

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

| | |
|--|--|
| (22) Data de pedido: 2007.04.02 | (73) Titular(es): TATE & LYLE INGREDIENTS AMERICAS, INC. 2200 EAST ELDORADO STREET DECATUR, IL 62525 US |
| (30) Prioridade(s): 2006.05.04 US 746434 P 2007.03.07 US 682985 | |
| (43) Data de publicação do pedido: 2009.01.14 | (72) Inventor(es): ROBERT JANSEN PT ANTHONY BAIADA GB |
| (45) Data e BPI da concessão: 2011.03.23 105/2011 | (74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT |

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CINZAS NUM XAROPE POR ELECTRODIÁLISE**

(57) Resumo:

APRESENTAMOS UM MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CINZAS NUM XAROPE, QUE INCLUI A SUBSTITUIÇÃO DE CATIONES POLIVALENTES NO XAROPE COM CATIONES MONOVALENTES UTILIZANDO UMA RESINA DE PERMUTA CATIONICA; SUBSTITUIÇÃO DE ANIÕES POLIVALENTES NO XAROPE COM ANIÕES MONOVALENTES UTILIZANDO UMA RESINA DE PERMUTA ANIÓICA; ELECTRODIÁLISE DO XAROPE PARA REMOVER CATIONES E ANIÕES PARA RENDER UM XAROPE ISENTO DE CINZAS E UMA SOLUÇÃO DE SALMOURA QUE CONTENHA CATIONES MONOVALENTES E ANIÕES MONOVALENTES; REGENERAÇÃO DA RESINA DE PERMUTA ANIÓICA AO CONTACTAR A RESINA DE PERMUTA CATIONICA COM UMA SOLUÇÃO DE SALMOURA QUE CONTÉM ANIÕES PARA RENDER UMA RESINA DE PERMUTA ANIÓICA REGENERADA E UMA SOLUÇÃO DE SALMOURA ISENTA DE ANIÕES MONOVALENTES; E REGENERAÇÃO DA RESINA DE PERMUTA CATIONICA AO CONTACTAR A RESINA DE PERMUTA CATIONICA COM UMA SOLUÇÃO DE SALMOURA QUE CONTÉM CATIONES PARA RENDER UMA RESINA DE PERMUTA CATIONICA REGENERADA E UMA SOLUÇÃO DE SALMOURA ISENTA DE CATIONES MONOVALENTES. A SOLUÇÃO DE SALMOURA QUE CONTÉM CATIONES MONOVALENTES E ANIÕES MONOVALENTES PODE SER UTILIZADA EM CADA OU EM AMBAS AS ETAPAS DE REGENERAÇÃO E PODE SER CONCENTRADA ANTES DA UTILIZAÇÃO EM CADA OU EM AMBAS AS ETAPAS DE REGENERAÇÃO. O XAROPE ISENTO DE CINZAS PODE SER AINDA PROCESSADO, SE DESEJADO, EMBORA NÃO PRECISE DE O SER.

RESUMO**"MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE CINZAS NUM XAROPE POR
ELECTRODIÁLISE"**

Apresentamos um método para remoção de cinzas num xarope, que inclui a substituição de catiões polivalentes no xarope com catiões monovalentes utilizando uma resina de permuta catiónica; substituição de aniões polivalentes no xarope com aniões monovalentes utilizando uma resina de permuta aniónica; electrodiálise do xarope para remover catiões e aniões para render um xarope isento de cinzas e uma solução de salmoura que contenha catiões monovalentes e aniões monovalentes; regeneração da resina de permuta aniónica ao contactar a resina de permuta catiónica com uma solução de salmoura que contém aniões para render uma resina de permuta aniónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de aniões monovalentes; e regeneração da resina de permuta catiónica ao contactar a resina de permuta catiónica com uma solução de salmoura que contém catiões para render uma resina de permuta catiónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de catiões monovalentes. A solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes pode ser utilizada em cada ou em ambas as etapas de regeneração e pode ser concentrada antes da utilização em cada ou em ambas as etapas de regeneração. O xarope isento de cinzas pode ser ainda processado, se desejado, embora não precise de o ser.

DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA REMOÇÃO DE CINZAS NUM XAROPE POR ELECTRODIÁLISE"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se normalmente aos campos de processamento de açúcar. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a métodos para remover iões (cinzas) do xarope por meio de electrodiálise.

