xarope de caju bruto numa diluição 1:3, a solução foi utilizada como alimentação às colunas empacotadas com a resina Dowex. Usando o sistema ilustrado na Figura 5, equilibrou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5mL/min até que se estabelecesse uma linha de base estável no detector IR (o sinal apresentava valor igual a zero). Em seguida, no instante convencionado como  $t = 0$ , passou-se a bombear uma

solução de xarope de caju (purificado) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente.

Durante o experimento, amostras foram coletadas de minuto em minuto para serem analisadas no HPLC para a quantificação dos açúcares. Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido. Esse procedimento foi realizado na coluna Superformance com a resina Dowex a fim de validar os resultados obtidos com soluções monocomponentes, nas três temperaturas estudadas.

### **3.4. Calor de Adsorção**

A partir das isotermas de adsorção dos açúcares construídas na resina Dowex, foi possível calcular o calor de adsorção. Determinando-se a constante de adsorção (H) através das isotermas de adsorção, na região de validade da Lei de Henry, traçamos o gráfico de  $\ln H$  versus  $1/T$ . Através do tangente (coeficiente angular) da reta obtida, é possível determinar o calor de adsorção.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Caracterização do Xarope

Os resultados obtidos da caracterização das amostras de xarope citadas anteriormente encontram-se na tabela abaixo.

**Tabela 3.** Resultados da caracterização das amostras de Suco Clarificado, Xarope (60 °C), Xarope (50°C) e Mel Karo

Parâmetros	Suco Clarificado	Xarope (50°C)	Xarope (60°C)	Mel Karo
°Brix	4,3	78	79	80
Cor (abs)	$\lambda=540$ 0,013	$\lambda=540$ 0,128	$\lambda=540$ 0,154	$\lambda=540$ 0,156
	$\lambda=560$ 0,012	$\lambda=560$ 0,100	$\lambda=560$ 0,106	$\lambda=560$ 0,109
Condutividade elétrica (mS/m)	138,16	21,28	7,27	1,22
pH	4,52	4,25	4,31	4,05
Densidade (g/mL)	1,01	1,37	1,39	1,41
C <sub>glicose</sub> (g/L)	36,6	691,7	742,9	593,9
C <sub>frutose</sub> (g/L)	34,5	718,6	766,6	488,5

Das caracterizações das amostras de xarope, tem-se que o °Brix (concentração de sólidos solúveis em uma solução) das amostras de xarope não diferem significativamente do mel comercial. No entanto, a quantidade de açúcares frutose e glicose é bem menor para o mel comercial que para os xaropes de caju, podendo indicar haver outros açúcares solúveis com a sacarose em sua composição. Portanto, o poder adoçante do xarope de caju com mesmo Brix que o mel comercial deve ser bastante superior.

Após a produção do xarope concentrado a 60°C, notou-se a mudança de coloração do mesmo num prazo de 48 horas, por isso foi necessário, para posteriores aquisições de xarope, mais de uma caracterização da absorvância da amostra. Isto foi feito para a amostra de

50°C, cuja primeira leitura da absorvância após a sua produção foi significativamente menor do que a leitura após 48 horas da primeira análise. Tal fato provavelmente se deve a Reação de Maillard .

A reação de Maillard foi evidenciada e estudada pela primeira vez em 1912, por Louis Maillard, o qual evidenciou que o aquecimento de aminoácidos e açúcares redutores produzia a formação de um pigmento marrom, o que indicaria problemas de incompatibilidade e estabilidade (Labuza et al., 1994). Quando o alimento é aquecido (cozido), o grupo carbonila (=O) do carboidrato interage com o grupo amino (-NH<sub>2</sub>) do aminoácido ou proteína e após várias etapas produz as melanoidinas, que dão a cor e o aspecto característico dos alimentos cozidos ou assados.

Dependendo dos tipos de proteínas e açúcares que compõem o alimento, o processo produz resultados diferentes quanto ao aspecto, cor e sabor. Estas características são diferentes entre um bolo e um frango assados, por exemplo.

A reação que ocorre no processo de Maillard é diferente do processo de tostamento e caramelização. No tostamento ocorre uma reação de pirólise do carboidrato (desidratação térmica) e na caramelização ocorre uma desidratação, condensação e polimerização do carboidrato.

As figuras abaixo representam as amostras do xarope, a 50°C logo após a sua produção e depois de 48 horas, com a finalidade de melhor evidenciar a mudança de coloração dos mesmos.



**Figura 20.**Xarope 50°C após a produção



**Figura 21.**Xarope 50°C após 48 horas

Os pH's das amostras de xarope se mostraram levemente ácidos, assim como a do mel comercial. As densidades não tiveram uma diferença considerável quando comparada a do mel comercial.

Observamos que nos xaropes a 50° e 60°C a quantidade de frutose é maior do que a de glicose. Tal fato se deve também a reação de Maillard, visto que a glicose é um melhor agente redutor do que a frutose, oxidando-se e diminuindo assim a sua concentração.

#### 4.2. Caracterização do leito

A caracterização dos leitos foi realizada segundo método descrito no item 3.3.5 da metodologia. Com os valores do volume da coluna, tempo morto, tempo de retenção, diâmetro de partícula, viscosidade, velocidade, Número de Reynolds e a correlação do Número de Peclet, foi possível realizar o cálculo da porosidade total, porosidade do leito e da partícula e a estimativa da dispersão axial. A porosidade foi obtida experimentalmente enquanto que a dispersão axial foi obtida por correlação da literatura.

**Tabela 4.** Valores utilizados na Caracterização do leito (Resina Dowex) obtidos experimentalmente

<b>Resina</b>	<b>Dowex</b>
<b>Tempo morto (sem asresinas) utilizando acetona (s)</b>	54
<b>Tempo de retenção da azuldextrans(s)</b>	709
<b>Tempo de retenção da acetona (s)</b>	1315
<b>Volume da coluna (mL)</b>	61,3
<b>Porosidade <math>\epsilon</math></b>	0,44
<b>Porosidade total <math>\epsilon_T</math></b>	0,86
<b>Porosidade <math>\epsilon_p</math></b>	0,75

