



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO POR CROMATOGRAFIA DE
TROCA IÔNICA**

FORTALEZA

2014

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO POR CROMATOGRAFIA DE TROCA
IÔNICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos. Orientador: Prof^o. Dr. Ivanildo José da Silva Junior. Co-Orientador: Prof^o. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- A698e Arcanjo, Maria Rosiene Antunes.
 Estudo da adsorção de ácido láctico por cromatografia de troca iônica / Maria Rosiene Antunes
Arcanjo. – 2014.
 97 f. : il., color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Fortaleza, 2014.
 Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
 Orientação: Dr. Ivanildo José da Silva Junior.
 Coorientação: Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. Cromatografia. 2. Troca Iônica. 3. Polímeros. 4. Glicerol. I. Título.

MARIA ROSIENE ANTUNES ARCANJO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO POR CROMATOGRAFIA DE TROCA
IÔNICA

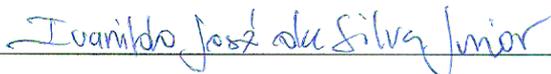
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Aprovada em: 17 / 02 / 2014.

BANCA EXAMINADORA



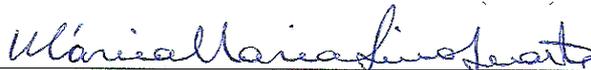
Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Co-orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)



Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre ter me concedido saúde, disposição e determinação para a realização destes estudos e principalmente mantendo-me motivada a sempre continuar lutando por tudo aquilo que sempre almejei.

Aos meus pais, pelo grande amor, apoio, cuidado, compreensão e por toda a educação e princípios ensinados. A eles serei grata eternamente por todo amor incondicional dedicado a mim durante todos esses anos. Palavras nunca serão o suficiente.

A minha querida irmã e melhor amiga de todas as horas, pela compreensão, incentivo e momentos de descontração vividos todos esses anos.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Ivanildo, por me receber de braços abertos no laboratório o qual trabalha e pela confiança em meu trabalho. Pela amizade, paciente orientação, incentivo constante, compreensão e ensinamentos dados durante esse período. Muito obrigada.

Ao meu Co-orientador, Prof. Dr. Fabiano, do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) por toda a atenção dispensada, paciência e conhecimento transmitido.

Aos membros da banca examinadora, Prof.^a Dra. Diana Azevedo e Dra. Marcia Duarte, que gentilmente aceitaram participar desta defesa de dissertação contribuindo para o enriquecimento deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Pesquisa em Separação e Reação-1 (LP1), pelo convívio agradável, amizade, ajuda nos momentos difíceis e discussões e pela oportunidade de fazer parte do Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção (GPSA).

Ao Laboratório do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP), pelo auxílio na execução deste trabalho. A Aila, Gaby e Kerolaine pelos momentos de descontração enquanto estive lá.

À minha grande amiga Keuliane, pela amizade, por todo o apoio dado desde o início desta caminhada acadêmica, pelas longas conversas, pelos conselhos, estudos e momentos de descontração.

Aos meus queridos amigos, Tiago, Micael, Marcinha, Valéria, Larissa, Dayana, Vitória e Lana que me acompanharam durante a graduação e participaram desta caminhada ao meu lado. Os melhores momentos, os mais divertidos da minha vida, foram e são com vocês.

Aos membros do Laboratório de Microbiologia Ambiental (LAMAB) da UFC, em especial Prof.^a Dra. Suzana Silveira e Prof.^a Dra. Claudia Miranda por toda orientação e amizade durante a graduação. Aos membros do Laboratório de Biotecnologia (LABIOTEC), em especial Prof.^a Dra. Sueli Rodrigues pela oportunidade e ensinamentos também durante a graduação.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química pela competência e ensinamentos durante o curso de mestrado.

À Universidade Federal do Ceará, pela possibilidade de cursar o mestrado e seguir a carreira acadêmica, contribuindo para o meu crescimento e realização profissional.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos durante o curso de Mestrado.

*“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.” (Mahatma Gandhi)*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	3
1.1 Considerações Gerais	4
1.2 Objetivos	6
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Ácido Lático	8
2.1.1 Aspectos históricos	8
2.1.2 Propriedades do ácido lático	9
2.2 Aplicações do Ácido Lático	11
2.2.1 Aplicação do ácido lático na indústria de polímeros	13
2.3 Produção Tecnológica do Ácido Lático	14
2.3.1 Produção do ácido lático via fermentativa	14
2.3.2 Produção do ácido lático via química	16
2.3.2.1 Síntese química do ácido lático por conversão hidrotérmica do glicerol	17
2.4 Técnicas de Purificação do Ácido Lático	18
2.5 Purificação por Cromatografia de Troca Iônica	18
2.5.1 Aspectos históricos	19
2.5.2 Mecanismos de atuação	20
2.5.3 Fase estacionária polimérica: resinas de troca iônica	21
2.5.3.1 Princípios e características das resinas de troca iônica	21
2.5.3.2 Classificação das resinas de troca iônica	22
2.6 Aplicações da Cromatografia de Troca Iônica ao Ácido Lático	24
2.7 Princípios Fundamentais da Adsorção	27
2.7.1 Modelos de isotermas de adsorção	29
2.7.1.1 Modelo de isoterma de Langmuir	30
2.7.1.2 Outros modelos de isotermas	30
2.8 Parâmetros Termodinâmicos da Adsorção	32
2.9 Adsorção em Leito Fixo	33
2.9.1 Curvas de Ruptura (<i>Breakthrough</i>)	34
2.10 Determinação de Produtividade e Recuperação do Ácido Lático	38
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	40
3.1.1 Reagentes	40

3.1.2 Adsorventes	40
3.1.3 Colunas Cromatográficas	41
3.1.4 Equipamentos	41
3.2 Procedimento Experimental	42
3.2.1 Empacotamento das Colunas Superformance para Experimentos em Leito Fixo	42
3.2.2 Caracterização do leito (Porosidades)	43
3.2.2.1 Cálculo da Porosidade do Leito (ϵ)	44
3.2.2.2 Cálculo da Porosidade Total (ϵ_T)	45
3.2.2.3 Cálculo da Porosidade da Partícula (ϵ_p)	46
3.2.3 Seleção das condições de eluição	46
3.2.4 Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo	47
3.2.5 Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de “ <i>breakthrough</i> ”).	48
3.2.6 Parâmetros termodinâmicos da Adsorção	48
3.2.7 Ensaio de Adsorção e Dessorção Monocomponente em Leito Fixo	49
3.2.8 Ensaio de Adsorção e Dessorção com Misturas Binárias em Leito Fixo	49
3.2.9 Ensaio de Adsorção e Dessorção com Solução Real Advinda do Processo Químico	49
3.2.10 Determinação da Concentração de Ácido Lático	50
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Caracterização do Leito (Porosidades)	52
4.2 Seleção das condições de eluição	52
4.3 Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo	53
4.4 Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção	58
4.5 Ensaio de adsorção e dessorção monocomponente em leito fixo.	61
4.6 Ensaio de adsorção e dessorção com misturas binárias em leito fixo	63
4.7 Ensaio de adsorção e dessorção com solução real advinda do processo químico	65
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	69

Sugestões para trabalhos futuros	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2		
Figura 2.1:	Estrutura molecular do ácido láctico.	10
Figura 2.2:	Metabolismo de bactérias homofermentativas (linha sólida) e bactérias heterofermentativas (linha tracejada).	15
Figura 2.3:	Síntese química do ácido láctico através de hidrólise da lactonitrila.	16
Figura 2.4:	Mecanismo de separação por troca iônica.	20
Figura 2.5:	Isotermas de Adsorção.	29
Figura 2.6:	Curva de ruptura (<i>breakthrough</i>) para coluna de leito fixo em função do tempo.	34
Figura 2.7:	Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (<i>breakthrough</i>).	36
Figura 2.8:	Gráfico $C/C_0 \times t$ típico, obtido à saída da coluna.	38
Capítulo 3		
Figura 3.1:	Adsorventes estudados e sua estrutura química.	40
Figura 3.2:	Sistema experimental para ensaios em Leito Fixo.	42
Figura 3.3:	Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.	43
Figura 3.4:	Esquema para determinação de porosidade do leito com o uso do traçador.	44
Figura 3.5:	Sistema de agitação rotatório.	46
Capítulo 4		
Figura 4.1:	Curvas de breakthrough (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 302g/L na resina Amberlite IRA 67 nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲).	54
Figura 4.2:	Curvas de breakthrough (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 302g/L na resina Amberlite IRA 96 nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲).	54
Figura 4.3:	Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (60, 120, 180, 240, 302 g/L) nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲) na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.	56
Figura 4.4:	Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (60, 120,	56

180, 240, 302 g/L) nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲) na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.

- Figura 4.5:** Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção na resina Amberlite IRA 67. **59**
- Figura 4.6:** Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção na resina Amberlite IRA 96. **60**
- Figura 4.7:** Cromatograma para solução de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 120$ g/L; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 67. **61**
- Figura 4.8:** Cromatograma para solução de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 120$ g/L; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 96. **61**
- Figura 4.9:** Cromatograma para mistura binária de ácido láctico e glicerina. $C_{0\text{ácido láctico}} = 345$ g/L (■); $C_{0\text{Glicerina}} = 230$ g/L (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 67. **63**
- Figura 4.10:** Cromatograma para mistura binária de ácido láctico e glicerina. $C_{0\text{ácido láctico}} = 345$ g/L (■); $C_{0\text{Glicerina}} = 230$ g/L (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 96. **63**
- Figura 4.11:** Cromatograma para mistura proveniente do processo químico. $C_{0\text{ácido láctico}} = 138$ g/L (■); $C_{0\text{Glicerina}} = 34$ g/L (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 67. **66**
- Figura 4.12:** Cromatograma para mistura proveniente do processo químico. $C_{0\text{ácido láctico}} = 115$ g/L (■); $C_{0\text{Glicerina}} = 80$ g/L (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 96. **66**

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2		
Tabela 2.1:	Diferenças entre a adsorção química e física.	28
Capítulo 3		
Tabela 3.1:	Características das resinas testadas (Dados fornecidos pelo fabricante)	41
Capítulo 4		
Tabela 4.1:	Valores utilizados na caracterização dos leitos.	52
Tabela 4.2:	Eluentes estudados para dessorção de ácido láctico	53
Tabela 4.3:	Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas na resina Amberlite IRA 67.	57
Tabela 4.4:	Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas na resina Amberlite IRA 96.	58
Tabela 4.5:	Parâmetros termodinâmicos de adsorção nas resinas estudadas.	60
Tabela 4.6:	Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução monocomponente de ácido láctico utilizando como eluente HCl 1,0M a temperatura de 30°C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.	62
Tabela 4.7:	Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 345 g/L) e glicerina (concentração de 230 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0M a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 67.	64
Tabela 4.8:	Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 345 g/L) e glicerina (concentração de 230 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0M a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 96.	64
Tabela 4.9:	Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real oriunda do processo químico utilizando como eluente HCl 1,0M, a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 67.	67
Tabela 4.10:	Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real oriunda do processo químico utilizando como eluente HCl 1,0M, a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 96.	67

LISTA DE QUADROS

Capítulo 2

Quadro 2.1:	Propriedades físicas e termodinâmicas do ácido láctico	10
Quadro 2.2:	Classificação das resinas conforme os grupos iônicos funcionais fixados à matriz	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Capítulo 2

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
AHA	Alfa-Hidroxi-Ácido
PLA	Poly Lactic Acid
GRAS	Generally Recognized As Safe
FDA	Food and Drug Administration
PHA	Poli-hidroxi-Alcanoatos
CTI	Cromatografia de Troca Iônica
CLAE	Cromatografia líquida de alta Eficiência
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
DVB	Divinilbenzeno

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_0	Calor ou entalpia de adsorção, cal mol ⁻¹
A_i	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
k	Constante de Langmuir, L g ⁻¹
C	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, g L ⁻¹
C_0	Concentração inicial, g L ⁻¹
H	Constante de adsorção linear (Henry), adimensional
L	Comprimento do leito, cm
Q	Vazão volumétrica, mL min ⁻¹
q^*	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida, g L ⁻¹
q_m	Capacidade máxima de saturação, g L ⁻¹
R	Constante universal dos gases, cal mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatura, K
t	Tempo, min
t_m	Tempo morto, min
t_r	Tempo de retenção, min
V_c	Volume da coluna (leito), L

RESUMO

Atualmente a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito. Deste modo, o biodiesel surge como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção é mais barata, há uma diminuição na emissão de poluentes, e é considerada uma energia renovável. Devido aos incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel, tal combustível tem sido produzido em larga escala. De toda a matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel, através de transesterificação, 10% em massa é convertida em glicerina, excedendo a demanda e capacidade de absorção dos mercados atuais. Neste contexto, é de fundamental importância o desenvolvimento de tecnologias alternativas e ao mesmo tempo inovadoras para consumir este excedente de glicerina bruta. A produção de ácido láctico por conversão hidrotérmica do glicerol é uma alternativa que agrega um valor significativo para a produtividade da indústria de biodiesel, além da produção de um ácido orgânico que é amplamente utilizado industrialmente. Esse ácido orgânico existe como dois isômeros ópticos, D-ácido láctico e L-ácido láctico. Atualmente, tem se tornado um importante monômero na indústria de plásticos, sendo polimerizado em plásticos biodegradáveis, tal como poli-L-ácido láctico e seus copolímeros de ácido láctico. Por isso há um interesse contínuo em um processo mais eficiente para a produção de ácido láctico, assim como para a sua recuperação e purificação. Dessa maneira, o objetivo desse trabalho foi realizar um estudo sobre a adsorção de ácido láctico (oriundo da conversão do glicerol resultante da produção do biodiesel) por cromatografia de troca iônica pelas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96. Foram avaliados diferentes eluentes em concentrações diversas, afim de se obter uma maior eficiência na remoção de ácido láctico dos adsorventes estudados. A partir das curvas de ruptura obtidas com diferentes concentrações de alimentação de ácido láctico (60-302 g/L) foram construídas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 30°C, 40°C e 60°C. Com os dados de concentração de ácido láctico para cada condição estudada, fez-se o ajuste do modelo da isoterma de adsorção de Langmuir. Estudos sobre a purificação em coluna de leito fixo com soluções monocomponentes, misturas binárias e mistura real também foram realizados. Concluiu-se que a aplicação da metodologia proposta para purificação do ácido láctico em coluna de leito fixo mostrou melhores resultados quando a condição (temperatura=30°C) foi utilizada em ambos os adsorventes. Sendo a resina Amberlite IRA 96, o adsorvente que mostrou melhor eficiência na adsorção do ácido láctico.

Palavras-chave: Ácido Láctico. Adsorção. Troca Iônica

ABSTRACT

Currently the demand for renewable fuels has increased a lot. Thus, biodiesel is an alternative to oil and its derivatives, since its production is cheaper, there is a reduction in emissions, and is considered a renewable energy. Due to government incentives that drive the production of biodiesel, such fuel has been produced on a large scale. Of all the raw material used for producing biodiesel via transesterification, 10 % in mass is converted into glycerin, excess demand and absorption capacity of the current markets. In this context, it is of fundamental importance to develop alternative technologies and innovative at the same time to consume this surplus of crude glycerin. The production of lactic acid by hydrothermal conversion of glycerol is an alternative that adds significantly to the productivity of the biodiesel industry value, besides the production of an organic acid that is widely used industrially. This organic acid exists as two optical isomers, D - lactic acid and L- lactic acid. Presently, it has become an important monomer in the plastics industry, and polymerized biodegradable plastics such as poly-L- lactic acid and copolymers of lactic acid. Therefore, there is a continued interest in a more efficient process for the production of lactic acid as well as for their recovery and purification. Thus, the aim of this study was to conduct a study on the adsorption of lactic acid (derived from the conversion of glycerol resulting from biodiesel production) by ion exchange by Amberlite IRA 67 and IRA 96. Different eluents were evaluated at various concentrations in order to obtain a higher efficiency in removing lactic acid adsorbents studied. From the breakthrough curves obtained with different concentrations of lactic power (60-302 g/L) acid the adsorption isotherms were constructed at temperatures of 30 °C, 40 °C and 60 °C. With data from lactic acid concentration for each condition studied, became the model fit the Langmuir adsorption isotherm. Studies on the purification column fixed bed with mono-component solutions, binary mixtures and real mixture were also performed. It was concluded that the application of the proposed methodology for the purification of lactic acid in a fixed-bed column showed better results when the condition (temperature = 30 °C) was used in both adsorbents. As the Amberlite IRA 96, the adsorbent showed better performance in the adsorption of lactic acid.

Keywords: Lactic Acid. Adsorption. Ion exchange.

Capítulo 1
Introdução

1.1 Considerações Gerais

Desde a década de 20 do século passado são realizadas pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis, porém a partir da década de 90 com a implantação de plantas industriais de produção em escala comercial começaram a ser impulsionadas, visando principalmente o meio ambiente e a procura de um novo combustível competitivo com o petróleo (DELATORRE *et al.*, 2011).

Neste contexto, o biodiesel tem se apresentado como um substituto natural do diesel de petróleo, pois pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos e gorduras vegetais e animais e óleos utilizados em frituras (RAMOS *et al.*, 2003). As rotas de obtenção de biodiesel são craqueamento, esterificação e transesterificação, sendo esta última a predominantemente utilizada. O processo consiste na reação entre um material graxo, de origem vegetal ou animal, e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador. Os principais resíduos gerados são tortas e farelos, oriundos da extração do óleo vegetal, e a glicerina, resultante da reação de transesterificação (YAZDANI e GONZALEZ, 2007).

De toda a matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel, através de transesterificação, 10 % em massa é convertida em glicerina. Hoje no Brasil a produção de glicerina já alcança aproximadamente 250 mil ton/ano. Essa produção excede em muito a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais (UMPIERRE e MACHADO, 2013). Neste contexto, teme-se que o excesso de glicerina produzida, a qual provoca um elevado nível de poluição, possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente (COSTA, 2008). Sendo assim, têm-se desenvolvido pesquisas destinadas à busca de alternativas para a utilização desse volume excedente (SILVA; MACK; CONTIERO, 2009), convertendo-o em outros produtos químicos de maior valor agregado (SHEN *et al.*, 2009).

O ácido láctico é um importante produto químico que pode ser obtido a partir da conversão do glicerol. Esse ácido orgânico existe como dois isômeros ópticos, D-ácido láctico e L-ácido láctico e pode ser produzido por síntese química ou por fermentação. Ambas as formas de isômeros de ácido láctico podem ser polimerizadas em produtos com diferentes propriedades (HOFVENDAHL e HAHN-HÄGERDAL, 2000). O ácido láctico tem sido amplamente empregado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas e químicas.

Recentemente, o ácido láctico tem se tornado um importante monômero na indústria de plásticos, sendo polimerizado em plásticos biodegradáveis, tal como poli-L-ácido láctico e seus copolímeros de ácido láctico (KHUNNONKWAO *et al.*, 2012). Polímeros a base de ácido láctico são também aplicados na produção de órgãos artificiais biocompatíveis, estruturas autodissolúveis e veiculadores de drogas com liberação controlada (KISHOR; TRIVEDI; PATEL, 2007). Também pode ser benéfico para a circulação sanguínea e contribui para o balanço de ácidos e bases no corpo humano (MALBASA; LONCAR; DJURIC, 2008).

Há um interesse contínuo em um processo mais eficiente para a produção de ácido láctico, assim como para a sua recuperação e purificação. A recuperação e purificação são passos muito importantes porque eles têm influência significativa na qualidade de ácido láctico e no seu preço final (WASEWAR, 2005).

Os processos convencionais de recuperação de ácido láctico são bastante complicados. Alguns processos são mais simples e eficientes, tais como, extração reativa na recuperação dos ácidos, mas podem causar grande impacto ao ambiente, como geração de grande quantidade de resíduos. Outros processos, como a eletrodialise que geram menos resíduos são caros ou ainda não são eficientes em grande escala. Isto mostra a necessidade de se estudar estes processos, de forma a diminuir seus custos operacionais e aumentar suas eficiências. Dentre os vários métodos de purificação, os processos adsorptivos na cromatografia de troca iônica têm algumas vantagens sobre os demais, se mostrando um processo de fácil escalonamento e operação, sendo amplamente conhecido e estudado, o que o torna uma técnica atrativa e economicamente viável para a recuperação e purificação de bioprodutos (RPB) de ácidos (SILVA, 2010).

Embora os princípios de separação de ácidos orgânicos por cromatografia de troca iônica sejam conhecidos, há ainda muitos detalhes que precisam ser desenvolvidos em sistemas particulares. Tal esforço parece ser justificado, porque a tecnologia baseada na troca iônica é um método que permite obter produtos puros, em uma única adsorção / dessorção e torna possível uma integração do processo de biossíntese do produto separação e purificação. (GLUSZCZ *et al.*, 2004).