Os açúcares, tais como a dextrose, frutose ou sacarose, são tipicamente isolados por meio de um processo que inclui o contacto com uma matéria vegetal que contém açúcar com água para render o xarope. As plantas comuns que contêm açúcar incluem a cana-de-açúcar e a beterraba sacarina, entre outras, e outras fontes de açúcar que incluem plantas que contêm amidos que podem ser prontamente convertidos em açúcares, tais como trigo ou milho. O xarope também contém normalmente iões extraídos da matéria vegetal. Estes iões são normalmente denominados "cinzas". É desejável eliminar as cinzas de, ou remover as cinzas, dum xarope para tornar o mesmo com mais paladar para o consumo de alimentos ou bebidas.

Uma técnica de remoção de cinzas compreende a utilização de resinas de permuta iónica. O xarope é colocado em contacto com uma resina catiónica de ácido forte (SAC) para remover catiões e é depois colocada em contacto com uma resina aniónica de base forte (SBA) para remover aniões. Normalmente, estas etapas devem ser

repetidas inúmeras vezes para remover o xarope até um nível baixo desejável. Durante este processo, as capacidades de remoção iónica da resina SAC e da resina SBA vão diminuindo, sendo necessária a regeneração periódica das resinas com um excesso de ácido e base, respectivamente. O processo de regeneração rende quantidades grandes de resíduos que incluem catiões eluídos da resina SAC, aniões eluídos da resina SBA e contra-iões facultados pelo ácido ou base, respectivamente, sobre o conteúdo das cinzas do xarope original.

Seria desejável ter uma técnica de remoção que gerasse quantidades inferiores de resíduos iónicos para além do conteúdo das cinzas do xarope original.

Outra técnica de remoção de cinzas envolve electrodiálise. O xarope é dialisado na presença de um campo eléctrico que força os iões do xarope através de uma membrana para dentro de uma zona de concentração iónica. Embora a electrodiálise gere menos resíduos que a permuta iónica, durante o curso de electrodiálise, a membrana fica contaminada, necessitando muito rapidamente de substituição. O custo da substituição da membrana de electrodiálise pode ser extremamente elevado. A electrodiálise convencional pode igualmente ter uma eficácia de remoção iónica inferior à das técnicas de remoção de permuta iónica acima mencionadas.

Seria desejável ter uma técnica de remoção de cinzas que implicasse uma manutenção mais baixa e custos de substituições inferiores e uma remoção iónica superior relativamente à electrodiálise convencional.

A patente norte-americana A-3 383 245 (Scallet et al.) divulga um processo para purificar um xarope de conversão do tipo de milho isomerizado superior a 70 D.E., no qual a cinza é removida por electrodiálise, a cor é eliminada por meio duma resina de permuta aniónica na forma de cloreto e o xarope é tratado com carbono.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Uma realização, a presente invenção refere-se a um método de remoção de cinzas dum xarope, que inclui a substituição de catiões polivalentes no xarope por catiões monovalentes utilizando uma resina de permuta catiónica; substituir aniões polivalentes no xarope com aniões monovalentes utilizando uma resina de permuta aniónica; electrodiálisar o xarope para remover catiões e aniões, para render um xarope de isento de cinzas e uma solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes; regenerar a resina de permuta aniónica ao por em contacto a resina de permuta aniónica com uma solução de salmoura que contém aniões, para render uma resina de permuta aniónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de aniões monovalentes; e regenerar a resina de permuta catiónica com uma solução de salmoura que contém catiões, para render uma resina de permuta catiónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de catiões monovalentes.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os desenhos que se seguem fazem parte da presente especificação e são incluídos para melhor demonstrar determinados aspectos da presente invenção. A presente invenção pode ser melhor compreendida por referência a um ou mais destes desenhos em combinação com a descrição pormenorizada de realizações específicas aqui apresentadas.

A Figura 1 apresenta um fluxograma de um método da presente invenção.

A Figura 2 apresenta uma pilha de electrodiálise adequada para utilização na presente invenção.

Descrição das Realizações Ilustrativas

Numa realização, a presente invenção refere-se a um método de remoção de cinzas dum xarope, que inclui a substituição de catiões polivalentes no xarope com catiões monovalentes utilizando uma resina de permuta catiónica; substituir aniões polivalentes no xarope com aniões monovalentes utilizando uma resina de permuta aniónica; submeter o xarope a electrodiálise para remover catiões e aniões, para render um xarope isento de cinzas e uma solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes; regenerar a resina de permuta aniónica ao contactar a resina de permuta aniónica com uma solução de salmoura que contém aniões, para render uma resina de permuta aniónica regenerada e uma solução de salmoura isenta em aniões monovalentes; e regenerar a resina de permuta catiónica com uma solução de salmoura que contém catiões, para render uma resina de permuta catiónica

regenerada e uma solução de salmoura isenta de catiões monovalentes.