**Tabela 5:** Valores utilizados na Caracterização do leito (Resina Dowex) obtidos por meio de correlação

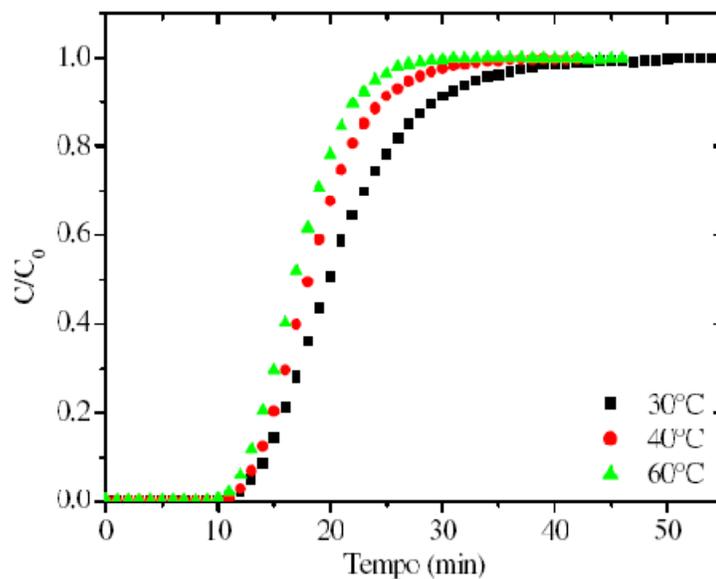
<b>Resina</b>	<b>Dowex</b>
<b>Número de Reynolds</b>	6,18x10 <sup>-2</sup>
<b>Número de Peclet</b>	0,46
<b>Dispersão axial (cm<sup>2</sup>/min)</b>	8,24x10 <sup>-2</sup>

### **4.3. Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares**

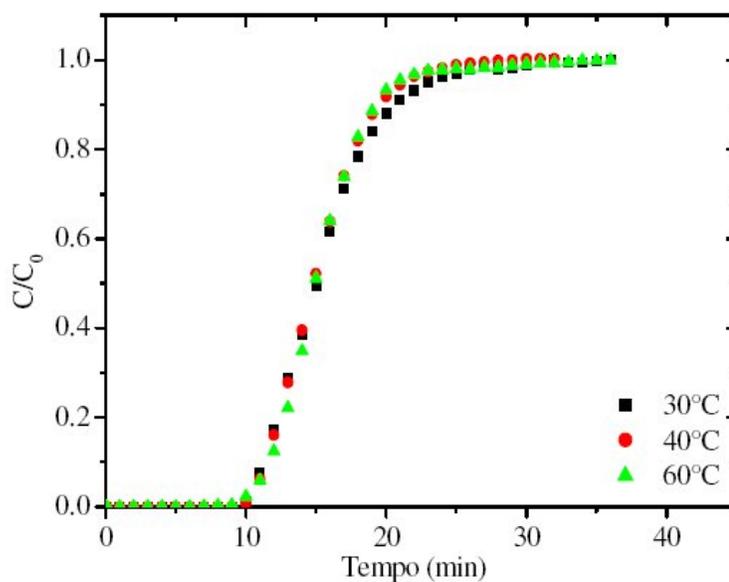
#### **4.3.1. Determinação de isotermas de adsorção em leito fixo (curvas de “breakthrough”) em soluções monocomponentes**

O estudo da dinâmica foi realizado o para soluções sintéticas monocomponentes (frutose ou glicose) nas concentrações de 10 a 120g/L na vazão de 2,5mL/min. Com o auxílio do sistema de aquisição de dados, curvas de Breakthrough foram obtidas e a partir delas, foi possível realizar a estimativa de parâmetros cinéticos.

As Figuras 22 e 23 apresentam as curvas de ruptura da frutose e glicose na resina Dowex, para uma concentração de alimentação igual a 100 g/L nas três temperaturas estudadas. Cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, permitindo calcular um ponto na isoterma de adsorção ( $q^*$ ,  $C_0$ ).



**Figura 22.** Curvas de breakthrough (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.



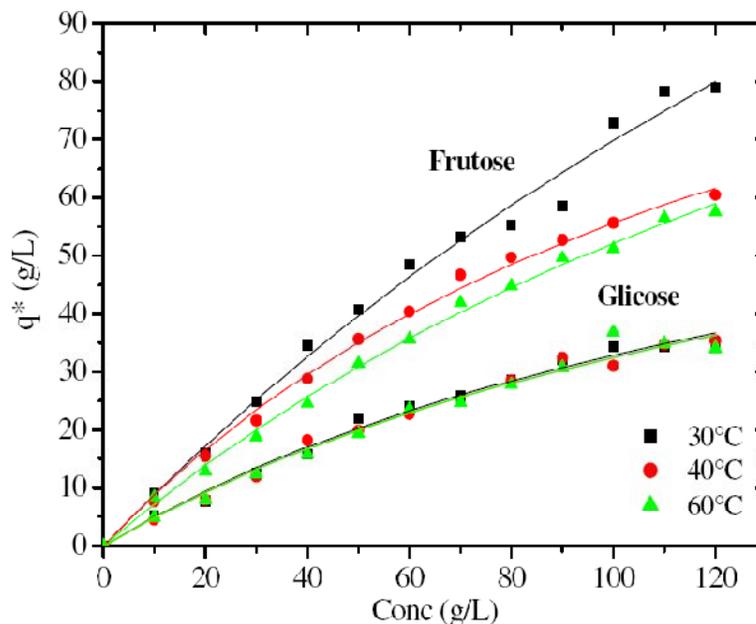
**Figura 23.** Curvas de breakthrough (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.

Confrontando a Figura 22 versus Figura 23 foi possível perceber que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio (situação de completa saturação) foi menor para a glicose. Isto significa que a resina adsorve mais frutose que glicose.

Outro aspecto importante que podemos constatar com as Figuras 22 é que a capacidade adsortiva da frutose – açúcar com maior interação pela resina – diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado visto que a adsorção física é um fenômeno exotérmico, ou seja, para cada degrau positivo de temperatura a quantidade adsorvida diminui.

Já para a glicose, as curvas de breakthrough variam muito pouco com a temperatura o que sugere baixos calores de adsorção. Isto é um forte indício de que a glicose não é apreciavelmente adsorvida e comporta-se apenas como um traçador em ambas as resinas, dada a preferência das mesmas em adsorver somente frutose. Em todos os casos foi possível constatar um “breakpoint” muito bem definido.

A partir das curvas de ruptura obtidas com diferentes concentrações de alimentação de frutose e glicose, e utilizando a Equação do modelo de Langmuir (Equação 2), as isotermas de adsorção foram construídas. Os resultados são apresentados na Figura 24 para a resina Dowex.



**Figura 24.** Isotermas de adsorção de frutose e glicose a várias temperaturas na resina Dowex. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.

