

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**RESINAS DE TROCA IÔNICA APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE XAROPE
PARA REFRIGERANTES: UMA REVISÃO**

Tâmmila Venzke Klug

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Rios

Co-orientadora: Prof. Dra. Simone Hickman
Flôres

Porto Alegre

2011

**RESINAS DE TROCA IÔNICA APLICADA NA CLARIFICAÇÃO DE XAROPE
PARA REFRIGERANTES: UMA REVISÃO**

Tâmmila Venzke Klug

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

.....
Alessandro de Oliveira Rios (Orientador)
Doutor em Ciência dos Alimentos
ICTA/UFRGS

.....
Natália Ghinzelli Vanin
Engenheira de Alimentos
UFRGS

.....
Cristina Correia
Engenheira de Alimentos
UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Elguita e Ervino, pelo apoio, pela confiança, pelos ensinamentos de vida e por todo amor e dedicação.

Agradeço aos meus irmãos, Diego e Jeferson, pelos ensinamentos, pela amizade e por todo apoio durante os momentos difíceis da faculdade transmitidos com muito afeto.

Agradeço a minha prima Raíssa pela amizade e apoio.

Agradeço o meu orientador e amigo Alessandro pela orientação, apoio, pela contribuição para a minha formação e pela amizade.

Agradeço aos Professores Simone, Júlio, Plinho e Erna pela dedicação e contribuição para a minha carreira profissional.

Agradeço aos amigos da Engenharia de Alimentos, Natália V., Daiane, Nicole, Maria, Paula, Juliana, Débora, Ícaro, Rosana, Renata C., Camila, Natália G., Letícia pelo apoio e pelos diversos momentos de alegria.

Agradeço as amigas do Clube das Melancias: Maria, Camila, Anahi, Lucéia, Raíssa por todas as festas e momentos de descontração.

RESUMO

O mercado brasileiro de refrigerantes aumenta a cada ano fazendo do Brasil, o terceiro produtor mundial. Desse modo, novas tecnologias são necessárias para atender a demanda de produção. A utilização de resinas iônicas em soluções de açúcar consiste de uma tecnologia inovadora que visa substituir a utilização do carvão ativado para a retirada de cor, sem alterar as características sensoriais do refrigerante, com maior praticidade e rapidez no processo. A cor característica de cada refrigerante é de suma importância e deve ser mantida uniforme no processo de fabricação, visto que os consumidores estão adaptados com o perfil de cada produto. Neste trabalho o mecanismo de atuação das resinas iônicas foi revisado e as vantagens em relação ao uso do carvão ativado foram discutidas. Dentre as vantagens podemos citar a capacidade de regenerar as resinas que gera redução de custos, pois o carvão ativado após o seu uso é descartado; o tempo de contato para a retirada de cor através de resinas é menor, contribuindo para o aumento de produção; o processo é mais automatizado com o uso de resinas, garantindo maiores condições de higiene na fabricação de refrigerantes; além da redução de custos de matéria-prima, pois o açúcar utilizado pode ser de qualidade inferior, ou seja, maior cor e turbidez, já que o processo de descoloração por resinas é mais eficaz que o processo por carvão.

Palavras – Chave: Refrigerantes, cor, resinas iônicas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química de um Flavonóide.....	16
Figura 2. Formação de ácido carbônico a partir da dissolução de dióxido de carbono em água.....	22
Figura 3. Fluxograma de processamento de refrigerantes.....	24
Figura 4. Carbo-Cooler.....	31
Figura 5. Mecanismo de Troca Iônica.....	37
Figura 6. Fluxograma de processamento de refrigerantes com a utilização de resinas iônicas	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações do açúcar para refrigerantes.....	14
Tabela 2. Características das resinas utilizadas em processos de descoloração.....	41

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	9
2. DEFINIÇÃO DE REFRIGERANTES	11
3. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE REFRIGERANTES	12
3.1. Matérias-primas.....	12
3.1.1. Água.....	12
3.1.2. Açúcar.....	13
3.1.2.1. Corantes do Açúcar	15
3.1.2.1.1. Clorofilas	16
3.1.2.1.2. Flavonóides	16
3.1.2.1.3. Carotenóides	17
3.1.3 Conservantes	18
3.1.4. Acidulantes	19
3.1.5. Antioxidantes	20
3.1.6. Aromatizantes e/ou saborizantes	21
3.1.7. Corantes	21
3.1.8. Dióxido de Carbono.....	22
4. PROCESSAMENTO DE REFRIGERANTES.....	24
4.1. Tratamento da água	25
4.2. Produção de xarope simples	26
4.3. Produção do xarope composto	28

4.4. Carbonatação	29
4.5. Engarrafamento.....	32
4.6. Armazenamento e Distribuição.....	33
5. TECNOLOGIA DE RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A RETIRADA DO XAROPE DE REFRIGERANTES	
5.1. Resinas de troca iônica – Princípios e Características	34
5.2. Características das resinas que influenciam na troca iônica	35
5.3. Ciclo de operação de resinas de troca iônica	37
5.4. Resinas para retirada de cor de xarope de refrigerantes	39
5.5. Vantagens da utilização de resinas iônicas	42
5.6. O emprego das resinas de troca iônica na indústria de alimentos	43
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

Compostos coloridos associados ao açúcar, provenientes da planta e desenvolvidos durante o processo, são indesejáveis em bebidas, contribuindo desfavoravelmente com a cor, odor e sabor do produto final (OLIVEIRA, 2007).

O aumento da demanda de produção de refrigerantes, aliado ao aumento constante de exigência de qualidade dos consumidores propicia a utilização de resinas iônicas para a retirada de cor do xarope simples, como uma alternativa tecnológica ao processo tradicional de utilização de carvão ativado. Como o processo com resinas é mais eficaz, a qualidade sensorial dos refrigerantes é garantida e a tecnologia de produção se torna mais rápida e prática.

O uso desta tecnologia representa grande vantagem para a indústria alimentícia, pois além de garantir qualidade nas características sensoriais do produto e de não provocar alterações indesejáveis, também contribui na redução de custos operacionais, uma vez que as resinas podem ser regeneradas (KONEN & WILSON, 1992).

As resinas vêm sendo cada vez mais utilizadas com aplicação em diferentes tipos de indústrias, expandindo-se para além da purificação e desmineralização de água, que foi uma das primeiras e mais importantes aplicações das resinas de troca iônica. No ramo da indústria alimentícia pode-se citar o seu uso em extração e recuperação de óleos, imobilização de enzimas, remoção de cor de sucos, remoção de metais de vinhos e aguardentes, entre outros.

Apesar do aumento da utilização da tecnologia de resinas iônicas em diferentes processos, os custos de implementação ainda são elevados (PERENNE, 2009). Com o desenvolvimento tecnológico, a perspectiva é de que esses custos se tornem mais acessíveis, possibilitando o seu uso por empresas de médio porte.

O objetivo desta revisão foi apresentar aspectos relacionados à aplicação da tecnologia de resinas iônicas para a retirada de cor de xarope simples, como uma alternativa ao uso de carvão ativado.

2. DEFINIÇÃO DE REFRIGERANTES

Refrigerante é a bebida gaseificada obtida pela dissolução em água potável de suco ou extrato vegetal de sua origem adicionada de açúcares. O refrigerante deverá ser obrigatoriamente saturado de dióxido de carbono industrialmente puro (BRASIL, 1998).

3. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE REFRIGERANTES

Na produção de refrigerantes, é de extrema importância a garantia de qualidade das matérias-primas, que influenciam diretamente as características sensoriais do produto final.

3.1. Matérias-primas

O refrigerante possui como ingredientes básicos: sacarose (açúcar refinado ou cristal), água, dióxido de carbono e como ingredientes opcionais matérias primas naturais de frutas ou de vegetais sob a forma de macerados, extratos e óleos essenciais (desde que comprovadamente inócuos à saúde humana), aromatizantes, aditivos e coadjuvantes de tecnologia/elaboração aprovados em legislação específica. A sacarose pode ainda ser substituída por sacarose invertida, frutose, glicose e seus xaropes (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

3.1.1. Água

A água é considerada a principal matéria prima dos refrigerantes, pois seu conteúdo atinge 90% do total. A água é o veículo de dissolução de açúcar, ácidos, sais, corantes e gás carbônico (MIRANDA, 2011), portanto deve apresentar as características adequadas de minerais e não contribuir com substâncias que possam alterar a aparência, a estabilidade ou o sabor da bebida (BLENFORD, 1997).

Algumas características são necessárias para a água usada em refrigerantes, tais como, baixa alcalinidade (80 ppm de CaCO_3 como limite máximo); teores de sais dentro das especificações; isenção de metais pesados; baixo teor de dureza total (reduzido teor de sais de cálcio e magnésio), pois água muito dura (120-180 mg CaCO_3/L) provoca a precipitação de substâncias corantes do refrigerante; a turbidez não deve ultrapassar 1 mg/L, acima desse valor, a bebida pode apresentar cor e sabores estranhos. Além disso, deve apresentar-se incolor, insípida, inodora, livre de

precipitados e de cloro residual, que pode reagir com compostos fenólicos, encontrados no refrigerante, formando clorofenóis, que tem sabor característico de medicamento (TOCCHINI e NISIDA, 1995 e MIRANDA, 2011).

O controle microbiológico da água deve ser observado, pois microrganismos contaminantes podem ocasionar risco à saúde e comprometer a qualidade dos refrigerantes. Assim, a água deve ser tratada com cloro para garantir uma supercloração, visando sua descontaminação, seguida de uma decloração em filtro de carvão ativo com a finalidade de torná-la adequada para o processo de fabricação (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

Raramente uma fonte de água preencherá todas as necessidades estabelecidas para garantir a qualidade na produção de refrigerantes, assim a água deve passar por tratamentos que garantam os padrões de potabilidade, visando qualidade nas características organolépticas (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

3.1.2. Açúcar

O açúcar é um dos ingredientes mais importantes na produção de refrigerantes. Sua utilização tem como objetivos transmitir sabor adocicado, fornecer “corpo” (textura) à bebida, estabilidade microbiológica e de cor (CHINACHOTI, 1995). Além disso, auxilia na estabilização do CO₂ (ANTUNES e CANHOS, 2002) e juntamente com o ácido cítrico, fixa e realça o sabor.

O açúcar é adicionado numa proporção de 8 a 12% do produto final. A sacarose é o principal açúcar utilizado, posterior a dextrose (glicose) e ao açúcar líquido (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

A sacarose, em meio ácido, sofre reação de inversão, resultando em açúcares redutores: glicose e frutose. A inversão necessita de condições ácidas (pH

< 7,0), e o grau de inversão da sacarose, em um determinado pH, é favorecido por altas temperaturas (CHEN e CHOU, 1993).