Um xarope, tal como presentemente utilizado, é uma composição que compreende água e um açúcar. Numa realização, o xarope inclui, pelo menos, 3% p/v de açúcar. Numa realização, o açúcar pode ser dextrose, frutose ou sacarose. (A palavra "ou" onde quer que seja utilizada presentemente, tem o significado inclusivo excepto no caso de indicação explicitamente contrária). A dextrose e frutose podem ser produzidas por hidrólise e sacarificação de amido extraído de plantas cereais, e a sacarose e outros açúcares podem ser extraídos de diversas plantas, embora o especialista na técnica reconheça que determinadas espécies e determinadas estruturas de plantas possam ter concentrações mais elevadas de amido ou açúcares e possam ser fontes das mesmas mais económicas. Fontes comuns de amido para produzir dextrose e frutose incluem trigo ou milho e as fontes comuns de açúcar incluem cana-de-açúcar ou beterraba sacarina. Estas fontes comuns são referidas apenas como exemplos.

Quando se produzem açúcares, dextrose ou frutose, são igualmente extraídos outros materiais da planta e que se encontram presentes no xarope em bruto e que são considerados impurezas. Entre as impurezas, encontram-se normalmente catiões mono ou polivalentes e aniões mono ou polivalentes (normalmente, "cinza"). Catiões mono ou polivalentes, os quais podem encontrar-se presentes, podem incluir sódio, potássio, cálcio ou magnésio. Numa realização, os catiões monovalentes podem ser sódio ou potássio. Numa realização, os catiões polivalentes podem ser cálcio ou magnésio.

Os aniões mono ou polivalentes que podem encontrar-se presentes podem incluir cloreto, fosfato, sulfato ou oxalato. Numa realização, os aniões monovalentes podem ser cloreto. Numa realização, os aniões polivalentes podem ser fosfato, sulfato ou oxalato.

Numa realização, o método pode ainda incluir a remoção de catiões do xarope do qual foram removidas as cinzas e a remoção de aniões do xarope em que foram removidas as cinzas.

Numa realização, o método pode ainda incluir a concentração da solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes.

As resinas de permuta catiónica podem ainda ser definidas como resinas catiónicas de ácido forte (SAC) ou resinas catiónicas de ácido fraco (WAC). Uma resina SAC é uma resina de permuta catiónica com um pKa inferior a 2. Uma resina WAC é uma resina de permuta catiónica com um pKa de 2 a 7.

As resinas de permuta aniónica podem ainda ser definidas como resinas aniónicas de base forte (SBA) ou resinas aniónicas de base fraca (WBA). Uma resina SBA é uma resina de permuta aniónica com um pKa superior a 12. Uma resina WBA é uma resina de permuta aniónica com um pKa de 7 a 12.

O quadro seguinte indica, a título de exemplo, resinas SAC, WAC, SBA, e WBA as quais se encontram comercialmente disponíveis.

- 1) Catião de ácido forte - Sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$)
- 2) Catião de ácido fraco - Carboxilato ($-\text{COOH}$)

3) Anião de base forte - Derivados de amónio quaternário, por exemplo: Forma de cloreto tipo 1 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$)

4) Anião de base fraca - Amina terciária - Forma de cloreto ($-\text{CH}_2\text{NHN}(\text{CH}_3)_2^+\text{Cl}^-$)

Numa realização, a resina de permuta catiónica é uma resina catiónica de ácido fraco (WAC) e a regeneração da resina de permuta catiónica inclui ainda o contacto com a resina de permuta catiónica com um ácido forte.

Numa realização, a resina de permuta aniónica é uma resina aniónica de base forte (SBA).

Parte do problema que leva à vida curta de membranas de electrodiálise em processos convencionais é iões de cálcio e de magnésio. Foi sugerido o amaciamento do líquido a ser tratado por electrodiálise no tratamento de água. O amaciamento é normalmente efectuado com uma resina de permuta catiónica para remover iões de cálcio e de magnésio, mas é normalmente considerado dispendioso e pouco benéfico (por exemplo, Mani, patente norte-americana nº 6,017,433). Outros sugeriram adicionar ácido para reduzir o pH da alimentação para 3,5, para evitar o incrustamento da electrodiálise por sais de cálcio e de magnésio e para desencorajar ao crescimento de microrganismos. No entanto, o ácido necessita de ser removido na operação de electrodiálise, adicionando à carga de sal.

O método apresenta um método de remoção de cinzas que envolve electrodiálise, a qual pode ter uma incidência reduzida de incrustação de membrana e uma remoção superior de iões relativamente a técnicas de remoção de cinzas baseadas em electrodiálises convencionais. O método pode

igualmente reduzir a quantidade de resíduos gerados relativamente a técnicas de remoção de cinzas baseadas em permuta iónica convencionais. Este método pode igualmente ter custos reduzidos relativamente à utilização convencional de amaciamento.

