

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

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

ESTUDO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM
RESINAS DE TROCA IÔNICA APLICADO À SEPARAÇÃO
CROMATOGRÁFICA CONTÍNUA DE FRUTOSE E GLICOSE DO
XAROPE DE CAJU

Fortaleza - Ceará
2008



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

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM
RESINAS DE TROCA IÔNICA APLICADO À SEPARAÇÃO
CROMATOGRÁFICA CONTÍNUA DE FRUTOSE E GLICOSE DO
XAROPE DE CAJU**

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade Federal
do Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva
de Azevedo

Fortaleza - Ceará
Março de 2008

R141e Ramos, Josy Eliziane Torres
 Estudo de equilíbrio e cinética de adsorção em resinas de troca iônica
 aplicado à separação cromatográfica contínua de frutose / Josy Eliziane
 Torres Ramos, 2008.
 134 f. ; il. color. enc.

 Orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
 Co-orientador: Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Júnior
 Área de concentração: Processos Biotecnológicos
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
 Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.

 1. Frutose 2. Glicose 3. Resinas de troca iônica 4. Cromatografia
 contínua de adsorção I . Azevedo, Diana Cristina Silva de (orient.) II. Silva
 Júnior, Ivanildo José da (co-orient.) III. Universidade Federal do Ceará –
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química IV. Título

CDD 660

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM RESINAS DE
TROCA IÔNICA APLICADO À SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA CONTÍNUA
DE FRUTOSE E GLICOSE DO XAROPE DE CAJU**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química, da Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Aprovada em 31 de Março de 2008.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Jr. (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Marcelo José do Carmo
Universidade Federal do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por ter me concedido o dom da vida, força, saúde e principalmente determinação para que eu pudesse finalizar este tão suado trabalho.

Aos meus pais, Josemir e Elizabeth, pelo grande amor, apoio, compreensão e solidariedade em todos os momentos de minha vida, me ensinando sempre a caminhar, mas deixando-me tropeçar por horas para aprender a não mais cair.

À minha segunda mãe, Tia Natália, obrigada por me ensinar desde os primeiros passos quando criança até lutar na fase adulta. Minha lembrança também a minha avó-madrinha Leny e minha bisavó Laura.

Ao meu irmão, Josemir Emmerson, por toda compreensão e incentivo nessa etapa. Á sua namorada Nágila, por toda amizade e companheirismo.

Ao Fabrício, que foi um companheiro em todas as horas, e com seu amor e carinho me deu forças nos momentos difíceis, dividiu os momentos alegres e me apoiou nas decisões mais importantes.

A minha Orientadora, Professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela atenção, amizade, conselhos, e até ombro amigo toda vez que necessitei, pela confiança de que este trabalho seria concretizado, por todo o conhecimento que adquiri com sua orientação e toda paciência que teve comigo. Não sabes a gratidão que tenho por tudo isso.

Ao meu co-orientador, Dr. Ivanildo José da Silva Jr., por toda paciência, momentos de discussões, descontrações e até mesmo momentos de estresses que passamos juntos. E pela amizade devotada.

Ao Professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior, pela oportunidade, mais uma vez concedida, de fazer parte do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, ferramenta indispensável para a execução do meu trabalho.

A Professora Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves, pelo incentivo, apoio, amizade, por ter me “adotado” de braços abertos no GPBIO, para análises no HPLC e toda água milliQ disponibilizada e por sempre me dizer “Não precisa chorar que tudo dá certo”.

Aos Professores Dr. Cesar Costapinto Santana e Dr. Marcelo José do Carmo, por toda atenção dispensada e pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento da minha dissertação.

A todo colegiado do Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE, pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas cursadas e pelos momentos de descontração. Agradecimentos especiais aos professores Dr. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr., por todo carinho com a sua “Princesinha do Nordeste”; Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto e Dra. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, pela sua orientação e dedicação enquanto estive neste departamento.

A todos os meus professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, pelos conhecimentos transmitidos não só na graduação, mas também em algumas disciplinas que tive de complementar no mestrado.

Aos meus valiosos amigos que suaram a camisa com as disciplinas cursadas na COPPE, Ana Lucia, Silvana Karelle, Brunno, Rogério, Liana, Radha, Gelma, Walter Jr., Eduardo's, Roni, Luciana e Juninho, pelas dificuldades vencidas, que só nós sabemos quando sentávamos pra estudar na sala de alunos, pelos momentos de descontração, por todas as diferenças de sotaques e pelos excelentes momentos vividos durante o mestrado.

À minha grande amiga Clarissa Perdomo, por todo o apoio que me deste nesta vivência, pelas noites de conversas, pelos conselhos, alegrias, passeios, estudos, compras, descobertas, enfim, pela “mãezona” que tu foste.

As minhas grandes amigas do Grupo de Bioseparações - GPSA, Anayla, Anne Kerolaine, Artemízia e Ticiane, pelos alegres momentos de trabalho, pela valiosa ajuda no decorrer dos procedimentos experimentais, pela amizade, apoio e dedicação.

A todos os meus amigos de Mestrado, que de alguma forma contribuíram para execução do meu trabalho.

Aos amigos que sempre acompanharam minha vida, Alexandro, Iuri, Nazareno, Terciana, Nayanne, Cássia, Renata, Jordana e Bete, por todos os momentos desfrutados.

A Família “Vício Federal”, estamos nesse barco pro que der e vier, só na pisadinha.

Aos funcionários do GPSA, Andréa, Janne e Estélio, que de alguma forma, sempre estavam dispostos a me ajudar.