De acordo com as figura apresentada anteriormente vimos que a capacidade de adsorção da frutose diminui com o aumento de temperatura e as isotermas de adsorção da glicose pouco ou nada sofrem influência com o aumento da temperatura.

O comportamento observado na Figura 24 é típico de uma isoterma do tipo Langmuir. O modelo de Langmuir considera que a área superficial do adsorvente, capaz de acomodar o adsorbato numa monocamada, é limitada e o número total de moléculas que podem ser acomodadas é finita. Dessa forma, com a formação da monocamada, ou seja, após o preenchimento de todos os sítios ativos, as moléculas dos açúcares não serão mais adsorvidas na fase sólida e o adsorvente atingiu sua capacidade máxima de saturação.

Os ajustes não-lineares das isotermas de adsorção foram obtidos pelo software ORIGIN 6.0 (Microcal Software) e os parâmetros dos modelos são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Constantes de Langmuir  $q_m$  e  $b$ , a várias temperaturas na Resina Dowex .

<b>Resina Dowex</b>						
<b>Açúcares</b>	<b>Frutose</b>			<b>Glicose</b>		
<b>Parâmetros</b>	30 °C	40 °C	60 °C	30 °C	40 °C	60 °C
<b><math>q_m</math> (g/L)</b>	190	190	190	100	100	100
<b><math>b</math> (L/g)</b>	0,0051	0,0045	0,0036	0,0039	0,0038	0,0039
<b>H</b>	0,9633	0,855	0,684	0,39	0,38	0,39

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, a resina Dowex possui uma maior afinidade pela frutose que pela glicose, pois os valores de  $q_m$  da frutose são superiores – da ordem de 2 vezes - aos  $q_m$  da glicose, o que implica em boa seletividade na adsorção de misturas contendo frutose e glicose.

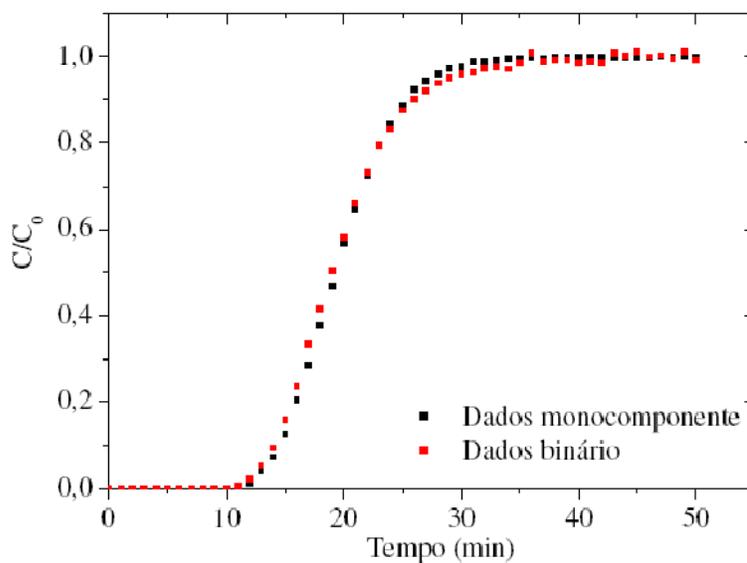
#### **4.3.2. Confronto de curvas de Breakthrough monocomponentes x misturas Binárias**

Com a finalidade de validar os dados experimentais obtidos com os açúcares sintéticos em soluções monocomponentes e verificar a interferência de um componente em

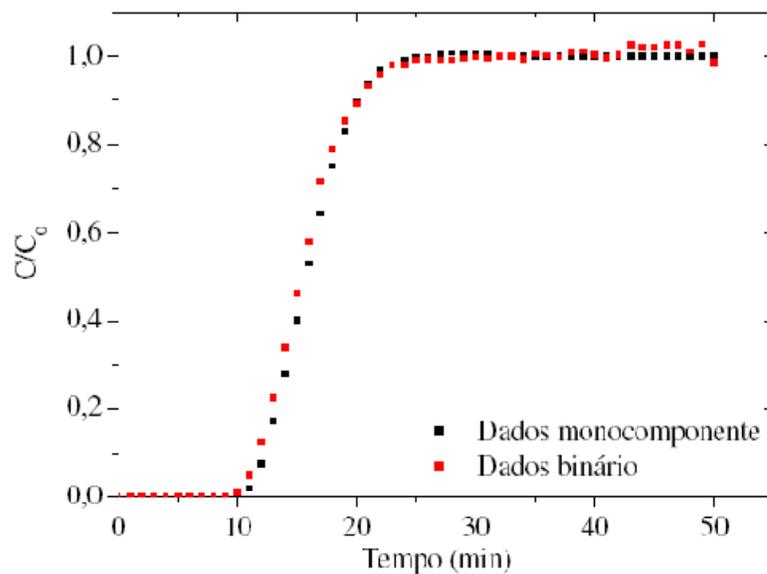
relação ao outro no processo de adsorção, experimentos foram feitos utilizando soluções de misturas binárias dos açúcares sintéticos.

Utilizando a curva de calibração dos açúcares para CLAE, dois experimentos foram realizados, na coluna Dowex a 60°C e na concentração de alimentação de 100g/L para cada um dos açúcares (glicose e frutose). Amostras foram coletadas de minuto em minuto à saída da coluna para posterior quantificação por CLAE e os dados obtidos com a mistura binária dos açúcares sintéticos foram confrontados com os dados experimentais monocomponentes anteriormente obtidos monocomponentes.

As Figuras 25 e 26 mostram esta comparação para a resina Dowex.



**Figura 25.** Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Dowex.



**Figura 26.** Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Dowex.

Observando as Figuras 25 a 26, vimos que ao confrontar os dados obtidos com os açúcares separadamente, as curvas obtidas com a mistura binária foram praticamente iguais, mostrando que a glicose não interfere na adsorção da frutose na resina, ou seja, a mesma não tem nenhuma interação com a área disponibilizada pela resina de troca iônica, passando apenas a circular pelos vazios existentes nos poros das resinas.

No caso da glicose, açúcar cuja influência na capacidade adsorptiva das resinas se desejava estudar, as constantes de Henry apresentadas apresentam valores próximo ou inferior aos valores determinados para as porosidades das resinas, evidenciando assim que esse açúcar simplesmente percola o leito e penetra apenas parcialmente nos poros das resinas. Outra evidência do caráter praticamente inerte da glicose está apresentado na Figura 24. As isotermas obtidas em três temperaturas diferentes são bem próximas uma das outras com traçado quase linear, levando a crer que a glicose é muito fracamente adsorvida.