1.2 Objetivos

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de adsorção do ácido láctico oriundo da conversão do glicerol resultante da produção do biodiesel, utilizando a técnica de cromatografia por troca iônica em coluna de leito fixo. Os objetivos específicos foram:

- ✓ Obtenção das curvas de ruptura (“*breakthrough*”) em diferentes temperaturas com soluções monocomponentes;
- ✓ Avaliação das capacidades adsorptivas dos adsorventes: Amberlite IRA 67 e Amberlite IRA 96:
 - Obtenção das isotermas de adsorção;
 - Obtenção dos parâmetros termodinâmicos de adsorção;
 - Ensaios com soluções binárias (ácido láctico e glicerina);
 - Ensaios com solução real de ácido láctico.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2.1 Ácido Lático

O ácido lático (nome sistemático de IUPAC: ácido 2-hidroxipropiônico, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$), é um dos mais antigos ácidos orgânicos conhecidos, sendo amplamente encontrado na natureza (JOHN; NAMPOOTHIRI; PANDEY, 2007).

O ácido lático tem sido extensivamente utilizado em diversas aplicações industriais, incluindo as indústrias químicas, farmacêuticas, couro, têxteis, cosméticos e de alimentos (ADSUL, VARMA e GOKHALE, 2007; DEY e PAL, 2012; OH *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2010; YUN e RYU, 2001). O uso do ácido lático na indústria farmacêutica está relacionado à produção de cosméticos, formulação de pomadas, loções, preparação de soluções antiacne e umectantes. Pode ser usado também na forma de lactatos como, por exemplo, o lactato de cálcio pode ser usado como terapia na deficiência de cálcio, além disso, pode atuar como um agente de eliminação de carie dental (NARAYANAN *et al.*, 2004). Na indústria química é empregado na produção de solventes orgânicos e na produção de 1,2-propanodiol e ácido acrílico. Na indústria alimentícia atua como aditivo, acidulante, flavorizante, aromatizante e emulsificante (ALTAF *et al.*, 2005; HOFVENDAHL e HAHNHAGERDAL, 2000; NARAYANAN *et al.*, 2004; NAVEENA *et al.*, 2005; WEE *et al.*, 2004). O produto é ainda empregado para produção de plásticos biodegradáveis, produtos químicos oxigenados, reguladores do crescimento de plantas, solventes não poluentes e intermediários para síntese química, além dos usos já citados na indústria de alimentos. Dessa forma, o ácido lático tem se tornado um importante monômero na indústria de plásticos, sendo facilmente polimerizado em plástico biodegradável utilizado para confecção de embalagens, incluindo embalagens para alimentos (GAO *et al.*, 2004, 2005, 2006a; HIRATA *et al.*, 2005).

2.1.1 Aspectos Históricos

O ácido lático foi descoberto em 1780 pelo químico sueco Carl Wilhem Scheele que, em seus trabalhos, o isolou como um concentrado impuro a partir do leite ácido. Nesta

época, muitos cientistas suspeitaram que a substância descoberta por Scheele fosse uma mistura de compostos já conhecidos. Porém, outro químico sueco, J. Berzelius, repetiu os experimentos de Scheele e concluiu que o ácido láctico era um composto simples. Em 1817, o químico alemão J. Vogel provou a identidade e a composição química do ácido descoberto por Scheele. E em 1839, E. Fremy produziu o ácido láctico pela fermentação de carboidratos (TRINDADE, 2002).

Contudo, o ácido láctico se tornou comercialmente importante em 1881, quando foi produzido pela Charles E. Avery em Littleton, Massachussets, EUA (HAULY, OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2003; JOHN, NAMPOOTHIRI e PANDEY, 2007; TRINDADE, 2002). Com isso, até 1963, o ácido láctico era produzido exclusivamente por fermentação, quando Sterling Chemicals, Inc., começou a produzi-lo através de um processo químico utilizando petróleo. Porém, em 1996, Sterling abandonou a produção química de ácido láctico, deixando-a novamente para as indústrias de fermentação (RASHID, 2008).

2.1.2 Propriedades do Ácido Láctico

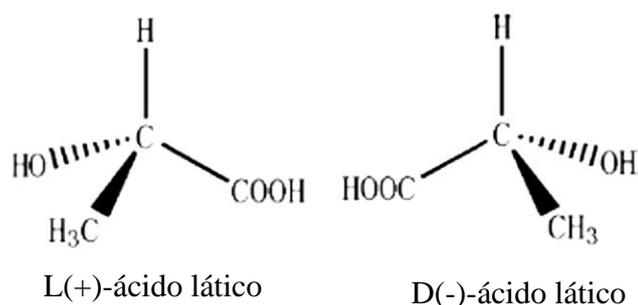
O ácido láctico tem um grupo hidroxila (-OH) adjacente ao grupo carboxila (-COOH), tornando-se um alfa-hidroxi-ácido (AHA). Em solução, ele pode perder um próton do grupo ácido, produzindo o íon lactato como na reação de dissociação abaixo (BOONTAWAN, 2010):



O ácido láctico puro é um sólido branco cristalino, com ponto de fusão de 53°C, que comumente aparece na forma de solução aquosa levemente concentrada. Possui sabor azedo, é inodoro, solúvel em água, álcool e éter, insolúvel em clorofórmio e geralmente apresenta-se como líquido de cor clara ou amarelado (RASHID, 2008).

Trata-se de um ácido orgânico com um β-carbono assimétrico (centro quiral) que possui dois enantiômeros: L(+), D(-) e um DL racêmico que pode ser obtido através de síntese química (ZHOU *et al.*, 2003) (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Estrutura molecular do ácido láctico.



Fonte: WU *et al.* (2012)

Os enantiômeros são isômeros em que uma das formas é a imagem especular da outra. As propriedades físicas, tais como ponto de fusão, solubilidade, densidade, constante de dissociação e outras, são idênticas para esses tipos de isômeros. Dois enantiômeros possuem também propriedades químicas idênticas, excetuando-se as reações em que outros compostos com atividade ótica estejam presentes. Porém, cada um dos enantiômeros se comporta de maneira diferente nos tecidos vivos, sendo o ácido láctico encontrado mais frequentemente nos seres vivos na forma levógira. No homem, por exemplo, somente a forma levógira é produzida na contração muscular (TRINDADE, 2002). O Quadro 2.1, mostra um resumo das propriedades físicas e termodinâmicas do ácido láctico.

Quadro 2.1 – Propriedades físicas e termodinâmicas do ácido láctico.

Propriedades	Valores	Isômeros
Peso molecular (g/mol)	90.08	L (+), D (-) e DL
Ponto de fusão (°C)	52.8	D
	53.0	L
	16.8	DL
Ponto de ebulição (a 0.5mmHg), °C (a 14mmHg), °C	82.0	DL
	122.0	DL
Constante de dissociação (K _a a 25 °C)	3.83	D
	3.79	L
Calor de combustão (ΔH _c), cal / kg	3615	DL
Calor específico (C _p a 20 °C), J / mol.°C	190	DL
Rotação específica (22 ° C, D linha)	+ 2,6	L

Fonte: RASHID, 2008

Ambas as formas isoméricas de ácido láctico podem ser utilizadas para a síntese de polímeros com diferentes propriedades (HOFVENDAHL e HAHN-HÄGERDAL, 2000). Das 80.000 toneladas de ácido láctico produzido no mundo a cada ano cerca de 90% são feitas por bactérias através da fermentação e o resto é produzido sinteticamente por hidrólise da lactonitrila (POLAT, 2002). Recentemente, o consumo do ácido láctico aumentou consideravelmente em função de seu bom aproveitamento na indústria de polímeros, como monômero para a produção de PLA (Ácido Polilático) (ILMÉN *et al.*, 2007). Estima-se que o consumo global do ácido láctico é de aproximadamente 130.000-150.000 t anuais (WEE, KIM e RYU, 2006).

Sob o ponto de vista nutricional, o uso ou a formação (por fermentação) de D(-)-ácido láctico em alimentos e bebidas é indesejável, uma vez que esta forma isomérica não é facilmente metabolizada por mamíferos, incluindo humanos. Além disso, o consumo excessivo de D(-)-ácido láctico pode levar a distúrbios médicos (LIU, 2003). O L(+)-ácido láctico ocorre em pequenas quantidades no sangue, nos músculos de homens e animais, tendo sua concentração aumentada após a prática de atividades físicas intensas. O DL ácido láctico está presente no leite azedo como resultado da fermentação das bactérias lácticas. Também é encontrado em melaços devido à conversão parcial de açúcares, em maçãs e outras frutas, em várias plantas superiores, entre outros (LOPES, 2008).

2.2 Aplicações do Ácido Láctico

O ácido láctico tem sido extensivamente utilizado em diversas aplicações industriais, incluindo: alimentícias (que detém cerca de 85% da demanda), farmacêuticas, cosméticos, químicas, couro e têxteis (ADSUL, VARMA e GOKHALE, 2007; DATTA e HENRY, 2006; DEY e PAL, 2012; JOHN, NAMPOOTHIRI e PANDEY, 2007; OH *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2010; YUN e RYU, 2001). Além de ser reconhecido como seguro (GRAS - Geralmente Reconhecido como Seguro), pela Food and Drug Administration (FDA).

O ácido lático ocorre naturalmente em diversos produtos alimentares. As maiores aplicações do ácido lático na indústria alimentícia são como: aditivo, conservante, acidulante, flavorizante, aromatizante e emulsificador na fabricação de pães e derivados, doces, balas, além de inibir a esporulação de bactérias em alimentos processados (ALTAF, NAVEENA e REDDY, 2005; HOFVENDAHL e HAHN-HÄGERDAL, 2000; LI *et al.*, 2004; NARAYANAN *et al.*, 2004; NAVEENA *et al.*, 2005).

O ácido lático é utilizado na indústria farmacêutica como um componente muito importante e está relacionado à produção de cosméticos, formulação de pomadas, loções, preparação de soluções antiacne e umectantes. Além disso, o lactato de cálcio pode ser usado como terapia na deficiência de cálcio, funcionar como agente na eliminação da carie dental e no transporte de drogas anti-inflamatórias (NARAYANAN *et al.*, 2004).

O emprego de polímeros do ácido lático (materiais biorreabsorvíveis) na área médica vem crescendo anualmente, em decorrência das inúmeras vantagens apresentadas por essa classe de polímeros, sendo a principal delas o fato deste tipo de material degradar no ambiente em que se encontra, por meio de uma simples reação de hidrólise. Essa característica representa uma imensa vantagem frente às próteses permanentes, já que não existe no caso das próteses a base de polímeros biorreabsorvíveis, a necessidade de uma segunda intervenção cirúrgica para retirada do dispositivo, após a recuperação do tecido lesado (MOTTA e DUEK, 2008). Esses materiais têm sido utilizados na regeneração de tecidos, suturas, fixação de fraturas, reposição óssea, reparo da cartilagem, reparo do menisco, fixação de ligamentos e implantes; podendo ser empregado na forma de parafusos, pinos, grampos e placas nas aplicações ortopédicas e cirurgias orais em humanos e animais (SAKATA *et al.*, 2004).

O isômero L(+)-ácido lático é preferido para aplicações farmacêuticas e alimentícias, porque é um intermediário do metabolismo normal dos mamíferos, assim, sendo seguro para saúde humana (ZHANG *et al.*, 2008). Já o D(-)-ácido lático é considerado um isômero não fisiológico, podendo provocar efeitos adversos para os lactentes e doentes que sofrem da síndrome do intestino curto e de falência intestinal (AARNIKUNNAS, 2006; YU *et al.*, 2007). No entanto, o isômero D(-)-ácido lático pode ter outras aplicações, como por exemplo, na indústria química (JOHN, NAMPOOTHIRI e PANDEY, 2007).

Na indústria química podem ser empregados para produção de plásticos biodegradáveis, produtos químicos oxigenados, reguladores do crescimento de plantas, solventes não poluentes e intermediários para síntese química (GAO *et al.*, 2005). Um dos campos mais promissores da aplicação do ácido lático é o desenvolvimento de polímeros renováveis e biodegradáveis na indústria (BOUDRANT *et al.*, 2005; MIN-TIAN *et al.*, 2003), empregado para confecção de embalagens, incluindo embalagens para alimentos (GAO *et al.*, 2006b; HIRATA *et al.*, 2005), copos, pratos e talheres descartáveis, garrafas de refrigerante, sacos de adubo, sacolas de supermercado, fibras, revestimentos, entre outros (BUSTOS *et al.*, 2004, MIN-TIAN *et al.*, 2003; NAVEENA *et al.*, 2005).

O tempo de vida útil destes polímeros é menor se comparado com os provenientes dos hidrocarbonetos; podem ser completamente degradados no meio ambiente em condições de aerobiose ou anaerobiose. Tais polímeros também quando expostos à altas temperaturas (termoplástico natural) e alta umidade, pode ter a biodegradação melhorada (AURAS *et al.*, 2003; TUOMINEN, 2003).

2.2.1 Aplicação do Ácido Lático na Indústria de Polímeros

Recentemente, um grande interesse em polímeros biodegradáveis de ácido lático acelerou as pesquisas sobre a produção de L(+) ou D(-)-ácido lático em grandes quantidades como matéria-prima (CHAMPOMIER-VERG, *et al.*, 2002). Esses biopolímeros são grandes macromoléculas compostas de repetidas unidades monoméricas individuais. Eles são de elevado peso molecular e as suas características variam de acordo com a natureza da sua composição monomérica. Durante a última década, o possível esgotamento das reservas de petróleo resultou no surgimento de polímeros biodegradáveis como uma alternativa potencial para os plásticos tradicionais (KOLYBABA *et al.*, 2003), pois o aumento da produção destes plásticos tem provado ser uma séria ameaça para o ambiente. Esses polímeros, além de serem biodegradáveis, alguns são também biocompatíveis na natureza e podem ser facilmente processados para serem usados em várias aplicações, como por exemplo, na indústria de embalagens, química, agricultura e na medicina (ZINN *et al.*, 2001).

Estes polímeros são transparentes e a sua degradação pode ser controlada ajustando a composição e peso molecular. As suas propriedades físicas aproximam-se às de plásticos derivados do petróleo (GUPTA *et al.*, 2007).

Poli (ácido láctico) é um poliéster relativamente hidrofóbico, instável em condições úmidas e biodegradáveis a subprodutos atóxicos (ácido láctico, CO₂ e H₂O), presentes no metabolismo de animais e micro-organismos (DRUMOND e WANG, 2004). Estes polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes diferentes: polímeros naturais (obtidos a partir de fontes naturais) e sintéticos (exigem a síntese química). Os polímeros naturais podem ser adicionalmente classificados em quatro classes diferentes, dependendo de suas fontes, incluindo a agrícola (polissacarídeos, proteínas e lipídios), animal (gelatina e colágeno), microbiana (poli-hidroxialcanoatos-PHA) e ácido polilático-PLA) e fontes marinhas (quitina-quitosana) (KOLYBABA *et al.*, 2003).

2.3 Produção Tecnológica de Ácido Láctico

O ácido láctico é um ácido orgânico de ocorrência natural que pode ser produzido por síntese química ou por processo fermentativo (ABDEL-RAHMAN, TASHIRO e SONOMOTO, 2011; ADSUL, VARMA e GOKHALE, 2007; CHOTANI *et al.*, 2000; DATTA e HENRY, 2006; KISHOR, TRIVEDI e PATEL, 2007; OH *et al.*, 2005; RASHID, 2008).

2.3.1 Produção de Ácido Láctico via Fermentação

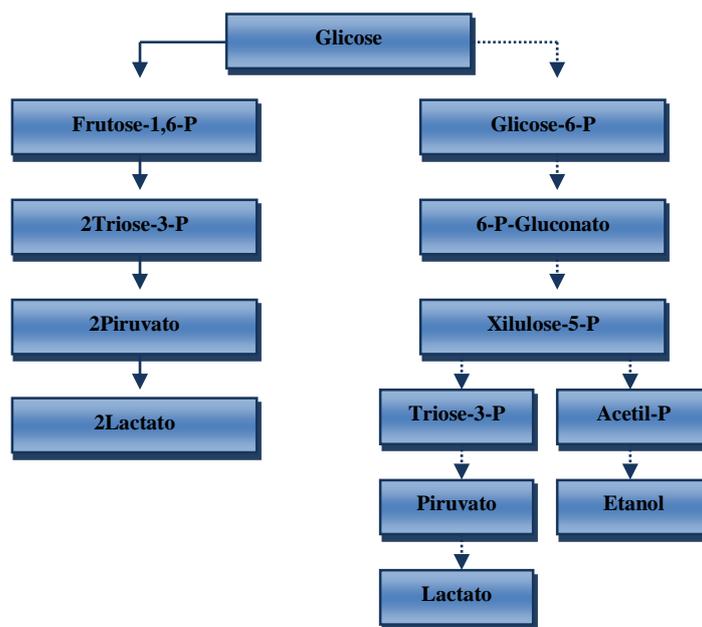
A matéria prima, ou substrato, utilizado no processo fermentativo para a produção do ácido láctico consiste predominantemente de hexoses (carboidratos com seis carbonos em sua estrutura) como a glicose, frutose e galactose ou compostos que podem ser facilmente transformados em hexoses. Além desses compostos, também são utilizados pentoses

(carboidratos com cinco átomos de carbono) e os seus dissacarídeos e polissacarídeos como matéria-prima para produção do ácido láctico (TRINDADE, 2002).

O ácido láctico pode ser produzido por bactérias, por leveduras, e por alguns fungos filamentosos. Os fungos filamentosos ainda são pouco utilizados para produção de ácido láctico, pois o processo necessita de biorreatores, com alta taxa de aeração, já que esses micro-organismos são obrigatoriamente aeróbios (COELHO, 2011). A produção de ácido láctico é feita, principalmente, por bactérias lácticas dos gêneros: *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus* e *Streptococcus* assim como *Aerococcus*, *Carnobacterium*, *Enterococcus*, *Oenococcus*, *Teragenococcus*, *Vagococcus* e *Weissella* (COELHO, 2011; LIU, 2003; RASHID, 2008; VODNAR *et al.*, 2010).

As bactérias lácticas podem ser classificadas em dois grupos (Figura 2.2): homofermentativas (convertem a glicose quase que exclusivamente em ácido láctico pela via glicolítica) e heterofermentativas (convertem a glicose tanto em ácido láctico como também etanol e CO₂ pela via fosfoaldolase ou via das pentoses) para a fermentação das hexoses (WEE, KIM e RYU, 2006; WISSELINK *et al.*, 2002) (Figura 2).

Figura 2.2 – Metabolismo de bactérias homofermentativas (linha sólida) e bactérias heterofermentativas (linha tracejada).

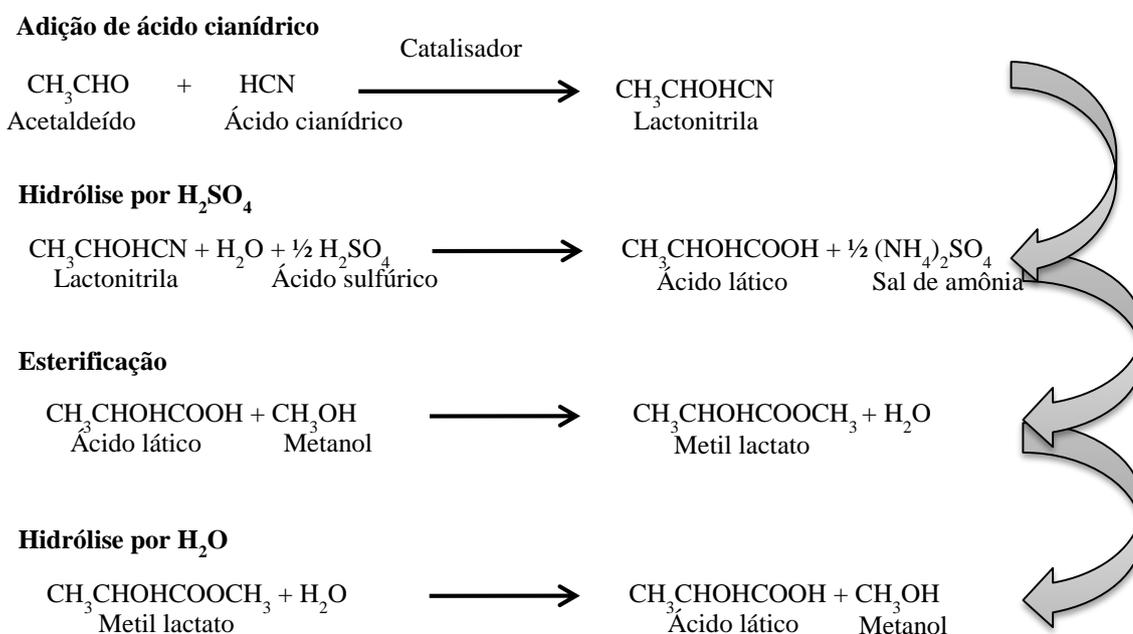


Fonte: Adaptado de Liu, 2003.