Realizações exemplificativas da presente invenção são apresentadas nas Figuras 1-2.

Voltando à realização apresentada na Figura 1, um xarope em bruto 100 é sujeito a uma etapa de permuta catiónica 102. Na etapa de permuta catiónica 102, o xarope 100 é colocado em contacto com uma resina de permuta catiónica, tal como numa coluna que contenha a resina de permuta catiónica. A resina de permuta catiónica contém grânulos de resina com grupos aniónicos e catiões monovalentes, tais como sódio ou potássio, que são ligados aos grupos aniónicos. Quando o xarope 100 é colocado em contacto com a resina de permuta catiónica, os catiões, incluindo catiões polivalentes, no xarope competem com os catiões monovalentes da resina de permuta catiónica. Os catiões anteriormente na forma de xarope, ligados aos grupos aniónicos de resina de permuta catiónica e catiões monovalentes anteriormente ligados aos grupos aniónicos de resina de permuta catiónica transferem-se para o xarope. Desta forma, o nível de catiões polivalentes no xarope 103 pode ser reduzido para o xarope em bruto 100. O termo "substituindo" significa que, pelo menos, alguns dos catiões polivalentes no xarope no início da etapa são substituídos por catiões monovalentes no final da etapa.

Numa realização, os catiões monovalentes são sódio ou potássio.

Continuando com a Figura 1, na etapa de permuta aniónica 104, o xarope 103 é colocado em contacto com uma resina de permuta aniónica, tal como numa coluna que contém a resina de permuta aniónica. A resina de permuta catiónica contém grânulos de resina com grupos catiónicos e aniões monovalentes, tais como cloreto, que são ligados aos grupos catiónicos. Quando o xarope é colocado em contacto com a resina de permuta aniónica, os aniões, incluindo aniões polivalentes, no xarope competem com os aniões monovalentes da resina de permuta aniónica. Os aniões anteriormente na forma de xarope, ligados aos grupos catiónicos de resina de permuta catiónica e aniões monovalentes anteriormente ligados aos grupos catiónicos de resina de permuta aniónica transferem-se para o xarope. Desta forma, o nível de anião polivalente no xarope 105 pode ser reduzido para o xarope em bruto 100. O termo "substituindo" significa que, pelo menos, alguns dos aniões polivalentes no xarope no início da etapa são substituídos por aniões monovalentes no final da etapa.

Numa realização, os aniões monovalentes são cloreto.

A forma plural "catiões" ou "aniões" refere-se a uma pluralidade de partículas carregadas, não necessariamente de espécie iónica.

Em qualquer etapa de substituição, os iões monovalentes ligados à resina são substituídos com iões polivalentes. Periodicamente, a resina deve ser regenerada por meio de substituição dos iões polivalentes ligados à resina com iões monovalentes a partir de uma solução de regeneração. A regeneração será discutida mais à frente em maior detalhe.

A etapa de permuta catiónica e a etapa de permuta aniónica podem ser executadas por qualquer ordem. Na Figura 1, a etapa de permuta catiónica 102 é apresentada primeiro e a etapa de permuta aniónica 104 é apresentada em segundo lugar.

Após substituição de catiões polivalentes e aniões polivalentes, continuando com a Figura 1, na etapa de electrodiálise 106, o xarope 105, a partir do qual foram removidos pelo menos alguns iões polivalentes, é submetido a electrodiálise para remover catiões e aniões para render um xarope sem cinzas 107 e uma solução de salmoura 110.

A electrodiálise é uma técnica conhecida. Uma representação esquemática de um sistema de electrodiálise é apresentada na Figura 2. Um sistema de electrodiálise inclui tipicamente uma pilha de membranas de transferência de catiões alternativa 204 e membranas de transferência de aniões 206, a qual define zonas de alimentação alternativas 210, 212 e 214 e zonas de concentração 260, 262 e 264. O sistema de electrodiálise compreende igualmente um ânodo 200 numa primeira extremidade da pilha e um cátodo 202 na outra extremidade da pilha. Através do ânodo 200 e do cátodo 202, é aplicado um campo eléctrico através da pilha de modo a que se verifique uma diferença potencial eléctrica entre cada zona de alimentação (por exemplo, 212) e cada zona de concentração adjacente às mesmas (por exemplo, 260, 262).