#### 4.3.3. Calor de adsorção dos açúcares

De acordo com os resultados apresentados no tópico anterior, foi possível calcular a energia de adsorção dos açúcares nas duas resinas estudadas. Tal estudo foi feito

considerando os valores de  $q_m$  e  $b$  obtidos nas isotermas de adsorção, permitindo assim estimar o valor do calor de adsorção em cada resina.

A Tabela 07 mostra os valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção. Note que o  $H$  utilizado é o  $H$  da constante de Henry, ou seja,

$$H=b.q_m \quad (18)$$

**Tabela 7.** Valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção.

<b>Resina Dowex</b>					
<b>Frutose</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>1/T (1/K)</b>	<b><math>H=b*q_m</math></b>	<b><math>\ln H</math></b>
	30	303,15	0,0033	0,963	-0,037
	40	313,15	0,0032	0,855	-0,157
	60	333,15	0,0030	0,684	-0,380
<b>Glicose</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>1/T (1/K)</b>	<b><math>H=b*q_m</math></b>	<b><math>\ln H</math></b>
	30	303,15	0,0033	0,390	-0,942
	40	313,15	0,0032	0,380	-0,968
	60	333,15	0,0030	0,390	-0,942

A partir da Equação 18 e utilizando a Equação de Van't Hoff (Equação 3), as energias de adsorção da resina Dowex foram determinadas, para a frutose e glicose. Pela Equação de Van't Hoff, ao se plotar um gráfico  $\ln(H)$  versus  $(1/T)$ , obtém se facilmente o valor da energia pela inclinação da reta. A Figura 27 apresenta os ajustes lineares (os valores dos coeficientes angulares) num gráfico  $\ln(H)$  versus  $(1/T)$ , aplicados na Equação 3 descrita para o cálculo do calor de adsorção da frutose na resina e a Figura 28 apresenta os ajustes lineares num gráfico  $\ln(H)$  versus  $(1/T)$ , para o cálculo do calor de adsorção da glicose nas resinas.

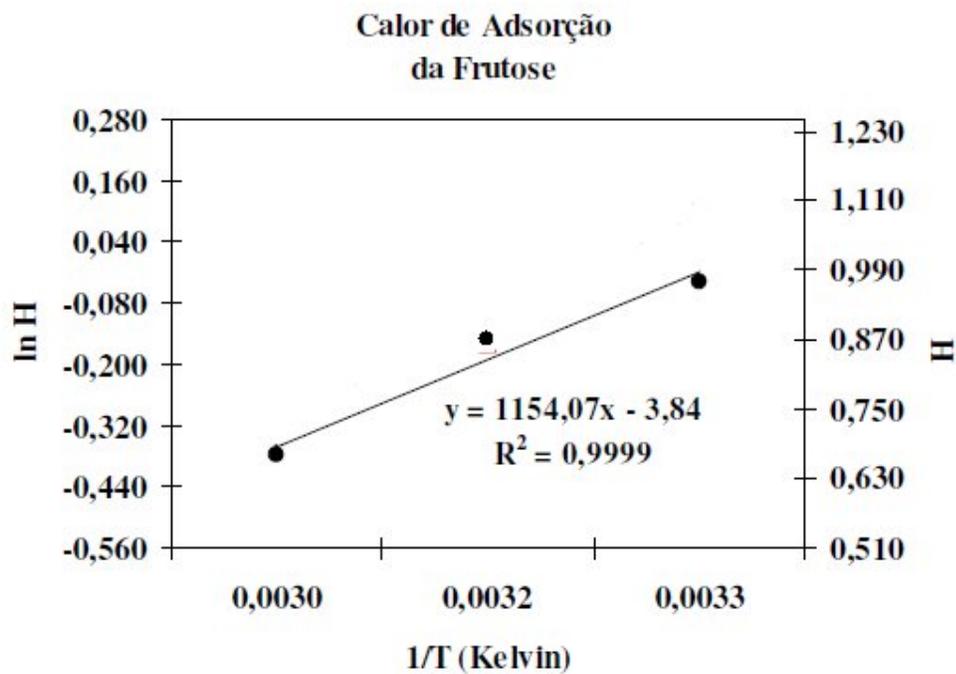


Figura 27. Gráfico  $\ln(H)$  versus  $(1/T)$  para cálculo do calor de adsorção de frutose nas resina (•) Dowex .

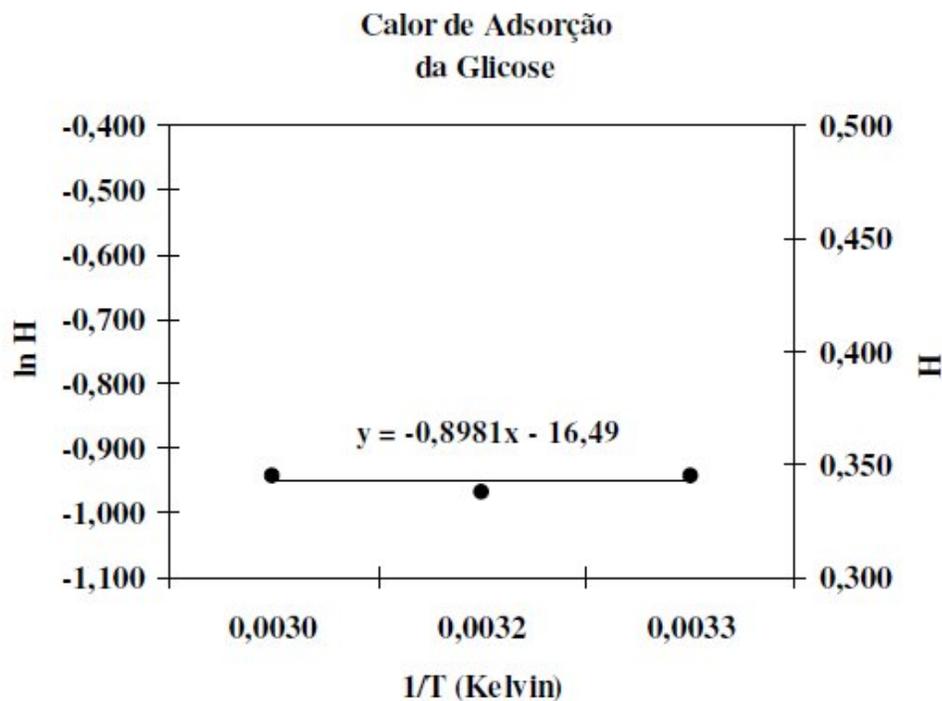


Figura 28. Gráfico  $\ln(H)$  versus  $(1/T)$  para cálculo do calor de adsorção de frutose na resina (•) Dowex .