O açúcar cristal, utilizado em refrigerantes, deve apresentar polarização entre 99,7 e 100%. Os 0,3% de impurezas presentes representam a presença de açúcares redutores (glicose e frutose), água, sais minerais, outros sacarídeos e uma pequena participação de polissacarídeos (amido), partículas sólidas minúsculas e compostos coloridos oriundos da cana de açúcar (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

O açúcar cristal deve atender algumas especificações, demonstrados na Tabela 1. Se estas especificações não forem atendidas, o açúcar deve ser tratado, a fim de alcançar os limites propostos (FANTINEL, 2000).

Tabela 1: Especificações do açúcar para refrigerantes

Características	Limites máximos
Polarização	99,5% - 100%
Cor (Unidade ICUMSA)	60
Turbidez (Unidade ICUMSA)	45
SO ₂	20 mg/kg
Cinzas Condutimétricas	0,035%
Arsênio	1 mg/kg
Cobre	2 mg/kg
Mercúrio	0,05 mg/kg
Chumbo	1 mg/kg
Pontos Pretos	20 unidades/100g de amostra
Odor - Sabor	Nenhum
Presença de Flóculos	Nenhum

Fonte: Adaptado de FANTINEL, 2000.

A cor do açúcar é um dos itens de especificação que caracterizam a sua qualidade. Este item mede a maior ou menor capacidade de passagem da luz através de uma solução de açúcar na concentração de 50%, em um comprimento de onda definido (420 nm). Indústrias alimentícias utilizam açúcares classificados com

cor <45 U.I., <100 U.I., <150 U.I., <200 U.I. e <400 U.I. Geralmente, associam-se açúcares de menor cor a açúcares de melhor qualidade, uma vez que a cor e transparência de refrigerantes serão afetadas com a utilização de um açúcar de maior coloração (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

O teor de cinzas no açúcar origina-se de substâncias salinas, principalmente sais de cálcio, magnésio, ferro e silício. Esses sais estão presentes no caldo de cana original e também são incorporados pelo processo industrial através do contato com partes metálicas dos equipamentos e pela adição de leite de cal (AMBEV, 2011).

Outro parâmetro importante para a qualidade do açúcar é a turbidez. A turbidez é proveniente das ceras das folhas e colmos da cana; polissacarídeos de alto peso molecular e colóides protéicos da cana (AMBEV, 2011).

3.1.2.1. Corantes do Açúcar

Os corantes do açúcar são hidrofóbicos (apolares), aniônicos e com diferentes pesos moleculares.

Os corantes do açúcar bruto podem ser classificados em pigmentos naturais da cana de açúcar e corantes formados durante o processamento do açúcar (HAMACHI *et al.*, 2003).

Dentre os principais pigmentos naturais de cor encontrados na cana de açúcar destacam-se as clorofilas, xantofila, caroteno e os flavonóides (flavonas, flavonóis, chalconas, catequinas e antocianinas) (MERSAD *et al.*, 2003).

No processamento do açúcar, algumas condições externas podem formar compostos coloridos, como as melaninas devido ao escurecimento enzimático; melanoidinas através da reação de *Maillard* e caramelos resultantes da degradação térmica da sacarose (KADER *et al.*, 1996).

3.1.2.1.1. Clorofilas

As clorofilas são os pigmentos naturais mais abundantes presentes nas plantas e ocorrem nos cloroplastos das folhas e em outros tecidos vegetais. Estudos em uma grande variedade de plantas caracterizaram que os pigmentos clorofilianos são os mesmos. As diferenças aparentes na cor do vegetal são devidas à presença e distribuição variável de outros pigmentos associados, como os carotenóides (VON ELBE, 2000).

Em geral, as clorofilas são relativamente instáveis e sensíveis à luz, aquecimento, oxigênio e a degradação química (SCHOEFS, 2002).

3.1.2.1.2. Flavonóides

Os flavonóides são compostos derivados das flavonas que estão presentes desde as raízes até as flores e frutos das plantas, sendo localizados nos vacúolos das células (MANTHEY e BUSLIG, 1998), sob diversas formas estruturais todas contendo 15 átomos de carbono em seu núcleo básico ordenados na configuração C6-C3-C6 (Figura 1).

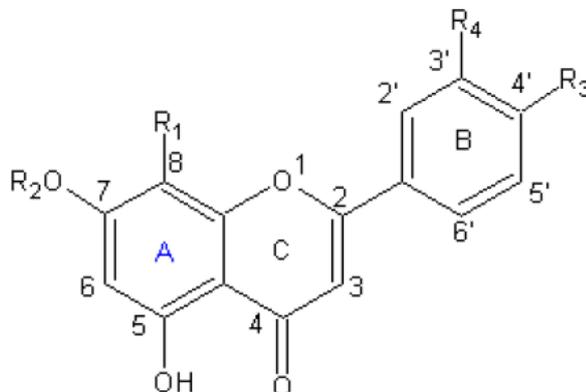


Figura 1. Estrutura química de um Flavonóide

Fonte: MANTHEY e BUSLIG (1998)

A estrutura dos flavonóides está baseada no núcleo flavilium, o qual consiste de três anéis fenólicos. O benzeno do primeiro anel é condensado com o sexto carbono do terceiro anel, que na posição 2 carrega um anel de fenil-benzeno como substituinte. O terceiro anel pode ser um pirano heterocíclico, gerando as estruturas básicas das leucoantocianinas (ou proantocianinas ou catequinas) e as antocianidinas, denominado de núcleo flavan. No caso do terceiro anel apresentar-se como uma pirona, ocorre a formação das flavonas, flavonóis, flavanonas, isoflavonas, chalconas e auronas, recebendo a denominação de núcleo 4-oxo-flavonóide (AHERNE & O'BRIEN, 2002).

Os flavonóides são compostos polares, levemente ácidos, assim, são solúveis em etanol, metanol e butanol e combinações de solvente com água. Podem sofrer degradações quando em meio alcalino na presença de oxigênio (MANTHEY e BUSLIG, 1998).

As classes de flavonóides mais abundantes na cana-de-açúcar são as flavonas e seus derivados metilados e glicosilados, estando presentes tanto os O-glicosídeos como os C-glicosídeos (SMITH e PATON, 1985).

3.1.2.1.3. Carotenóides

Os carotenóides são inicialmente divididos em dois grandes grupos, os carotenos que quimicamente são hidrocarbonetos e as xantofilas que são derivados oxigenados. Neste último grupo estão incluídos pigmentos que possuem em sua estrutura grupos hidroxílicos, carbonílicos, carboxílicos e/ou epóxidos. Estes pigmentos podem ser ainda acíclicos, monocíclicos ou bicíclicos, além de apresentar muitas outras modificações estruturais permitindo obtenção de uma diversidade de compostos (BRITTON, 1995).

A coloração dos carotenóides varia do amarelo, passando pelo laranja, até o vermelho intenso e resulta da multiplicidade de duplas ligações conjugadas (BRITTON, 1995).

A estrutura básica dos carotenóides é um tetraterpeno com 40 átomos de carbono, formado por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos, ligados de tal forma que a molécula é linear com simetria invertida no centro (RODRIGUES, 1999).

3.1.3 Conservantes

Os refrigerantes são pouco susceptíveis ao crescimento microbiano devido a elevada concentração de CO₂ dissolvido, alta acidez e pH relativamente baixo, porém, os conservantes são necessários para a prevenção de contaminações durante o armazenamento prolongado em temperatura ambiente (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

As leveduras toleram a acidez dos refrigerantes e podem se multiplicar sob condições anaeróbias. Os mofoes podem se desenvolver em ambientes ácidos, mas necessitam de oxigênio dissolvido, que não deve existir em refrigerantes. Além disso, bactérias lácticas e bactérias acéticas podem se desenvolver em certos níveis de pH ácido (MASSA *et al.*, 1998)

A deteriorização microbiológica de refrigerantes geralmente ocorre quando o produto encontra-se em fase de distribuição, em torno de quatro a seis semanas após a data de produção. As possíveis conseqüências da deteriorização são a ocorrência de floculação, sedimentação, presença de odor e sabor desagradável, além do aumento do nível de gás carbônico devido à fermentação de leveduras contaminantes (DOYLE, 2001).

Segundo a legislação brasileira os conservadores permitidos e mais utilizados para bebidas não alcoólicas são: ácido benzóico e seus sais de sódio, cálcio e potássio, com concentração máxima permitida de 0,05g/100mL; dióxido de enxofre, com concentração máxima permitida de 0,004g/100mL; ácido sórbico e seus sais de sódio, potássio e cálcio, com concentração máxima permitida de 0,08g/100mL para bebidas sem gás e 0,03g/100mL para bebidas com gás (BRASIL, 2007).

Os benzoatos são os aditivos mais indicados para a conservação de alimentos ácidos e bebidas carbonatadas, atuando contra bolores, leveduras e bactérias. Em relação ao controle bacteriano são pouco ativos devido à baixa atividade acima de pH 4,5, onde o principal tipo de deteriorização é a bacteriana (TFOUNI e TOLEDO, 2001).

Segundo TFOUNI e TOLEDO (2001) o benzoato de sódio combina-se com a glicina e transforma-se em ácido hipúrico, que é facilmente excretado por via renal, assim, o benzoato de sódio não se acumula no organismo, promovendo a ausência de toxicidade.

3.1.4. Acidulantes

Os acidulantes são considerados importantes para a qualidade sensorial de refrigerantes, assim, a formulação da bebida deve ter um equilíbrio exato de açúcar e ácido (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

Geralmente, os acidulantes possuem funções, tais como, controlar o valor do pH; agir como sequestrante de íons metálicos (ferro, manganês, cobalto, cromo e cobre); realçar sabor e aroma; ação antimicrobiana; além de aumentar a efetividade de benzoatos, propionatos e sorbatos como conservantes e estabilizar o ácido ascórbico (ANTUNES e CANHOS, 2002; BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998; SIMÃO, 1986).

Para a produção de refrigerantes, os acidulantes mais utilizados são os orgânicos (ácido cítrico, ácido málico e ácido tartárico) e os inorgânicos (ácido fosfórico) (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

O ácido cítrico é considerado um aditivo multifuncional apropriado para vários tipos de aplicações: acidificador, flavorizante, tamponante e sequestrante (ARAÚJO, 2001). O ácido fosfórico possui o menor pH de todos os acidulantes, sendo

empregado na produção de refrigerantes tipo “cola” (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998; TOCCHINI e NISIDA, 1995). O uso do ácido fosfórico é limitado, pois de acordo com a legislação, o teor máximo permitido no Brasil é de 0,07g/100mL de refrigerante (BRASIL, 1999).