Na etapa de electrodiálise, o xarope 105 é alimentado para uma primeira zona de alimentação (por exemplo, 212) da fonte de alimentação 208 e água 108 é alimentada para uma primeira zona de concentração para o lado do ânodo da

primeira zona de concentração (por exemplo, 260) e para uma segunda zona de concentração para o lado do cátodo da primeira zona de alimentação (por exemplo, 262) a partir de uma fonte de água 258. O campo eléctrico conduz, pelo menos, alguns aniões da zona de alimentação 212 no sentido do ânodo 200, através duma membrana de transferência aniónica 206 para a primeira zona de concentração 260, e conduz, pelo menos, alguns catiões da zona de alimentação 212 no sentido do cátodo 202, através duma membrana de transferência catiónica 204 para a segunda zona de concentração 262. O xarope 105 pode ser alimentado a partir da primeira zona de alimentação 260 para uma segunda zona de alimentação 262, onde ocorre a mesma condução de iões, e assim por diante, ou pode ser passado unicamente uma vez através do sistema de electrodiálise. A etapa de electrodiálise resulta num xarope com uma concentração iónica mais baixa, isto é, um xarope isento de cinzas, na extremidade a jusante 208' das zonas de alimentação. Enquanto o xarope 105 está a ser alimentado a partir da zona de alimentação para a zona de alimentação, a água 108 é alimentada através das zonas de concentração. A água é recolhida das zonas de concentração, onde adquiriu aniões e catiões, na extremidade a jusante 258' das zonas de concentração. Deste modo, a etapa de electrodiálise resulta igualmente numa solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes 110, a qual é presentemente utilizada para referir uma solução aquosa que contém catiões e aniões e substancialmente nenhum açúcar. O catião não precisa de ser sódio, nem o anião precisa de ser cloreto para que uma solução seja uma solução de salmoura, tal como o termo é presentemente utilizado. A solução de

salmoura que resulta da etapa de electrodiálise irá primeiramente compreender catiões monovalentes e aniões monovalentes.

Descobrimos que desempenho anterior à etapa de permuta catiónica e à etapa de permuta aniónica minimiza o incrustamento das membranas de permuta iónica no sistema de electrodiálise. Na ausência de etapas de substituição e apesar da manutenção de rotina para minimizar o crescimento bacteriano e incrustamento por precipitação mineral, a vida típica da membrana situa-se na ordem de semanas. Com o desempenho das etapas de substituição e manutenção de rotina, em muitos casos, a vida da membrana pode situar-se na ordem de meses. Isto apresenta-se como um claro benefício económico para o presente método.

Descobrimos igualmente que desempenho anterior à etapa de permuta catiónica e à etapa de permuta iónica intensifica a remoção do ião. Por exemplo, na ausência das etapas de substituição, observámos que a electrodiálise pode remover aproximadamente 50% dos aniões fosfato e aproximadamente 50-60% de aniões sulfato de um xarope de dextrose. Com o desempenho das etapas de substituição, em muitos casos, a electrodiálise pode remover aproximadamente 90% de aniões monovalentes, tais como cloreto, de um xarope de dextrose.

Após a electrodiálise, o xarope isento de cinzas 107 pode ainda conter alguns iões residuais. Dependendo da utilização pretendida do xarope isento de cinzas 107, o conteúdo do ião residual pode ser indesejavelmente elevado e pode ser apropriada posterior remoção do ião. Por conseguinte, numa realização, o método inclui ainda a

remoção de catiões do xarope isento de cinzas 107 e remoção de aniões do xarope isento de cinzas 107, apresentados em conjunto na Figura 1 como dois ciclos ("x 2") de remoção catiónica e remoção aniónica ("Polish CA") 112 para render o xarope final isento de cinzas 114. Estas etapas de remoção podem ser realizadas por permuta iónica, entre outras técnicas.

Tal como afirmado anteriormente, a resina de permuta catiónica e a resina de permuta aniónica requerem regeneração periódica por tratamento com uma solução que contém iões monovalentes. Também tal como acima afirmado, a etapa de electrodiálise 106 resulta numa solução de salmoura 110 que contém iões monovalentes. Por conseguintes, numa realização, o método envolve também regeneração de uma ou ambas as resinas com uma solução de salmoura 110 originada da etapa de electrodiálise 106.

Antes da regeneração, pode ser desejável concentrar a solução de salmoura, tal como por osmose reversa ou evaporação, entre outras técnicas conhecidas na técnica. A Figura 1 apresenta uma etapa de concentração 116 que envolve osmose reversa ("RO"), rendendo a solução de salmoura a 10% de sal 120 e água 118. No entanto, a concentração pode não ser necessária, dependendo do conteúdo do ião da solução de salmoura e dos particulares requisitos de regeneração de uma ou ambas as resinas.