2.3.2 Produção de Ácido Lático via Química

O processo de obtenção do ácido lático por síntese química tem como base o lactonitrila (Figura 2.3). O ácido cianídrico é adicionado ao acetaldeído na presença de uma base para produzir a lactonitrila, sendo que esta reação ocorre na fase líquida sob alta pressão atmosférica. A lactonitrila é recuperada e purificada por destilação sendo hidrolisada a ácido lático mediante adição de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico; com isso, ocorre a produção de sais de amônio e ácido lático. A produção ocorre após a reação de esterificação, o ácido lático se une ao metanol e é possível a formação de um novo composto, o metil lactato. Por sua vez, o metil lactato pode sofrer hidrólise e os compostos iniciais podem ser recuperados (reação inversa) (NARAYANAN *et al.*, 2004). O método por síntese química resulta sempre numa mistura racêmica de ácido lático, o DL ácido lático (ADSUL, VARMA e GOKHALE, 2007; JOHN, NAMPOOTHIRI e PANDEY, 2007; NANDASANA e KUMAR, 2008; NARAYANAN *et al.*, 2004; OH *et al.*, 2005).

Figura 2.3 – Síntese química do ácido lático através de hidrólise da lactonitrila.



Fonte: Adaptado de NARAYANAN *et al.* (2004).

2.3.2.1 Síntese química do ácido láctico por conversão hidrotérmica do glicerol

O biodiesel representa uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por derivados da biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais, e pode ser definido também como um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. O referido combustível não apresenta emissão de gases tóxicos, mostrando-se ambientalmente benéfico (KARMAKAR *et al.*, 2010; LEUNG *et al.*, 2010; SINGHABHANDHU e TEZUKA, 2010; TACONI 2007).

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste na reação entre um material graxo, de origem vegetal ou animal, e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, da qual também se extrai o glicerol, produto de diversas aplicações na indústria química (YAZDANI e GONZALEZ, 2007).

Devido aos incentivos governamentais, os quais impulsionam a produção de biodiesel, esse combustível tem sido produzido em larga escala, porém esse crescimento tem se revelado exacerbado, fazendo surgir um fator preocupante: o destino do glicerol excedente da produção do biodiesel (BOWKER *et al.*, 2008). O glicerol em excesso necessita ser queimado, sendo que sua queima parcial gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno (ARISSETO, 2007).

Portanto, para consumir este excedente de glicerina bruta é de fundamental importância o desenvolvimento de tecnologias alternativas e ao mesmo tempo inovadoras, para a formação de produtos com valor agregado que promovam o aproveitamento e comercialização deste subproduto nos distintos ramos da indústria (LOPES, CECHINEL e WENTZ, 2011).

O ácido láctico é uma das substâncias mais úteis que pode ser obtida a partir de glicerina. Atualmente, é utilizada como um precursor dos solventes verdes, tais como lactato de etila e na síntese de poli (ácido láctico), o qual é cada vez mais empregado para a produção de embalagens biodegradáveis (RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2010). O processo de conversão hidrotérmica é um das técnicas mais promissoras para converter a glicerina em ácido láctico,

devido a elevada temperatura da água e pressão que se comportam como um meio reacional com excelentes propriedades (KISHIDA *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2009).

2.4 Técnicas de Purificação do Ácido Láctico

Diversos estudos têm sido relatados na literatura para a recuperação de ácido láctico, incluindo extração reativa (JÄRVINEN *et al.*, 2000), eletrodialise (HÁBOVÁ *et al.*, 2004), separação com membranas (PERSSON, JÖNSSON e ZACCHI, 2001) e adsorção por troca iônica (JOHN; NAMPOOTHIRI; PANDEY, 2008). No entanto, são necessárias elevadas quantidades de solventes para extração, além dos efeitos tóxicos que podem ser provocados pelos solventes. Na eletrodialise, as células são aderidas às membranas durante o processo, levando a uma diminuição da eficiência da recuperação global do sistema (MOLDES, ALONSO e PARAJO, 2003).

Uma variedade de resinas comerciais de troca iônica estão disponíveis, com diferentes estruturas e grupos funcionais. Estas características resultam em uma ampla variação nas propriedades físico-químicas (basicidade, cinética e capacidade de troca, susceptibilidade para a regeneração e assim por diante), que controlam a sua adequação para um determinado problema (TONG *et al.*, 2004).

2.5 Purificação por Cromatografia de Troca Iônica

A cromatografia é um método físico-químico de separação. É fundamentada na migração diferenciada dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações entre a fase móvel (eluente) e a fase estacionária (material de empacotamento). É uma técnica versátil e de grande aplicação devido à grande variedade de combinações entre fases móveis (constituído de um eluente que pode ser um solvente puro ou uma mistura de eluentes) e estacionárias (é constituída por poliestireno, etilvinilbenzeno, resinas de

metacrilato, ou copolimerizado com divinilbenzeno e modificado com grupos trocadores de íons) (CASS e DEGANI, 2001).

2.5.1 Aspectos Históricos

O termo cromatografia foi primeiramente empregado em 1906 e sua utilização é atribuída a um botânico, Mikhail Semenovich Tswett, nascido em Asti (Itália), ao descrever suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas. Nesse estudo, a passagem de éter de petróleo (fase móvel) através de uma coluna de vidro preenchida com carbonato de cálcio (fase estacionária), à qual se adicionou o extrato, levou à separação dos componentes em faixas coloridas. Este é provavelmente o motivo pelo qual a técnica é conhecida como cromatografia (chrom = cor e graphie = escrita), podendo levar à errônea ideia de que o processo seja dependente da cor (NOGUEIRA, 2006).

É preciso lembrar que vários métodos de separação têm origem na antiguidade (por ex., extração, amalgamação, troca de íons), incluindo “cromatografia em papiro”, descrita aproximadamente 50 anos d.C.. A cromatografia em papel circular e sua aplicação em identificação de compostos inorgânicos foi assunto da pesquisa de Runge, iniciada em 1834 e publicada como livro, em 1850. Também no meio do século XIX, Schönbein e Goppelschröder introduziram a cromatografia com tiras de papel, com desenvolvimento ascendente. A cromatografia em camada delgada foi descrita, em 1889, por Beyerlink e um tipo de troca iônica foi descrito, independentemente, por Thompson e por Way em trabalhos publicados em 1850 (COLLINS, 2006).

Apesar desses estudos e de outros anteriores, a cromatografia foi praticamente ignorada até a década de 30, quando foi redescoberta. A partir daí, diversos trabalhos na área possibilitaram seu aperfeiçoamento e, em conjunto com os avanços tecnológicos, levaram-na a um elevado grau de sofisticação, o qual resultou no seu grande potencial de aplicação em muitas áreas (NOGUEIRA, 2006).

A Cromatografia por Troca Iônica (CTI) como uma modalidade da CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) tornou-se uma técnica muito difundida. Em 1970, Salmon apresentou uma importante revisão do estado da arte na Terceira Conferência de Química Analítica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em

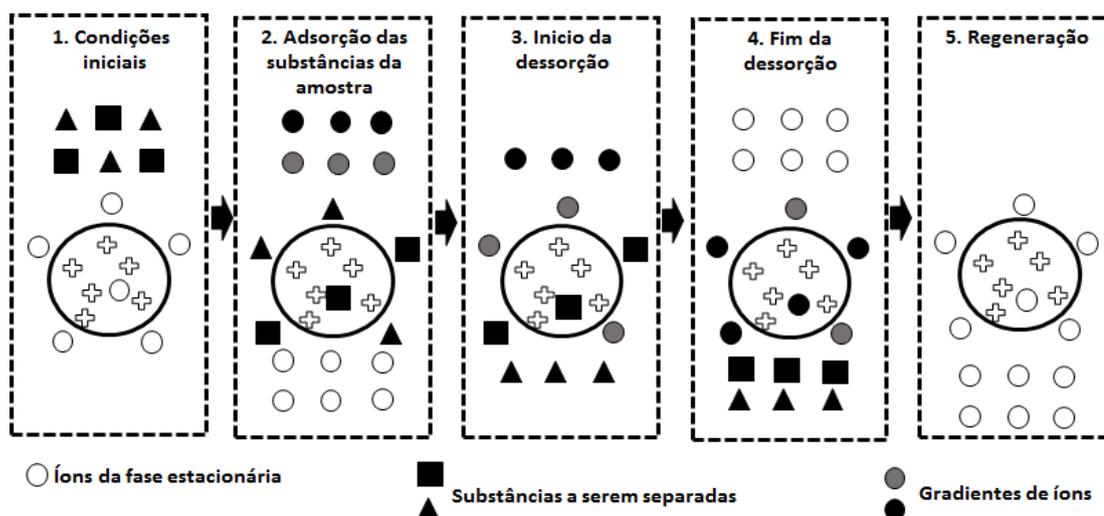
Budapeste. Nessa revisão, ele defendeu a tese de que a troca iônica somente seria útil à análise química se pudesse ser acoplada a um sistema de detecção automatizado e a um sistema para registrar os sinais obtidos (AULER, 2006).

No decorrer dos anos, diversos estudos foram publicados mostrando as vantagens da Cromatografia por Troca Iônica utilizando partículas de sílica ou materiais poliméricos como suporte e uma grande variedade de novos trocadores de íons inorgânicos (AULER, 2006).

2.5.2 Mecanismos de Atuação

No esquema apresentado na Figura 2.4, há no primeiro estágio um equilíbrio entre os trocadores iônicos, normalmente são utilizados ânions e cátions simples como cloro e sódio como contra íons, ou seja, os íons presentes na matriz. O segundo estágio é a aplicação e adsorção da amostra, liberando íons da fase estacionária em quantidade equivalente à adsorvida. A diferença é a posição e origem do sítio de troca. Os sítios são um grupo iônico capaz de formar uma ponte eletrostática com um íon de carga oposta. A facilidade da troca depende da força da ponte, que varia de maneira similar à dissociação de eletrólitos fortes e fracos (YAGINUMA, 2007).

Figura 2.4 – Mecanismo de separação por troca iônica



Fonte: Adaptada de YAGINUMA, (2007).

As substâncias que ficaram na coluna são removidas pela troca de eluente no terceiro estágio. A dessorção pode ser acelerada com a introdução de um gradiente crescente de concentração de um sal, força iônica. As quarta e quinta etapas são referentes à retirada de substâncias não eluídas anteriormente sob as condições iniciais de operação e o reequilíbrio dos trocadores, ou seja, a regeneração da coluna. A separação das substâncias acontece devido à diferença de graus de interação das mesmas com o trocador iônico. Tais interações podem ser controladas pela força iônica, eluente, pH, etc (YAGINUMA, 2007).

2.5.3 Fase Estacionária Polimérica: Resinas de Troca Iônica

A história das resinas de troca iônica sintéticas começou em 1935, com o trabalho de Adams e Holmes na manufatura de produtos de polimerização com propriedades de troca catiônica e aniônica. Foi então GRIESSBACH em 1939, em seu clássico trabalho apontou o potencial de uso desta nova classe de trocadores iônicos, os quais tinham propriedades superiores e não apenas serviam para a purificação de água, mas também para adsorção, formação de complexos, separação, purificação, conversão e recuperação (CREN, 2002).

2.5.3.1 Princípios e Características das resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são definidas como polímeros de alto peso molecular contendo grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina sem os grupos iônicos afixados é considerada uma resina de adsorção. As resinas mais utilizadas atualmente são as que são obtidas por polimerização, como as de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno, pois são mais duráveis e de alta capacidade, além de estáveis química e termicamente (CREN, 2002).

Resinas de troca iônica, geralmente, possuem a forma de grânulos esféricos, os quais apresentam uma estrutura densa sem poros aparentes, que são as resinas tipo gel ou

também chamadas de microporosas, ou com uma estrutura multicanalizada de poros que são as resinas macroporosas (ANAND *et al.*, 2001).

O desempenho das resinas trocadoras de íons é influenciado por diversos fatores, tais como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, geometria da resina de troca iônica, força iônica na solução, tamanho das partículas da resina, natureza do solvente e tempo de contato entre a espécie iônica em solução e na resina (ANAND *et al.*, 2001).

As resinas de troca-iônica são importantes ferramentas na química moderna, por possuir as seguintes características (SILVEIRA, 2006):

- ✓ Devido à grande variedade existente, permitem numerosas combinações possíveis, tornando-se aplicáveis nas mais diversas situações especiais de uso;
- ✓ Podem ser produzidas em larga escala com preços competitivos a outros materiais que desempenham a mesma função;
- ✓ Podem ser regeneradas em colunas (não necessitando removê-las) e podem ser reutilizadas em muitos ciclos de produção. Em determinados casos, resinas catiônicas, resistem a 1500 ciclos enquanto as aniônicas resistem em média a 500-1000 ciclos;
- ✓ Permitem que alguns parâmetros operacionais possam ser ajustados para minimizar custos e maximizar desempenho, tais como: passagem-simples, passagem dupla, contracorrente e fluxo-cruzado de regeneração e capacidade de troca iônica;
- ✓ Pela possibilidade de regeneração, tornam-se adsorventes associados a processos que respeitam o meio ambiente.

2.5.3.2 Classificação das resinas de troca iônica

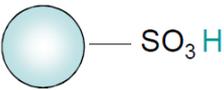
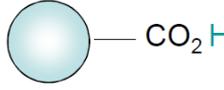
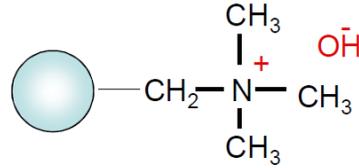
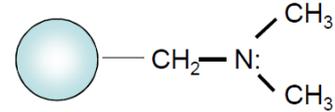
As resinas de troca iônica são basicamente formadas por duas partes principais: uma parte constituída por uma matriz polimérica, geralmente estireno reticulado com divinilbenzeno (DVB) e uma parte constituída por grupos funcionais carregados positivamente ou negativamente (GUO, CHANG, HUSSAIN, 2009).

A matriz de resina determina as suas propriedades físicas, o seu comportamento em relação a substâncias biológicas, e até certo ponto a sua capacidade de ligação (GUO, CHANG, HUSSAIN, 2009). As resinas variam em dois tipos devido à constituição do seu

grupo matricial. O tipo gel consiste de cadeias individuais interconectadas onde os tamanhos dos canais e poros, muito pequenos, são determinados pela distância entre cadeias individuais de polímeros. O tipo macroporosa é formada por dezenas de microgrãos conectados entre si, formando uma estrutura de alta resistência mecânica no formato de esferas opacas, diferente das esferas do tipo gel que são brilhantes e transparentes (MELO, 2006).

Portanto, a classificação dos diversos tipos de resinas de troca iônica dependem do material com que é obtida a matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura da resina. O Quadro 2.2 mostra a classificação das resinas de acordo com seu grupo funcional fixado a matriz.

Quadro 2.2 - Classificação das resinas conforme os grupos iônicos funcionais fixados à matriz.

Classificação	Grupo funcional	Estrutura química
Resinas Catiônicas Fortes	Ácido Sulfônico	
Resinas Catiônicas fracas	Carboxílicos ou fosfórico	
Resinas Aniônicas Fortes	Amônio-Quartenários	
Resinas Aniônicas Fracas	Amino-grupos	

Os tipos de resinas citados no Quadro 2.2, podem ainda ter diferentes estruturas da matriz, como gel (são aquelas que durante a polimerização, originam uma rede em forma

de gel), macroporos (uma estrutura porosa, formada ao longo da polimerização), isoporos (estrutura porosa e de cross-linking modificada, para se obter polímeros com poros uniformes) e pelicular (formas alternativas: filme, fibra, placa, etc.) (CREN, 2009).

2.6 Aplicações da Cromatografia de Troca Iônica ao Ácido Lático

A troca iônica tem sido largamente utilizada a partir de resinas sintéticas para remoção de substâncias como aminoácidos (GRZEGORCZYK e CARTA, 1996), chumbo (SENEDA, 2006), metais pesados (RIANI, 2008), boro (KÖSE e ÖZTÜRK, 2008), ácido clavulânico (BARBOZA; ALMEIDA; HOKKA, 2002a; BARBOZA; ALMEIDA; HOKKA, 2002b), ácidos graxos voláteis (LEITE, 2005; LEITE *et al.*, 2008).

Poucos são os trabalhos apresentados na literatura para a separação e purificação de ácido lático por adsorção. Destacam-se a seguir alguns estudos que se mostraram viáveis para a aplicação da adsorção por troca iônica na separação e/ou purificação de ácido lático.

A resina de troca iônica Amberlite IRA 400 foi utilizada por Cao *et al.* (2002) em seu estudo para a recuperação do L-ácido lático a partir do caldo fermentado. Estes autores analisaram o efeito do pH (5,0 e 2,0) nas isoterms de adsorção e curvas de ruptura para a separação do ácido lático. Os autores verificaram que a resina mostrou melhor desempenho no pH 5,0 com uma capacidade de adsorção máxima de 197,09 mg/g de resina, do que em pH 2,0, cuja capacidade de adsorção máxima observada foi de 106 mg/g de resina. Foram avaliadas também as condições de lavagem e eluição, utilizando H₂SO₄, metanol, amônia ou ainda suas misturas como eluente. Foi obtido um rendimento total de 86,21% de separação em pH 5,0 utilizando 50% (v/v) de metanol na lavagem e H₂SO₄ 1,0M como eluente.

Destaque deve ser dado ainda ao trabalho de Moldes *et al.* (2003), que avaliaram a capacidade, cinética e seletividade de quatro resinas de troca iônica, Amberlite IRA 900, IRA400, IRA96 e IRA67 na recuperação de ácido lático. As resinas que apresentaram melhor desempenho foram a Amberlite IRA 96 e IRA 67, que posteriormente foram utilizadas no processo em leito fixo. Foram avaliados parâmetros como a capacidade, o consumo de

regenerante, percentagem de recuperação de ácido láctico e de concentração do produto. Os autores concluíram que a resina de base fraca, Amberlite IRA 67, mostrou melhor desempenho ao final do estudo.

Nos experimentos relatados por Tong *et al.* (2004) foi estudado a purificação de ácido láctico proveniente do caldo de fermentação utilizando uma resina de troca iônica fraca, Amberlite IRA 92. Alguns fatores como a vazão, volume da amostra e pH foram sistematicamente analisados para melhorar a pureza, rendimento e produtividade na purificação de ácido láctico. Os resultados indicaram que no processo de purificação o aumento do pH do caldo de fermentação (de 5,0 a 6,0) pode melhorar significativamente o rendimento da recuperação, pureza e produtividade. Observaram ainda que a diminuição da taxa de fluxo e volume da amostra podem também melhorar o rendimento da recuperação e da pureza, porém aparentemente causa uma diminuição na produtividade. Depois da otimização do processo, os autores encontraram cerca de 82,6%, 96,2% e 1,16 g de ácido láctico/g de resina para o rendimento, pureza e produtividade, respectivamente.

Gluszczyk *et al.* (2004) investigaram 18 resinas de troca iônica para a recuperação de ácido cítrico e ácido láctico. Verificaram que as resinas fracamente básicas foram mais adequadas para o processo de recuperação do que as fortemente básicas. A melhor resina para a separação de ácido láctico foi a Amberlite IRA 92.

González *et al.* (2006) propuseram um novo processo de purificação do ácido láctico por troca iônica, proveniente do caldo de fermentação, constituído por duas fases. Na primeira fase utilizaram uma resina catiônica forte (Lewatit S2568H) para reduzir o pH do caldo abaixo do pKa do ácido láctico (3,86) e remover os cátions presentes na solução. Na segunda fase, o ácido láctico foi separado do caldo fermentado utilizando uma resina aniônica (Lewatit S3428). Os autores observaram que esta resina obteve uma seletividade de 99,9%, com uma pureza final de ácido láctico superior a 99%.

Outro estudo do uso de resinas trocadoras foram feitos por John *et al.* (2008), que analisaram as propriedades das resinas de troca iônica, Amberlite IRA 402 e IRA 67 na avaliação comparativa para a recuperação de ácido láctico a partir de bagaço de mandioca fermentado. Os dados sobre a capacidade de ligação e de recuperação mostraram que a resina de base fraca (IRA 67) na forma de cloreto foi mais eficiente que a resina de base forte (IRA

402) para recuperar o ácido láctico. Como em outros estudos, devido à presença de nutrientes e outros íons de lactato, a capacidade de ligação foi ligeiramente inferior ao usar meios fermentados (~ 93%) em vez das soluções aquosas de ácido láctico (~ 98%).

Bayazit *et al.* (2011) em seus estudos objetivaram comparar a eficiência de adsorção de ácido láctico em Carbono Ativado (Merck) e Amberlite IRA 67 (Merck) em relação a sua porcentagem de remoção de ácido. Os autores concluíram que a Amberlite IRA 67 mostrou mais eficiência do que o Carbono Ativado e que para ambos os adsorventes, se a máxima dose de adsorvente for utilizada, a eficiência máxima será alcançada, mostrando que para 1,0 g de carbono ativado e 2,0 g de resina, a capacidade máxima de adsorção foi de 31,81 e 89,09%, respectivamente.