3.1.5. Antioxidantes

A reação de oxidação inicia-se de uma causa externa como luz, calor ou presença de uma substância reativa, tais como, metais pesados, peróxidos e oxigênio (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998).

Um antioxidante pode ser definido como qualquer substância que, presente em baixas concentrações, frente a um substrato oxidável, retarda ou previne a oxidação de tal substrato (HALLIWELL, 2006)

Outra definição que pode ser dada aos antioxidantes seria a de substâncias que previnem a reação de vários constituintes do alimento com o oxigênio (PSZCZOLA, 2001). O efeito do antioxidante está na inativação dos radicais livres, na complexação dos íons metálicos ou na redução dos hidroperóxidos para produtos incapazes de formar radicais livres e produtos de decomposição (ARAÚJO, 2001).

O ácido ascórbico é o antioxidante mais utilizado na fabricação de refrigerantes (SOUZA, 1992), sendo que este composto pode evitar problemas de descoloração, desenvolvimento de “off flavors” e outros tipos de oxidação, através de sua capacidade de ligar-se ao oxigênio e atuar como agente quelante de metais, principalmente o cobre (ANTUNES e CANHOS, 2002).

3.1.6. Aromatizantes e/ou saborizantes

Aromatizante é a substância que confere e intensifica o aroma dos alimentos. Flavorizante é a substância que confere ou intensifica o gosto e o aroma dos alimentos (ANTUNES e CANHOS, 2002).

Os aromatizantes exercem diversas funções como a de criar sabores inexistentes, reforçar, substituir, repor ou mascarar aqueles presentes. (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998). Os aromatizantes utilizados em refrigerantes são: sucos naturais, extratos naturais, óleos essenciais, emulsões e aromas (naturais ou sintéticos) (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010). Sucos de frutas concentrados são utilizados no lugar do suco simples, pois na diluição com água carbonatada, o aroma da fruta se torna mais autêntico (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

Refrigerantes tipo cola são aromatizados por extrato da raiz de cola juntamente com até 10% de cafeína e uma mistura de essências que podem ser preparadas de fontes naturais ou artificiais (VARNAM e SUTHERLAND, 1997)

Os aromas naturais são obtidos de plantas, ervas, flores, folhas e frutos, os quais acumulam óleos essenciais. Por sua vez, os aromas artificiais podem ser semi-sintéticos, obtidos a partir da modificação química de aromas naturais; ou sintéticos, obtidos a partir do carvão, petróleo, água e ar (TOCCHINI e NISIDA, 1995). O aromatizante sintético normalmente é mais estável, mais puro quimicamente, possui alto rendimento, por ser mais concentrado, além de ser mais barato que os naturais (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

3.1.7. Corantes

Os corantes conferem ou intensificam a cor dos alimentos, são usados para restituir, melhorar ou padronizar a coloração dos produtos (GAVA, 1978).

Os corantes não alteram o sabor dos refrigerantes, mas são usados para reforçar a percepção do aroma pelos consumidores. Em alguns casos a cor é de fato de maior importância do que o sabor devido à impressão causada ao consumidor (VARNAM e SUTHERLAND, 1997). Alguns estudos relatam que o consumidor não aceita alguns produtos alimentícios, se estes não possuírem a cor esperada (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998c).

Os corantes podem ser classificados em naturais (C.I) (obtidos de produto vegetal ou animal); artificiais (C.II) (obtidos através de síntese orgânica), sintéticos idênticos aos naturais (C.III), inorgânicos (C.IV) e caramelo (C.V) (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

O uso de corantes artificiais é limitado e controlado pela legislação, sendo que mais conhecidos são o amarelo tartrazina (amarelo), amarelo crepúsculo (alaranjado), amaranto (roxo), vermelho sólido (bordeaux) e azul (azul escuro) (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

3.1.8. Dióxido de Carbono

O CO₂ é o único gás apropriado para a produção de refrigerante. O gás carbônico é um gás incolor, pouco reativo, não tóxico, sem sabor, que quando dissolvido em água apresenta sabor ácido e um ligeiro odor picante, resultante da formação do ácido carbônico (Figura 2) (SANTANA,1995; VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

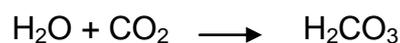


Figura 2. Formação de ácido carbônico a partir da dissolução de dióxido de carbono em água

Fonte: VARNAM e SUTHERLAND (1994).

O CO₂ é um ingrediente básico do refrigerante, assim, sua pureza é de extrema importância, pois pode representar um veículo de deterioração aromática. Usualmente, a pureza mínima exigida é de 99,9% e total inexistência de óleo (SANTANA, 1995). O gás carbônico pode ser liquefeito a temperaturas e pressões moderadas, permitindo um volume adequado para o transporte e armazenamento (MITCHELL, 1990).

Um fator importante na qualidade dos refrigerantes é o volume de CO₂. A variação desse volume influencia diretamente o sabor e aroma do produto, pois o gás carbônico proporciona vida à bebida e realça o seu sabor (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010), conferindo ao refrigerante uma impressão sensorial de gasoso, efervescente (“sparkling”) e sabor característico ao ser consumido (GIESE, 1995).

A solubilidade do CO₂ em ambos os produtos, água e refrigerante, permite sua retenção na solução a pressão atmosférica e temperatura ambiente, sendo que uma ligeira agitação provocará uma formação de bolhas de gás proveniente do corpo da bebida, a qual criará um atrativo efeito efervescente (MITCHELL, 1990).

O gás carbônico tem efeito sobre as bactérias gram-negativas aeróbias e psicrófilas, funcionando como conservante e inibindo o crescimento dos microrganismos aeróbios (BRAHMA, 1991)

O dióxido de carbono deve ser industrialmente puro e possuir quantidade mínima dissolvida de 1,0 V (volume dióxido de carbono) (ANVISA, 1998). A unidade de medida é o Volume, que é definido como a quantidade de CO₂ que um dado volume de água absorve à pressão atmosférica (760 mmHg) e a 15,5 °C de temperatura (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

4. PROCESSAMENTO DE REFRIGERANTES

O processamento de refrigerantes envolve as seguintes etapas: tratamento da água, produção de xarope simples, produção de xarope composto, carbonatação e envase (Figura 3).

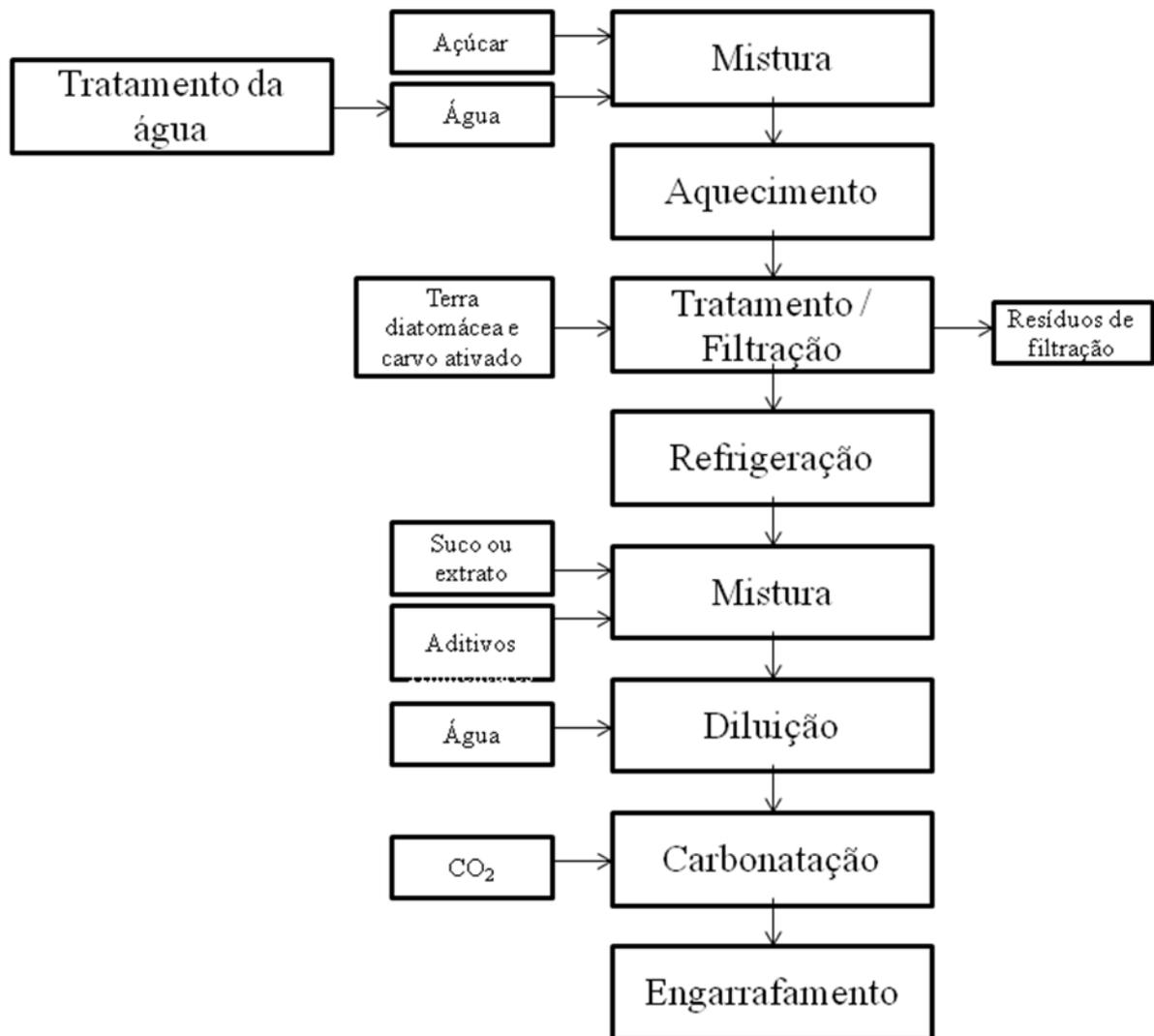


Figura 3. Fluxograma de processamento de refrigerantes.

Fonte: Adaptado de BARNABÉ e VENTURINI FILHO (2010).

4.1. Tratamento da água

Devido à importância da qualidade da água, o seu tratamento é obrigatório e varia de acordo com a fonte e de sua composição química. Os principais objetivos do tratamento da água são a eliminação de microrganismos, eliminação de matéria orgânica, remoção de partículas em suspensão, correção da dureza e do sabor (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

O termo “água bruta” designa a água sem tratamento. A água bruta pode vir de uma variedade de fontes, tais como, poços artesianos, fontes superficiais como rios e lagos e água encanada municipal. Águas brutas, tanto de superfície como de subsolo, são sujeitas a mudanças sazonais, assim como eventos imprevisíveis no ambiente vizinho, que podem influenciar significativamente na sua qualidade. É importante, no entanto, que se mantenha uma qualidade consistente, isto é, se faz necessário que a qualidade da água e, portanto, a do refrigerante seja padronizada, uma vez que não se desejam sabores ou odores adversos no produto final.