Sabendo que  $\Delta H_0 =$  (coeficiente angular do ajuste). R (constante universal dos gases), e adotando  $R = 1,98721 \text{ cal/mol.K}$  (constante universal dos gases), temos que o calor de adsorção pode ser facilmente estimado e a Tabela 8 apresenta tais valores da energia de adsorção.

Tabela 8. Energia de adsorção aparente dos açúcares

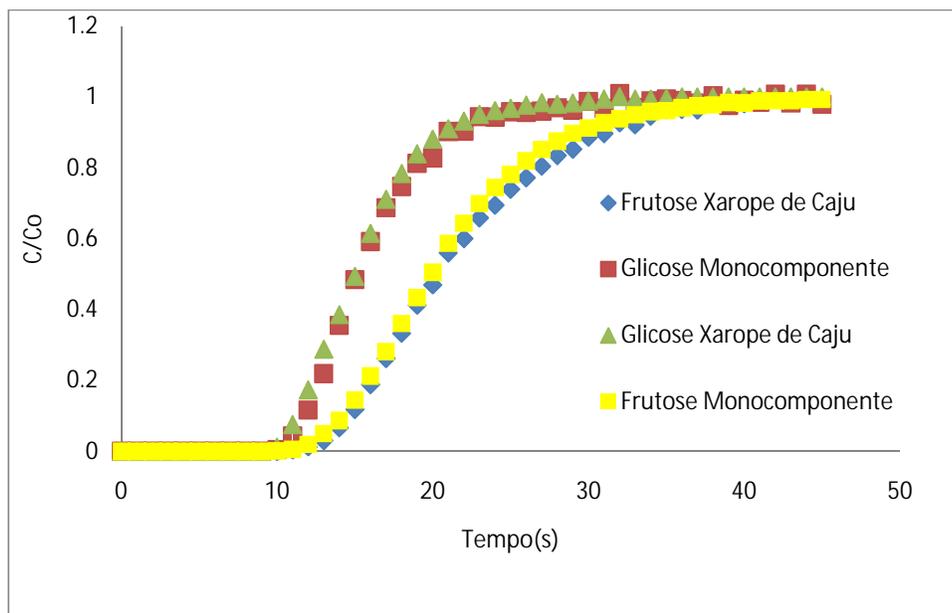
Calor ou Energia de Adsorção $\Delta H_0$ (cal/mol)	Dowex	
	Glicose	Frutose
	0	-2288

Logo, a energia de adsorção da frutose foi muito maior frente à energia de adsorção da glicose, sendo evidenciada pelos próprios valores das constantes H das isotermas. Este fato suporta a hipótese de que a glicose é pouco ou nada adsorvida e, portanto, não compete com a frutose pelos sítios de adsorção. É importante lembrar aqui que uma das suposições utilizadas para a formulação do modelo ideal de Langmuir considerava que o calor de adsorção deveria ser independente da temperatura.

Portanto, a variação do calor de adsorção com a quantidade adsorvida nos fornece indicações importantes, tanto da natureza da superfície como do fenômeno adsorptivo propriamente dito.

#### **4.4. Comparação entre curvas de *Breakthrough* do xarope de caju x curvas monocomponentes**

Experimentos foram realizados utilizando xarope de caju purificado como alimentação às colunas de leito fixo. Utilizando a curva de calibração dos açúcares construída para CLAE, um experimento foi realizado na coluna empacotada com a resina Dowex a  $30^\circ\text{C}$  e na concentração de alimentação de 60g/L para cada um dos açúcares. Amostras foram coletadas de minuto em minuto à saída da coluna para posterior quantificação por CLAE e os dados obtidos com o xarope de caju foram comparados com os dados obtidos a partir dos experimentos com a solução monocomponente.



**Figura 29.** Curva de *breakthrough* de frutose e glicose do xarope de caju a 60g/L na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam dados experimentais das soluções monocomponentes de glicose e frutose sintéticos.

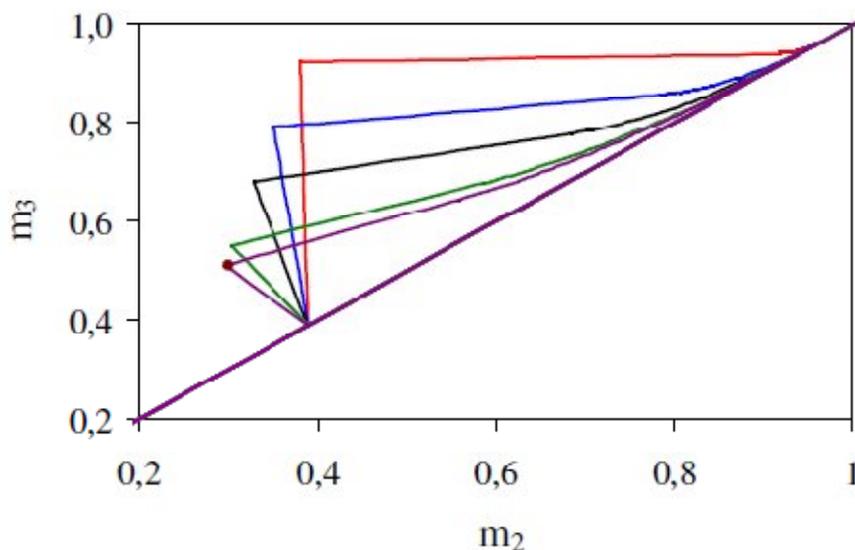
De acordo com a Figura 29, vimos que ao utilizar o xarope de caju e confrontarmos com os dados obtidos com as curvas sintéticas monocomponentes, houve alguma discordância. No caso da glicose, os dados se ajustaram significativamente.

Já na frutose a discrepância se tornou mais pronunciada. Esta diferença pode ser explicada com relação aos valores de dispersão axial do xarope frente ao valor utilizado para as soluções sintéticas que é diferente, visto que a viscosidade do xarope é maior que o valor da viscosidade das soluções sintéticas dos açúcares.