Wu *et al.* (2012) estudaram a capacidade adsorptiva de uma resina polimérica, AX-1 contendo um grupo hidroxila fenólico para a remoção de D-ácido láctico a partir de soluções aquosas em processo de leito fixo. Nesse trabalho também foram investigados o equilíbrio e cinética de adsorção. Os autores observaram que a resina AX-1 tem uma elevada capacidade de adsorção de D-ácido láctico.

Gullón *et al.* (2010) utilizaram cromatografia de troca iônica em leito fixo na separação de ácido láctico e oligossacarídeos provenientes da fermentação de derivados do bagaço de maçã. Os experimentos foram realizados com duas resinas de troca iônica, a Amberlite IRA 96 (resina de base fraca) e a Amberlite IRA 400 (resina de base forte). Verificaram que a capacidade de adsorção da Amberlite IRA 96 foi maior do que a Amberlite IRA 400 (0.381 vs 0.250 g de AL/g de resina), mostrando assim um melhor desempenho para a separação de oligossacarídeos de ácido láctico.

Os estudos mostram que, embora os princípios de separação de ácidos orgânicos por cromatografia de troca iônica sejam conhecidos, há ainda muitos detalhes que precisam ser desenvolvidos em sistemas particulares. Tal esforço parece ser justificado, porque a tecnologia baseada na troca iônica é um método que permite obter produtos puros, em uma única adsorção/dessorção e torna possível uma integração do processo de biossíntese do produto separação e purificação (GLUSZCZ *et al.*, 2004).

2.7 Princípios Fundamentais da Adsorção

As primeiras observações quantitativas associadas à adsorção foram feitas por Scheele e Fontana em 1773 e 1777, respectivamente. Eles realizaram experimentos de adsorção de gases em carvão e argila. A aplicação moderna da adsorção está relacionada com as observações de Lowitz's, que utilizou carvão vegetal para remover corantes de soluções de ácido tartárico, os quais eram provenientes de impurezas orgânicas. Os estudos sistemáticos do processo de adsorção começaram em 1814 com Saussure, que descobriu o caráter exotérmico do processo de adsorção. O termo adsorção foi introduzido na literatura por Kayser em 1881 como sugerido por du Bois-Reymond. A aplicação prática da adsorção é fundamentada principalmente na seletividade em adsorver um componente individual de uma mistura. A seletividade da adsorção foi descoberta por Tswett em 1903. A utilização da adsorção para propósitos industriais começou no fim do século XVIII (DABROWSKI, 2001).

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas (adsorbato) de um fluido (adsortivo) concentram-se sobre a superfície de um sólido (adsorvente), sem que necessariamente haja uma reação química. A adsorção é consequência de um desbalanceamento na superfície do adsorvente, criando um campo de força que faz com que as moléculas sejam atraídas e fiquem em contato por um tempo determinado com o sólido. Esse tempo de permanência das moléculas é uma função direta da energia com a qual a molécula é retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras moléculas (RUTHVEN, 1984).

Dependendo das forças envolvidas nas interações entre o adsorbato e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos de adsorção. A adsorção física (fisissorção) que envolve forças intermoleculares fracas, que inclui as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo. E a adsorção química (quimissorção) onde há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido. Os processos de separação e/ou purificação por adsorção se baseiam na adsorção física, uma vez que este processo é reversível e, portanto, os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção. As características gerais que diferenciam a adsorção física da química estão apresentadas na Tabela 2.1 (RUTHVEN, 1984).

Tabela 2.1 – Diferenças entre a adsorção química e física.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível.	Ativada; pode ser lenta e irreversível.
Sem transferência de elétrons. Polarização do adsorvato pode ocorrer	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Ruthven, (1984).

De acordo com Haghseresht *et al.* (2002), o processo de adsorção é afetado por três principais fatores:

- Natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação);
- Natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade e peso molecular);
- Condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato).

Na adsorção de troca iônica, a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta, são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos por outros íons,

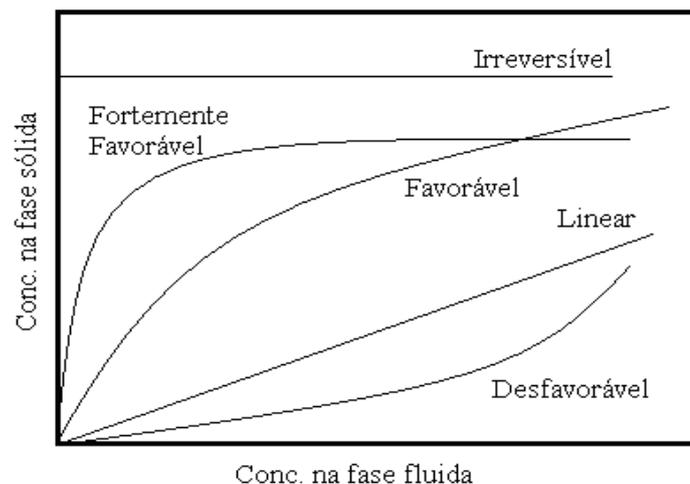
com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária (BARROS, 2008).

2.7.1 Modelos de Isotermas de Adsorção

O conhecimento do equilíbrio de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo. Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade do adsorbato adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do adsorbato (FERREIRA, 2007).

As isotermas de adsorção frequentemente encontradas são apresentadas na Figura 2.5. Na isoterma dita linear, a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e a baixas concentrações, onde todas as moléculas são isoladas da sua vizinhança e pode ser representada pela lei de Henry. Isotermas convexas para cima são ditas favoráveis quando uma quantidade relativamente grande de adsorbato pode ser adsorvida a baixas concentrações no fluido. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. Isotermas convexas para baixo são ditas desfavoráveis, pois quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas (KNAEBEL, 1999).

Figura 2.5 – Isotermas de Adsorção



Fonte: McCabe *et al.* (1985).

Vários modelos podem ser utilizados para descrever a variação dos dados de adsorção com a concentração do adsorvato, destacam-se como os mais encontrados na literatura, os modelos de Freundlich e de Langmuir.

2.7.1.1 Modelos de Isoterma de Langmuir

De acordo com o modelo proposto por Langmuir (1918) a adsorção máxima ocorre quando a superfície de adsorção é coberta com uma monocamada de adsorbato. Tendo ainda como considerações que todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia independente da superfície coberta, ou seja, são energeticamente homogêneos e que a adsorção ocorre apenas em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas. (AROGUZ, 2006).

A representação matemática desta isoterma é descrita pela equação 2.1:

$$q^* = \frac{HC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (2.1)$$

em que H e b (L/g) são parâmetros do modelo de Langmuir, sendo a capacidade máxima da monocamada dada por $b \cdot q_m = H$ e b é a constante de Langmuir, C_{eq} é a concentração do adsorbato na solução após atingir o equilíbrio e q_m é a capacidade máxima adsorvida.

2.7.1.2 Outros Modelos de Isotermas

Vários outros modelos podem ser encontrados na literatura, como o modelo de Freundlich. É possível observar na equação dessa isoterma (equação 2.2) que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). O modelo de isoterma de Freundlich é baseado na adsorção em multicamadas (AROGUZ, 2006). Este modelo é o mais utilizado mundialmente para a descrição de adsorção em sistemas aquosos (ANTONIO *et al.*, 2004;

SAEED e AHMED, 2004; HASANY; SAEED; AHMED, 2000; HASANY; SAEED; AHMED, 2001).

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (2.2)$$

em que os parâmetros k_F e n são, respectivamente, indicadores da capacidade de adsorção e da intensidade de energia de adsorção (ERBIL, 2006).

Segundo Sodré e Lenzi (2001), existe uma relação entre o valor do parâmetro n e a distribuição energética dos sítios ativos. Quando $n = 1$, todos os sítios energéticos se equivalem, sendo a superfície energeticamente homogênea e os dados podem ser ajustados ao modelo de Langmuir. E se $n > 1$, existe indicação de heterogeneidade energética da superfície. Neste caso, os sítios mais energéticos são possivelmente os primeiros a serem ocupados.

O modelo de Henry ou Linear é o modelo mais simples de isotermas. A isoterma representada pela equação 2.3, é válida para sistemas de baixa concentração de moléculas de adsorbato, sendo as interações existentes entre as mesmas desprezíveis, não havendo competição pelos sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984):

$$q = H \cdot C_{eq} \quad (2.3)$$

em que H é a constante da isoterma de Henry, q a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e C_{eq} a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

O modelo de Langmuir-Freundlich, apresentado na equação 2.4, é um modelo que une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar de uma melhor forma os dados experimentais. Os parâmetros q e q_m representam a quantidade adsorvida e a capacidade da monocamada respectivamente, b e n são constantes do modelo e C a concentração do adsorbato na superfície do sólido:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b C_{eq}^n}{1 + b C_{eq}^n} \quad (2.4)$$

2.8 Parâmetros Termodinâmicos da Adsorção

No estudo do processo de adsorção a avaliação de fatores como energia e entropia devem ser avaliados visando determinar se o processo ocorrerá de forma espontânea (HO *et al.*, 2003).

Em todo processo de adsorção, o adsorbato passa de um estado energético maior para outro menor havendo, portanto, liberação de energia para as vizinhanças do sistema adsorvente/adsorbato, caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico. Liberando assim, calor em função das forças de adsorção envolvidas e a energia liberada durante esse processo é chamada de entalpia de adsorção ΔH (ERBIL, 2006; ROCHA, 2010). Geralmente, a entropia (ΔS) e a energia livre superficial (ΔG) são consideradas para a determinação da espontaneidade do processo, podendo esta última ser determinada pela equação 2.5:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.5)$$

Valores negativos para ΔG acompanhados de valores positivos para ΔS indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. Além disso, valores positivos para ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Em relação ΔH , valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário (SRIVASTAVA *et al.*, 2006; RAJORIYA *et al.*, 2007).

O calor de adsorção pode ser utilizado para caracterizar o equilíbrio e indicar a intensidade das forças de ligação entre adsorbato/adsorvente, podendo sua magnitude distinguir, muitas vezes, a adsorção física da química (SMITH *et al.*, 2000).

Quando ocorre adsorção em uma superfície uniforme a concentrações suficientemente baixas, onde todas as moléculas estão isoladas de suas vizinhanças, a relação

de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e na fase adsorvida será linear, sendo a constante de proporcionalidade chamada de constante de Henry (RAMOS, 2008). A dependência da constante de Henry (H) com a temperatura segue a lei de van't Hoff (Equação 2.6):

$$\frac{d \ln H}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad (2.6)$$

em que $H = b \cdot q_m$ a partir da equação que descreve a isoterma de Langmuir (Equação 2.1).

2.9 Adsorção em Leito Fixo

O estudo de adsorção em sistemas de leito fixo é constituído por uma coluna contendo o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna ou porque o sólido é mantido empacotado e estático com filtros de contenção nas extremidades da coluna. Esse sistema reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa (KLEINUBING, 2006).

Esse tipo de sistema é um das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de sorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (LODEIRO; HERRERO; SASTRE DE VICENTE, 2006; SOUSA, 2007).

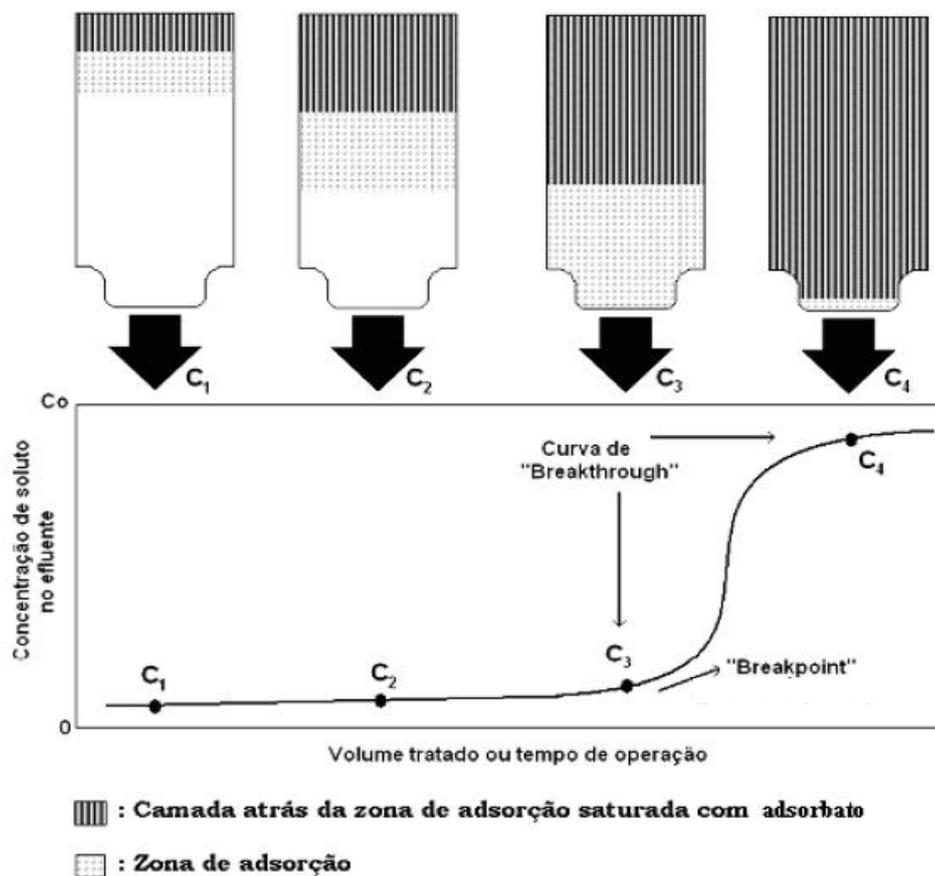
Deste modo é importante o estudo da dinâmica de colunas de adsorção em leito fixo, pois variáveis como tamanho de partícula, velocidade do fluido, dimensões do leito, possuem um importante impacto no sucesso econômico do processo, já que afetam os mecanismos de transporte e a extensão da mistura axial. Neste caso a adsorção do soluto no adsorvente pode ser descrita pelas curvas de ruptura, obtidas experimentalmente (CREN, 2009).

2.9.1 Curvas de ruptura (*Breakthrough*)

Os sistemas de adsorção que operam em leito fixo requerem informações da zona de transferência de massa (ZTM), que são descritos em termos da concentração de saída versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura ou “*breakthrough*”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (AKSU e GÖNEN, 2006; SOUSA, 2007).

O comportamento da curva de ruptura pode ser detalhado conforme a Figura 2.6, que mostra uma coluna em quatro estágios de tempo e abaixo sua respectiva curva de ruptura, para um sistema de fluxo descendente de alimentação.

Figura 2.6 – Curva de ruptura (*breakthrough*) para coluna de leito fixo em função do tempo.



Fonte: Ramos, 2008.

Admitindo um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução percola através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido saturado que ingressa, adsorve o adsorbato contido em uma solução rápida e efetivamente, e aos poucos o adsorbato que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito.

Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída está completamente livre de adsorbato. A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de adsorção na qual rapidamente muda a concentração (ponto C_1).

Em um dado instante de tempo, a metade do leito é saturada com adsorbato, porém a concentração do efluente na saída é praticamente zero (ponto C_2).

Finalmente no ponto (C_3) a parte baixa da zona de adsorção chega próximo ao fundo do leito e a concentração do adsorbato tem um valor detectável pela primeira vez. Diz-se que o adsorbato atingiu o “*Breakpoint*” (ponto de ruptura).

A concentração de adsorbato no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_4 praticamente atinge o valor da concentração inicial (C_0). No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com adsorbato. A porção da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de “*Breakthrough*”. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atingiu-se o equilíbrio.

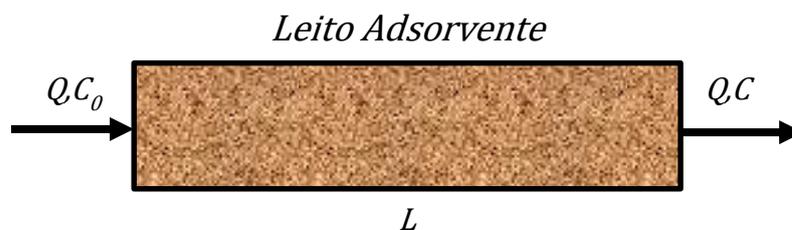
Segundo PERUZZO (2003), o tempo no qual a curva de “*Breakthrough*” aparece e a sua forma são influenciados pelas condições de operação do adsorvedor de leito fixo, sendo também influenciada pela isoterma de adsorção e pela difusão no interior das partículas adsorventes. A curva usualmente tem a forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A relação de equilíbrio de adsorção, o mecanismo de difusão no adsorvente, a velocidade do fluido, a concentração inicial, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor tem influência na forma da curva de um sistema em particular.

O “*Breakpoint*” é claramente definido em alguns casos, porém em outros não. O tempo para atingir o “*Breakpoint*” geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (CUEL, 2009).

A zona de adsorção ou de transferência de massa (ZTM) se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante e a isoterma é favorável ou linear. Nestes casos, quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade (ausência de fenômenos cinéticos) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção. Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de breakthrough será pouco inclinada, tendendo a vertical, se por outro lado a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada (KLEINUBING, 2006).

Em cada experimento, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através da Equação 2.7, que representa um balanço integral do soluto num dado instante t , após a coluna estar completamente saturada (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“*breakthrough*”).



em que:

[soluto alimentado à coluna] = [soluto acumulado na coluna] + [soluto que deixou a coluna]

$$\int_0^t QC_0 dt = V_{col} \varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon) V_c q + \int_0^t QC dt \quad (2.7)$$

Rearranjando a equação temos:

$$\int_0^t QC_0 dt - \int_0^t QC dt = V_{col}\varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q \quad (2.8)$$

Para calcular a capacidade de adsorção no leito, q , em equilíbrio com a concentração C_0 :

$$q = \frac{C_0 [Q \int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt - \varepsilon V_{col}]}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (2.9)$$

Se

$$\int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt = A \quad (2.10)$$

Então:

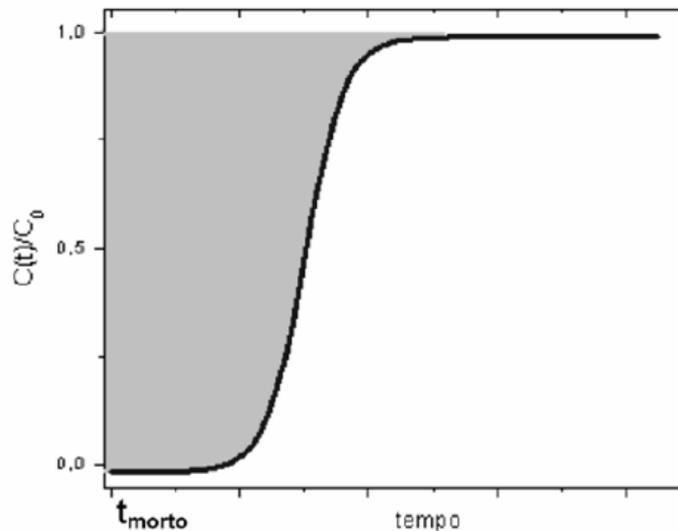
$$q = \frac{C_0(AQ - \varepsilon V_c)}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (2.11)$$

em que:

$$A = \int_{t_{morto}}^{\infty} \left[1 - \frac{C_i(t)}{C_0} \right] dt \quad (2.12)$$

Nas Equações anteriores temos que C é a concentração na fase adsorvida (g/L) e C_0 é a concentração na entrada da coluna (g/L), q é a quantidade de ácido láctico adsorvido na resina (g/L) em estudo em equilíbrio com C_0 e A é a área delimitada pela curva, por $t = t_{morte}$ e $C/C_0 = 1,0$. A área A está ilustrada na Figura 2.8, como sendo a região sombreada da figura representando a capacidade adsortiva da resina frente ao ácido láctico.

Figura 2.8: Gráfico C/C_0 x t típico, obtido à saída da coluna.



2.10 Determinação de Produtividade e Recuperação do ácido láctico

A avaliação do desempenho de qualquer método de purificação se baseia na recuperação (medida do percentual da substância de interesse que é recuperada após o procedimento de purificação) (Equação 2.13):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \quad (2.13)$$

A produtividade do processo pode ser expressa pela massa de ácido láctico purificado (kg) por massa de adsorvente (resina) (kg) por tempo (dia):

$$PR = \frac{CQ}{M_{ads}} \quad (2.14)$$

Onde: C é a concentração na etapa de eluição, Q é a vazão e M_{ads} é a massa de adsorvente na coluna.