A Maria, secretária da pós-graduação, pela ajuda e apoio durante o mestrado.

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

À FUNCAP pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

A todos que contribuíram na minha caminhada, muito obrigada!

*"Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir,
mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar."*

(Anatole France)

RESUMO

A cajucultura é considerada uma das atividades sócio-econômicas mais importantes da região Nordeste do Brasil. Apesar de ser empregado industrialmente para fabricação de polpa, bebidas e doces, o pedúnculo do caju apresenta altíssimos níveis de desperdício. Pouco mais de 10% da produção agrícola é explorada comercialmente. Neste contexto, a obtenção de produtos de valor agregado a partir do pedúnculo do caju – como xaropes de frutose e glicose – pode indicar rotas econômicas alternativas para as regiões produtoras, aproveitando a produção excedentária não absorvida pelo mercado de sucos e doces industrializados. O leito móvel simulado constitui uma das mais inovadoras tecnologias cromatográficas que realiza separação de isômeros de forma contínua. Um dos pontos-chave desta tecnologia é a escolha adequada das condições de operação (vazões e tempos de troca) que propiciem uma separação adequada. Este trabalho apresenta estudos de equilíbrio de adsorção de soluções sintéticas de frutose e glicose, em condições de sobrecarga de concentração, visando à separação destes açúcares em leito móvel simulado para a produção de xaropes de caju enriquecidos em frutose e glicose. As isothermas de adsorção foram obtidas por cromatografia frontal, utilizando soluções sintéticas de frutose e glicose com concentração variando de 10 a 120g/L, nas temperaturas de 30, 40 e 60 °C, utilizando as resinas de troca iônica Dowex MTO 99Ca e Diaion UBK 555. As curvas de ruptura (breakthrough) das soluções sintéticas foram confrontadas com curvas de breakthrough obtidas a partir do xarope de caju para validação do modelo. A partir das mesmas, foram obtidas isothermas não-lineares bem descritas pelo modelo de Langmuir. O modelo do transporte dispersivo foi empregado para reproduzir o comportamento das curvas de breakthrough e para estimar parâmetros de transferência de massa, utilizando o *solver* comercial gPROMS. Os dados de equilíbrio de adsorção foram utilizados para gerar a região de completa separação (razões de vazão nas zonas 2 e 3) em uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base na Teoria do Equilíbrio (método do triângulo) para predição das condições de operação numa unidade piloto.

Palavras-chave: Caju, Frutose, Glicose, Resinas de troca iônica, curvas de breakthrough, cromatografia contínua de adsorção.

ABSTRACT

The cashew crop is considered one of the most important socio-economic activity in Northeastern Brazil. Despite being used industrially for the production of pulp, drinks and sweets, the cashew apple shows high levels of waste. A little more than 10% of crop is exploited commercially. In this context, adding value to products derived from the cashew apple - such as fructose and glucose syrups - may indicate alternative economical routes for producing regions, by consuming the surplus not absorbed by the market of juices and sweets. The simulated moving bed is one of the most innovative technologies that performs continuous chromatographic separation of isomers. One of the key points of this technology is the choice of operating conditions (flows and switching times) that provides adequate separation. This work presents studies of adsorption equilibrium of synthetic solutions of fructose and glucose, under overloaded conditions of concentration, aiming at the separation of these sugars in simulated moving bed for the production of high-fructose and high-glucose syrups. The adsorption isotherms were obtained by frontal analysis, using synthetic solutions with fructose and glucose concentrations ranging from 10 to 120g / L, at temperatures of 30, 40 and 60 ° C, using the ion exchange resins Dowex MTO 99Ca and Diaion UBK 555. The breakthrough curves of synthetic solutions were compared with those obtained from the cashew syrup for validation of data, the sake of model validation. The measured isotherms were non-linear and well described by the Langmuir model. The dispersive transport model was used to reproduce the behavior of breakthrough curves and to estimate mass transfer parameters, using the gPROMS commercial solver. Adsorption data were used to generate the region of complete separation (flowrate ratios in sections 2 and 3) of a simulated moving bed (SMB unit), based on the equilibrium theory (the triangle method), in order to predict operating conditions in a pilot unit.

Keywords: Cashew apple juice; Fructose; Glucose; Ion-exchange resins; Breakthrough curves; Continuous adsorption chromatography

NOMENCLATURA

ΔH_0	Calor ou entalpia de adsorção, cal mol ⁻¹
A_i	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
b	Constante de Langmuir, L g ⁻¹
B	Constante característica da isoterma de BET
C	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, g L ⁻¹
C_0	Concentração inicial, g L ⁻¹
C_{sol}	Solubilidade do componente em água na temperatura do sistema, g L ⁻¹
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial, cm ² min ⁻¹
d_p	Diâmetro da partícula, m
H	Constante de adsorção linear (Henry), adimensional
k_p	Coeficiente de transferência de massa interna, min ⁻¹
L	Comprimento do leito, cm
m_j	Razão entre o fluxo mássico líquido da fase fluida e o fluxo mássico da fase sólida, adimensional
n	Intensidade de energia de adsorção, cal mol ⁻¹
Pe	Número de Peclet, adimensional
PR	Produtividade, g de açúcar×h ⁻¹ /kg de adsorvente
Q	Vazão volumétrica de trabalho, mL min ⁻¹
Q^{LMS}	Vazão volumétrica da fase fluida no LMS, mL min ⁻¹
Q^{LMV}	Vazão volumétrica da fase fluida no LMV, mL min ⁻¹
$\bar{q}$	Concentração média da fase adsorvida, g L ⁻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, $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Número de Reynolds, adimensional
T	Temperatura, K
t	Tempo, min
t^*	Tempo de troca, min
t_m	Tempo morto, min
t_r	Tempo de retenção, min
u	Velocidade média do fluido, cm min^{-1}
v_0	Velocidade superficial, cm min^{-1}
V_c	Volume da coluna (leito), L
V_j^D	Volume morto extra-coluna, L
z	Coordenada axial