O tratamento da água é feito através da remoção de partículas microscópicas ou coloidais por coagulação e filtração, seguido de redução de dureza e ajuste de pH (VARNAM e SUTHERLAND, 1997). De modo geral, as principais etapas de tratamento da água na indústria de refrigerantes incluem: cloração, abrandamento, floculação e posterior separação das partículas (por decantação ou flotação), filtração em filtro de areia, supercloração, filtração por carvão ativado e polimento final (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

A desaeração da água é exigida para facilitar a carbonatação subsequente, pois minimiza os problemas de espuma causados pela liberação do gás carbônico devido ao oxigênio, além de problemas sensoriais. Na prática, o oxigênio dissolvido deve ser reduzido no mínimo de 8-9 a 1 mg/L (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

Para a água da rede pública, de melhor qualidade, pode-se usar a técnica de purificação realizada através de resina de troca iônica. A cloração é o método

preferido para a destruição dos microrganismos, sendo que a filtração com carvão ativo permite a retirada do excesso de cloro (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

4.2. Produção de xarope simples

A base de produção de bebidas carbonatadas e não alcoólicas está, inicialmente, na preparação, em mistura, de uma solução com características próprias em sabor, cor e odor, denominado por “xarope de açúcar” ou “xarope simples”. (AMARAL et al., 2003). Xarope simples é o produto da diluição do açúcar em água. A concentração usual para refrigerantes é de 60 °Brix, ou seja, 60 gramas de sacarose em 100 gramas de solução. Sua densidade nesta concentração é de 1,2864g/cm³ (20°C).

De acordo com BARNABÉ e VENTURINI FILHO (2010) o xarope simples pode ser obtido por processo à frio ou quente, acidificados ou não.

O processo à frio consiste na dissolução do açúcar em água à temperatura ambiente. Este xarope é mais viscoso, assim, há a necessidade de agitadores mais potentes, o que dificulta a filtração, além de possibilitar fácil contaminação microbiana. As vantagens deste processo são uso de equipamentos mais simples e menor gasto de energia, pois não há a necessidade de resfriamento subsequente.

No processo à frio acidificado o produto é obtido com a adição de ácido ao xarope simples frio, o qual fica menos sujeito ao ataque de microrganismos.

No processo à quente a água e o açúcar são aquecidos para facilitar a dissolução e eliminar os microrganismos, sendo que quando haverá estocagem do produto este processo é o preferido. Existem dois métodos de preparo, o método da ebulição (fervura por 1-2 minutos) e processo de pasteurização (85°C/5minutos).

Por fim, no processo à quente acidificado é adicionado ácido ao xarope antes ou durante o aquecimento, obtendo-se inversão total ou parcial do açúcar (sacarose) tornando o xarope menos susceptível ao ataque microbiano.

Industrialmente, a elaboração do xarope simples é efetuada em uma sala isolada, denominada xaroparia, onde são utilizados como equipamentos um tanque dissolvedor (com agitador), um filtro de placas e um trocador de calor.

As quantidades de água e açúcar para a fabricação do xarope simples são determinadas levando-se em consideração os seguintes critérios: concentração comum e volume final do xarope simples, a ser preparado e rendimento do processo.

Nos processos a quente, a água utilizada no tanque dissolvedor deve estar previamente aquecida a 60°C para a dissolução do açúcar. Essa dissolução deve ocorrer gradativamente e sob constante agitação, visando uma mistura homogênea. Posteriormente, a temperatura é elevada para 85±5°C e adiciona-se carvão ativado em pó, na proporção de 2 a 5 gramas por Kg de açúcar, para clarificação do xarope. O tempo de contato é de 20 a 30 minutos, mantendo-se a temperatura constante. O carvão ativado purifica misturas, adsorvendo impurezas responsáveis pela existência de cor, odor, sabor e turvação. Além do carvão ativado, é adicionado um coadjuvante de filtração (terra infusória ou diatomácea) na mesma quantidade do carvão, com o objetivo de facilitar a operação de filtração do xarope (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

Segundo MUCCIACITO (2006) carvão ativado é um material poroso, de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas. Na adsorção em fase líquida as moléculas aderem-se fisicamente sobre o adsorvente através de forças relativamente fracas chamadas "Van der Waals". O carvão ativado é amplamente aplicado na redução de cor, via a adsorção de elementos corantes presentes no produto tratado, ou de compostos orgânicos dissolvidos e indesejáveis.

A etapa posterior é a filtração do xarope simples em filtro de placas (verticais ou horizontais), utilizando terra diatomácea como auxiliar de filtração. A finalidade desta operação é separar o carvão ativado, a terra infusória e outras partículas do xarope, removendo assim, partículas em suspensão, que conferem turbidez ao mesmo (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

Em seguida, o xarope simples é resfriado até 15-25 °C, com a finalidade de preservá-lo contra contaminação microbiológica, evitar a inversão da sacarose e a perda de aromas após a adição de flavorizantes. O resfriamento é realizado através de trocadores de calor de placas de dois ou três estágios (SANTANA, 2000).

O desejável seria preparar o xarope simples e imediatamente utilizá-lo na produção, porém como isto nem sempre ocorre, o ideal é que o tempo de armazenamento não ultrapasse 12 horas (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

4.3. Produção do xarope composto

O xarope composto é o xarope simples adicionado dos demais ingredientes utilizados na formulação dos refrigerantes. Tal xarope deve ser preparado em tanques e tinas de aço inoxidável, equipados com agitadores apropriados, de forma a garantir a perfeita homogeneização dos componentes e evitar a incorporação de ar (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

De acordo com SANTANA (2000) no preparo do xarope composto, o xarope simples deve ter o volume e o °Brix ajustados. A adição dos demais ingredientes deve ocorrer conforme a sequência previamente estabelecida na formulação: xarope simples, conservante, acidulante, antioxidante, suco de fruta, aromatizante, corante e água de clorada, caso contrário, podem ocorrer turvações irreversíveis no produto final. Após a conclusão da composição do xarope composto, o tanque deve ser agitado, em média, por 15 minutos e por alguns instantes a cada 30 minutos. A conclusão do preparo do xarope composto deve-se dar até 60 minutos antes do engarrafamento, exceto para produtos tipo cola. Estes devem ser envasados somente após um tempo mínimo de 24 h para que ocorra a maturação de sabores e odores e inversão da sacarose

Na fabricação de xarope composto para refrigerantes *diet*, algumas normas devem ser seguidas, tais como: o tanque de preparação do xarope deve ser específico para refrigerantes dietéticos, os edulcorantes devem ser guardados em

locais exclusivos, o controle da proporção água e xarope, por não utilizar açúcar, deve ser efetuado através da determinação da acidez do refrigerante. A dissolução da sacarina sódica, ciclamato de sódio e citrato de sódio, pode ser feita diretamente no tanque de preparo, exceto para o aspartame, que deve ser preparado à parte na concentração de 10% (p/v) (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

Em seguida, o xarope composto será resfriado (-1°C) para possibilitar um melhor controle da carbonatação, redução das perdas do gás no engarrafamento e menor desgaste do equipamento (TOCCHINI; NISIDA, 1995).

4.4. Carbonatação

A carbonatação é o processo de injeção de dióxido de carbono (CO_2) na água ou em uma bebida (SCHACHMAN, 2005). A quantidade de CO_2 no refrigerante é um fator importante na qualidade do produto final, visto que o CO_2 afeta diretamente o sabor e aroma (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

Segundo SCHACHMAN (2005) o nível ótimo de carbonatação varia de acordo com o aroma e as características dos diferentes sabores de refrigerante. Geralmente, refrigerantes tipo cola têm níveis de carbonatação maiores (3-4 v/v) e sabores de frutas tendem a ter níveis mais baixos (2,5-2,8 v/v).

Os equipamentos de carbonatação são constituídos, normalmente, por três etapas distintas: desaeração da água (promove a retirada do oxigênio dissolvido na água usada na diluição do xarope composto), misturador (efetua a mistura da água e do xarope composto) e carbonatador (promove a dissolução do CO_2 na bebida) (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010). Existem diversos tipos de equipamentos que podem ser empregados, sendo que os mais utilizados atualmente são *mixer*, *carbo-cooler*, *star-blend* e *flo-mix*.

A desaeração da água facilita as operações posteriores de carbonatação e enchimento, além de melhorar a qualidade sensorial da bebida. Baixos níveis de ar requerem pressão de CO_2 menor para a carbonatação e reduzem os problemas de

formação de espuma devido ao escape de gás durante o enchimento. Altos níveis de ar aumentam a deterioração durante o armazenamento e fazem com que o CO₂ escape rapidamente da bebida (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

Os equipamentos desaeradores podem ser de três tipos (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010):

a) A vácuo – a água passa por um tanque com “pressão negativa”, que está conectado a uma bomba de vácuo, removendo o ar do líquido. Quanto menor a temperatura do líquido, mais eficaz será a retirada do oxigênio;

b) Por arraste de gás inerte – utiliza-se um fluxo de gás inerte (CO₂ ou N₂). A água passa por um tanque com pressão positiva de CO₂ ou N₂, ocorrendo a troca molecular do oxigênio pelo gás inerte;

c) Térmico – o aquecimento reduz a solubilidade dos gases dissolvidos, removendo-os. Usualmente, utiliza-se o processo à vácuo ou térmico combinado com o arraste de oxigênio por gás inerte, por ser mais viável economicamente.

Os misturadores podem ser do tipo contínuo ou de batelada. Os misturadores contínuos possuem válvulas pneumáticas que controlam a dosagem de água e de xarope composto, além de sondas de nível para verificação e controle das quantidades de água e xarope dosado. Nos misturadores de batelada, o xarope é adicionado ao tanque até determinado nível e, em seguida, é adicionada água na quantidade desejada. Após a mistura, o xarope composto é transferido para o carbonatador (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

TOCCHINI e NISIDA (1995) descrevem dois métodos de carbonatação de refrigerante: a) o xarope composto é dosado na garrafa, seguindo-se da adição de água previamente carbonatada até completar o volume e, fechamento da garrafa; b) a mistura do xarope composto com a água é efetuada anteriormente em um pré misturador (proporcionador ou Carbo-Cooler) que dosa automaticamente as quantidades de água e concentrado na mistura, sendo a seguir efetuado o resfriamento da mistura e sua carbonatação. A Figura 4 ilustra o equipamento Carbo-Cooler.