Capítulo 3
Materiais e Métodos

3.1 Materiais

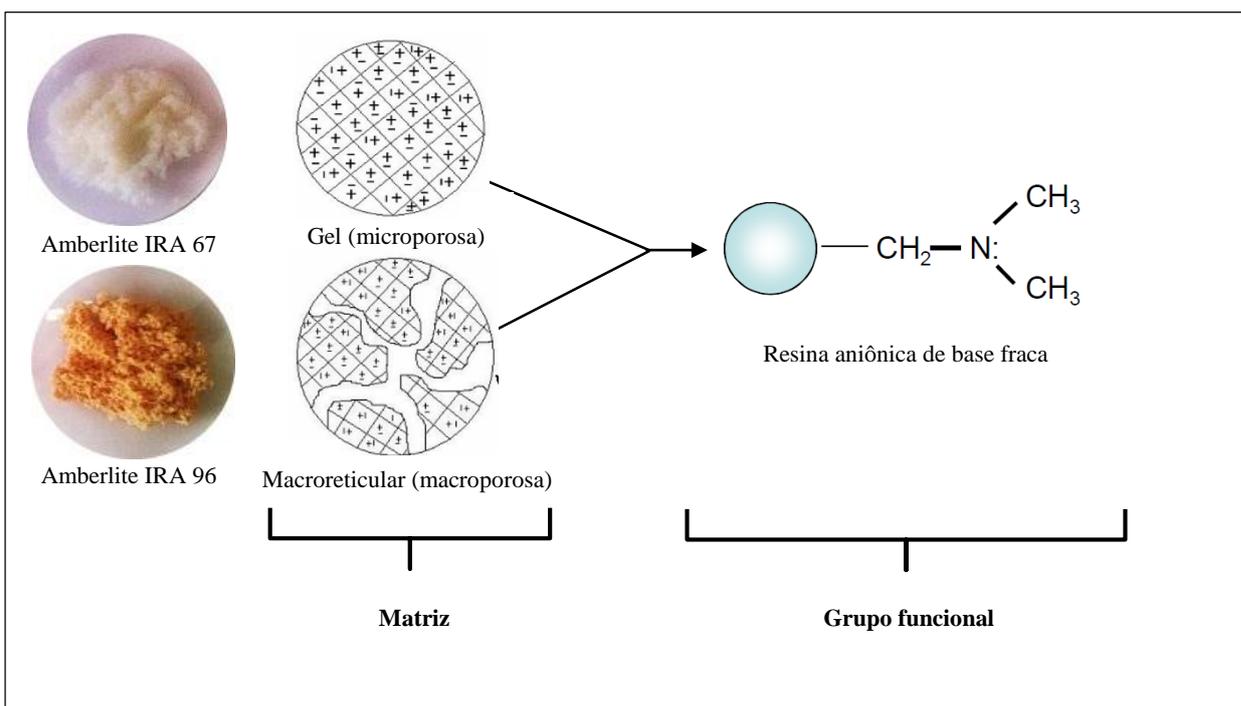
3.1.1 Reagentes

O ácido láctico 85% ($C_3H_6O_3$) utilizado nas soluções sintéticas para obtenção das isotermas de adsorção monocomponentes, misturas binárias e testes dos eluentes foi proveniente da VETEC (Brasil). Os outros reagentes utilizados de grau analítico foram ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e Glicerina também provenientes da VETEC (Brasil). O indicador utilizado na titulação foi fenolftaleína 1% ($C_{20}H_{14}O_6$). Água ultrapura MilliQ (Milipore, EUA) foi utilizada para o preparo das soluções sintéticas utilizadas neste estudo.

3.1.2 Adsorventes

Dois tipos de resinas de troca iônica foram testados neste trabalho, a fim de realizar comparação quanto a sua capacidade de remover ácido láctico de soluções sintéticas e/ou com presença de outras substâncias. As resinas utilizadas foram obtidas da Rohm & Haas, Brasil (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Adsorventes estudados e sua estrutura química.



A Tabela 3.1 apresenta os tipos de resinas testadas, segundo suas características.

Tabela 3.1 – Características das resinas testadas (Dados fornecidos pelo fabricante).

Adsorvente	Tipo	Forma física	Grupo Funcional	Matriz	Tamanho de partícula (mm)	Concentração de sítios ativos (eq/L)
Amberlite IRA 67	Aniônica fraca	Esféricas, brancas, translúcidas	Poliamina	Gel Acrílico Reticulado	0,50-0,75	≥ 1,60
Amberlite IRA 96	Aniônica fraca	Esféricas e opacas	Poliamina	Macroreticular de Estireno-divinilbenzeno	0,55-0,75	≥ 1,25

3.1.3 Colunas Cromatográficas

As colunas cromatográficas da Superformance (Gotec Labortechnic) para experimentos em leito fixo foram empacotadas com as resinas aniônicas Amberlite IRA 67 (Sigma-Aldrich), nas dimensões 2,5 cm x 11 cm e Amberlite IRA 96 (Sigma-Aldrich), nas dimensões 2,5 cm x 11,3 cm. Para a caracterização dessas colunas empacotadas com as resinas foram utilizados como traçadores a azul-dextrana (peso molecular: 2MDa) - Sigma-Aldrich e acetona (pureza: 99,5%) – VETEC (Brasil).

A solução real de ácido láctico obtida por via química (conversão hidrotérmica da glicerina) foi cedido pelo - Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) para realização dos experimentos em leito fixo.

3.1.4 Equipamentos

Os experimentos de adsorção foram realizados em um aparato experimental montado no Laboratório de Pesquisa em Separação e Reação 1 do DEQ/CT/UFC. Para os experimentos de caracterização hidrodinâmica das colunas Superformance, medição das isotermas de equilíbrio, curvas de breakthrough, ensaios de purificação das soluções sintéticas de ácido láctico, soluções binárias e solução real de ácido advindo da

conversão do glicerol resultante da produção de biodiesel, foi utilizado o sistema experimental representado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Sistema experimental para ensaios em Leito Fixo.



O sistema é constituído dos seguintes elementos:

1. Fase Móvel (Solução monocomponente de ácido láctico, solução binária ou solução real contendo ácido láctico advinda do processo químico);
2. Bombas (Büchi Labortechnik, Modelo C-605);
3. Módulo controlador (Büchi Labortechnik, Modelo C-615);
4. Coluna Superformance (Gotec Labortechnik, Alemanha) recheada com resina (Amberlite IRA 67 ou IRA 96);
5. Coletor de frações (Büchi, Modelo C-660);
6. Banho Termostatizado (Tecnal, Modelo TE-2005).

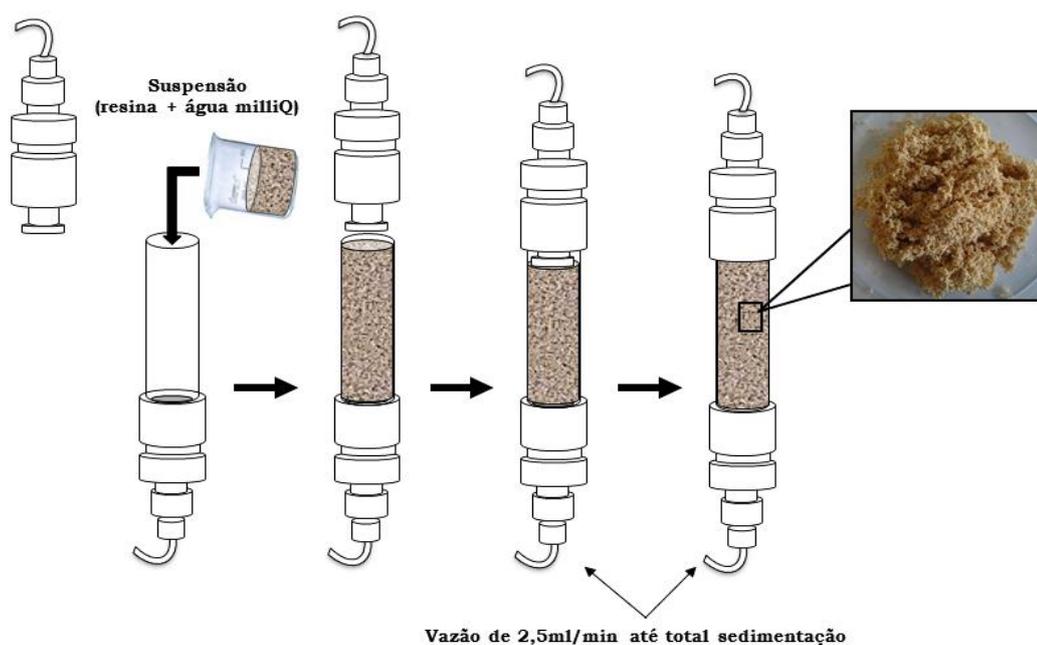
3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo

O empacotamento das colunas Superformance com as resinas Amberlite IRA 67 e Amberlite IRA 96 seguiu o procedimento abaixo. A Figura 3.3 mostra as etapas para este procedimento.

- a) Com o pistão montado apenas na extremidade inferior da coluna, foi medido o tamanho de todas as conexões utilizadas e o volume útil de cada coluna;
- b) Uma suspensão de aproximadamente 75% (v/v) de cada resina foi preparada (resina + água milli Q) e colocada aos poucos, com auxílio de uma espátula;
- c) A base superior da coluna, juntamente com o pistão superior, foi colocada de forma a não comprimir a suspensão, ajustando até a altura desejada e deixando escoar o excesso de líquido;
- d) No sistema, fez-se passar água numa vazão de 2,5 mL/min (vazão mínima do sistema) através da coluna no sentido ascendente para acomodar o recheio.

Figura 3.3 – Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.

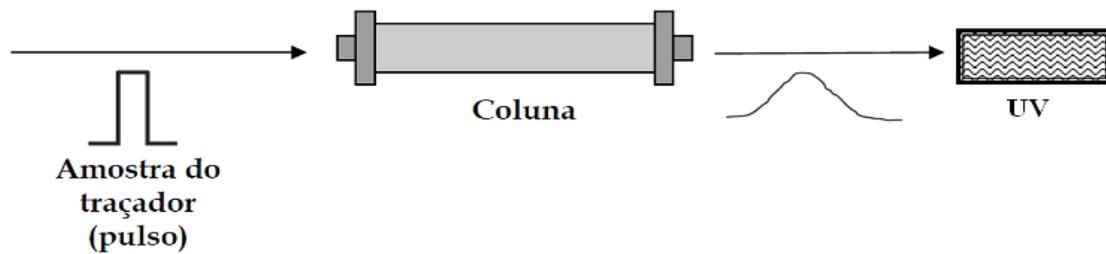


3.2.2 Caracterização do leito (Porosidades)

A técnica utilizada para o cálculo das porosidades do leito empacotado foi a cromatografia em pulso, que se fundamenta no registro da concentração de um traçador à saída da coluna como resposta à injeção de uma certa quantidade à entrada da coluna sob uma determinada vazão do líquido de arraste (fase móvel).

Para se determinar a porosidade do leito, foi requerido o uso de um traçador (azul-dextrana) de alto peso molecular (aprox. 2MDa), que não penetra nos poros da resina, não danificando a estrutura da mesma, e podendo assim percolar todo leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros. A Figura 3.4 mostra o esquema para esta análise.

Figura 3.4 – Esquema para determinação de porosidade do leito com o uso do traçador.



Fonte: Ramos, 2008.

3.2.2.1 Cálculo da porosidade do leito (ϵ)

Para a determinação da porosidade do leito, inicialmente, fez-se necessário, determinar o volume morto (V_m) do sistema cromatográfico que corresponde ao volume de todas as conexões e tubulações existentes desde o injetor até a saída do detector na ausência da coluna, dado pela Equação 3.1:

$$V_m = Qt_m \quad (3.1)$$

em que Q é a vazão de escoamento da fase móvel e t_m é o tempo morto (o intervalo de tempo necessário para que uma dada porção de fluido percorra os trechos de um sistema cromatográfico que não fazem parte do leito adsorvente, como tubulações antes e após a coluna, bombas, injetor, etc).

O tempo morto foi determinado utilizando uma solução de acetona 20% bombeada a uma vazão conhecida (na ausência da coluna) para que se pudesse observar

o pulso de concentração no detector UV à saída do capilar. O tempo morto foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por 3 vezes consecutivas, pois essa determinação do tempo morto é importante tanto para o estudo da dinâmica em leito fixo, quanto para o cálculo de isothermas de equilíbrio.

Experimentos de pulsos cromatográficos foram realizados com a azul-dextrana nas resinas. A quantidade injetada de azul-dextrana 0,2% em cada resina foi de 200 µL a uma vazão de 2,5 mL/min. A partir do tempo de retenção do composto não retido (t_r) registrado pelo sistema de detecção UV, foi possível calcular o valor da porosidade do leito, conforme a Equação 3.2:

$$t_r - t_m = \frac{\varepsilon V_c}{Q} \quad (3.2)$$

em que ε é a porosidade do leito, t_r é o tempo de retenção (o intervalo de tempo necessário para que uma dada porção de fluido percorra os trechos de um sistema cromatográfico utilizando uma coluna recheada de uma resina ou adsorvente cujos parâmetros hidrodinâmicos se pretendem analisar) e V_c é o volume da coluna.

O tempo de retenção para o cálculo da porosidade do leito foi determinado injetando-se uma solução de azul-dextrana 0,2% a uma vazão de 2,5 mL/min para que se pudesse observar o pulso de concentração no detector UV à saída do capilar. O valor obtido do tempo de retenção foi de $t_r = 890$ segundos para ambas as resinas. O tempo de retenção foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por 3 vezes consecutivas para validação dos dados.

3.2.2.2 Cálculo da porosidade total (ε_T)

Para a determinação da porosidade total do leito utilizou-se como traçador uma solução de acetona (20% v/v) em água e realizaram-se experimentos de pulsos cromatográficos em ambas as resinas. A quantidade injetada de acetona 20% em cada resina foi de 200 µL a uma vazão de 2,5 mL/min. A partir do tempo de retenção do composto (t_r) registrado pelo sistema de detecção UV e do tempo morto (t_m) calculado através da equação 3.1, foi possível calcular o valor da porosidade total, conforme a Equação 3.3:

$$t_r - t_m = \frac{\varepsilon_T V_c}{Q} \quad (3.3)$$

em que ε_T é a porosidade total.

3.2.2.3. Cálculo da porosidade da partícula (ε_p)

Para a determinação da porosidade da partícula utilizaram-se os valores obtidos na equação 3.2 que determina a porosidade do leito (ε) e na equação 3.3 que determina a porosidade total (ε_T), que se relaciona com a porosidade da partícula para cada resina (ε_p) através da equação 3.4:

$$\varepsilon_T = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \quad (3.4)$$

3.2.3 Seleção das condições de eluição

Os ensaios das condições de eluição do ácido láctico foram realizados em duplicata, para ambas as resinas (Amberlite IRA 67 e IRA 96), em um sistema de agitação rotatório (TECNAL, modelo TE-165), conforme Figura 3.5.

Figura 3.5 – Sistema de agitação rotatório utilizado.



Foram realizados, preliminarmente, ensaios de adsorção para a determinação da concentração do adsorbato no sobrenadante após atingir equilíbrio, para fins de comparação com os resultados das concentrações depois do processo de eluição. A tubos contendo 1 g de adsorvente foram adicionados 10 mL de solução de ácido láctico em uma concentração conhecida (12%). O sistema permaneceu sob agitação durante 180 min. Em seguida, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e analisadas por CG.

Ao término desse período, o conteúdo de cada tubo (massa de resina) foi filtrado (com papel de filtro) utilizando-se uma bomba de vácuo e em seguida foram adicionados a cada tubo 10 mL de diferentes eluentes com várias concentrações de HCl, H₂SO₄, NaOH e água MilliQ, segundo metodologia adaptada de Cao, Yun e Koo, 2002. O sistema permaneceu sob agitação durante 180 min. Em seguida, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e analisadas por CG.

Os tempos de coleta e o número de amostras foram definidos de forma a garantir que houvesse dados suficientes para o estudo e que o equilíbrio fosse atingido.

3.2.4 Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo

Utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 3.2, seguiram-se as etapas seguintes para este procedimento:

- a) Lavou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5 mL/min por um determinado período, para garantir que todo o sistema estivesse equilibrado;
- b) Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução de ácido láctico à mesma vazão através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Durante esta etapa de saturação recolheram-se frações de aproximadamente 5,0 mL em pequenos recipientes à saída da coluna, as quais foram analisadas pelo método de titulação com hidróxido de sódio 6 N a fim de se obter a concentração do ácido no equilíbrio. O indicador utilizado foi fenolftaleína 1%. Essa análise foi registrada desde o início do bombeamento da solução ($t=0$) até a saturação (condição de equilíbrio);

c) Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água Milli-Q e a eluição foi feita com HCl 1 M, sendo posteriormente tratada passando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,5 M). Em seguida, foi feita a passagem de água Milli-Q.

Este procedimento foi repetido sucessivas vezes para diferentes concentrações de alimentação com soluções monocomponentes de ácido láctico nas concentrações (C_0) de 60 a 302 g/L em três temperaturas (30°C, 40°C e 60°C). Os ajustes não lineares das isotermas de adsorção foram obtidos pelo software ORIGIN 6.0 (Microcal Software).

3.2.5 Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de “breakthrough”).

O estudo da dinâmica foi realizado utilizando o método descrito em 3.2.4 para as soluções sintéticas monocomponentes de ácido láctico nas concentrações de 60 a 302 g/L na vazão de 2,5 mL/min. As curvas de Breakthrough foram obtidas e a partir delas, foi possível realizar a estimativa de parâmetros cinéticos.

3.2.6 Parâmetros termodinâmicos da Adsorção

Determinando-se a constante de adsorção (H) através das isotermas de adsorção, na região de validade da Lei de Henry, pode-se traçar o gráfico de $\ln H$ versus $1/T$ para cada uma das resinas estudadas. Através do coeficiente angular da reta obtida, é possível a determinação do calor de adsorção. Pela equação de Van't Hoff, no capítulo 2, seção 2.8 (Equação 2.6), quanto maior $|\Delta H_0|$, mais acentuada é a variação da constante de equilíbrio H com a temperatura. A partir das isotermas de adsorção do ácido láctico nas resinas estudadas, foi possível calcular o calor de adsorção em ambas as resinas. O valor de ΔG (variação da energia livre de Gibbs) foi calculado através da relação termodinâmica, dada pela Equação 2.5, no capítulo 2 (seção 2.8).

3.2.7 Ensaios de adsorção e dessorção monocomponentes em leito fixo

Utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 3.2, foram realizados ensaios de adsorção e dessorção para soluções com concentrações conhecidas de ácido láctico. Concluída a estabilização com a passagem contínua de água mili-Q começou-se a bombear a solução de ácido láctico sintético numa concentração inicial conhecida em sentido ascendente. Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água Milli-Q e a eluição foi realizada com uma solução de HCl 1M. Amostras foram coletadas, pelo coletor de frações, em volumes pré-determinados e em intervalos de 4 minutos, sendo as concentrações de ácido láctico determinadas por Cromatografia Gasosa (CG). O procedimento de eluição foi realizado a 60°C nas duas colunas Superformance empacotadas com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

3.2.8 Ensaios de adsorção e dessorção com misturas binárias em leito fixo

Utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 3.2, foram realizados ensaios de adsorção e dessorção para uma mistura com concentrações conhecidas de ácido láctico e glicerina simulando a mistura real advinda do processo químico. Concluída a estabilização com a passagem contínua de água mili-Q começou-se a bombear a mistura sintética em sentido ascendente. Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água Milli-Q e a eluição foi realizada com uma solução de HCl 1M. Amostras foram coletadas, pelo coletor de frações, em volumes pré-determinados e em intervalos de 4 min, sendo as concentrações de ácido láctico e glicerina determinadas por Cromatografia Gasosa (CG). Esse procedimento foi realizado a 60°C nas duas colunas Superformance empacotadas com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

3.2.9 Ensaio de Adsorção e dessorção com a solução real oriunda do processo químico

Concluída a estabilização com a passagem contínua de água milli-Q começou-se a bombear a solução real advinda do processo químico em sentido ascendente. Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água Milli-Q e a eluição foi realizada com uma solução de HCl 1M. Amostras foram coletadas, pelo coletor de frações, em volumes pré-determinados e em intervalos de 4 min, sendo as concentrações

de ácido láctico e glicerina determinadas por Cromatografia Gasosa (CG). Esse procedimento foi realizado a 60°C nas duas colunas Superformance empacotadas com a resina Amberlite IRA 96.

3.2.10 Determinação da concentração de ácido láctico

a) Volumetria de neutralização: alíquotas de volume de 5 mL, de acordo com a concentração do ácido, foram tituladas com uma solução de NaOH 6N padronizada com biftalato de potássio. O indicador de viragem da titulação foi a fenolftaleína 1%, se tornando róseo quando da neutralização do ácido em solução. Para a padronização do NaOH pesou-se três massas de aproximadamente 0,050 g de biftalato de potássio e após dissolução em água, tituladas com a solução de NaOH 6N, utilizando fenolftaleína como indicador. Essa metodologia foi utilizada nas soluções monocomponentes.

b) Cromatografia Gasosa (CG): a determinação da concentração do ácido láctico em misturas binárias ocorreu em um cromatógrafo gasoso, CG Thermos Trace UltraTM, Análise via detector FID, utilizando a coluna OV-5 de 30 m, temperatura do detector e injetor: 250 °C, rampa de aquecimento: de 30 a 180 °C a 5°C por minuto, volume injetado: 50 µL, tempo de corrida: 15 min.