SIGLAS

CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
gPROMS	general PROcess Modeling System
HFCS	High Fructose Corn Syrup
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Índice de Refração
LCC	Líquido da Castanha de Caju
LDF	Força motriz linear

LMS	Leito móvel simulado
LMV	Leito móvel verdadeiro
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica
PIB	Produto Interno Bruto
SUDENE	Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste

LETRAS GREGAS

α	Seletividade, adimensional
ε	Porosidade ou fração de vazios, adimensional
μ	Viscosidade do fluido, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Densidade do Fluido, g L^{-1}
v	Velocidade intersticial, cm min^{-1}
v^{LMS}	Velocidade intersticial da fase fluida no LMS, cm min^{-1}
v^{LMV}	Velocidade intersticial da fase fluida no LMV, cm min^{-1}

SUBSCRITOS

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

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1: O caju.....	07
Figura 2.2: Fórmula espacial da (a) Frutose e (b) Glicose.....	09
Figura 2.3: Representação esquemática de uma isoterma de adsorção.....	15
Figura 2.4.: Curva de “Breakthrough”.....	20
Figura 2.5.: Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”).....	22
Figura 2.6.: Gráfico $C/C_o \times t$ típico, obtido à saída da coluna.....	23
Figura 2.7.: Processo de separação por adsorção: operação contínua contra-corrente.....	27
Figura 2.8.: Esquema de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro de 4 seções.....	28
Figura 2.9.: Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de troca t^*	31
Figura 2.10.: Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado. As setas representam o fluxo líquido de cada espécie na respectiva seção.....	34
Figura 2.11.: Regiões do plano (m_2 , m_3) com diferentes regimes de separação em termos de pureza nas linhas de saída, para um sistema descrito pela isoterma de adsorção linear. H'_A e H'_B são as constantes da isoterma de adsorção linear do componente mais fortemente adsorvido e do componente menos adsorvido e estão diretamente relacionadas com as constantes de Henry, H_A e H_B	35
Figura 2.12.: Região de completa separação para uma mistura binária descrita por uma isoterma de adsorção multicomponente (linha preta). A linha pontilhada corresponde à	

região de completa separação para sistema linear com as mesmas constantes de Henry.....	37
---	----

Capítulo 3

Figura 3.1.: Aparato experimental para ensaios em Leito Fixo.....	45
Figura 3.2.: Aparato experimental para quantificação de açúcares em HPLC.....	46
Figura 3.3.: Aparato experimental para purificação do xarope de caju.....	48
Figura 3.4.: Empacotamento das colunas Superfomance para experimentos em Leito Fixo.....	50
Figura 3.5.: Esquema para determinação de porosidade do leito com o uso do traçador.....	50

Capítulo 4

Figura 4.1.: Xarope de Caju diluído (a) bruto e (b) purificado.....	59
Figura 4.2.: Curvas de <i>breakthrough</i> (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Diaion.....	61
Figura 4.3.: Curvas de <i>breakthrough</i> (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Diaion.....	62
Figura 4.4.: Curvas de <i>breakthrough</i> (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.....	62

Figura 4.5.: Curvas de <i>breakthrough</i> (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.....	63
Figura 4.6.: Isotermas de adsorção de frutose e glicose a várias temperaturas na resina Dowex. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.....	64
Figura 4.7.: Isotermas de adsorção de frutose e Glicose a várias temperaturas na resina Diaion. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.....	65
Figura 4.8.: Seletividade em diversas temperaturas na resina Dowex. As curvas representam os ajustes lineares aos dados experimentais.....	68
Figura 4.9.: Seletividade em diversas temperaturas na resina Diaion. As curvas representam os ajustes lineares aos dados experimentais.....	68
Figura 4.10.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Dowex.....	70
Figura 4.11.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Dowex.....	71
Figura 4.12.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Diaion.....	72
Figura 4.13.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Diaion.....	73
Figura 4.14.: Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção de frutose nas resinas (●) Dowex e (▲) Diaion.....	75

Figura 4.15.: Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção da glicose nas resinas (●) Dowex e (▲) Diaion.....	75
Figura 4.16.: Curvas de <i>breakthrough</i> de frutose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,4 \text{ min}^{-1}$).....	77
Figura 4.17.: Curvas de <i>breakthrough</i> de frutose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,7 \text{ min}^{-1}$).....	78
Figura 4.18.: Curvas de <i>breakthrough</i> de frutose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($1,0 \text{ min}^{-1}$).....	78
Figura 4.19.: Curvas de <i>breakthrough</i> de glicose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,5 \text{ min}^{-1}$).....	79
Figura 4.20.: Curvas de <i>breakthrough</i> de glicose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,8 \text{ min}^{-1}$).....	79
Figura 4.21.: Curvas de <i>breakthrough</i> de glicose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,8 \text{ min}^{-1}$).....	80
Figura 4.22.: Curvas de <i>breakthrough</i> de frutose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,5 \text{ min}^{-1}$).....	80