Figura 4. Carbo-Cooler

Fonte: LPM (2011)

Os fatores que influenciam o grau de carbonatação são: a) pressão do sistema – quanto maior a pressão no interior do carbonatador, maior a concentração de CO_2 no líquido; b) temperatura do líquido – quanto mais baixa a temperatura, desde que acima do ponto de congelamento da bebida, maior a solubilidade do CO_2 no líquido, assim, o uso de água ou mistura resfriada possibilita melhor carbonatação; c) tempo durante o qual o líquido está em contato com o CO_2 ; d) área de interface entre o líquido e o CO_2 e) receptividade ou afinidade do líquido para o CO_2 - a água é mais receptiva para CO_2 do que soluções de açúcar ou sal e; f) presença de outros gases misturados com CO_2 dependem de suas quantidades e solubilidade, proporções destes gases extrínsecos será dissolvidos em vez de CO_2 (MITCHELL, 1990; BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

A perda de CO_2 , após a carbonatação, tem como principais fatores responsáveis: a) presença de núcleos ou partículas que atuam como ponto de descarga de CO_2 ; b) excesso de ar (mais solúvel, tem maior tendência de se

incorporar a bebida); c) agitação excessiva e; d) armazenamento impróprio (TOCCHINI e NISIDA, 1995).

4.5. Engarrafamento

Após a carbonatação, as garrafas seguem para a enchedora, onde no processo de enchimento as embalagens passam para um sistema de lacração. Para as garrafas de vidro e de PET é utilizado um equipamento chamado arrolhador e para as latas, recravador. Nesta etapa é necessário garantir boa vedação para evitar vazamentos, perda de CO₂, entrada de ar (SOMMER, 2003). Em seguida as embalagens são codificadas, rotuladas, empacotadas e enviadas para o armazenamento.

Os refrigerantes são envasados em garrafas retornáveis de vidro, garrafas PET e latas. O vidro apresenta como vantagens de utilização o alto valor mercadológico de visualização, devido à transparência e perfeita impermeabilidade. Contudo as desvantagens são devido aos custos operacionais elevados, a fragilidade do material, o peso relativamente grande e o preço elevado comparado com latas e garrafas PET (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

As garrafas de vidro necessitam passar por uma lavagem, realizada em máquinas lavadoras específicas, com água aquecida (50 a 80 °C) e soda cáustica (1,5 a 3,0%), antes do engarrafamento. Esta lavagem abrange três etapas: imersão e aspensão das garrafas em solução de soda cáustica, em combinação com outros agentes de limpeza (mínimo 5 minutos), lavagem com escovas no interior e exterior, e lavagem final com água potável (BARNABÉ e VENTURINI FILHO, 2010).

Segundo ABRALATAS (2011) latas apresentam vantagens por serem leves e resistentes; possuem excelente barreira contra luz e água; gelam mais rapidamente; propiciam a impressão em várias cores; os gastos com transporte são reduzidos devido ao baixo peso; menor custo de estocagem, uma vez que o seu empilhamento

é simples e seguro e como são embalagens menores e de fácil movimentação possuem um maior giro que as demais.

O uso de embalagens PET pelas empresas de refrigerantes possibilitou, de imediato, a redução do custo do produto, uma vez que fazia uso, sobretudo no período de valorização cambial (1994-1998), de insumos de menor valor. No entanto, o maior ganho associado às garrafas PET está na redução dos custos logísticos, decorrentes da eliminação de atividades de transporte de retorno e estocagem na indústria de bebidas (SANTOS e AZEVEDO, 2003).

De acordo com BARNABÉ e VENTURINI FILHO (2010) as principais vantagens do uso de embalagens PET são: a) descartáveis, dispensando a troca de vasilhame pelo consumidor no ato da compra; b) recicláveis; c) inquebráveis, não havendo perdas na linha de envasamento e entrega; d) conservam o sabor e o aroma do produto; e) facilitam a lavagem das garrafas, reduzindo os investimentos com produtos de limpeza e máquinas de lavar; f) reduzem o custo operacional dos pequenos fabricantes de bebidas; g) agilizam a distribuição dos produtos, por serem mais leves, proporcionando maior capacidade no transporte; h) ampliam as vendas dos refrigerantes regionais, acirrando a concorrência entre os produtores; i) facilitam a coleta, o transporte e o armazenamento do vasilhame. Porém, o uso de embalagem PET (2-3L) requer um nível ligeiramente alto de carbonatação comparado com o vidro para compensar a perda de CO₂ pelas paredes do recipiente durante armazenamento e a cada abertura sucessiva durante o consumo (VARNAM e SUTHERLAND, 1997).

4.6. Armazenamento e Distribuição

Alguns cuidados são necessários durante o período de armazenamento e distribuição para a garantia da qualidade do refrigerante produzido, tais como, manter o produto em local limpo, seco e arejado, longe de umidade excessiva, sob temperatura amena, sem exposição ao sol, sobre paletes e afastado de tetos e

paredes. O cumprimento do *FIFO* deve ser rigoroso para garantir a rotatividade dos estoques (MORAES, 2003).

Produtos expostos à luz solar e altas temperaturas podem sofrer alterações no sabor, odor e cor, além de afetar a carbonatação, pois o calor diminui a solubilidade do CO₂ no líquido (MORRIS, 1959)

5. TECNOLOGIA DE RESINAS DE TROCA IÔNICA PARA A RETIRADA DE COR DO XAROPE DE REFRIGERANTES

5.1. Resinas de troca iônica – Princípios e Características

Resinas de troca iônica podem ser caracterizadas como polímeros de alta massa molar que contém grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina de adsorção é aquela que não possui os grupos iônicos em sua estrutura (KUNIN e MYERS, 1952)

Diferentes princípios podem ser utilizados em relação à síntese da matriz das resinas, como a polimerização ou a policondensação. Atualmente, resinas obtidas por polimerização são as mais utilizadas por apresentar maior durabilidade e alta capacidade, além da estabilidade térmica e química (DORFNER, 1991; HARLAND, 1994).

Os tipos de resinas mais conhecidos são os trocadores iônicos inorgânicos e os trocadores iônicos sintéticos. Dentre os trocadores iônicos inorgânicos pode-se citar: zeólitas, bertonitas, aminosilicato de sódio, celulose, dextrose e agarose. Esses trocadores não são utilizados por possuírem desvantagens, como, baixa capacidade e maior necessidade de tempo para regeneração (DORFNER, 1991).

O grupo dos trocadores iônicos orgânicos sintéticos é classificado segundo o material da matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura

da resina. As resinas podem ser constituídas por diferentes materiais, como a acrílico - divinilbenzeno ou a estireno – divinilbenzeno.

Existem dois tipos básicos de resinas considerando os grupos iônicos funcionais fixados à matriz: Aniônicas (fortes e fracas) e Catiônicas (fortes e fracas). Os termos: forte e fraca se referem à força que o grupo iônico afixado tem de se dissociar completamente ou não. As resinas catiônicas fortes possuem, normalmente, grupo ativo de ácido sulfônico e as catiônicas fracas possuem grupos carboxílicos e fosfóricos. As resinas aniônicas fortes contêm grupos amino-quarternários e as aniônicas fracas contêm outros amino-grupos acoplados à matriz. Como nas resinas aniônicas espera-se a troca de ânions, os grupos da resina devem ser cátions, ou cátions de bases (fortes ou fracas) (KUNIN e MYERS, 1952; HELFFERICH, 1962; HIESTER *et al.*, 1963). Resinas de adsorção polimérica também são consideradas trocadores iônicos orgânicos sintéticos.

Além dos grupos iônicos funcionais, a estrutura da matriz também diferencia cada resina e pode ser: gel, macroporos, isoporos e pelicular. As resinas de estrutura gel são as que durante a polimerização a rede obtida tem a forma de gel. As macroporosas são resinas produzidas a partir de monômeros, em presença de solventes, que geram uma estrutura porosa formada ao longo da polimerização. As isoporosas tem estrutura com poros uniformes e as resinas peculiares são resinas de formas alternativas, com formas de filme, fibra, placa, etc (CREN, 2009).

5.2. Características das resinas que influenciam na troca iônica

No processo de troca iônica, características inerentes à resina (fase sólida), à solução a ser tratada pelas resinas (fase líquida) e aos íons envolvidos na troca, são consideradas importantes (CREN, 2009).

O tamanho da partícula, a porosidade, o grau de *crosslinking* (o grau de interligações da matriz da resina), o efeito *swelling* (encharcamento), a capacidade de troca, a seletividade, a estabilidade, as propriedades eletrostáticas da resina e o

solvente de contato são algumas características de forte influência no processo de troca iônica (HELFFERICH, 1962 e DORFNER, 1991).

O tamanho da partícula tem influência cinética e hidráulica na troca iônica. Normalmente os tamanhos de partícula de trocadores iônicos atingem entre 0,3 a 1,2 mm de diâmetro. Em processos com leito fixo, a taxa de fluxo é geralmente dependente do tamanho de partícula (DORFNER, 1991).

O grau de ligações cruzadas do trocador iônico é estabelecido durante o seu processo de produção e afeta diretamente a solubilidade, a capacidade de troca, o teor de água, a seletividade, as alterações de volume, a resistência à oxidação, a estabilidade mecânica e térmica, entre outras (CREN, 2009). A porosidade também é diretamente relacionada ao grau de ligações cruzadas da resina, pois as interligações entre os polímeros que formam a matriz da resina são os formadores da rede com poros. Características como capacidade de troca e seletividade são influenciadas pela porosidade (DORFNER, 1991).

A capacidade de troca das resinas pode ser definida como o potencial da resina em reter íons na troca iônica, ou seja, o número de íons retidos equivalentes em certo volume ou massa de resina (DORFNER, 1991).

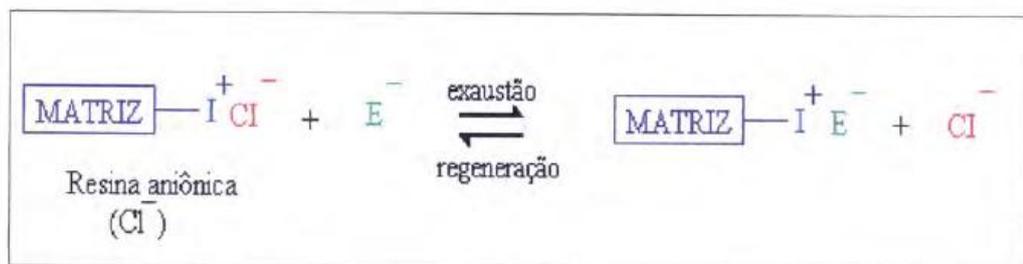
Uma característica de importância prática para o processo de troca iônica é a capacidade operacional de troca, que demonstra o desempenho, em termos de equivalentes trocados. As condições de trabalho da resina, como a natureza e composição do fluido, o nível de regeneração, fluxo e temperatura influenciam a capacidade de troca.