Capítulo 4
Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do leito (Porosidades)

A Tabela 4.1 apresenta os valores utilizados/medidos na caracterização dos leitos com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 4.1 – Valores utilizados na caracterização dos leitos.

Colunas	IRA 67	IRA 96
Parâmetros obtidos experimentalmente		
Tempo morto (sem as resinas utilizando acetona), t_m (s)	294	
Tempo de retenção da Azul Dextrana, t_r (s)	890	
Tempo de retenção da acetona, t_r (s)	1537	1595
Volume da coluna, V_c (mL)	54,0	55,4
Porosidade do leito, ϵ	0,46	0,45
Porosidade total, ϵ_T	0,95	0,97
Porosidade da partícula, ϵ_p	0,90	0,94

A caracterização dos leitos foi realizada segundo método descrito no Capítulo 3, seção 3.2.2. Com os valores obtidos experimentalmente, Tabela 4.1, e apresentados na tabela acima, foi possível realizar o cálculo da porosidade total, porosidade do leito e da partícula.

4.2 Seleção das condições de eluição

Os resultados de eluição dos eluentes avaliados para o ácido láctico adsorvido nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96, estão apresentados na Tabela 4.2. Pode se observar que os eluentes que mais se destacaram foram H_2SO_4 e HCl , e que a recuperação do ácido láctico aumentou com o aumento da concentração de H_2SO_4 e de

HCl, sendo que este último eluente mostrou resultados melhores. A recuperação máxima de eluição de 90,91% para IRA 96 e 88,01% para IRA 67, foi obtida com HCl 1,0 M. No entanto, a 1,0 M de H₂SO₄ também mostrou uma recuperação alta de 77,28% e 76,14% para IRA 96 e IRA 67, respectivamente. Logo, o HCl 1,0 M foi utilizado para o eluição de ácido láctico na coluna de separação posteriormente, já que a eluição do ácido láctico por HCl se mostrou mais eficiente do que os outros eluentes estudados para ambas as resinas.

Tabela 4.2 – Eluentes estudados para dessorção de ácido láctico.

Eluentes	Concentração (M)	Amberlite IRA 67		Amberlite IRA 96	
		Concentração eluída (g/L)	Recuperação (%)	Concentração eluída (g/L)	Recuperação (%)
HCl	0,1	34,87	33,53	67,56	46,97
	0,25	45,04	43,31	91,54	63,64
	0,5	69,02	66,36	93,72	65,15
	1,0	91,54	88,01	130,77	90,91
H₂SO₄	0,1	25,43	24,45	21,79	15,15
	0,25	59,57	57,28	54,49	37,88
	0,5	69,74	67,06	75,56	52,53
	1,0	79,19	76,14	111,15	77,28
NaOH	0,5	69,74	67,06	28,33	19,69
	1,0	37,05	35,63	13,80	9,59
Água MilliQ	-	44,32	42,61	44,32	30,81

4.3 Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir das curvas de *breakthrough*. Experimentos foram realizados utilizando soluções sintéticas de ácido láctico variando as concentrações de 60-302 g/L em três temperaturas distintas. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as curvas de ruptura do ácido láctico na resina Amberlite IRA 67 e na resina Amberlite IRA 96, respectivamente, para uma concentração de alimentação igual a 302

g/L nas três temperaturas estudadas. Cada curva de ruptura apresentada mostra a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, permitindo calcular um ponto na isoterma de adsorção (q^* , C_0).

Figura 4.1 – Curvas de breakthrough (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 302 g/L na resina Amberlite IRA 67 nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲).

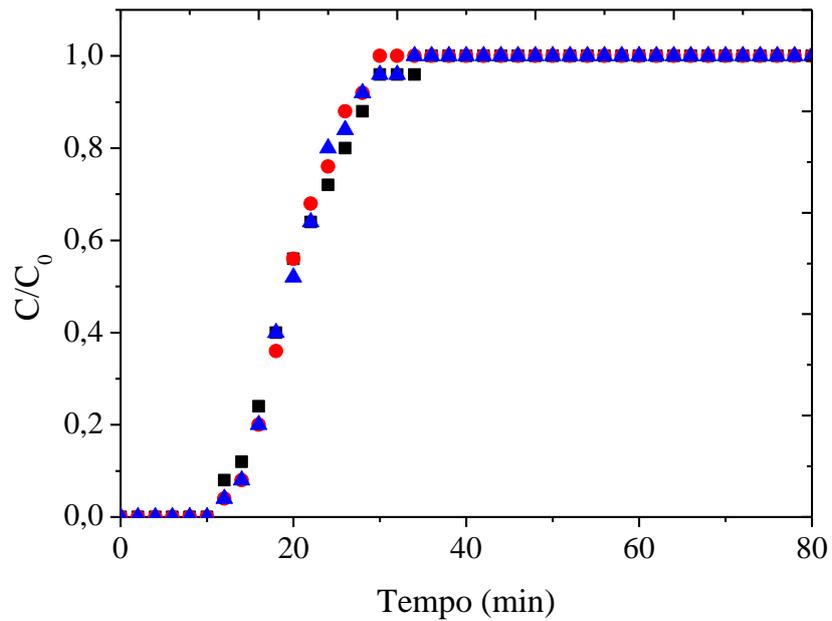
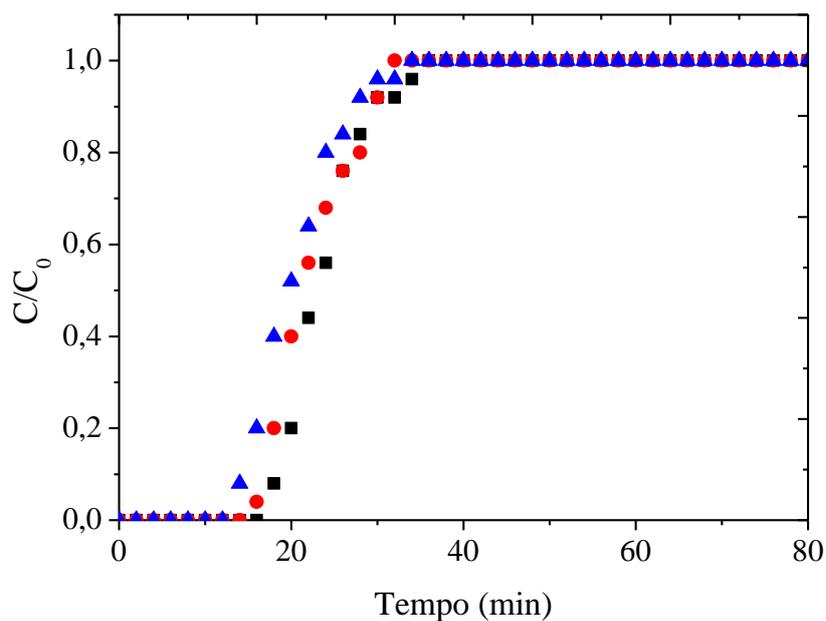


Figura 4.2 – Curvas de breakthrough (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 302 g/L na resina Amberlite IRA 96 nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲).



Da observação das curvas de ruptura apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, pode-se ter uma ideia do comportamento de remoção do ácido láctico pelas resinas, na operação em coluna de leito fixo. É possível a identificação de regiões do comportamento que vão desde o início da saturação da resina (ponto de ruptura onde $C(t)/C_0 = 0,10$), na qual se inicia a elevação brusca da curva, até a saturação total da resina, quando $C(t)/C_0 = 1$, ou seja, quando a concentração de saída da coluna é igual à concentração da solução de alimentação. Deste modo, podem ser estimados das curvas de ruptura não só o tempo de operação da coluna até saturação total, como a quantidade de ácido removido pela resina durante a operação assim como, outras informações do processo em coluna.

Nota-se nas curvas das Figura 4.1 e 4.2, que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, a completa saturação foi ligeiramente menor para a resina Amberlite IRA 67 do que para a Amberlite IRA 96. Logo, isso sugere que o ácido láctico é mais adsorvido pela resina Amberlite IRA 96 do que pela IRA 67. É importante ressaltar que as curvas de ruptura para a resina Amberlite IRA 67 são semelhantes às curvas de ruptura para resina Amberlite IRA 96.

Analisando a Figura 4.1, podemos observar ainda que as curvas de ruptura para o ácido láctico na resina IRA 67 variam muito pouco com a temperatura, o que sugere baixos calores de adsorção em comparação com a outra resina estudada. Já observando a Figura 4.2, pode se verificar que a capacidade adsortiva do ácido láctico diminui com o aumento da temperatura (adsorção física que é um fenômeno exotérmico).

A partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente com diferentes concentrações de alimentação de ácido láctico, e utilizando as Equações 2.9 a 2.12 do modelo descrito no item 2.9.1 (Capítulo 2), foram construídas as isotermas. Os resultados são apresentados na Figura 4.3 para a resina IRA 67 e na Figura 4.4 para a resina IRA 96.

Figura 4.3 – Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (60, 120, 180, 240, 302 g/L) nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲) na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.

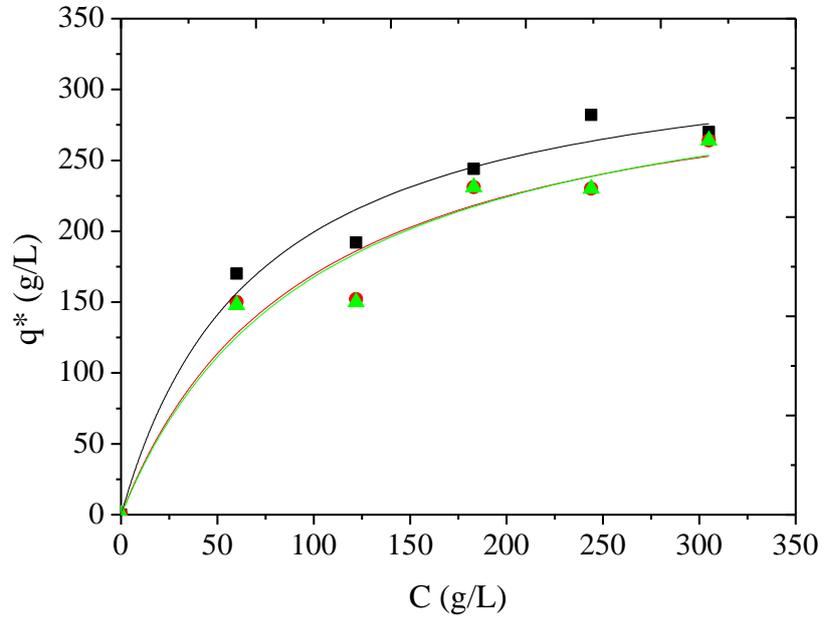
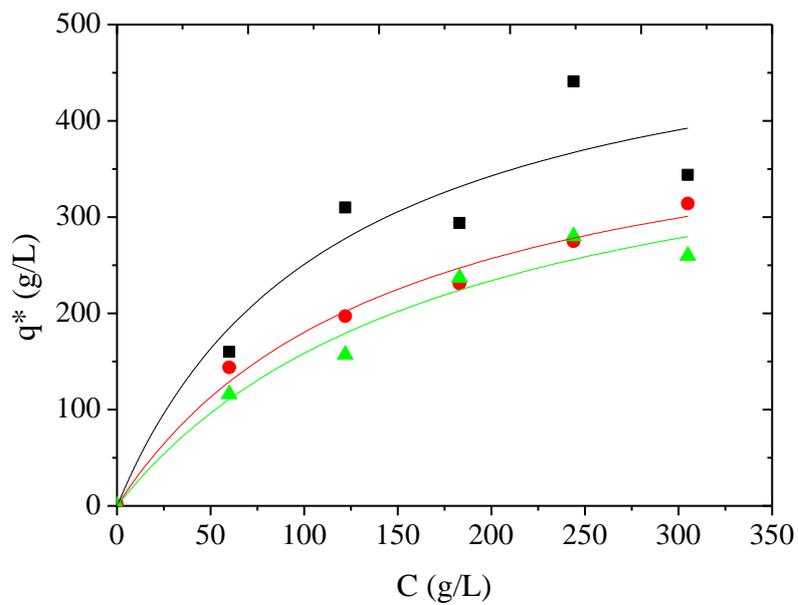


Figura 4.4 – Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (60, 120, 180, 240, 302 g/L) nas temperaturas de 30°C (■), 40°C (●) e 60°C (▲) na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.



De acordo com a Figura 4.3 e Figura 4.4 viu-se que, a capacidade de adsorção do ácido láctico nas resinas utilizadas diminui com o aumento de temperatura e as isotermas de adsorção na resina Amberlite IRA 67 sofrem ligeira influência com o aumento da temperatura. Vale ressaltar que os melhores resultados foram obtidos com a resina Amberlite IRA 96 na temperatura de 30°C.

A partir dos dados de concentração de ácido láctico, para cada condição estudada, fez-se o ajuste do modelo da isoterma de adsorção de Langmuir. Para tal foi empregado o software ORIGIN 6.0 (Microcal Software). Foram utilizados para cada ajuste no mínimo 5 pontos experimentais, a fim de se determinar os dois parâmetros do modelo (b e q_m). Estes parâmetros caracterizam o sistema em termos da preferência de adsorção na resina e capacidade máxima de adsorção, sendo possível, a partir destes, avaliar as diferentes condições estudadas.

Os ajustes não lineares das isotermas de adsorção obtidos pelo software citado anteriormente e os parâmetros dos modelos são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas nas Resinas Amberlite IRA 67.

Parâmetros	Amberlite IRA 67					
	30°C	Erro	40°C	Erro	60°C	Erro
q_m (g/L)	341	±1,06	340	±1,03	340	±0,99
b (L/g)	0,014	±0,005	0,01	±0,004	0,009	±0,004
χ^2	0,0001	-	0,0005	-	0,0005	-
R^2	0,9802	-	0,9573	-	0,9564	-

Tabela 4.4 – Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas nas Resinas Amberlite IRA 96.

Parâmetros	Amberlite IRA 96					
	30°C	Erro	40°C	Erro	60°C	Erro
q_m (g/L)	544	±2,06	450	±0,40	450	±0,55
b (L/g)	0,008	±0,003	0,006	±0,004	0,005	±0,003
χ^2	0,0027	-	0,0002	-	0,0004	-
R^2	0,9094	-	0,9896	-	0,9707	-

De acordo com os resultados apresentados nas Tabela 4.3 e 4.4, tanto a resina IRA 67 quanto a resina IRA 96 possuem uma afinidade pelo ácido láctico. Os valores de q_m do ácido láctico na resina IRA 67 se mostraram inferiores aqueles encontrados para o ácido láctico na resina IRA 96. Uma observação relevante é que o comportamento observado nas Figuras 4.3 e 4.4 são característicos de uma isoterma do tipo Langmuir. Moldes, Alonso e Parajó (2001) também verificaram a mesma tendência para Amberlite IRA 67 e IRA 96 para a recuperação de ácido láctico a partir de uma mistura resultante de um processo fermentativo. A alta capacidade de adsorção mostrado por Amberlite IRA 96 em comparação com Amberlite IRA 67 foi explicado pela maior porosidade de Amberlite IRA 96 (uma resina macroporosa com alta porosidade) que permitiu um acesso mais fácil das espécies químicas para a superfície interior da resina.

4.4 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

De acordo com os resultados apresentados no item 4.3, foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção do ácido láctico nas duas resinas estudadas. Tal estudo foi feito considerando os valores de q_m e b obtidos nas isotermas de adsorção, permitindo assim estimar tais parâmetros em cada resina.

Ressalta-se que o H utilizado é o H da constante de Henry, ou seja,

$$H = b \cdot q_m \quad (4.1)$$

A partir da Equação 4.1 e utilizando a Equação de Van't Hoff (Equação 2.6, no Capítulo 2), as energias de adsorção das resinas IRA 67 e IRA 96 foram determinadas. Os valores dos parâmetros termodinâmicos, ΔH (variação de entalpia) e ΔS (variação de entropia) foram obtidos através da inclinação e interseção do gráfico. A variação da energia livre de Gibbs é dada pela relação termodinâmica da Equação 2.5 (no capítulo 2, seção 2.8).

A Figura 4.5 apresenta o ajuste linear para a determinação do coeficiente angular num gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$, aplicado na Equação 2.6, descrita para o cálculo do calor de adsorção do ácido láctico na resina IRA 67 e a Figura 4.6 apresenta o ajuste linear num gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$, para o cálculo do calor de adsorção do ácido láctico na resina IRA 96.

Figura 4.5 – Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção na resina Amberlite IRA 67.

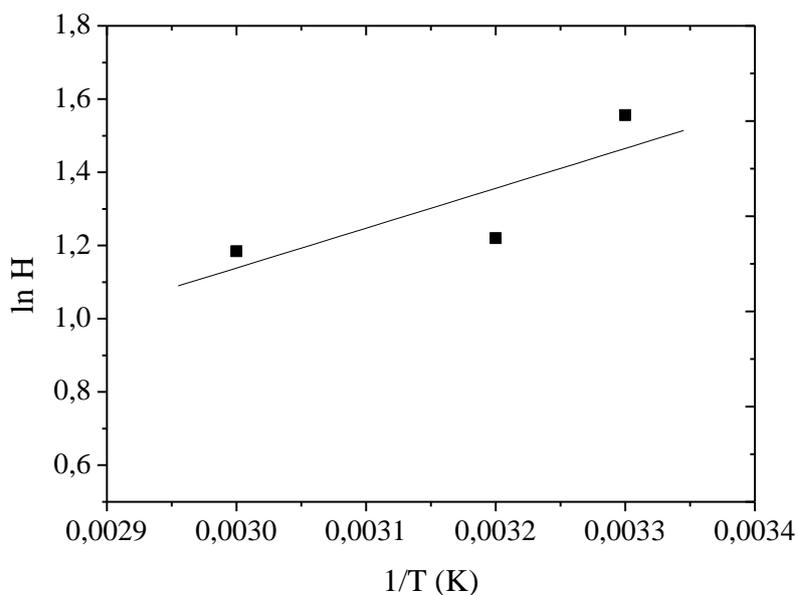
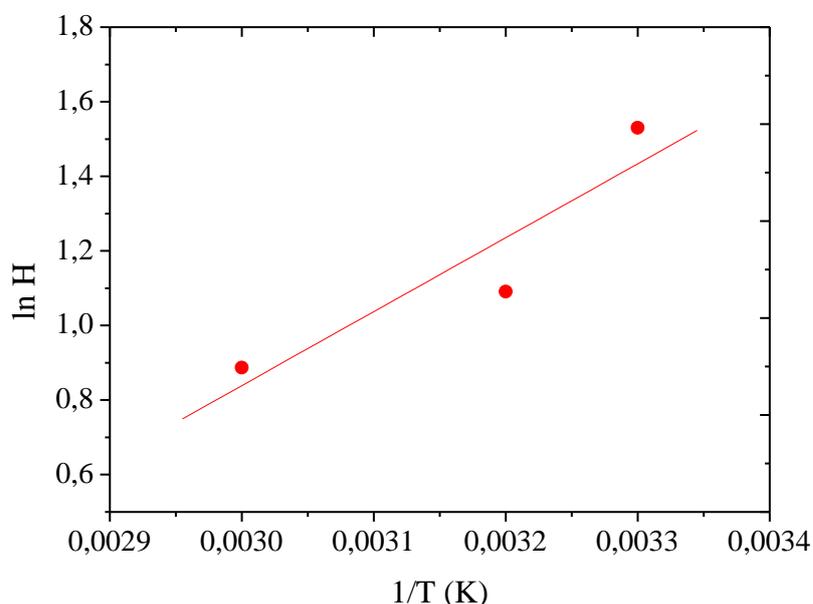


Figura 4.6 – Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção na resina Amberlite IRA 96.



Sabendo que H_0 é o coeficiente angular do ajuste, R é a constante universal dos gases, e adotando $R= 1,98721\text{cal/mol.K}$, tem-se que o calor de adsorção pode ser facilmente estimado e a Tabela 4.5 apresenta tais valores da energia de adsorção.

Tabela 4.5 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção nas resinas estudadas.

Resina	Temperatura (°C)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (J/mol)
Amberlite IRA 67	30	-9050,6	-17,6	-3715,1
	40			-3539,1
	60			-3187,1
Amberlite IRA 96	30	-16485,8	-42,4	-3632,2
	40			-3208,2
	60			-2360,2

Os valores negativos de ΔG mostram que, termodinamicamente, há uma redução na energia livre de Gibbs (ΔG), como esperado para um processo espontâneo. A variação de entropia está relacionada a variações de ordem/desordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Os valores negativos de ΔH indicam um processo exotérmico.