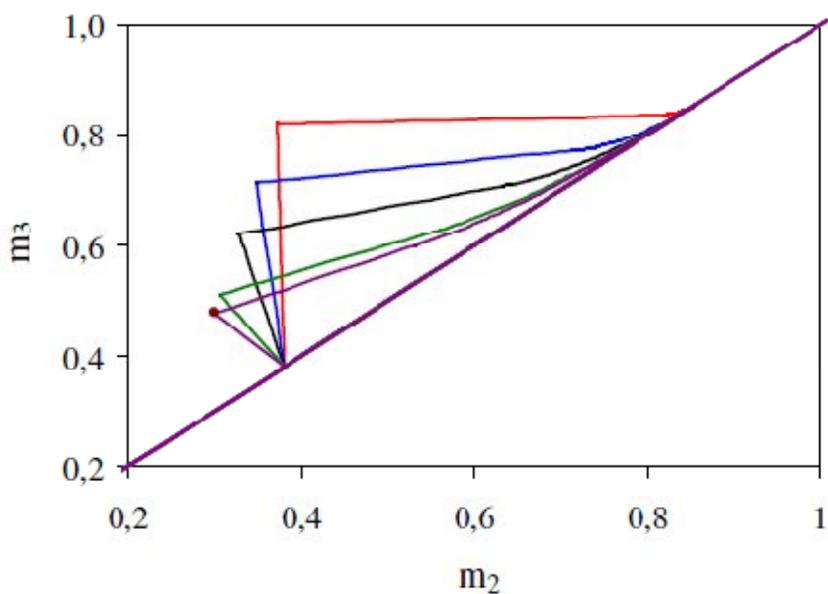
#### 4.5. Modelo de equilíbrio para o projeto de condições de operação de uma unidade de leito móvel simulado

Com base no método do triângulo e com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos para cada isoterma, foi possível a geração de uma região de completa separação de uma unidade de leito móvel simulado (LMS).

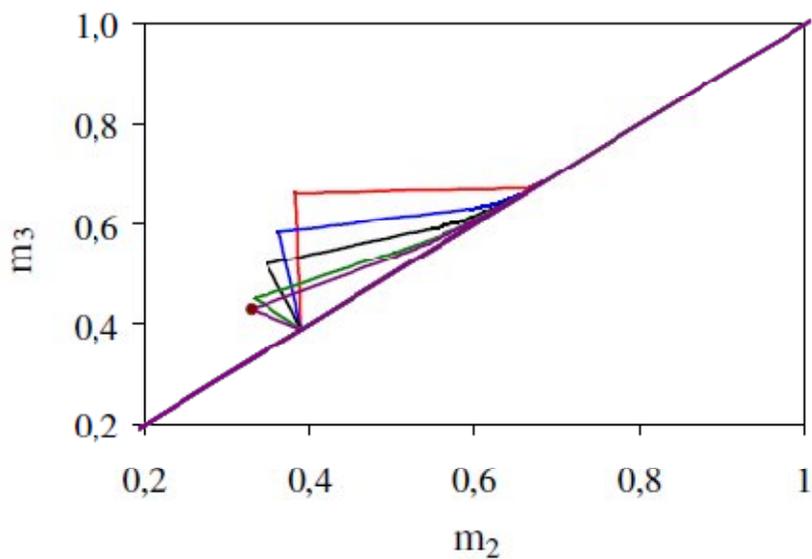
As Figuras 30 à 32 representam os triângulos de equilíbrio de cada sistema frutose-glicose na resina Dowex a tres temperaturas distintas e o ponto ótimo utilizado para gerar as condições de operação na concentração de 250g/L da mistura, em diferentes temperaturas.



**Figura 30.** Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■) 10g/L; (■) 50g/L; (■) 100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.



**Figura 31.** Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■) 10g/L; (■) 50g/L; (■) 100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.



**Figura 32.** Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (■) 10g/L; (■) 50g/L; (■) 100g/L; (■) 200g/L e (■) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

Analisando as Figuras 30 a 32, podemos observar que a região de separação é reduzida a medida que aumentamos a concentração de alimentação e a alimentação, tal fenômeno se deve ao fato das isothermas serem não lineares. Logo, devemos definir as vazões de alimentação, eluente, extrato e refinado de forma que estejam entre os valores de  $m_1$  e  $m_2$ . Também devem ser obedecidas as restrições de vazão para as seções 1 e 4.

A partir da análise dos gráficos acima podemos obter algumas observações no que diz respeito ao funcionamento do Leito Móvel Simulado. Há a ocorrência de diluição nas zonas 2 e 3 em pontos próximos da diagonal do plano (mesmo que em concentrações elevadas ocorram em baixas vazões), tal fato faz com que haja uma aproximação do comportamento esperado de uma isoterma linear. Para baixas concentrações de alimentação, representadas pelas linhas vermelhas, a isoterma da Lei de Henry corresponde a uma faixa linear de tal modo que a região de separação se encontra na forma de um triângulo retângulo, com os catetos definidos pelas constantes de Henry de cada isoterma.

A medida que aumentamos a concentração de alimentação a região de completa separação ganha um crescente desvio no formato de triângulo retângulo, ou seja, desvio do caráter linear. Logo para mantermos um desempenho máximo da unidade devemos diminuir a vazão das seções 2 e 3.

Considerando, como exemplo, uma unidade LMS em escala laboratorial na configuração 2-2-2-2, ou seja, 8 colunas Superformance de 13cm de comprimento e 2,5cm de diâmetro) operando com concentração de alimentação de 250g/L (125g/L de cada açúcar) e bombas que operem entre 0,1mL/min e 25ml/min, as condições de operação para a resina e temperaturas estudadas neste trabalho foram calculadas, considerando o ponto ótimo de cada triângulo de separação. As Tabela apresenta as condições de operação para a resina Dowex. Todas as vazões (Q) estão expressas em ml/min, as concentrações (C) em g/L e a produtividade (P) em g de açúcar por  $\text{cm}^3$  de resina por minuto.