Uma fração da capacidade das resinas é perdida progressivamente devido ao tempo de uso, esta perda é em função dos precipitados que se formam e recobrem a resina, ou adsorção irreversível de moléculas orgânicas com alto peso molecular (RODRIGUES, 1998).

O efeito *swelling* (encharcamento) é conhecido como a mudança de volume ocorrido na resina quando esta é colocada em contato com um solvente. Portanto, para o volume de um trocador iônico, algumas considerações devem ser observadas, tais como, o meio circulante (água ou solvente orgânico); o tipo da matriz da resina; natureza e concentração dos grupos iônicos e o tipo do grupo iônico afixado à matriz (HELFFERICH, 1962 e DORFNER, 1991).

5.3. Ciclo de operação de resinas de troca iônica

O mecanismo básico da troca iônica é cíclico, pois, um trocador iônico, ao entrar em contato com uma solução contendo íons a serem removidos, será efetivo até o equilíbrio (exaustão). Posteriormente a exaustão, a resina deve voltar a sua forma iônica original, através da regeneração. A Figura 5 demonstra este ciclo de exaustão e regeneração (RODRIGUES, 1998).



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

Cl = contra-íon

E = eletrólito da solução eluída pela resina

Figura 5. Mecanismo de troca iônica

Fonte: RODRIGUES (1998).

Para o ciclo de operação pode-se citar as seguintes etapas: adoçamento, exaustão, desadoçamento, contra-lavagem, regeneração e lavagem (LANDI e MANTOVANI, 1975)

- 1) Adoçamento: o xarope a ser tratado entra na coluna que contém a resina (na sua forma regenerada) iniciando o processo. A água que está na resina é deslocada dando lugar ao xarope de entrada. Pelo fato do xarope ser mais denso que a resina, a alimentação da coluna deve ser ascendente, para garantir um bom empacotamento e aumentar a eficiência da troca iônica, deslocando assim, a resina para a parte superior da coluna. O xarope que sai da coluna deve ter a mesma concentração do xarope inicial, porém, devido à mistura dos dois líquidos, o xarope começará a sair bem diluído e sua concentração irá aumentando gradativamente, até a igual concentração do xarope de alimentação.
- 2) Exaustão: A exaustão da resina começa durante o adoçamento e continua até se tornar completa (equilíbrio).
- 3) Desadoçamento: quando a alimentação da coluna é encerrada, o xarope no seu interior deve ser recuperado, assim, inicia-se a lavagem com água. Nessa fase o xarope terá concentração constante no início, seguido por concentrações cada vez mais baixas, devido à mistura dos dois líquidos.
- 4) Contra-lavagem: a resina trabalha como um filtro e retém todas as partículas sólidas suspensas no fluido que será tratado. Durante a operação da resina, a variação de sua forma iônica, a pressão osmótica e choques mecânicos provocam o seu rompimento produzindo partículas finas que se acumulam dentro da resina, a cada ciclo; assim, ocorre um aumento da pressão. Para evitar estes problemas a resina deve ser lavada em fluxo ascendente com água após cada ciclo, a fim de eliminar as partículas retidas. O fluxo ascendente promove revolvimento na resina, reclassificando as partículas e removendo qualquer material insolúvel acumulado no leito.
- 5) Regeneração: após a contra-lavagem, a resina estará com água, que deverá ser descartada antes do início da regeneração, com o objetivo de evitar a diluição indesejada do regenerante. O regenerante é uma solução de um apropriado eletrólito, que é introduzido em fluxo descendente. A eficiência da

regeneração dependerá de fatores, como o tipo de regenerante, sua concentração, seu fluxo através da resina e da natureza do íon a ser removido.

- 6) Lavagem: A lavagem com água é necessária para deslocar o excesso de regenerante no qual a resina está imersa no final da regeneração. Posteriormente, a resina está pronta para um novo ciclo.

5.4. Resinas para retirada de cor de xarope de refrigerantes

A maioria dos corantes do açúcar tem uma estrutura aniônica, assim, resinas aniônicas de base forte, com grupos iônicos funcionais amino-quarternários, equilibrada com íons cloreto são eficientes no processo de descoloração do xarope (PUROLITE, 2011 e JUNK e PANCOAST, 1973).

Em relação a matriz das resinas, resinas estirênicas formam ligações hidrofóbicas fortes com a porção aromática dos corpos coloridos através de interações de “Van der Waals”. Por sua vez, as resinas acrílicas são mais hidrofílicas e não formam ligações irreversíveis com os corpos coloridos, portanto, as resinas estirênicas possuem uma maior habilidade de adsorção quando comparadas com as resinas acrílicas (KONEN e WILSON, 1992).

Segundo PUROLITE (2011) a combinação de diferentes tipos de resina é indicada para a remoção de cor, sabor e odor do xarope. O xarope deve passar por três colunas; a primeira contendo resina aniônica de base forte, onde ocorrerá a troca de ânions dos compostos corantes com os ânions da resina; a segunda coluna com resina que promoverá a adsorção de sabor e odor do xarope, já que as resinas aniônicas de base forte retêm odores de aminas, causados pelo alto pH (valor maior que 8) (JUNK e PANCOAST, 1973) e a terceira coluna com resina catiônica, onde ocorre a troca iônica entre as moléculas de Amina (NH_3^+), provenientes das colunas aniônicas, com o Na^+ da coluna catiônica (PUROLITE, 2011)

A primeira coluna pode ser composta por dois tipos de resinas: a resina PUROLITE A 500S e a PUROLITE A-420S. A primeira é um trocador iônico macroporoso, cuja estrutura do polímero é de poliestireno e divinilbenzeno, com grupo iônico funcional trimetilamônio, sendo utilizada na forma de sal de cloreto. A resina PUROLITE A-420S é um trocador iônico tipo gel com estrutura de polímero de poliestireno e divinilbenzeno, com grupo iônico funcional quaternário de amônio e utilizada na forma de sal de cloreto. Os dois tipos de resinas são regenerados com uma solução de 10% de NaCl e 0,5% de NaOH, a solução de NaOH remove materiais mais fortemente retidos na resina.

A segunda coluna contém uma resina denominada PUROLITE MN 102, de base poliestirena com um ânion base fraca funcional numa forma esférica. Possui uma estrutura de macro – microporos com uma grande área de superfície para adsorção.

Uma terceira coluna contém a resina catiônica denominada PUROLITE C-150, que é um trocador iônico macroporoso, cuja estrutura do polímero é de poliestireno e divinilbenzeno, com grupo iônico funcional de ácido sulfônico. Para a regeneração desta resina são utilizadas soluções de 5 a 10% de NaCl, solução de 4% de HCl e solução de 5% de H₂SO₄ (PUROLITE, 2011). A Tabela 2 apresenta algumas características de resinas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 2: Características das resinas utilizadas em processos de descoloração.

Resina	Tipo	Grupo Funcional	Matriz	Aparência	Forma		
					Íônica Original	Peso Específico	Limite de Temperatura
Purolite A-500PS	Aniônica forte	Trimetilamônio	Macroporosa	Partículas Esféricas	Cloreto (Cl)	655 - 685 kg/m ³	Na forma Cl: 100°C
			de base de poliestireno e divinilbenzeno				Na forma OH: 65°C
Purolite A - 420S	Aniônica forte	Quaternário de amônio tipo I	Gel de poliestireno com divinilbenzeno	Partículas Esféricas	Cloreto (Cl)	670 - 705 kg/m ³	Na forma Cl: 100°C
							Na forma OH: 60°C
Purolite MN 102	Adsorvente	Ânion base fraca	Poliestirena	Partículas Esféricas	nd	nd	nd
Purolite C-150	Catiônica fortemente ácida	Ácido sulfônico	Macroporosa	Partículas Esféricas	Sódio (Na ⁺)	790 - 825 kg/m ³	Na forma Na ⁺ : 140°C
			de base de poliestireno e divinilbenzeno				Na forma H ⁺ : 120°C

nd: Informação não disponível

Fonte: PUROLITE (2011)

Alguns parâmetros operacionais são importantes para a eficiência de remoção de cor do xarope, tais como, a concentração de cor no xarope a ser descolorido, a temperatura de operação, o fluxo através da coluna e o tamanho do leito de resina (KONEN e WILSON, 1992).

A Figura 6 abaixo demonstra o fluxograma de processamento de refrigerantes com a utilização de resinas iônicas para o tratamento do xarope simples.