Figura 4.23.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,9 \text{ min}^{-1}$).....81

Figura 4.24.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($2,0 \text{ min}^{-1}$).....81

Figura 4.25.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($1,5 \text{ min}^{-1}$).....82

Figura 4.26.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($2,0 \text{ min}^{-1}$).....82

Figura 4.27.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($2,0 \text{ min}^{-1}$).....83

Figura 4.28.: Curva de *breakthrough* de frutose e glicose do xarope de caju a 60g/L na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais utilizando os k_p estimados pelo modelo.....85

Figura 4.29.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—)200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....87

Figura 4.30.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—) 200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....87

Figura 4.31.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—) 200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....88

Figura 4.32.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—) 200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....88

Figura 4.33.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—) 200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....89

Figura 4.34.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—)10g/L; (—)50g/L; (—)100g/L; (—) 200g/L e (—)250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.....89

Apêndice

Figura 1: Cromatogramas obtidos na curva de calibração dos açúcares Glicose e Frutose na coluna Shodex SC1011.....117

Figura 2: Curva de Calibração da (a) Frutose e (b) Glicose no HPLC.....118

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1.: Condições de operação para completa separação a partir da Teoria do Equilíbrio: Isoterma de Adsorção Linear (Ching e Ruthven, 1985; Nicoud, 1992).....39

Tabela 2.2.: Condições de operação para completa separação a partir da Teoria do Equilíbrio: Isoterma de Adsorção Langmuir multicomponente (Mazzotti, 1997).....40

Tabela 2.3.: Relação entre o LMS e o LMV.....41

Capítulo 3

Tabela 3.1.: Características químicas e físico-químicas do Xarope de Caju.....43

Tabela 3.2: Parâmetros do modelo matemático.....56

Capítulo 4

Tabela 4.1.: Caracterização das amostras dos xaropes bruto e purificado (tratado).....	58
Tabela 4.2: Valores utilizados na Caracterização dos leitos (Resina Diaion e Dowex).....	60
Tabela 4.3: Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas nas Resinas Diaion e Dowex.....	66
Tabela 4.4.: Comparação entre a adsorção de frutose por zeólitas e por resinas de troca iônica.....	67
Tabela 4.5.: Seletividades das Resinas Diaion e Dowex em diferentes temperaturas.....	69
Tabela 4.6.: Energia de Adsorção dos açúcares nas resinas estudadas.....	73
Tabela 4.7.: Valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção.....	74
Tabela 4.8: Valores de k_p , a várias temperaturas nas Resinas Diaion e Dowex.....	76
Tabela 4.9: Parâmetros de Entrada para a simulação (software gPROMS) para curvas monocomponentes e “breakthrough”	77
Tabela 4.10: Condições de operação para resina Dowex em diversas temperaturas e tempos de troca t^*	92
Tabela 4.11: Condições de operação para resina Diaion em diversas temperaturas e tempos de troca t^*	93

ÍNDICE

Nomenclatura.....	X
Lista de Figuras.....	XIII
Lista de Tabelas.....	XIX
1. Introdução.....	01
2. Revisão Bibliográfica.....	05
2.1 A Cajucultura.....	05
2.1.1 O pendúculo do caju.....	07
2.2 Os açúcares Frutose e Glicose.....	08
2.3 Separação de Açúcares por Adsorção.....	10
2.3.1 Adsorção em colunas de leito fixo.....	14
2.3.2 Isotermas de Adsorção.....	14
2.3.2.1 Isoterma de Henry.....	15
2.3.2.2 Isoterma de Langmuir.....	16
2.3.2.3 Isoterma de Freundlich.....	16
2.3.2.4 Isoterma de BET.....	17
2.3.3 Formulação de modelos para a cinética de adsorção.....	17
2.3.4 Calor de Adsorção.....	18
2.3.5 Curva de “Breakthrough”.....	19
2.4 Modelagem Matemática em leito fixo.....	24
2.5 O processo contínuo de adsorção.....	26
2.5.1 O Leito Móvel Verdadeiro.....	27
2.5.2 O Leito Móvel Simulado.....	30
2.5.3 O Método do Triângulo ou Teoria do Equilíbrio.....	32
2.5.4. Equivalência entre um leito móvel verdadeiro (LMV) e um leito móvel simulado (LMS).....	41

3. Materiais e Métodos.....	43
3.1 Materiais.....	43
3.2 Equipamentos.....	44
3.3 Métodos.....	47
3.3.1 Caracterização do Xarope de Caju.....	47
3.3.1.1 Concentração de Açúcares em °Brix.....	47
3.3.1.2 Densidade	47
3.3.1.3 pH.....	47
3.3.1.4 Turbidez.....	47
3.3.1.5 Cor.....	48
3.3.2 Processo de Purificação do Xarope de Caju.....	48
3.3.3 Empacotamento das Colunas Superfomance para Experimento em Leito Fixo.....	49
3.3.4 Caracterização do Leito.....	50
3.3.4.1 Cálculo da Porosidade do leito.....	51
3.3.4.2 Cálculo da Porosidade Total.....	52
3.3.4.3 Cálculo da Porosidade da Partícula.....	52
3.3.4.4 Estimativa da Dispersão Axial.....	53
3.3.5 Medidas de Equilíbrio de Adsorção	
3.3.5.1 Determinação das isotermas de adsorção monocomponente em Leito Fixo.....	53
3.3.6 Estudo da Dinâmica de Adsorção em Leito Fixo	
3.3.6.1 Soluções Monocomponentes.....	54
3.3.6.2 Soluções Binárias.....	54
3.3.6.3 Xarope de Caju.....	55
3.3.7 Modelo Matemático para Adsorção em Leito Fixo.....	55
3.3.8 Calor de Adsorção.....	57
3.3.9 Triângulo de Equilíbrio.....	57
4. Resultados e Discussões.....	58
4.1 Caracterização do Xarope de Caju.....	58
4.2 Caracterização do Leito (Parâmetros Hidrodinâmicos).....	59