**Tabela 9.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 30° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0.30,0.51)

Resina	Constantes de Henry		Condição	$Q_{\text{ADMISSÃO}}$	$Q_{\text{RETIRADA}}$	$C_E$	$C_R$	$P_E \times 10^3$	$P_R \times 10^3$
	$H_1$	$H_2$							
Dowex	$H_1$	$H_2$	1	23,40	23,40	37,20	129,10	1288,89	1288,89
T=30°C	0,39	0,96	2	17,80	17,80	35,70	150,70	966,67	966,66
Restrição	$m_1 > 0,96$	$m_4 < 0,39$	3	14,44	14,44	34,40	150,70	773,33	773,33

Condição	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$t^*$	$Q_D$	$Q_{II}$	$Q_{III}$	$Q_{IV}$	$Q_R$	$Q_E$	$Q_F$
1	1,01	0,30	0,51	0,31	3,00	21,00	12,92	15,33	13,00	2,33	8,08	2,41
2	1,03	0,30	0,51	0,34	4,00	16,00	9,69	11,49	10,00	1,49	6,31	1,80
3	1,06	0,30	0,51	0,34	5,00	13,00	7,75	9,20	8,00	1,20	5,25	1,44

**Tabela 10.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 40° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0.30,0.48)

Resina	Constantes de Henry		Condição	$Q_{\text{ADMISSÃO}}$	$Q_{\text{RETIRADA}}$	$C_E$	$C_R$	$P_E \times 10^3$	$P_R \times 10^3$
	$H_1$	$H_2$							
Dowex	$H_1$	$H_2$	1	22,06	22,06	36,38	129,82	1104,76	1104,76
T=40°C	0,38	0,86	2	16,54	16,54	36,38	156,05	828,57	828,57
Restrição	$m_1 > 0,86$	$m_4 < 0,38$	3	13,24	13,24	36,38	156,05	662,86	662,86

Condição	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$t^*$	$Q_D$	$Q_{II}$	$Q_{III}$	$Q_{IV}$	$Q_R$	$Q_E$	$Q_F$
1	0,92	0,30	0,48	0,31	3,00	20,00	12,92	14,98	13,00	1,98	7,08	2,06
2	0,92	0,30	0,48	0,34	4,00	15,00	9,69	11,24	10,00	1,24	5,31	1,55
3	0,92	0,30	0,48	0,34	5,00	12,00	7,75	8,99	8,00	0,99	4,25	1,24

**Tabela 11.** Condições de operação para resina Dowex para temperatura de 60° C e tempos de troca  $t^*$ , considerando o ponto no plano  $m_2, m_3$  (0,33,0,43)

Resina	Constantes de Henry		Condição	$Q_{\text{ADMISSÃO}}$	$Q_{\text{RETIRADA}}$	$C_E$	$C_R$	$P_E \times 10^3$	$P_R \times 10^3$			
	$H_1$	$H_2$										
Dowex	$H_1$	$H_2$	1	19,14	19,14	30,22	101,37	613,76	613,76			
T=60°C	0,39	0,68	2	13,86	13,86	35,17	132,72	460,32	460,32			
Restrição	$m_1 > 0,68$	$m_4 < 0,39$	3	11,69	11,69	28,23	132,72	368,25	368,25			
Condição	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$t^*$	$Q_D$	$Q_{II}$	$Q_{III}$	$Q_{IV}$	$Q_R$	$Q_E$	$Q_F$
1	0,74	0,33	0,43	0,31	3,00	18,00	13,27	14,41	13,00	1,41	4,73	1,14
2	0,69	0,33	0,43	0,34	4,00	13,00	9,95	10,81	10,00	0,81	3,05	0,86
3	0,77	0,33	0,43	0,34	5,00	11,00	7,96	8,65	8,00	0,65	3,04	0,69

A inclusão da constante de Henry no cálculo dos tempos de troca e vazões de alimentação faz com que haja o decréscimo das vazões de admissão ( $Q_D + Q_F$ ) ou retirada ( $Q_E + Q_R + Q_{IV}$ ) pois a mesma diminui com o aumento da temperatura .

Embora tempos de troca curtos promovam o favorecimento da produtividade da unidade ,estes também requerem altos custos de bombeamento para sua execução. Logo, para projetarmos as condições de operação de uma unidade LMS, e otimizarmos o processo, devemos combinar o melhor tempo de troca e as vazões ,considerando as não-idealidades de modo a não prejudicar o processo de separação.

## 5.CONCLUSÕES

---

Este trabalho apresentou sugestões de operações unitárias visando uma maior atribuição de agregado ao suco de caju através da evaporação do mesmo num ciclo de volatilização rotatória produzindo um concentrado de glicose e frutose.

Para fins comerciais, o xarope obtido apresentou um caráter atraente pois apresenta características semelhantes a um mel comercial, o Karo®, mostrando-se até com características comumente mais apreciadas pelo consumidor como a maior concentração de açúcares redutores e até mesmo uma maior quantidade de frutose. Isto deverá contribuir para um melhor poder adoçante do xarope de caju em relação ao mel Karo.

Também foi possível através deste trabalho obter dados experimentais de separação de frutose-glicose para soluções sintéticas em leito fixo, que se aplicam bem aos do xarope de caju clarificado obtido por rotaevaporação em um processo contínuo de adsorção.

Para a faixa de concentração empregada na realização dos experimentos utilizando soluções monocomponentes as isotermas de adsorção de frutose e glicose obtidas a partir das curvas de ruptura e seguem o modelo de Langmuir.

A resina estudada apresentou seletividade pela frutose mostrando melhores resultados a 30°C e diminuindo com o aumento da temperatura. A glicose foi pouco ou praticamente não adsorvida o que pode ser observado pelo seu baixo calor de adsorção.

Com base na Teoria do Equilíbrio também denominado método do triângulo e com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos a partir das isotermas de açúcares sintéticos, foi possível gerar a região de completa separação em uma unidade de leito móvel simulado (LMS) e assim obter todas as condições de operação do mesmo em uma unidade de separação de frutose. Na ausência de resistências difusivas há uma janela de condições de operação em que se pode efetuar a separação frutose/glicose, que diminui com o aumento de concentração de alimentação e o aumento da temperatura.

## 6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Araújo, J.C.S.; (2004), “Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC. 102p. Fortaleza – CE.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2005), “Separation of Fructose and Glucose from Cashew Apple Juice by SMB Chromatography”, *Separation Science and Technology*, 40, 1761-1780.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2001a), “Fructose-Glucose separation in a SMB pilot unit: Modeling, simulation, design and operation”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 47, 2042-2051.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2001b), “Design methodology and operation of a simulated moving bed reactor for the inversion of sucrose and glucose–fructose separation”, *Chemical Engineering Journal*, 82, 95-107.
- Barros, L.M.; Crisóstomo, J.R., (1995); “Melhoramento genético do cajueiro”. In: ARAÚJO, J.P.P.; SILVA, V.V. *Cajucultura: Modernas Técnicas de Produção*. Fortaleza: Embrapa-Cnpat, 73-93.
- Bretschneider; B.; Kurfurst; J.; (1987), “Air Pollution control technology”. Amsterdam: Elsevier, p. 296.
- Burket, C. A. V. (2003), “Separação de glicose, frutose, oligossacarídeos e dextranas utilizando zeólitas”. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos,Unicamp.
- Butt, J. B., (1980), *Reaction kinetics and reactor design*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Campos, F. A. M., "Virtudes Nutritivas do Caju", *Anais Fac. Med. Univ. São Paulo*, v 22, (1946), 79-94.
- Cavalcante JR, C. L.; (1998), "Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial", Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 188p. Fortaleza – CE.
- Cerutti, E. L.; (2003), “Separação de compostos petroquímicos em unidades de leito móvel simulado”, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. 133f. Florianópolis – SC.
- CnpatEmbrapa.[http://www.uep.cnps.embrapa.br/publicacoes/Bp38\\_zoneamentocajueiroMA.pdf](http://www.uep.cnps.embrapa.br/publicacoes/Bp38_zoneamentocajueiroMA.pdf), acessado em 20/12/2009.