4.5 Ensaio de adsorção e dessorção monocomponente em leito fixo.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os cromatogramas obtidos para a solução comercial de ácido láctico (a uma concentração de 120 g/L) na resina Amberlite IRA 67 e a Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 4.7 – Cromatograma para solução de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 120 \text{ g/L}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.

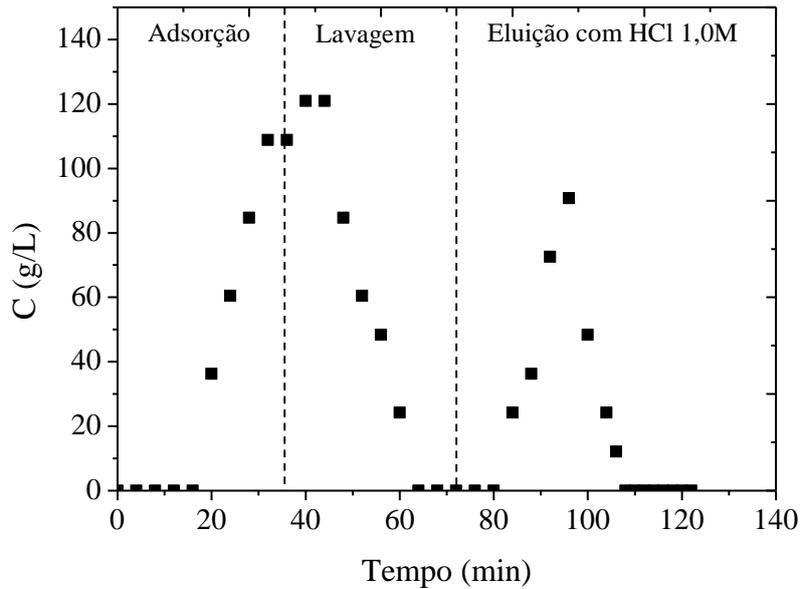
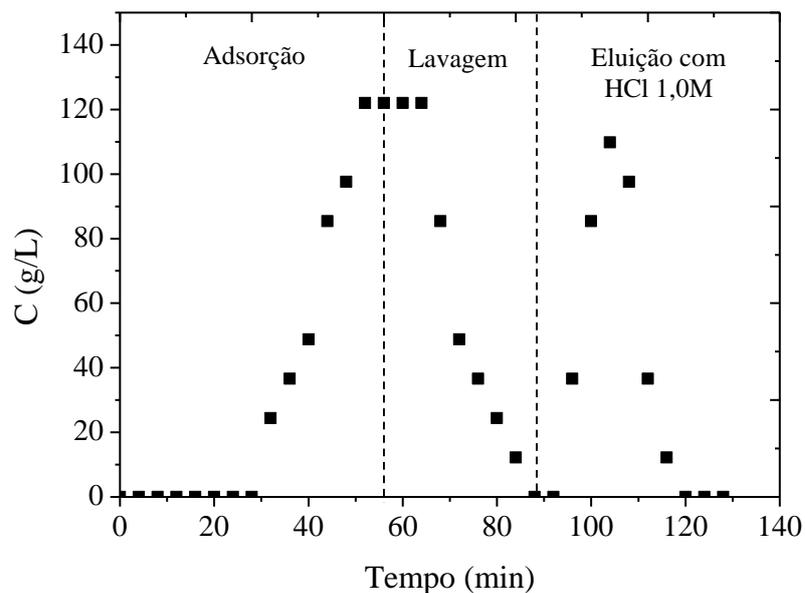


Figura 4.8 – Cromatograma para solução de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 120 \text{ g/L}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



A Tabela 4.6 mostra as concentrações do ácido lático da solução monocomponente no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com concentração inicial de alimentação nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 4.6 – Concentração de ácido lático em diferentes fases da corrida cromatográfica, utilizando como eluente HCl 1,0M, a temperatura de 30°C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Etapa	Amberlite IRA 67			Amberlite IRA 96		
	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)
Alimentação	120	100,0		120	100,0	
Adsorção	52	43,3	2,78	41	34,2	3,14
Lavagem	34	28,3		43	35,8	
Eluição	31	25,8		35	29,2	

Pode se observar, de acordo com os resultados, que o percentual de recuperação do ácido lático comercial da solução na etapa de eluição, foi de 25,8 % para a resina Amberlite IRA 67 e de 29,2 % para a resina Amberlite IRA 96. A dessorção realizada com solução de HCl 1.0 M mostrou-se satisfatoriamente eficiente, já que o leite pode ser recuperado em um intervalo de tempo relativamente mais curto que o tempo de operação da coluna durante o processo de adsorção. A soma das concentrações em cada etapa, ou seja o balanço de massa ao final do processo, mostrou-se coerente, visto que foram aproximadamente igual à da solução inicial que foi injetada, sendo o percentual de recuperação total de 97,49 % e 99,17 % para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente. Vale ressaltar que pode ter havido eventuais perdas (mínimas) de amostras durante o processo.

Para ambas as resinas, a separação do ácido lático também foi avaliada em termos de produtividade (kg de ácido lático/kg de resina.dia), o qual foi obtido valores de 2,78 e 3,14 para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente.

4.6 Ensaios de adsorção e dessorção com misturas binárias em leito fixo

As Figuras 4.9 e 4.10 a seguir mostram os cromatogramas obtidos para a mistura binária de ácido láctico (345 g/L) e glicerina (230 g/L) com a resina Amberlite IRA 67 e a Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 4.9 – Cromatograma para mistura binária de ácido láctico e glicerina. $C_{0\text{ácido láctico}} = 345 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{glicerina}} = 230 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.

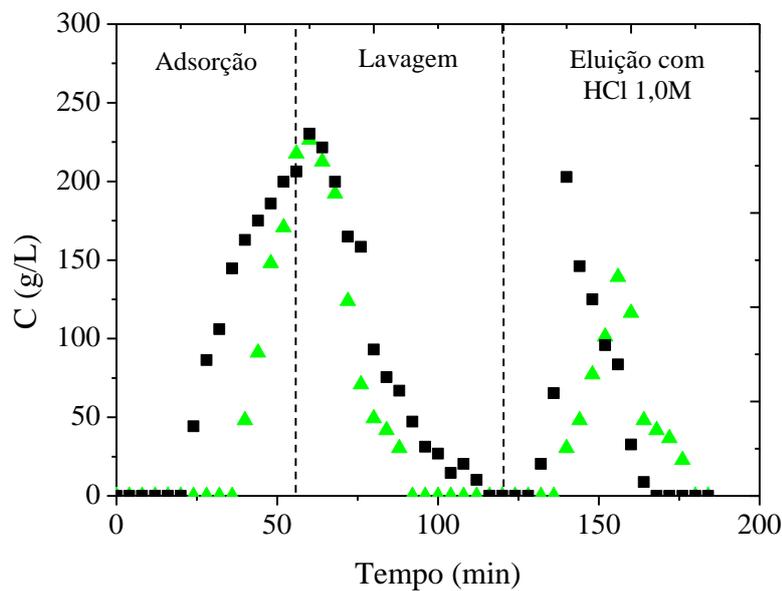
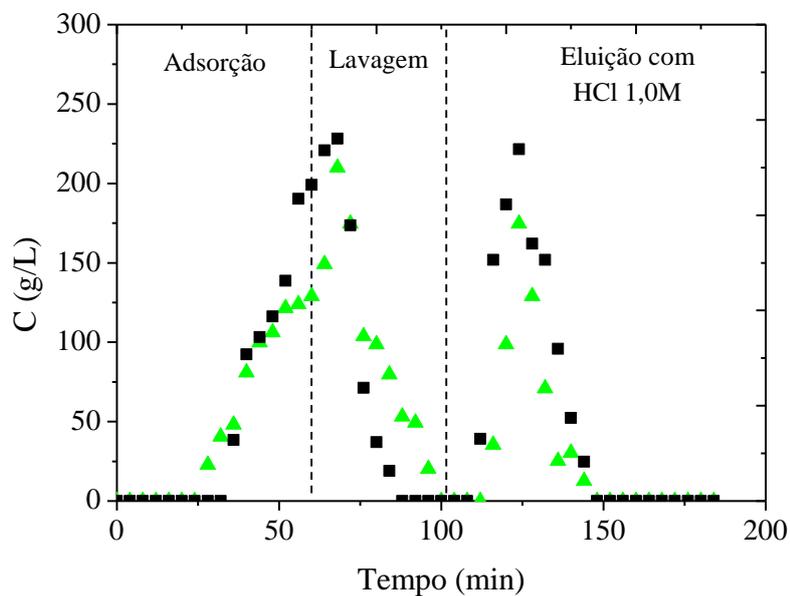


Figura 4.10 – Cromatograma para mistura binária de ácido láctico e glicerina. $C_{0\text{ácido láctico}} = 345 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{glicerina}} = 230 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



As tabelas 4.7 e 4.8 mostram as concentrações do ácido láctico e glicerina no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente.

Tabela 4.7 – Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 345 g/L) e glicerina (concentração de 230 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0M a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 67.

Amberlite IRA 67					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerina	
	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)
Alimentação	345	100	7,00	230	100
Adsorção	154	44,6		131	57,0
Lavagem	113	32,7		32	13,9
Eluição	78	22,6		66	28,7

Tabela 4.8 – Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 345 g/L) e glicerina (concentração de 230 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0M a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 96.

Amberlite IRA 96					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerina	
	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)
Alimentação	345	100	9,71	230	100
Adsorção	162	46,9		113	49,1
Lavagem	75	21,7		59	25,6
Eluição	108	31,3		57	24,8

Pode se observar, de acordo com os resultados obtidos para a mistura binária, o percentual de recuperação do ácido láctico comercial da solução na etapa de eluição, foi de 22,6 % para a resina Amberlite IRA 67 e 31,3 % para a resina Amberlite IRA 96. Comparando estes valores com os valores obtidos para a solução monocomponente nota-se um aumento na recuperação de ácido láctico na etapa de eluição de ambas as resinas, isso justifica-se visto uma concentração maior de alimentação foi injetada em relação aos experimentos com soluções monocomponentes. Apesar de ser uma mistura onde o outro componente do meio (glicerina) possui uma estrutura semelhante à estrutura do ácido láctico, podendo esta também ser adsorvida pelo adsorvente, competindo assim com o ácido pelos sítios da resina. Vale ressaltar que foi feito o acompanhamento da recuperação de glicerina do meio para saber o quanto isso pode afetar a adsorção do componente de interesse (ácido láctico), sendo observado que o percentual de recuperação de glicerina na etapa de eluição permaneceu na faixa de 24-28%. Lembrando que pode ter havido eventuais perdas (mínimas) de amostras durante o processo (percentual de recuperação total de 99,99% para ambas as resinas). A separação do ácido láctico também foi avaliada em termos de produtividade (kg de ácido láctico/kg de resina.dia), para a qual foi obtido valores de 7,00 e 9,71 para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente.

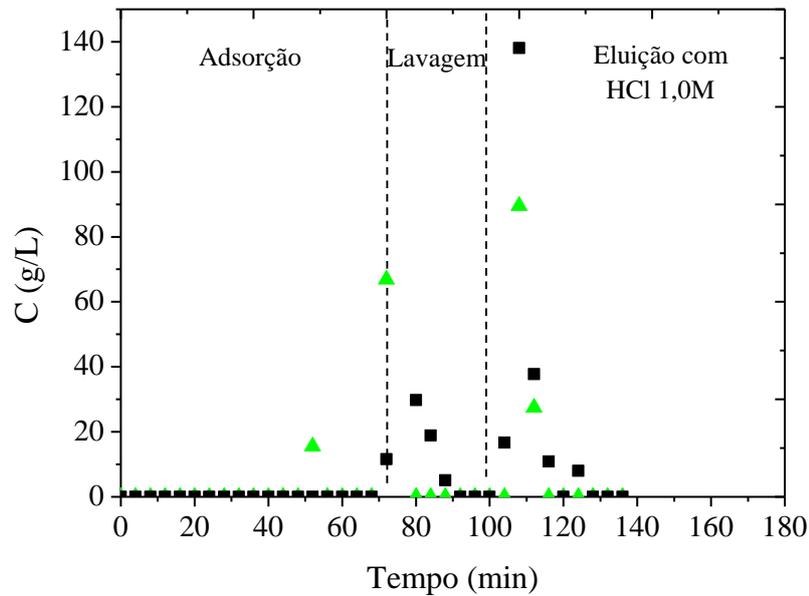
Quando se avalia a utilização do processo de adsorção para a purificação de um ácido orgânico de interesse, é importante levar em conta que este está em um meio normalmente complexo, por exemplo, um meio proveniente de uma conversão química. Como estas moléculas são quimicamente parecidas, sua separação do meio será mais difícil em relação a outras possíveis moléculas no meio. Assim, o estudo de adsorção de 2 ou mais componentes dessa mistura é importante para se entender os mecanismos básicos dessa adsorção.

4.7 Ensaio de adsorção e dessorção com solução real advinda do processo químico

A Figura 4.11 apresenta o cromatograma para o ensaio de adsorção e dessorção do ácido láctico (com concentração de alimentação de 138 g/L) obtido do

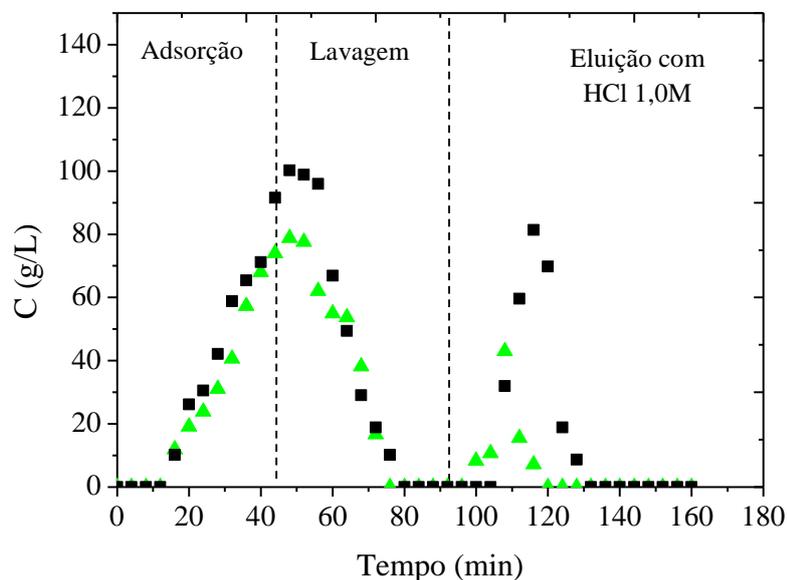
processo de conversão da glicerina (concentração de 34 g/L) na resina Amberlite IRA 67.

Figura 4.11 – Cromatograma para mistura proveniente do processo químico. $C_{0\text{ácido láctico}} = 138 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{glicerina}} = 34 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.



A Figura 4.12 apresenta o cromatograma para o ensaio de adsorção e dessorção do ácido láctico (com concentração de alimentação de 115 g/L) obtido do processo de conversão da glicerina (concentração de 80 g/L) na resina Amberlite IRA 96.

Figura 4.12 – Cromatograma para mistura proveniente do processo químico. $C_{0\text{ácido láctico}} = 115 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{glicerina}} = 80 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



A Tabela 4.9 e 4.10 mostra as concentrações do ácido láctico no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com a concentração inicial de alimentação, nas resinas Amberlite IRA 67 e Amberlite IRA 96, respectivamente.

Tabela 4.9 – Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real oriunda do processo químico utilizando como eluente HCl 1,0M, a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 67.

Amberlite IRA 67					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerina	
	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)
Alimentação	138	100	1,97	34	100
Adsorção	68	49,3		17,55	51,6
Lavagem	41	29,7		9,43	27,7
Eluição	22	15,9		6,56	19,3

Tabela 4.10 – Concentração de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real oriunda do processo químico utilizando como eluente HCl 1,0M, a temperatura de 30°C na resina Amberlite IRA 96.

Amberlite IRA 96					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerina	
	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)	Produtividade (kg/kg.dia)	Conc. (g/L)	Percentual da conc. (%)
Alimentação	115	100	2,43	80	100
Adsorção	50	43,5		40	50,0
Lavagem	37	32,2		30	37,5
Eluição	27	23,5		8	10,0

Na conversão química da glicerina excedente do biodiesel (bruta) além de ácido láctico, reações secundárias são responsáveis pela produção de ácido acético e ácido fórmico, porém em quantidades bem pequenas, uma vez que a seletividade da reação é maior para a produção de ácido láctico. Para se ter uma ideia, cerca de 90% são convertidos em ácido láctico, enquanto o restante é glicerina não convertida, ácido acético e ácido fórmico, gerando assim uma mistura destes ácidos em solução. Por isso, levando-se em conta esses fatores, nota-se que o pico de dessorção da amostra real apresenta-se menor em comparação aos outros picos obtidos com a solução monocomponente e até mesmo com o da mistura binária para a mesma resina utilizada, visto que a solução real é bem mais complexa. Isso pode ser confirmado pelo valor percentual de recuperação obtido na etapa de eluição do processo, sendo de 15,9 % e 23,5 % para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente. O valor de produtividade (kg de ácido láctico/kg de resina.dia) obtido para a amostra real foi de 1,97 para a resina Amberlite IRA 67 e de 2,43 para a resina Amberlite IRA 96, apresentando esta última um melhor desempenho na adsorção de ácido láctico.

Capítulo 5
Conclusões

Os resultados apresentados neste estudo mostraram que a aplicação da metodologia proposta para adsorção de ácido láctico em coluna de leito fixo mostrou-se promissora. É importante ressaltar que a resina Amberlite IRA 96 foi o adsorvente que mostrou um maior desempenho nos ensaios de adsorção de soluções monocomponentes e misturas binárias.

Os pontos experimentais obtidos a partir das curvas de ruptura (*breakthrough*) das soluções monocomponentes para ambas as resinas se ajustaram com boa aproximação ao modelo de Langmuir. Verificou-se ainda que a capacidade adsorptiva do ácido láctico diminuiu com o aumento da temperatura, as isotermas de adsorção na resina Amberlite IRA 67 sofreram ligeira influência com o aumento da temperatura, enquanto que as isotermas de adsorção para a resina Amberlite IRA 96 mostraram uma influência mais significativa. Vale ressaltar que os melhores resultados foram obtidos com a resina Amberlite IRA 96 na temperatura de 30°C, no qual os valores para os parâmetros de Langmuir como a capacidade máxima de adsorção e constante de Langmuir foram de 544 g/L e 0,0085 L/g, respectivamente.

Foram avaliados também os parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 30, 40 e 60°C, ΔH , ΔS e ΔG , para ambas as resinas, sendo verificado que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo, como na maioria dos casos.

A avaliação das condições de eluição também foi realizada, concluindo-se que o ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1.0 M foi o que mostrou maior recuperação do ácido láctico adsorvido nas resinas. Sendo relevante o fato de que quanto maior a concentração do eluente, maior a recuperação do ácido no adsorvente.

Nos ensaios realizados com as misturas binárias sintéticas, constatou-se que ambas as resinas além de adsorverem ácido láctico também adsorveram glicerina. Isso justifica-se pela semelhança entre as duas moléculas, que pode gerar uma competitividade entre ambas. É importante citar que a molécula de interesse nesse trabalho (ácido láctico) obteve valores de adsorção, dessorção e recuperação melhores que os valores para a glicerina tanto na mistura binária sintética quanto na solução real oriunda do processo químico para ensaios realizados com a resina Amberlite IRA 96.