Numa realização, o método inclui ainda regeneração da resina de permuta aniónica com a solução de salmoura 120, para render uma resina de permuta aniónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de aniões monovalentes 125. Na etapa de regeneração, os aniões polivalentes ligados aos

grupos catiónicos de resina de permuta aniónica são trocados com aniões monovalentes na solução de salmoura; os aniões monovalentes ligados aos grupos catiónicos de resina de permuta aniónica; e catiões monovalentes da solução de salmoura de partida e aniões polivalentes trocados com a resina de permuta aniónica rendem uma solução de salmoura isenta de aniões monovalentes, pela qual se entende uma solução de salmoura na qual há mais aniões polivalentes do que acontecia antes da regeneração de resina de permuta aniónica.

Numa outra realização, a solução de salmoura isenta de aniões monovalentes 125 pode ser utilizada para regenerar a resina de permuta catiónica. No entanto, os sais de cálcio com aniões polivalentes podem ser insolúveis e, deste modo se o cálcio for um catião polivalente ligado a grupos aniónicos de resina de permuta catiónica, dever-se-á ter atenção para evitar a formação de espécies insolúveis. Por conseguinte, pode ser desejável regenerar a resina de permuta catiónica com um ácido forte, tal como HCl 122 tal como apresentado na Figura 1, assim como a solução de salmoura isenta de aniões monovalentes 125. Isto pode ser particularmente desejável se a resina de permuta catiónica for uma resina WAC. Um ácido forte, dentro desta realização, é ácido clorídrico, ácido nítrico ou uma mistura dos mesmos. Caso se pretenda um ácido forte, a resina de permuta catiónica pode ser primeiro colocada em contacto com o ácido forte 122, para remover cloreto de cálcio ou sal(sais) de nitrato de cálcio, e render as formas protonadas de grupos aniónicos de resina de permuta catiónica. Depois, a solução de salmoura isenta de aniões monovalentes 125 pode ser utilizada para substituir alguns

ou todos os protões ligados aos grupos aniónicos de resina de permuta catiónica com catiões monovalentes. Normalmente, aproximadamente 50% dos protões são substituídos por catiões monovalentes. O resultado é uma resina de permuta catiónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de catiões monovalentes, colectivamente resíduos 124 na Figura 1.

Quando aproximadamente 50% dos protões são substituídos, permitindo uma coluna de resina que é 50/50 na forma de hidrogénio e catião monovalente, o pH do xarope de dextrose que sai da coluna terá um pH de aproximadamente 5,0, semelhante ao pH de alimentação. Ao se processar um xarope de dextrose, pode ser útil manter o pH a um pH de 5,5 ou menos para ajudar a evitar o crescimento de microrganismos e a reduzir a formação de cor num aquecimento subsequente durante a evaporação.

Os sais de cálcio e a solução de salmoura isenta de catiões monovalentes, separadamente ou em conjunto como resíduos 124, podem ser eliminados como resíduos ou utilizados na preparação de fertilizante ou outro material. Descobrimos que a quantidade de sais de cálcio e de solução de salmoura isenta de catiões monovalentes gerada por realização do presente método é normalmente inferior relativamente à quantidade de sais e solução de salmoura gerada por processos de permuta iónica convencionais. A Figura 1 apresenta a regeneração da resina de permuta aniónica seguida por regeneração da resina de permuta catiónica.

Numa outra realização, a solução de salmoura resultante de electrodiálise pode ser utilizada na regeneração de

resina de permuta catiónica, possivelmente com um ácido forte tal como acima descrito, e a solução de salmoura resultante isenta de catiões monovalentes pode ser utilizada na regeneração da resina de permuta aniónica.

EXEMPLO I:

Um xarope de dextrose foi pré-tratado utilizando permuta iónica antes da electrodiálise. O pré tratamento compreendia uma coluna catiónica simples que continha 700 L de Purolite C 104 e colunas aniónicas primárias e secundárias que continham 900 L cada de Purolite Styrene A500PS.

O xarope de dextrose tinha uma concentração de 30 Brix e uma temperatura de 50 °C e foi alimentado para as colunas a 800L/h. O tempo de serviço para a coluna catiónica foi de 100 horas e a coluna aniónica primária foi regenerada após 60 horas.

Após pré tratamento, o xarope de dextrose foi submetido a electrodiálise. A unidade de electrodiálise foi produzida por Eurodia Industrie, modelo EUR40B 40 LCD. A unidade continha membranas Neosepta produzidas por Tokuyama, Japão. O tipo de membrana de permuta iónica catiónica era CMX SB e o tipo de membrana de permuta aniónica era AMX SB. A área eficaz da membrana era de 16 m².