4.3 Medidas de Equilíbrio de Adsorção	
4.3.1 Determinação das isothermas de adsorção monocomponente em Leito Fixo.....	61
4.3.2 Confronto de Curvas de Breakthrough Monocomponentes x misturas binárias.....	70
4.3.3 Calor de Adsorção dos Açúcares.....	73
4.4 Determinação do Coeficiente de Transferência de Massa k_p	76
4.5 Comparação entre curvas de Breakthrough do xarope de caju x curvas simuladas com parâmetros obtidos a partir das curvas sintéticas monocomponente.....	84
4.6 Modelo de Equilíbrio para o projeto de condições de operação de uma unidade de leito móvel simulado.....	86
5. Conclusões.....	96
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	97
6. Referências Bibliográficas.....	98
7. Apêndice.....	107
Apêndice A.....	107
Apêndice B.....	110

1. INTRODUÇÃO

A cajucultura é uma atividade de destaque socioeconômico para o Nordeste, principalmente para os Estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, onde se concentram os maiores plantios. O destino comercial da cultura é quase que exclusivamente restrito ao beneficiamento da amêndoa, que representa o principal produto agroindustrial da pauta de exportações do Estado do Ceará (Leite, 1994). Infelizmente, a maior parte da produção do pedúnculo apodrece no local da colheita, pois a castanha é tradicionalmente apanhada depois do pedúnculo ter amadurecido o suficiente para cair no solo. Pouco mais de 10% da produção de pedúnculo é explorada comercialmente (Paiva *et al.*, 2000). O crescimento do consumo do pedúnculo de cajueiro-anão-precoce (*Anacardium occidentale* L.) como fruta de mesa vem aumentando consideravelmente a cada safra, tanto pela abertura de novos mercados como pela consolidação dos mercados tradicionais (Filgueiras & Alves, 2001).

Até muito recentemente, os pedúnculos eram vendidos exclusivamente em feiras locais, porém hoje alcançam supermercados em outras partes do País, localizadas a mais de 4.000 km do local de produção, podendo ser mantidos em boas condições por até quinze dias após a colheita (Filgueiras *et al.*, 1999), devido ao desenvolvimento de técnicas adequadas de manuseio e conservação pós-colheita, como o uso da refrigeração associada a modificação da atmosfera. Nestas condições, a conservação pós-colheita de pedúnculos de caju, que em temperatura ambiente é de apenas 1 dia, aumentaria para, pelo menos, 10 dias (Figueiredo, 2000).

O pedúnculo do caju constitui uma importante fonte de alimento no Nordeste do Brasil, seja na forma "in natura", ou processada. O pedúnculo é composto de sais minerais, carboidratos, ácidos orgânicos e um elevado teor de vitamina C. Por apresentar um excelente valor alimentar e propriedades medicinais, é recomendado na dieta humana (Lima, 1988). Vários produtos podem ser obtidos a partir desta matéria-prima como: sucos, geléias, cristalizados, doces, glacê, fruto ao xarope, vinho, etc.

No Brasil, tem havido um esforço dirigido a uma maior absorção do pedúnculo pelo mercado através da melhoria das técnicas de manuseio e preservação do pseudo-

fruto (Filgueiras *et al.*, 1999) e de programas de pesquisa agrícola visando desenvolver novas variedades da cultura. Nesse contexto, a obtenção de produtos de valor agregado a partir do pedúnculo do caju – como xaropes de frutose e glicose – pode indicar rotas econômicas alternativas para as regiões produtoras, ensejando o aproveitamento da produção excedente não absorvida pelo mercado de sucos e doces industrializados.

A frutose é considerada o açúcar mais doce encontrado na natureza, estando presente na forma livre em frutas e mel. De acordo com Burket (2003), o uso da frutose na alimentação humana, em comparação à glicose e à sacarose, resulta em efeito glicêmico reduzido, podendo ser usada como adoçante em dietas de pacientes com hipoglicemia. Sua ingestão causa menor variação nos níveis de glicose, insulina, glucagon e hormônios. Pelo seu sabor mais doce, cerca de 1,3 -1,8 vezes mais doce que a sacarose e 2,4 vezes mais doce que a glicose, a frutose é empregada com vantagem em alimentos com teor calórico reduzido, com redução de calorias de até 33%.

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

Pelo fato da principal fonte de frutose ser a sacarose, a separação glicose-frutose tem grande interesse comercial. Sendo esses açúcares isômeros com propriedades bem semelhantes, sua separação é difícil e de alto custo. O processo de adsorção é o mais comumente utilizado para separação de açúcares comerciais.