Das duas resinas estudadas neste trabalho, a Amberlite IRA 96 destacou-se por apresentar melhores resultados nos testes realizados, porém estudos posteriores

deverão ser realizados visando um aprimoramento do processo e um aumento no rendimento de recuperação, visto que as resinas são adsorventes que podem ser regenerados e utilizados novamente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Testar outros modelos de isotermas de adsorção;
- ✓ Testar a modificação da superfície das resinas, de forma a alterar a quantidade e tipo de grupamentos presentes, na tentativa de aumentar a adsorção do ácido láctico;
- ✓ Estudos das condições de dessorção em leito fixo com a solução real oriunda do processo químico (eluentes e temperatura);
- ✓ Realizar novos experimentos (curvas de *breakthrough*) afim de obter um maior número de dados para posterior avaliação da capacidade adsortiva dos adsorventes após vários ciclos de adsorção e dessorção;
- ✓ Modelagem e simulação do processo em leito fixo para determinação dos parâmetros cinéticos e de transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AARNIKUNNAS, J. Metabolic engineering of lactic acid bacteria and characterization of novel enzymes for the production of industrially important compounds. 67 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Ciências Veterinárias Básicas, Universidade de Helsinki, Helsinque, 2006.
2. ABDEL-RAHMAN, M. A.; TASHIRO, Y.; SONOMOTO, K. Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits. **Journal of Biotechnology**, 156, 286–301, 2011.
3. ADSUL, M. G.; VARMA, A. J.; GOKHALE, D. V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. **Green Chemistry**, 9, 58–62, 2007.
4. AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 205–216, 2006.
5. ALTAF, M.; NAVEENA, B.J.; REDDY, G. Screening of inexpensive nitrogen sources for production of L-(+) lactic acid from starch by amyolytic *Lactobacillus amylophilus* GV6 in single step fermentation. **Food Technology and Biotechnology**, v.43, p.235–239, 2005.
6. ANAND V., KANDARAPU R., GARG S., Ion Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward, **Research Focus**, v. 6 (17), p. 905-914, 2001.
7. ANTONIO, P., IHA, K. e SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**, v. 64, p. 484-490, 2004.
8. ARISSETO, A. P. Acrilamida em alimentos: ocorrência, métodos analíticos e estimativa de ingestão. 145 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
9. AROGUZ, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 100-105, 2006.
10. AULER, L.M.L.A. Desenvolvimento de uma Nova Fase Estacionária para Cromatografia por Troca Aniônica. 145 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
11. AURAS, R.A.; HARTE, B.; SELKE, S. Poly (lactide): moisture sorption characteristics and storage consequences. In: ANTEC 2003 THE 61ST ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE OF THE SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, n. 61 th, may 4-8, Nashville.2003.

12. BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Intrinsic kinetic parameters of clavulanic acid adsorption by ion-exchange chromatography. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 41, n. 23, p. 5789-5793, 2002a.
13. BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Kinetic studies of clavulanic acid recovery by ion-exchange chromatography. **Bioseparation**, v. 10, p. 221-227, 2002b.
14. BARROS, A. N. C. Purificação de Penicilina G por Adsorção em resinas hidrofóbicas. Universidade federal de São Carlos. Centro de ciências exatas e de tecnologia. Departamento de Engenharia Química. 80f. 2008.
15. BAYAZIT, S. S.; INCI, I.; USLU, H. Adsorption of Lactic Acid from Model Fermentation Broth onto Activated Carbon and Amberlite IRA-67. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 56, p. 1751–1754, 2011.
16. BOONTAWAN. P. Development of lactic acid production process from cassava by using lactic acid bacteria. 204f. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, 2010.
17. BOUDRANT, J.; MENSHUTINA, N.V.; SKOROHODOV, A.V.; GUSEVA, E.V.; FICK, M. Mathematical modelling of cell suspension in high cell density conditions: Application to L-lactic acid fermentation using *Lactobacillus casei* in membrane bioreactor. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1641-1647, 2005.
18. BOWKER, M.; DAVIES, P.R.; AL-MAZROAI, L.S. Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source. **Journal Catalysis Letters**. 128, 253-255, 2008.
19. BUSTOS, G.; MOLDES, A.B.; ALONSO, J.L.; VÁZQUEZ, M. Optimization of D-lactic acid production by *Lactobacillus coryniformis* using response surface methodology. **Food Microbiology**, v. 21, p. 143-148, 2004.
20. CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. Desenvolvimento de Métodos por HPLC Fundamentos, Estratégias e Validação. **Série Apontamentos**, p. 5, EdUFSCAR, 2001.
21. CHAMPOMIER-VERG, S, M. C.; MAGUIN, E.; MISTOU, M. Y.; ANGLADE, P.; AND CHICH, J. F. Lactic acid bacteria and proteomics: current knowledge and perspectives. **Journal of Chromatography B**. 771: 329-342. 2002.
22. CHOTANI, G.; DOGGE, T.; HSU, A.; KUMAR, M.; LADUCA, R.; TRIMBUR, D.; WEYLER, W.; SANFORD, K. The commercial production of chemicals using pathway engineering. **Biochimica et Biophysica Acta**, 1543, 434-455. 2000.

23. CAO, X.; YUN, H. S.; KOO, Y.M. Recovery of l-(+)-lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400. **Biochemical Engineering Journal**. v.11, p. 189–196, 2002.
24. COELHO, L. F. Isolamento e seleção de micro-organismos e desenvolvimento de tecnologia para produção de ácido láctico. 135f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2011.
25. COLLINS, C.H. 2006 – Cem anos das palavras cromatografia e cromatograma. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.889-890. 2006.
26. COSTA, R., Glicerina: o tamanho do problema. **Biodieselbr**, v.1, n.3. Paraná, 16-20, 2008.
27. CREN, E.C. Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica. 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
28. CREN, E. C. Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. 2009.
29. CUEL, M. F. Modelo matemático do processo de Purificação do ácido clavulânico por Troca iônica em coluna de leito fixo. 140f. Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos : UFSCar, 2009.
30. DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
31. DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 81:1119–1129, 2006.
32. DELATORRE, A.B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. J.; ANDRADE, V. V. V.; ARÊDES, A.; PEREZ, V. H. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perspectivas online**. v.1, n.1, 2011.
33. DEY, P.; PAL, P. Direct production of l (+) lactic acid in a continuous and fully membrane-integrated hybrid reactor system under non-neutralizing conditions. **Journal of Membrane Science**, 389, 355-362, 2012.
34. DRUMOND, W. S.; WANG, S. H. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (Ácido Láctico-B-Glicol Etilênico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 2, p. 74-79, 2004.
35. ERBIL, H. Y. Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

36. FERREIRA, F. A. Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV). 87p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo. 2007.
37. GAO, M. T. et al. Production of v-lactic acid by eletrodialysis fermentation (EDF). **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1903-1907, 2004.
38. GAO, M. T.; KOIDE, M.; HIRATA, M.; TAKANASHI, H.; HANO, T. Development of a continuous electro dialysis fermentation system for production of lactic acid from *Lactobacillus rhamnusus*, **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1033-1036, 2005.
39. GAO, M. T.; HIRATA, M.; TOORISAKA, E.; HANO, T et al. Study on acid hydroslysis of spent cells for lactic fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, n. 1, p. 87-91, 2006a.
40. GAO, M. T.; HIRATA, M.; TOORISAKA, E.; HANO, T. Acid-hydrolysis of fish wastes for lactic acid fermentation, **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2414-2420, 2006b.
41. GLUSZCZ, P.; JAMROZ, T.; SENCIO, B.; LEDAKOWICZ, S. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins. **Bioprocess Biosystem Engineering**, v. 26, p. 185–190, 2004.
42. GONZÁLEZ, M. I.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R. Purification of Lactic Acid from Fermentation Broths by Ion-Exchange Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 45, p. 3243-3247, 2006.
43. GRZEGORCZYK, D. S.; CARTA, G. Adsorption of amino acids on porous polymeric adsorbents – I. Equilibrium. **Chemical Engineering Science**, vol. 51, p.807-817, 1996.
44. GULLÓN, B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Ion-Exchange Processing of Fermentation Media Containing Lactic Acid and Oligomeric Saccharides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3741–3750, 2010.
45. GUO, X.; CHANG, R. K.; HUSSAIN, M. A. Ion-Exchange Resins as Drug Delivery Carriers. **Journal of pharmaceutical sciences**, vol. 98, no. 11, 2009.
46. GUPTA, B., REVAGADE, N., AND HILBORN, J. N. Poly(lactic acid) fiber: an overview. **Progress in Polymer Science**. 32: 455-482. 2007.
47. HÁBOVÁ, V.; MELZUCH, K.; RYCHTERA, M.; SEKAVOVÁ, B. Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth. **Desalination**, 163, 361-372, 2004.

48. HAGHSERESHT F.; NOURI, S.; FINNERTY J. J.; LU G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, n. 42, p. 10935 - 10943, 2002.
49. HAULY, M. C. de O.; OLIVEIRA, A. R de.; OLIVEIRA, A. S de. Produção de ácido láctico por *Lactobacillus curvatus* em melão de cana-de-açúcar. **Ciências Agrárias**, v. 24, n. 1, p. 133-142, jan./jun. 2003.
50. HASANY, S. M.; SAEED, M. M.; AHMED, M. Separation of radionuclides by polyurethane foam. **Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry**, vol. 246, no.3, p. 581-587, 2000.
51. HASANY, S. M.; SAEED, M. M.; AHMED, M. Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution. **Talanta**, v. 54, p. 89-98, 2001.
52. HIRATA, M.; GAO, M. T.; TOORISAKA, E.; TAKANASHI, F.; HANO, T. Production of lactic acid by continuous electrodiagnosis fermentation with a glucose concentration controller. **Biochemical Engineering Journal**, v. 25, n. 2, p. 159-163, 2005.
53. HOFVENDAHL, K.; HAHN-HAGERDAL, B. Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 26, p. 87-107, 2000.
54. HO Y. S., MACKAY G., YEUNG L. L. Selective adsorbentes from ordered mesoporous sílica. **Langmuir**, v. 19, p. 3019 - 3024, 2003
55. ILMÉN, M.; KOIVURANTA, K.; RUOHONEN, L.; SUOMINEN, P.; PENTTILÄ, M. Efficient production of L-lactic acid from xylose by *Pichia stipitis*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, p. 117-123, 2007.
56. JÄRVINEN, M.; MYLLYKOSKI, L.; KEISKI, R.; SOHLO, J. Separation of lactic acid from fermented broth by reactive extraction. **Bioseparation** 9: 163–166, 2000.
57. JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 74, p. 524–534, 2007.
58. JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, M. K.; PANDEY, A. L(+)-Lactic Acid Recovery from Cassava Bagasse Based Fermented Medium Using Anion Exchange Resins. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, p.1241-1248, 2008.
59. KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, 101 7201–7210, 2010.

60. KISHIDA, H.; JIN, F.; YAN, X.; MORIYA, T.; ENOMOTO, H. Formation of lactic acid from glycolaldehyde by alkaline hydrothermal reaction. **Carbohydrate Research**, 341, 2619–2623. 2006.
61. KISHOR, C.; TRIVEDI, U.; PATEL, K. C. Statistical screening of medium components by Plackett-Burman design of lactic acid production by *Lactobacillus* sp. KCP01 using date juice. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 98-103, 2007.
62. KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
63. KNAEBEL, K.S.; Adsorbent Selection. **Adsorption Research**, Dublin, Ohio, 1999.
64. KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERA, W. J.; POWEL, L. T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. **The Society for engineering in Agriculture, food and biological systems**. 2003.
65. KÖSE, T. E.; ÖZTÜRK, N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption-elution studies. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 152, p.744-749, 2008.
66. KHUNNONKWAO, P.; BOONTAWAN, P.; HALTRICH, D.; MAISCHBERGER, T.; BOONTAWAN, A. Purification of l-(+)-lactic acid from pre-treated fermentation broth using vapor permeation-assisted esterification. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 1948-1956, 2012.
67. LEITE, J. A. C. Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbico de leito fixo e extração em resina de troca iônica e solvente orgânico. São Carlos: EESC-USP, 2005. 103 p.
68. LEITE, J. A. C.; FERNANDES, B. S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, vol.33, p.579-586, 2008.
69. LEUNG, D. Y. C; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Department of Mechanical Engineering. The University of Hong Kong. **Applied Energy** **87**. Hong Kong, China. P. 1083–1095. 2010.
70. LI, H.; MUSTACCHI, R.; KNOWLES, C.J.; SKIBAR, W.; SUNDERLAND, G.; DALRYMPLE, I.; JACKMAN, A. An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery. **Tetrahedron**, v. 60, p. 661-665, 2004.

71. LIU, S. Q. Practical implications of lactate and pyruvate metabolism by lactic acid bacteria in food and beverage fermentations. **International Journal of Food Microbiology**, 83, 115-131, 2003.
72. LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE M.E. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137 p. 1649–1655, 2006.
73. LOPES, A. N.; CECHINEL, C. A.; WENTZ, A. P. Co-produto do biodiesel – novas aplicações para glicerina. *Diálogos & Ciência – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências* – Ano 9, n. 27, set. 2011.
74. LOPES, A. R. Produção de ácido láctico por lactobacilos em diferentes meios de cultivo. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
75. MALBASA, R.; LONCAR, E.; DJURIC, M. Comparison of the products of Kombucha fermentation on sucrose and molasses, **Food Chemistry**, v. 106, p. 1039-1045, 2008.
76. McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, **McGraw-Hill International Book Company**, 1985.
77. MELO, F. S. D. Recuperação de metais e reutilização da água do efluente industrial do processamento de zinco por coluna de troca iônica e adsorção. 78f. Dissertação de Mestrado – Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Belo Horizonte – MG. 2006.
78. MIN-TIAN, G.; HIRATA, M.; KOIDE, M.; TAKANASHI, H.; HANO, T. Production of L-lactic acid by eletrodialysis fermentation (EDF). **Process Biochemistry**, Article In Press, 2003.
79. MOLDES, A. B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins. **Bioprocess Biosystem Engineering**. v. 25, p. 357–363, 2003.
80. MOLDES, A. B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Resin Selection and Single-Step Production and Recovery of Lactic Acid from Pretreated Wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 95, p. 69–81, 2001.
81. MOTTA, A.C.; DUEK, E.A.R. Estudo inicial da degradação “in vitro” de poli (L-co-DL ácido láctico) sintetizado em laboratório. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, pp. 429 - 438, 2008.
82. NANDASANA, A. D.; KUMAR, S. Kinetic modeling of lactic acid production from molasses using *Enterococcus faecalis* RKY1. **Biochemical Engineering Journal**, 38, 277–284. 2008.

83. NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P.K.; SRIVASTAVA, A.L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.7, n.2, p.167-179, 2004.
84. NAVEENA, B.J.; ALTAF, Md.; BHADRIAH, K.; REDDY,G. Selection of medium components by Plackett-Burman design for production of L (+) lactic acid by *Lactobacillus amylophilus* GV6 in SSF using wheat bran. **Bioresource Technology**, v.96, p. 485-490, 2005.
85. NOGUEIRA, J.M.F. Mikhail S. Tswett: Um legado para a cromatografia moderna. **Química**, São Paulo, 2006, n.100, p.51-56.
86. OH, H.; WEE, Y.J.; YUN, J. S.; HAN, S. H.; JUNG, S.; RYU, H.W. Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials. **Bioresource Technology**. 96. 1492–1498. 2005.
87. PERSSON, A.; JÖNSSON, A.S.; ZACCHI, G. Separation of lactic acid-producing bacteria from fermentation broth using a ceramic microfiltration membrane with constant permeate flow, **Biotechnology and Bioengineering**, 72, 269–277. 2001.
88. PERUZZO, L.C. Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo. 93f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2003.
89. POLAT, Z. L (+)- Lactic acid purification from fermentation broth using Ion Exchange Resins. 2002. 96f. (Mestrado em Ciências) – Departamento de Biotecnologia e Bioengenharia. İzmir Institute of Technology, Turquia, 2002.
90. RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.
91. RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; FERNÁNDEZ-SANTOS, M.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; ALONSO-VICARIO, A.; TORRECILLA-SORIA, J. Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, 6270–6278, 2010.
92. RAMOS, J. E. T. Estudo de equilíbrio e cinética de adsorção em resinas de troca iônica aplicado à separação cromatográfica contínua de frutose. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.
93. RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELMEN, H. M. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência**, n.31, pp. 26-37, 2003.

94. RASHID, R. Optimization and modeling of lactic acid production from pineapples wastes. 2008. 238 f. Tese (Doutorado em Química e Engenharia de Recursos Naturais) – Faculdade de Química e Engenharia de Recursos Naturais. Universidade Tecnológica da Malásia, Malásia, 2008.
95. RIANI, J. C. Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia. São Paulo: POLI-USP, 2008.
96. ROCHA, A. V. P. Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado. Dissertação (mestrado) – programa de pós-graduação em engenharia química, centro de tecnologia, universidade federal do ceara. 2010.
97. RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons: New York, 1984.
98. SAEED, M. M.; AHMED, M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, p. 289-297, 2004.
99. SAKATA, M. M.; RINCON, M.C.A. do; DUEK, E. A. R. Estudo da interação polímero /cartilagem / osso utilizando Poli (ácido láctico - co - ácido glicólico) e Poli (p- Dioxanona) em condilo femural de coelhos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 3, p. 176-180, 2004.
100. SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
101. SENEDA, J. A. Separação e recuperação de chumbo-208 dos resíduos de tório e terras raras gerados na unidade piloto de purificação de nitrato de tório. 118p. São Paulo: Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - USP, 2006.
102. SHEN, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; KISHIDA, H. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. **Industrial Engineering Chemical Research**., v. 48, p. 8920-8925, 2009.
103. SILVA, A. H. Estudos de adsorção de ácidos orgânicos visando sua recuperação de meios fermentados. 2010.134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.
104. SILVA, P. MACK, M. CONTIERO J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, 27 30–39, 2009.
105. SILVEIRA, V.R. Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

106. SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. Energy Economics Laboratory. Department of Socio-Environmental Energy Science. Kyoto University. **Japan Energy** 35. P. 2493-2504. 2010.
107. SODRÉ, F. F.; LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, no. 3, p. 324-330, 2001.
108. SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
109. SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n.1-2, p. 89–104, 2006.
110. SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.
111. TACONI, K. A.; JOHNSON, D. T. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. Intercontinental Biodiesel Group, St. Louis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Alabama. Huntsville. Wiley InterScience. 2007.
112. TONG, W. Y.; FU, X. Y.; LEE, S. M.; YU, J.; LUI, J. W.; WEI, D. Z.; KOO, Y. M. Purification of l(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92. **Biochemical Engineering Journal**. v. 18, p. 89–96, 2004.
113. TRINDADE, M.C. Estudo da Recuperação de Ácido Láctico Proveniente do Soro de Queijo pela Técnica de Membranas Líquidas Surfactantes. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2002.
114. TUOMINEN, J. Chain linked lactic acid polymers: Polymerization and biodegradation studies. Finlândia, ed. **Polymer Technology Publication Series**, n. 25, 2003.
115. UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 106-116, 2013.
116. VODNAR, D. C.; PAUCEAN, A.; DULF, F. V.; SOCACIU, C. HPLC Characterization of Lactic Acid Formation and FTIR Fingerprint of Probiotic Bacteria during Fermentation Processes. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj**, 38, 109-113, 2010.

117. WANG, L.; ZHAO, B.; LIU, B.; YANG, C.; YU, B.; LI, Q.; MA, C.; XUA, P.; MA, Y. Efficient production of L-lactic acid from cassava powder by *Lactobacillus rhamnosus*. **Bioresource Technology**, 101, 7895–7901, 2010.
118. WASEWAR, K. L. Separation of Lactic Acid: Recent Advances. **Chemistry and Biochemistry**. Eng. v.19, p. 159–172, 2005.
119. WEE, Y. J.; KIM, J. N.; RYU, H. W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. **Food Technology and Biotechnology**, v. 44, p. 163-172, 2006.
120. WEE, Y.J.; KIM, J.N.; YUN, J.S.; RYN, H.W. Utilization of sugar molasses for economical L-(+) lactic acid production by batch fermentation of *Enterococcus faecalis*. **Enzyme and Microbial Tecnology**, v.35, p.568-573, 2004.
121. WISSELINK, H. W.; WEUSTHUIS, R. A.; EGGINK, G.; HUGENHOLTZ, J.; GROBBEN, G. J. Mannitol production by lactic acid bacteria: a review. **International Dairy Journal**, v. 12, p. 151 - 161, 2002.
122. WU, J.; HU, Y.; ZHOU, J.; QIAN, W.; LIN, X.; CHEN, Y.; CHEN, X.; XIE, J.; BAI, J.; YING, H. Separation of d-lactic acid from aqueous solutions based on the adsorption technology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 29– 37, 2012.
123. YAGINUMA, S.R. Extração e purificação parcial de inulina a partir de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por adsorção em resinas de troca iônica. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
124. YAZDANI, S. S., & R. GONZALEZ. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion in Biotechnology**. V- 18, 213-219, 2007.
125. YU, L.; LEI, T.; REN, X.; PEI, X.; FENG, Y. Response surface optimization of l-(+)-lactic acid production using corn steep liquor as an alternative nitrogen source by *Lactobacillus rhamnosus* CGMCC 1466. **Biochemical Engineering Journal**, 2007.
126. YUN, J. S.; RYU, H. W. Lactic acid production and carbon catabolite repression from single and mixed sugars using *Enterococcus faecalis* RKY1. **Process Biochemistry**, 37, 235–240, 2001.
127. ZHANG, S.; XU, G.; CHU, J.; ZHUANG, Y.; WANG, Y. Effects of vitamins on the lactic acid biosynthesis of *Lactobacillus paracasei* NERCB 0401. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, p. 189-197, 2008.

128. ZHOU, S.; CAUSEY, T.B.; HASONA, A.; SHANMUGAM, K.T.; INGRAM, L.O. Production of optically pure D- lactic acid in mineral salts medium by metabolically engineered *Escherichia coli* W3110. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 1, p. 399-407, 2003.
129. ZINN, M.; WITHOLT, B.; EGLI, T. Occurrence, synthesis, medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 53(1):5-21. 2001.