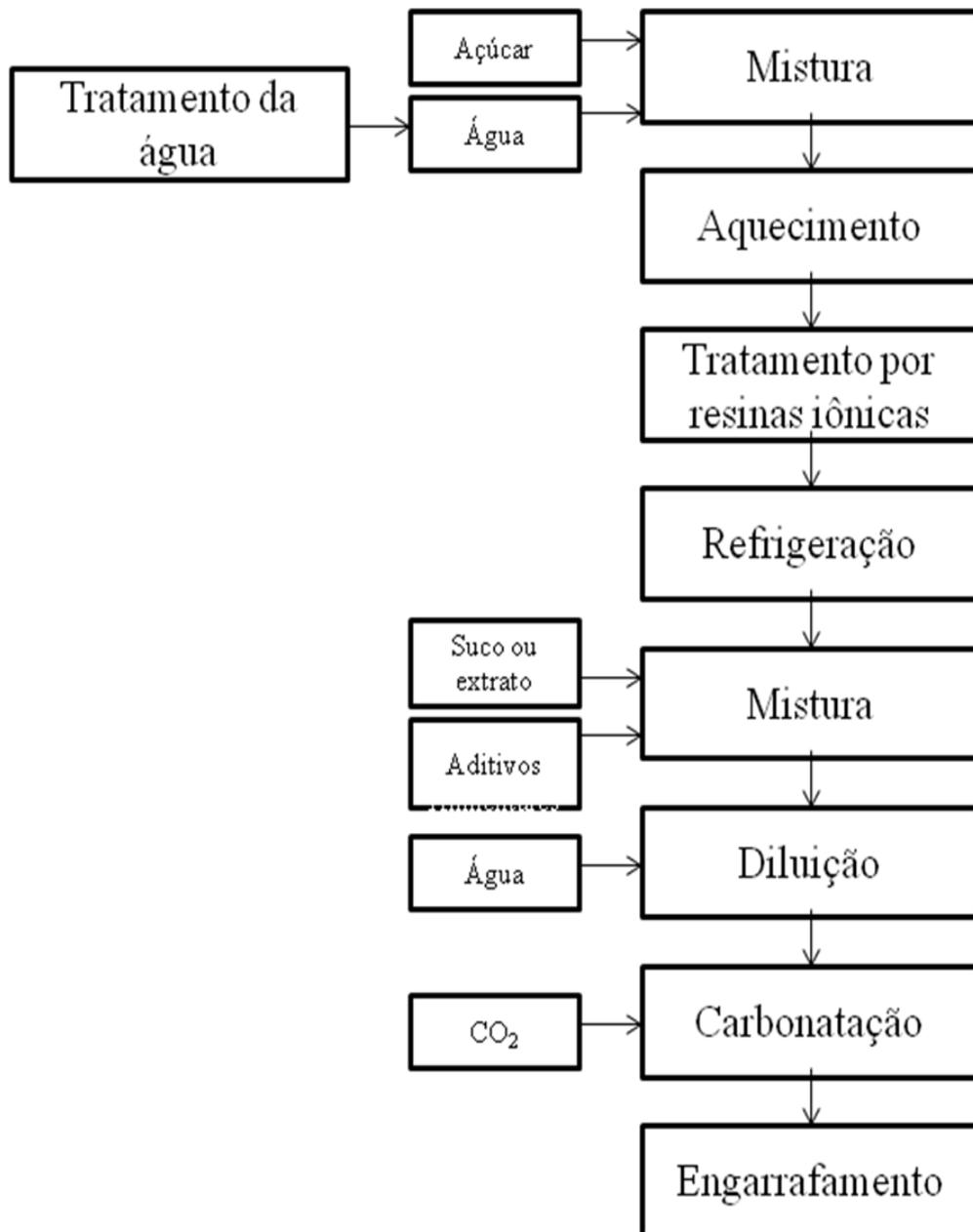


Figura 6. Fluxograma de processamento de refrigerantes com a utilização de resinas iônicas

Fonte: Adaptado de BARNABÉ e VENTURINI FILHO (2010).

5.5. Vantagens da utilização de resinas iônicas

Uma das maiores vantagens do uso de resinas de troca iônica é a sua reutilização após regeneração, já que a troca iônica é um processo reversível

(HIESTER *et al.* 1963). Outra vantagem é o baixo custo do regenerante, além da possível recuperação e reciclagem deste regenerante (KONEN & WILSON, 1992).

Quando compara-se o uso de resinas de troca iônica com outros adsorventes, tais como o carvão ativado, pode-se citar algumas vantagens como: menor tempo de contato requerido para a descoloração de xaropes; o carvão ativado necessita de um tempo de contato de 2 a 4 horas, enquanto que as resinas requerem apenas 15 a 30 minutos (KONEN & WILSON, 1992); o carvão ativado é descartado após o uso e necessita de coadjuvantes de filtração na etapa de sua remoção do xarope (JUNK & PANCOAST, 1973); menor custo de mão-de-obra e de energia, além da possível utilização de um açúcar de mais baixo custo; e utilização de um processo automatizado, que proporcionará melhores condições de higiene. (PUROLITE, 2011).

A excelente estabilidade física das resinas que permite elevada resistência ao atrito sob condições de alto fluxo e alto choque osmótico, é também uma vantagem, já que, no processo de descoloração do xarope, em um mesmo ciclo, xaropes de açúcar de alto brix e soluções aquosas muito diluídas são passadas sucessivamente (RODRIGUES, 1998).

5.6. O emprego das resinas de troca iônica na indústria de alimentos

Um das primeiras aplicações das resinas iônicas foram os processos de purificação e desmineralização da água. Atualmente a utilização das resinas iônicas está sendo aplicada em diversos processos, incluindo os alimentícios.

RODRIGUES (1998) estudou a inversão do xarope de açúcar utilizando resinas de troca iônica. Neste estudo uma solução de sacarose foi tratada em colunas com dois tipos de resinas de troca iônica para a retirada de cor e odor, resina aniônica fortemente básica de matriz acrílica e resina aniônica fortemente básica de matriz estirênica. Em seguida a solução de sacarose sofreu inversão através de uma resina gel catiônica fortemente ácida de matriz poliestirênica

sulfonada. A utilização destes tipos de resinas resultou em um xarope invertido de sacarose com baixos teores de HMF (hidroxi metil furfural), baixos teores de cinzas e cor, além de inodoro e estável microbiologicamente, podendo este substituir o xarope de sacarose.

CREN (2005) estudou a separação de ácidos graxos livres de uma solução de ácido oléico e etanol utilizando três tipos de resinas: aniônica forte, aniônica fraca e de adsorção, todas com matriz macrorreticular de estirenodivinilbenzeno. A resina aniônica forte foi a resina com melhor desempenho na remoção de ácidos graxos da solução.

KUNIGK *et al* (2011) estudaram a remoção de cobre (Cu^{+2}) na aguardente, que é a bebida fermento-destilada mais importante no Brasil, através de resinas iônicas do tipo catiônica fortemente ácida com grupo funcional SO^{-3} de matriz estireno divinil benzeno. Neste estudo verificou-se que este tipo de resina pode ser utilizada para remoção de cobre com o objetivo de atingir valores iguais ou menores que $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, que é o valor fixado pela legislação brasileira. Além disso, estas resinas podem ser reutilizadas até sete vezes quando a concentração inicial de cobre é de $9,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Também foi estudado a utilização de resinas de troca iônica para a redução de ferro, cobre e manganês em vinhos brancos. No presente estudo dois tipos de resinas foram utilizadas: resina adsorvente e resina iônica do tipo catiônica fortemente ácida. A redução do teor de ferro e manganês atingiu cerca de 90% dos valores originais, não havendo diferenças significativas entre as resinas. (BENITEZ *et al.*, 2002).

Vera *et al* (2003) estudaram a desacidificação de suco clarificado de maracujá utilizando resinas de troca iônica. O objetivo da desacidificação foi aumentar o pH do suco para 3-4, pois em baixo pH o suco não pode ser utilizado em formulações de alimentos, devido a forte acidez, e em $\text{pH}=4$, o crescimento de microorganismos já é minimizado. No presente estudo, resinas de troca iônica do tipo aniônica fraca foram testadas para a redução do pH que foi alcançado pela redução dos íons cítrico do

suco trocados pelos íons OH^- das resinas. O uso destes tipos de resinas se mostrou satisfatório para a desacidificação do suco de maracujá.

A purificação de inulina a partir de yacon através de resinas iônicas foi estudado por YAGINUMA (2007). As resinas utilizadas tiveram o objetivo de retirar minerais, pigmentos, açúcares e proteínas do extrato de yacon. Para a separação dos açúcares utilizou-se uma resina gel de troca iônica forte com matriz de poliestireno; para retirada de minerais, pigmentos e proteínas utilizaram-se duas resinas: uma resina macroporosa de troca catiônica de poli (estireno sulfonato) e uma resina macroporosa tipo I de troca aniônica, que retiraram completamente a quantidade de minerais do extrato de yacon; reduziram em 78% o teor de proteínas e a retirada de pigmentos resultou em um extrato translúcido.

AZEREDO *et al.* (1998) estudaram um método para determinação de potássio em méis, partindo-se do precipitado de tetrafenilborato de potássio (indicado como melhor precipitante para potássio), e utilizando-se volumetria ácido-base, após passagem da solução em resina gel de troca iônica do tipo catiônica fortemente ácida de matriz de poliestireno. O estudo demonstrou que o método foi mais rápido, eficiente e de fácil execução quando comparado aos métodos de obtenção de cinzas para a determinação da concentração de potássio.

6. CONCLUSÃO

A utilização de resinas iônicas em processos alimentícios é uma tecnologia promissora. O principal problema do avanço desta tecnologia na área de alimentos é o elevado custo. Acredita-se, porém, que os custos iniciais de investimento possam diminuir a partir do momento em que a tecnologia for amplamente difundida.

As principais vantagens da aplicação desta tecnologia na produção de xarope de refrigerante são a capacidade de reutilização das resinas, automatização do processo, redução de custos e maior eficiência na retirada de cor do açúcar, podendo assim, esta tecnologia substituir a utilização de carvão ativado sem alterações sensoriais no produto.

Atualmente a tecnologia de resinas iônicas é somente aplicada em empresas de grande porte ou em produtos com alto valor comercial. As perspectivas de utilização desta tecnologia dependem de estudos futuros em nível acadêmico e industrial. O desenvolvimento de pesquisas nessa área pode levar ao aprimoramento tecnológico, o que reduzirá os custos operacionais. Novas pesquisas devem ser realizadas para otimizar os parâmetros do processo e a utilização de regenerantes.

REFERÊNCIAS

- ABRALATAS. **Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas**. Disponível em: <http://www.abralatas.org.br/downloads/totalmente_segura.pdf>. Acessado em: 25 out 2011.
- AHERNE, S.A.; O'BRIEN, N.M. Dietary flavonols: Chemistry, Food content and Metabolism. **Nutrition**. New York, v. 18, n. 1, p. 75-81, 2002.
- AMARAL, D.A.G.; MARCONATTO, D.A.B.; CAVALHEIRO, E.A. Análise comparativa-financeira entre os modelos de fabricação de xarope simples, **Revista Volume**, 2003.
- AMBEV. **Manual de Produção de Xarope Simples**. Jundiaí. Apostila, 2011.
- ANTUNES, A.J.; CANHOS, V.P. Corantes, flavorizantes-aromatizantes e edulcorantes. In: **Aditivos em alimentos**. São Paulo: Coordenadoria da Indústria e Comércio, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, cap.4, p.67-85, 2002.
- ANTUNES, A.J.; CANHOS, V.P. Acidulantes. In: **Aditivos em alimentos**. São Paulo: Coordenadoria da Indústria e Comércio, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, cap.1, p.3-17, 2002.
- ANTUNES, A.J.; CANHOS, V.P. Antioxidantes. In: **Aditivos em alimentos**. São Paulo: Coordenadoria da Indústria e Comércio, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, cap.5, p.87-123, 2002.
- ANTUNES, A.J.; CANHOS, V.P. Corantes, flavorizantes-aromatizantes e edulcorantes. In: **Aditivos em alimentos**. São Paulo: Coordenadoria da Indústria e Comércio, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, cap.4, p.67-85, 2002.
- ARAÚJO, J.M.A. Antioxidantes. In: **Química de alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, cap.3, p.95-126, 2001a
- AZEREDO, M.A.A.; AZEREDO, L.C.; SOARES, J.C.A.; Determinação de potássio em mel após precipitação com tetrafenilborato de sódio e separação em coluna de troca iônica. **Química Nova**. v. 21, n. 5, p. 651-654, 1998.
- BARNABÉ, D.. VENTURINI FILHO, W. G.. **Refrigerantes. Bebidas não alcoólicas: ciência e tecnologia**. São Paulo. V. 2, p. 177-196, 2010.
- BARRALES, P.O; DE CORDOVA, M.L.F.; DIAZ, A.M. Indirect determination of ascorbic acid by solid-phase spectrophotometry. **Anal. Chim. Acta**. v. 360, n. 1, p.143-152, 1998.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. Uso de aditivos. In: **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, v.3, cap.7, p.153-190. (Série Ciência, Tecnologia, Engenharia de Alimentos e Nutrição), 1998a.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. Uso de aditivos. In: **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, v.3, cap.7, p.153-190. (Série Ciência, Tecnologia, Engenharia de Alimentos e Nutrição), 1998c.

BENITEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C.G. Removal of iron, copper and magnese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. **Anal. Chim. Acta.**, v. 458, p. 197-202, 2002.

BLENFORD, D. Part II: Soft drink formulation. In: Soft drink. **Food Ingredients and Analysis International**, v.19, n.2, p.13-16, 1997.

BRAHMA. **Manual de preparo de refrigerantes**. Curitiba, p 132. Apostila, 1991.

BRASIL. Portaria n. 544, de 16 de novembro de 1998. **Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para refrigerante**. Disponível em: < http://www.engetecno.com.br/port/legislacao/beb_rtfiq_refrigerante.htm>. Acesso em 13 de set. 2011

BRASIL. **ANVISA**, 2007. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2007/rdc/5_rdc_anexo.pdf>. Acesso em: 24 de set. 2011.

BRASIL. Resolução n. 389, de 5 de agosto de 1999. **Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 16: bebidas – subcategoria 16.2.2 – bebidas não alcoólicas gaseificadas e não gaseificadas**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/389_99.htm>. Acesso em 13 de set. 2011.

BRITTON, G. UV/Visible Spectroscopy. In: "**Carotenoids**", vol 1B, G. Britton, S. Liaaen-Jensen and H. Pfander (Eds.). Birkhauser, Basel. p. 13-62, 1995.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C. **Cane Sugar Handbook**. A manual for cane sugar manufacturers and their chemists. 12nd.ed. New York John Wiley & Sons, 1993.

CHINACHOTI, P. Carbohydrates: functionality in foods. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.61, p. 922±929, 1995

CREN, E.C. **Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica**. 2009. 424f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

CREN, E.C. **Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica**. 2005. 424f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

DORFNER, K. **Ion Exchangers**. Berlin: Walter de Gruyter, p. 1495, 1991

DOYLE, M.; BEUCHART, L.; MOTEVILLE, T.J. **Food Microbiology, Fundamentals and frontiers**. 2nd Ed. Washington: ASM Press, p.36-38, 2001

FANTINEL, J. **Tecnologia de refrigerantes**. In: TOCCHINI, R.P.; NISIDA, A.L.A.C. (Coord.). Aspectos relevantes na industrialização de refrigerantes – seminário. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.1-13, 2000.

GAVA, A.J. Conservação de alimentos pelo uso de aditivos. In: **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, p.253-270, 1978a

GIESE, J. Developments in beverage additives. **Food Technology**, set. p.64-72, 1995.

HALLIWELL, B. Reactive Species and Antioxidants Redox Biology is a fundamental theme of aerobic life. **Plant Physiology**, v.141, p.312-322, 2006

HAMACHIT, M.; GUPTA, B.B.; AIM, R.B. Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution. **Separation and Purification Technology**, v.30, p. 229-239, 2003

HARLAND, C.E.; Ion exchange theory and practice. **Royal society of chemistry paperbacks**, 2 ed., p. 285, 1994

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: McGraw – Hill Book Company inc., p.624, 1962.

HIESTER, N.K.; VERMEULEN, T.; KLEIN, G. **Adsorption and ion Exchange**. In Chemical Engineer's Handbook, ed. Perry, J.H. 4 ed. New York: Mc graw Hill. Section 16, p.1- 40, 1963.

JUNK & PANCOAST. **Handbook of sugars**. Westport: The Avi Publishing Company, Inc., p. 327, 1973

KADER, A.A., et al, Bone char decolorisation efficiency, **Int. Sugar jnl**, v.98, n.1174, p.546-554, 1996.

KARADJOVA, I.; BELGIN, I.; SEREF, G. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 57, p. 581-590, 2002.

KUNIGK, L.; SANTOS, M.C.R.; JURKIEWICZ, C. Remoção de íons de cobre de aguardente utilizando carvão ativo e resinas de troca iônica. **Acta Scientiarum technology**. v.33, n.1, p.101-106, 2011.

KONEN, J.C.; WILSON, J.R. Replacing carbonaceous adsorbents with acrylic and styrenic strong base anion resins in cane sugar decolorization applications. **International Society of Sugar Cane Technologists**, Bangkok, v.5, n.14, p.1-7, 1992.

LANDI, S.; MANTOVANI, G. Ion exchange in the beet- sugar industry. **Sugar Technology Reviews**, Amsterdam, v.3, n.1, p.1-67, 1975.

LPM. **Carbo-Cooler**. Disponível em:
<<http://www.litchfieldpackaging.com/ProductDetail.php?ID=830>>. Acesso em: 25 de Nov. 2011

MANTHEY, J.A.; BUSLIG, B.S. **Flavonoids in the living system**. New York: Plenum Press, p.278, 1998.

MASSA, S. et al. Survival of indicator / pathogenic bacteria in orange soft drink. **Food Microbiology**, London, v.15, p.253-257, 1998.

MERSAD, A.; LEWANDOWSKI, R.; HEYD, B.; DECLoux, M. Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis. **International Sugar Journal**, v. 105, p. 269-281, 2003.

MIRANDA, J.B.; VAZ, C.R.; JAPPUR, R.F.; VASCONCELOS, A.M.; SELIG, P.M. Gerenciamento de Resíduos em uma empresa fabricante e distribuidora de refrigerantes do sul do Brasil: Método Gaia. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v.3,n.2, 2011.

MITCHELL, A.J. Carbonation and filling. In: **Formulation and production of carbonated soft drinks**. London: Blackie, v.11, p.203-230, 1990.

MORAES, E.S.N. **Manual de Boas Práticas de Fabricação**. São Paulo. Ambev, 2003.

MORRIS, J.B. **Manufacture and Analysis of Carbonated Beverages**. Chemical Publishing CO. Nova York, 1959.

MUCCIACITO, João Carlos. Conceitos e Aplicações do Carvão Ativado. **Revista Meio Filtrante**, São Paulo, n.22, Set./Out.2006. Disponível em
<<http://www.meiofiltrante.com.br/materias>>. Acesso em: 20 set 2011.

OLIVEIRA, D.T.; ESQUIAVETO, M.M.M.; SILVA JÚNIOR, J.F. Impacto dos itens da especificação do açúcar na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, p.99-102, 2007.

PERENNE. **Osmose Reversa versus Troca Iônica**, 2009. Disponível em: <<http://www.slideshare.net/ProjetoBr/osmose-reversa-x-troca-inica>>. Acesso em 25 de Nov. 2011

PSZCZOLA, D.E. (Ed.). Antioxidants: from preserving food quality to quality of life. **Food Technology**, Chicago, v.55, n.6, p.51-59, 2001.

PUROLITE. **Resinas de Troca Iônica**. Disponível em: <<http://www.purolite.com.br/>>. Acesso em: 23 de out. 2011

RODRIGUES, A.D.; **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**, OMNI Research: ILSI Press: Washington D. C, 1999.

RODRIGUES, M.V.N. **Otimização da produção do xarope de açúcar invertido através do uso de resinas de troca-iônica**. 1998, 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SANTANA, J.R. **Curso sobre tecnologia de refrigerantes**, Curitiba, 1995.

SANTANA, R. **Fabricação de Xarope Simples/Composto**. In: Curso de Tecnologia de Refrigerantes. Ambev, Vassouras, 2000.

SANTOS, S.R.S.; AZEVEDO, P.F. **Concorrência no Mercado de Refrigerantes: impactos das novas embalagens**. Universidade Federal de São Carlos, 2003.

SCHACHMAN, M.; **The Soft Drinks Companion, A Technical Handbook for the Beverage Industry**, pg 73-95, 2005.

SCHOCH, T.K.; MANNERS, G.D.; HASEGAWA, S. Recovery of limonoid glucosides from citrus molasses. **J. Food Sci. Technol.** v. 67, p. 3159-3163, 2002.

SCHOEFS B. Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. **Trends in Food Science & Technology**, v.13, p.361-371, 2002.

SIMÃO, A.M. Acidulantes. In: **Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico**. 2.ed. São Paulo: Nobel, cap.6, p.95-116, 1986.

SMITH, P.; PATON, N.H. Sugarcane flavonoids. **Sugar Technology Reviews**, v.12, p.117 – 142, 1985

SOUZA, R.C. Controle físico-químico. In: BRAHMA. **Curso sobre tecnologia de refrigerantes**. Curitiba, 1992.

SOMMER, F. **Padrão Técnico Industrial: Mixer, Enchedora, Arrolhador, Lavadora**. Ambev. São Paulo, 2003.

TAKAC, S.; CALIK, G.; AYTAR, M.; OZDAMAR, T.H. Separation kinetics of lphenylalanine by ion exchange process. **Biochem. Eng. J.** v. 2, n. 2, p. 101-112, 1998.

TIHOHEN, J. Sorption of neutral components in ion exchange resins.2. sorption of D-Xylose in sulfonated PS-DVB resins from water-ethanol mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 4843-4849, 1999.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Conservadores acido benzóico e acido sorbico: uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 35, n. 1-2, p. 41-53, 2001.

TOCCHINI, R.P.; NISIDA, A.L.A.C. **Industrialização de refrigerantes**. Campinas: Itai/Fruhotec, p.50 (Manual), 1995.

VARNAM, A.H.; SUTHERLAND, J.P. Soft Drinks. In: **Beverages: technology, chemistry and microbiology**. London: Chapman & Hall, v.2, Chapter.3, p.73-125, 1997

VERA, E.; DORNIER, M.; RUALES, J.; VAILLANT, F.; REYNES, M. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. **Journal of Food Engineering**, v.57, p.199-207, 2003

VON ELBE J.H. Colorantes. In: FENNEMA, O.W. **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza : Wisconsin - Madison, Cap.10, p.782-799, 2000.

YAGINUMA, S.R. **Extração e purificação parcial de inulina a partir de Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por adsorção em resinas de troca iônica**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007