A adsorção em resinas trocadoras de íons tem sido uma técnica bastante empregada para separação frutose/glicose (Viard e Lameloise, 1992; Saska *et al.*, 1992; Lee, 2003; Azevedo e Rodrigues, 1999a; 2005). Atualmente, o chamado “High Fructose Corn Syrup” (HFCS), ou xarope concentrado de frutose, é obtido a partir da hidrólise enzimática do milho. A glicose obtida deste processo de hidrólise é isomerizada parcialmente a frutose e os açúcares resultantes são separados por adsorção em resinas trocadora de íons utilizando a técnica de cromatografia de leito móvel simulado. O suco

de caju também apresenta uma significativa quantidade de frutose e glicose, já tendo sido realizadas separações bem sucedidas em leito móvel simulado utilizando o suco integral e do suco clarificado, sem qualquer pré-tratamento. Estes açúcares, como dito anteriormente, são isômeros configuracionais e o método mais adequado para sua separação à temperatura ambiente é a adsorção utilizando resinas catiônicas na forma cálcio, que confere seletividade pela frutose (Azevedo e Rodrigues, 2005). Uma maneira de reduzir a perecibilidade do suco é concentrá-lo a xaropes com concentração entre 100 e 300 g/L de cada açúcar.

Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo desenvolver uma metodologia de estudo de separação frutose/glicose oriunda do xarope de caju, que contemple desde a medição de dados fundamentais da cinética e do equilíbrio de adsorção até a implementação do processo de separação em leito móvel simulado, passando por eventuais etapas de purificação da matéria-prima, para a obtenção do xarope concentrado de frutose (High Fructose Corn Syrup).

O presente trabalho apresenta resultados de experimentos realizados para determinação de parâmetros de equilíbrio de adsorção por cromatografia frontal a altas concentrações dos açúcares, próximas àquelas encontradas no xarope. O modelo do transporte dispersivo foi empregado para validar os resultados obtidos experimentalmente e estimar os parâmetros de transferência de massa utilizando a rotina do pacote computacional g-Proms.

Para melhor esclarecer a motivação do presente trabalho pode-se afirmar que este teve por objetivo principal estudar a separação de frutose-glicose oriunda do xarope de caju clarificado em condições de sobrecarga utilizando-se o processo contínuo de adsorção. Para atingir esse objetivo, várias metas tiveram que ser atingidas, tais como:

- Estudo dos adsorventes empregados, visto que a resina Dowex é bastante reportada na literatura para separação desses açúcares e a resina Diaion foi um diferencial proposto no estudo anterior feito por Luz (2006), a fim de verificar suas capacidades adsorptivas em condições de sobrecarga e em diferentes temperaturas, no processo de adsorção;

- Realização do estudo dinâmico da adsorção em leito fixo, em diferentes temperaturas;
- Determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção a partir das isotermas de equilíbrio em condições de altas concentrações;
- Modelagem e simulação do processo em leito fixo para determinação dos parâmetros cinéticos e de transporte;
- Com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos em cada isoterma, foi possível a sua utilização para gerar a região de completa separação (razões de vazão nas zonas 2 e 3) em uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base na Teoria do Equilíbrio (método do triângulo);
- E por fim, determinação das condições de operação numa unidade piloto e/ou industrial a partir da região de completa separação obtida pelo Método do Triângulo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Cajucultura

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

No Brasil, os Estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí produzem por ano, aproximadamente, 217 mil toneladas de castanhas de caju e 2 milhões de toneladas de pseudofruto, a parte carnosa e suculenta do caju (Cnpat-Embrapa, 2007) em uma área de 1 milhão de hectares, gerando mão-de-obra direta e indireta no segmento agrícola, industrial e de serviços para 1,5 milhões de pessoas (FNP, 1998). A expansão da cultura nesses três estados, na segunda metade da década de 60, deveu-se, principalmente, às condições climáticas favoráveis, ao baixo preço das terras, à maior concentração de indústrias de beneficiamento de castanhas e pedúnculos e ao grande incentivo proporcionado pelo governo federal através da SUDENE (Pessoa *et al.*, 1995).

A vitalidade do fruto, que mantém as suas propriedades germinativas durante muito tempo, possibilitou o transporte da planta por distâncias enormes, sendo a presença do cajueiro na África, Ásia e Oceania posterior à chegada do português no Brasil, que foi o centro irradiante do *Anacardium*.

Botanicamente, a verdadeira fruta do cajueiro é a castanha, uma amêndoa envolvida por uma casca dura; enquanto o pedúnculo (pseudofruto ou “maçã”),

conhecido como caju, apresenta estrutura semelhante a uma fruta, fibrosa, succulenta, rica em vitamina C (Paiva *et al.*, 2000 e Figueiredo *et al.*, 2002).

Os produtos da castanha: amêndoa e LCC (Líquido da Castanha de Caju) e os derivados do pedúnculo, principalmente, o “suco de caju alto teor de polpa”, assumem elevada importância econômica, dando margem ao estabelecimento de grandes unidades industriais, com capacidade de 20 toneladas de pedúnculo por hora, nas regiões produtoras (Maia *et al.*, 2001).

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

São reconhecidos dois períodos que caracterizam a evolução da agroindústria do caju. O primeiro, existente desde os primórdios da colonização, caracterizava-se por ser extrativista. O segundo período, iniciado em meados da década de 60, caracterizou-se por uma considerável expansão dos setores agrícola e industrial (Parente *et al.*, 1991). O mercado favorável para os produtores do caju, a existência de incentivos fiscais e subsídios oferecidos aos produtores industriais e o fato de serem produtos geradores de divisas necessárias à consolidação do modelo exportador foram responsáveis pela acelerada expansão agroindustrial do caju. A escassez da matéria-prima, decorrente da elevação de preços da castanha, concorreu para que os empresários do setor, também investissem em programas de plantio, visando o abastecimento de suas indústrias.