Cpatsa-Embrapa. <http://www.cpatsa.embrapa.br>, acessado em 20/12/2009.

Dills, W. L. J., (1993); "Protein fructosylation: fructose and the maillard reaction". *American Journal of Clinical Nutrition*, 58, 779S-787S.

França, F.M.C.; (1988), "Produção, comercialização e mercado". In: LIMA, V. de P.M.S. *A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil*. Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, 63-80.

Hanover, L. M., White, J. S., (1993); "Manufacturing, composition and applications of fructose". *American Journal of Clinical Nutrition*, 58, 724S-732S.

Leite, L. A. S. (1994), *A Agroindústria do Caju no Brasil*. EMBRAPA-CNPAT, Fortaleza, 195 p.

Kishihara, S.; Fujii, S.; Tamaki, H; Kim, K. B.; Wakiuchi, N; Yamamoto, T.; (1992); "Continuous chromatographic separation of sucrose, glucose and fructose using a simulated moving-bed adsorber", *International Sugar Journal*, 94, 305-308.

Lopes Neto, A. (1981), "A agroindústria do caju no Nordeste do Brasil e em outros países grandes produtores". BNB-ETENE, Fortaleza, 286 p.

Luz, D.A.; Rodrigues, A. K.O.; Silva, F.R.C.; Torres A.E.B.; Cavalcante Jr., C.L.; Brito, E.S. e Azevedo, D. C. S. (2008), "Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry", *Bioresource Technology*, 99, 2455-2465.

Luz, D.A. (2006), "Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado", *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC*. 132p. Fortaleza – CE.

Mazzotti, M.; Storti, G.; Morbidelli, M.; (1997b), "Optimal Operation of Simulated Moving Bed Units for Nonlinear Chromatographic Separations". *Journal of Chromatography A*, 769, 3-24.

Mazzotti, M.; Baciocchi, R.; Storti, G.; Morbidelli, M.; (1996), "Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 2313-2321.

Migliorini, C.; Mazzotti, M.; Zenoni, G.; Morbidelli, M.; (1998), "Continuous Chromatographic Separation through Simulated Moving Beds under Linear and Nonlinear Conditions", *Journal of Chromatography A*, 827, 161-173.

Maia, G. A.; Monteiro, J. C. S.; Guimarães, A.C.L.; (2001), "Estudo da estabilidade físico-química e química do suco de caju com alto teor de polpa". *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, 21, 43-46.

- Moura Fé, J.A.; Holanda, L.F.F.; Martins, C.B. "Características químicas do hipocampo do caju (*Anarcadium occidentale*, L.)" *Ciencia Agronômica*, Fortaleza, v.2, (1972), 109-112.
- Oliveira, V.H.D.; Andrade, A.P.S.; "*Produção Integrada de Caju*". Abrindo portas para a qualidade. Disponível em: <<http://www.cnpat.embrapa.br/pif/artigo1.pdf>> Acesso em: 08 de outubro de 2004.
- Paiva, F.F.A., Garruti D.S. e Silva Neto, R.M. (2000), "Aproveitamento Industrial do Caju", EMBRAPA-CNPAT, Fortaleza, 85 p.
- Pedefferri, M.; Zenoni, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M; (1999), "Experimental analysis of a chiral separation through simulated moving bed chromatography". *Chemical Engineering Science*, 54, 3735-3748
- Pessoa, P.F.A. de; Leite, L.A. de S.; Pimentel, C.R.M.; (1995), "Situação atual e perspectiva da agroindústria do caju". In: Araujo, J.P. de; Silva, V.V. da; *Cajucultura: modernas técnicas de produção*. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 23- 42.
- Pereira Jr, A.; Graça, J.B.; Pereira, J.; Pereira, M.M.A.; "*Estudo do Suco da Maçã de Caju (Anarcadium occidentale, L.) da Guiné Portuguesa*", *Estud. Agron.*, v.7, (1966), 35-41.
- Peruzzo, L.C, (2003); "Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo". Dissertação de Mestrado—Universidade Federal de Santa Catarina. 93f. Florianópolis – SC.
- Pepper, T., (1990); "Alternative bulk sweeteners". In: Jackson, E.B. *Sugar confectionery manufacture*. Glasgow: Blackie and son Ltd. 13-33.
- Rodrigues, A. E.; Silva, E. A. B.; Souza, A. A. U.; Souza, S. G. U.; (2006), "Analysis of the high-fructose syrup production using reactive SMB technology", *Chemical Engineering Journal*, 118, 167–181.
- Ruthven, D. M., (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons: New York.
- Seagri; (2005), "Em busca do desenvolvimento rural do Ceará", [http://www.seagri.ce.gov.br/em\\_busca\\_desen\\_rural\\_ceara.pdf](http://www.seagri.ce.gov.br/em_busca_desen_rural_ceara.pdf), acessado em 25/02/2008.

- Silva Jr, I. J.; (2006), “Separação Cromatográfica dos Enantiômeros do Anestésico Bupivacaína e Projeto de Condições de Operação em Leito Móvel Simulado”. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.189f. Campinas – SP.
- Storti, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M., Carrá, S.; (1993), “Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes”. American Institute of Chemical.
- Vente, J. A.; Bosch, H.; Haan, A. B.; Bussmann. P. J. T.; (2005); “Evaluation of sugar sorption isotherm measurement by frontal analysis under industrial processing conditions”, Journal of Chromatography A, 1066, 71-78.
- Viard, V., Lameloise, M.L., (1992), “Modelling Glucose-Fructose by Adsorption Chromatography on Ion Exchange Resins”, Journal of Food Engineering, 17, 29- 48.
- Wankat, P.C. “Rate-controlled separations”. Chapman & Hall, London, 1994.