A alimentação do xarope de dextrose para a unidade de electrodiálise tinha uma concentração de 26 Brix e uma temperatura de 52 °C. O caudal foi de 800 L/h, e a condutividade foi 1200_200 µS.

Nas zonas de concentração, a solução de salmoura foi reciclada a um caudal de 800 L/h com a pressão em cada lado

da membrana equilibrada a 0,6 bares. A condutividade da solução de salmoura foi mantida entre 1,5 e 2,0 millisiemens ao se adicionar água e escoamento da solução de salmoura. A solução de salmoura foi inicialmente produzida utilizando um processo de condensação a 52 °C e 10% de HCl para se obter uma condutividade de 1-7 millisiemens.

Os parâmetros de funcionamento da unidade de electrodiálise incluíam uma diferença potencial através da membrana de 40 V e utilização de corrente de 30 A. A unidade foi realizada até a eficácia (calculada por diferença de condutividade) ser inferior a 90%. Este processo foi de tipicamente 24 horas após o qual a unidade e os tanques de alimentação foram sujeitos a limpeza química e regeneração com ciclos separados de NaOH (para uma concentração de 23 pS) e HCl (40 µS).

A regeneração das colunas catiónicas foi realizada por primeiro adoçamento até que o efluente fosse menor do que 1 brix utilizando o processo de condensação a 3 L/min. Depois foram passados 1350 L de 10% de HCl a 3,5 L/min. Este preparado foi subsequentemente lavado por processo de condensação a 2 L/min até que a condutividade que deixava a coluna fosse inferior a 70 µS. A resina C104 em forma ácida foi convertida em 50% de forma de sódio utilizando 2000 L de 3% de NaOH a um caudal de 4 l/min. Antes de se colocar em funcionamento, os químicos em excesso foram arrastados utilizando um processo de condensação a 2 L/min até que o efluente obtivesse uma condutividade inferior a 70 µS.

As colunas aniónicas foram primeiro adocicadas sob as mesmas condições tal como as colunas catiónicas. A

regeneração foi depois realizada utilizando 560 L de uma solução de 10% de NaCl e 120 L de 2% de uma solução de NaOH passada a 2,5 L/min. Os químicos em excesso foram lavados utilizando um processo de condensação a 2 L/min até que a solução que deixava a coluna obtivesse uma condutividade inferior a 70 μ S.

Exemplo 2

Pegue em aproximadamente um metro cúbico de solução de salmoura diluída produzido pela unidade de electrodiálise durante o seu tempo de execução de remoção da cinza do xarope. Esta é uma solução diluída do sal que está a ser removido da solução de açúcar que está a ser processada pela unidade de electrodiálise.

Esta solução de salmoura é depois concentrada utilizando um sistema de osmose reversa. A osmose reversa é um sistema de membrana que utiliza uma pressão elevada para separar a água das soluções salinas diluídas. Esta osmose reversa é efectuada utilizando duas membranas de tratamento de água Osmonics de 4 de diâmetro. A solução de salmoura é concentrada até se obter aproximadamente 8% de concentração.

Coloque duas colunas de vidro de 100 ml como colunas de resina com 50 ml de resina aniónica de base forte (SBA) numa e 50 ml de resina catiónica de ácido fraco (WAC) na outra. A resina utilizada deveria ser resina escoada retirada das colunas utilizadas para pré tratamento antes da unidade de electrodiálise, tal como descrito no Exemplo 1.

Misture soda cáustica na solução de salmoura obtida após concentração por osmose reversa. A quantidade de soda

cáustica deveria ser de 2% do conteúdo de cloreto de sódio. Utilize esta mistura de solução de salmoura e soda cáustica para regenerar a resina aniónica de base forte (SBA). Estabeleça o caudal deste material a 25 ml por hora e regenere para aproximadamente um volume do leito. Recolha o efluente da coluna.

Continue a primeira etapa de regeneração da resina catiónica de ácido fraco utilizando 100 ml de 10% de ácido clorídrico. Descarte o efluente desta parte de regeneração.

Realize a segunda etapa de regeneração do catião de ácido fraco (WAC) utilizando o efluente da regeneração de anião de base forte. Este material deverá ser passado através da coluna a uma taxa de 25 ml por hora e um total de 100 ml deverá ser suficiente para regeneração.

Após o tratamento acima, ambas as resinas, a resina aniónica de base forte e a resina catiónica de base fraca deveriam ser suficientemente regeneradas de modo a permitir um pré tratamento eficaz de açúcar ou dextrose antes do processamento por electrodiálise.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista das referências citadas pelo requerente serve apenas para conveniência do leitor. Esta lista não faz parte do documento da patente europeia. Apesar da compilação cuidadosa das referências, os erros ou as omissões não podem ser excluídos e o EPO rejeita toda a responsabilidade a este respeito.