A agroindústria do caju representa nos dias atuais parcela significativa da economia do Nordeste do Brasil, em decorrência dos produtos industrializados oriundos do seu fruto e pseudofruto (Barros e Crisóstomo, 1995). E o Ceará desponta como o maior produtor de caju do Nordeste: anualmente, o Estado colhe 85 mil toneladas (Seagri, 2005). Os principais pólos produtores, mapeados pela Seagri, localizam-se em Pacajus, Aracati, Itapipoca, Camocim e na região do Cariri. Rio Grande do Norte e Piauí vêm em seguida com, pelo menos, 35 mil toneladas. No Ceará, 351 mil hectares são preenchidos por cajueiros (O Povo, 2007).

A Figura 2.1 apresenta o caju, constituído de seu fruto e pseudo-fruto.



Figura 2.1.: O caju.

Apesar da potencialidade do pseudofruto como matéria-prima para diversos produtos, cerca de 90% da sua produção é descartada todos os anos, em função da sua alta perecibilidade e pelo fato do principal negócio do caju ser a comercialização da amêndoa (Paiva *et al.*, 2000). Entretanto, por ser rica em vitamina C, carboidratos e compostos fenólicos, substâncias com alto potencial antioxidante, o aproveitamento do pendúculo têm despertado o interesse de diferentes grupos de pesquisa (Luz *et al.*, 2008, Couri *et al.*, 2003 e Marx *et al.*, 2003).

O aumento da lucratividade da cajucultura depende – entre outros fatores – de um melhor aproveitamento do pedúnculo, que constitui, em média, 90% do peso do conjunto formado por fruto e falso fruto. Para isso, é necessária a disponibilidade de clones com características específicas para cada um dos diferentes usos, o que constitui desafio para o melhoramento genético, porque os méritos de produtividade e melhoria de qualidade dos produtos podem ser obtidos por meio de alterações no ambiente ou nas plantas (Barros e Crisóstomo, 1995).

2.1.1.O pendúculo do caju

Rico em vitamina C e carboidratos, o pendúculo é utilizado na alimentação do homem e de animais (bagaço da indústria). Além do consumo natural como fruta fresca,

o pedúnculo pode ser utilizado na fabricação dos mais variados doces e bebidas (Herbario, 2007).

O suco fresco, clarificado, engarrafado e cozido em banho-maria, dá a cajuína, bebida refrescante, saborosa, semelhante ao suco de maçã clarificado, produto natural sem aditivos químicos. O suco clarificado pode ser utilizado na fabricação de refrigerante, semelhante ao guaraná ou, ainda, ser concentrado, transformando-se no xarope de caju.

Do suco de caju, também podem ser produzidos o vinho, vinagre, aguardente e licores. Porém, o derivado do pedúnculo de maior importância econômica é o suco integral industrializado, de grande aceitação no mercado nacional, o qual precisa ser diluído e adoçado para o consumo. Encontra-se também no mercado o suco pronto para beber, geralmente em embalagem longa vida, denominado néctar de caju (Embrapa, 1992).

2.2. Os Açúcares Frutose e Glicose

Praticamente todos os alimentos contêm carboidratos naturais, ou adicionados por causa do seu efeito sobre a atividade da água e sabor dos alimentos. Além disso, alguns carboidratos são importantes também porque constituem a base da dieta de muitos povos pela sua abundância, preço e valor energético.

A existência de, pelo menos, duas funções orgânicas ($C=O$ e $C-OH$) na maioria dos carboidratos dá a esses compostos várias opções de transformações químicas, aumentadas ainda pela reatividade dos diferentes grupos hidroxilas na mesma molécula (Bonnas, 2003).

Os açúcares diferenciam-se entre si tanto do ponto de vista da qualidade como da intensidade de sabor. A qualidade e intensidade de sabor dependem não só de suas estruturas, mas também de outros parâmetros, tais como temperatura, pH, presenças de outros compostos, etc. (Osberger, 1991).

A frutose (também conhecida como levulose) é quimicamente similar à glicose, exceto que o arranjo dos átomos dentro da molécula é levemente diferente. Distingue-se da glicose por ter um grupo cetônico (CO), além de dois grupos alcoólicos primários. Grandes concentrações de frutose podem ser produzidas a um custo relativamente pequeno a partir do amido, sendo usada comercialmente em adoçantes tais como xarope de milho rico em frutose (HFCS).

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

De acordo com Burket (2003), o uso da frutose na alimentação humana, em comparação à glicose e à sacarose, resulta em efeito glicêmico reduzido, podendo ser usada como adoçante em dietas de pacientes com hipoglicemia. Sua ingestão causa menor variação nos níveis de glicose, insulina, glucagon e hormônios. Pelo seu sabor mais doce, cerca de 1,3 -1,8 vezes mais doce que a sacarose e 2,4 vezes mais doce que a glicose, a frutose é empregada com vantagem em alimentos com teor calórico reduzido, com redução de calorias de até 33% (Osberger, 1991).

A frutose é utilizada em misturas para bolos, gelatinas, pudins e dietéticos, sobremesas geladas, bebidas energéticas e para o aumento da funcionalidade do amido.

As fórmulas espaciais da glicose (também conhecida como dextrose) e da frutose (levulose) são mostradas na Figura 2.2.



Figura 2.2.: Fórmula espacial da (a) Frutose e (b) Glicose.