Documentos de patente citados na descrição:

- US 3383245 A, Scallet [0007]
- US 6017433 A, Mani [0021]

REIVINDICAÇÕES

1. Método de remoção de cinzas dum xarope, incluindo: a substituição de catiões polivalentes no xarope com catiões monovalentes utilizando uma resina de permuta catiónica; substituindo aniões polivalentes no xarope com aniões monovalentes utilizando uma resina de permuta aniónica; submeter o xarope a electrodiálise para remover catiões e aniões, para render um xarope isento de cinzas e uma solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes; regenerar a resina de permuta aniónica ao contactar a resina de permuta aniónica com uma solução de salmoura que contém aniões, para render uma resina de permuta aniónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de aniões monovalentes; e regenerar a resina de permuta catiónica com uma solução de salmoura que contém catiões, para render uma resina de permuta catiónica regenerada e uma solução de salmoura isenta de catiões monovalentes.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o xarope inclui dextrose, frutose ou sacarose.
3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os catiões monovalentes são sódio ou potássio.
4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os aniões monovalentes são cloreto.
5. Método, de acordo com a reivindicação 1, que inclui ainda a remoção de catiões do xarope em que foram

removidas as cinzas e a remoção de aniões do xarope em que foram removidas as cinzas.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, que inclui ainda a concentração da solução de salmoura que contém catiões monovalentes e aniões monovalentes.
7. Método, de acordo com a reivindicação 6, em que a solução de salmoura concentrada é utilizada em cada uma ou em ambas as etapas de regeneração.
8. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os catiões polivalentes são cálcio ou magnésio.
9. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que os aniões polivalentes são fosfato, sulfato ou oxalato.
10. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de permuta catiónica é uma resina catiónica de ácido fraco (WAC) e a regeneração da resina de permuta catiónica inclui ainda o contacto da resina de permuta catiónica com um ácido forte.
11. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a resina de permuta aniónica é uma resina aniónica de base forte (SBA).

FIGURA 1

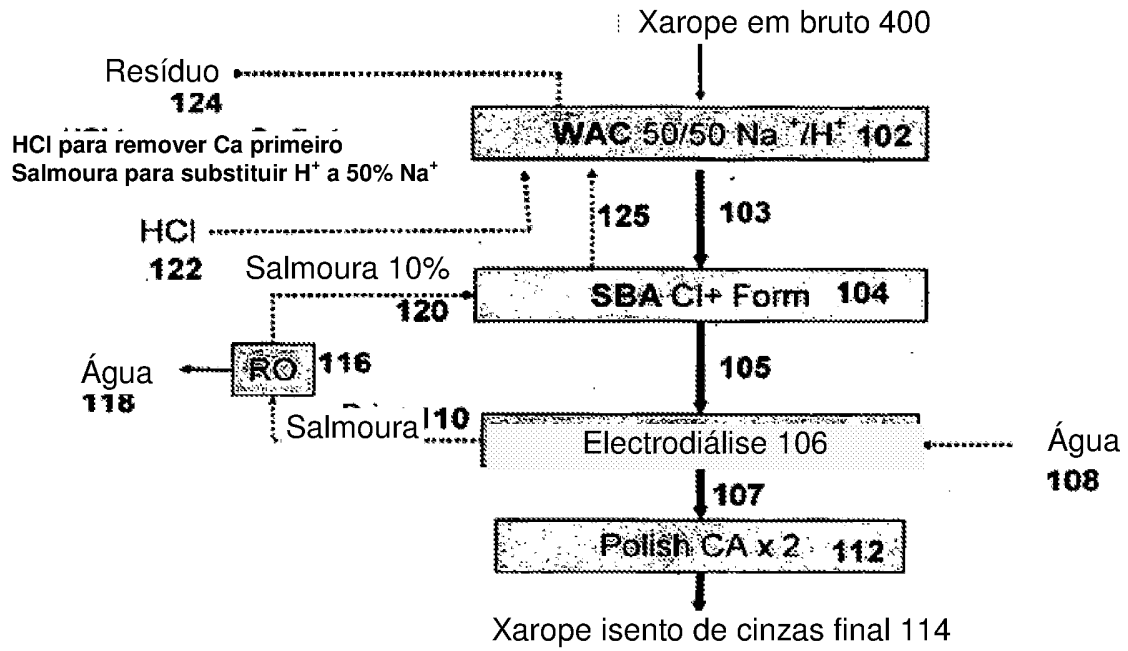


FIGURE 2