A glicose tem menos doçura, menor solubilidade e menor viscosidade que a sacarose. No entanto, é melhor umectante e confere propriedades preservativas mais acentuadas por resultar em baixa atividade de água (Pepper, 1990). A indústria farmacêutica atua como veículo em inúmeros medicamentos, podendo ser usada com outros carboidratos, como sacarose e sorbitol. Industrialmente, a glicose é geralmente produzida a partir do amido por hidrólise enzimática. De forma alternativa, é produzida a partir da sacarose por hidrólise, formando glicose e frutose, que devem ser separadas.

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

2.3. Separação de Açúcares por Adsorção

A adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido concentram-se espontaneamente numa superfície sólida. O material adsorvido é o adsorbato, e o sólido sobre o qual se faz a remoção das moléculas presentes no fluido é chamado de adsorvente (Kouyoumdjiev, 1992).

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

Kishihara *et al.* (1992) estudaram a separação de sacarose, glicose e frutose, utilizando um leito móvel simulado (LMS) e resina Diaion UBK 530 como adsorvente, numa temperatura de 50°C. Foi obtida a separação de sacarose com 76% de pureza, glicose com 67% de pureza e frutose com 71% de pureza.

Matijasevic *et al.* (1997) reportaram experimentos em pulso e métodos matemáticos para análise dos perfis de eluição dos açúcares para a caracterização de resinas e colunas de leito fixo. Os perfis de eluição preditos foram utilizados para estimação da eficiência da coluna e determinação dos parâmetros de leito fixo e partículas. Foi observado que a eficiência da menor coluna decresceu para concentrações mais altas e manteve-se praticamente a mesma eficiência para a maior coluna.

Matijasevic *et al.* (2000) utilizaram um sistema de cromatografia contínua simulada para a separação dos açúcares frutose-glicose levando em consideração a diferente seletividade de adsorção dos mesmos pela resina Lewait MDS 1368. Dados experimentais foram obtidos pela adsorção em banho finito e pelo método de respostas a pulsos cromatográficos. Toda a modelagem matemática que foi desenvolvida teve enfoque no modelo do transporte dispersivo e a partir do modelo, os perfis de concentração foram avaliados, para predição da isoterma, bem definida pela isoterma linear de adsorção. As constantes de adsorção medidas para a glicose e frutose foram, respectivamente 0.236 e 0.316 para a análise em banho finito e 0.186 e 0.323 para a análise de respostas a pulsos cromatográficos.

Beste *et al.* (2000) utilizaram um leito móvel simulado (LMS) com colunas de baixa eficiência para a otimização da separação frutose-glicose, utilizando uma resina de cálcio numa planta de oito colunas. Em seu estudo, foi possível um decréscimo de até 70% do consumo de dessorvente se considerar uma planta LMS operando a fluxos baixos de líquidos internos e um longo tempo de troca, enquanto a produtividade se mantém constante. Foram estudadas isotermas variando de 25 a 80°C a fim de obter uma melhor separação e as mesmas mostraram que a adsorção de frutose não é influenciada pela presença de glicose. A constante de adsorção diminui com o aumento da temperatura, evidenciando um sistema exotérmico.

Azevedo e Rodrigues (2001b) detalharam o modelo matemático e a metodologia de projeto aplicada para um reator operando em LMS. Além da inversão da sacarose por ação enzimática, ocorre também a separação dos produtos frutose-glicose. O pacote de otimização é baseado num algoritmo que define os parâmetros geométricos,

concentração enzimática e condições operacionais num LMS, de forma a calcular um comprimento de coluna mínimo e concentração de enzima mínima para o fluxo de alimentação estudada. Definiu-se uma conversão mínima de 99% e pureza mínima de 95% para a separação frutose-glicose.

Dünnebier *et al.* (2002) relataram uma metodologia de otimização baseado em estratégias de controle para a separação cromatográfica num LMS e sua aplicação na separação dos açúcares frutose-glicose, obtendo correntes com pureza nominal acima de 99%.

Coelho *et al.* (2002) utilizaram cromatografia de LMS para separar uma mistura de dextrana/frutose obtida por fermentação de um meio rico em sacarose. Foram utilizadas soluções sintéticas, obtendo uma pureza de 96% para o refinado (dextrana) e de 81% para o extrato (frutose). Já para a mistura real obtida por fermentação, o valor de pureza para o refinado foi de 100% e para o extrato foi de 87,2%, apresentando uma melhor eficácia do sistema para a mistura fermentada.

Ray *et al.* (2005) fizeram um estudo abrangente de otimização a fim de avaliar a performance de um reator LMS numa separação bioquímica, que consistia na inversão da sacarose e posterior separação dos produtos frutose e glicose. Foram utilizados LMS com modificações: um LMS com a válvula não-sincronizada para variar o número de colunas em uma dada subseção (processo denominado como Varicol) e o outro onde o fluxo de alimentação foi distribuído por um dado período global, mantendo sempre um número de 12 colunas no experimento. No processo Varicol, patenteado recentemente pela Novasep (Adam *et al.*, 2002), os locais das vazões de entrada e saída são trocados de forma não sincronizada, diferente do LMS convencional onde as trocas são sincronizadas. Assim a configuração das colunas e o comprimento da secção não se mantêm constante ao longo do período. Nesse estudo, foi possível uma produção máxima de frutose concentrada de 60%, utilizando um mínimo de solvente.

Vente *et al.* (2005) avaliaram o método frontal para medidas de isotermas de açúcares em condições industriais, numa temperatura de 60°C. Utilizaram resina de troca iônica, com quantificação dos açúcares realizada em HPLC. Eles conseguiram

concluir que, experimentalmente, isothermas obtidas com altos degraus de concentração podem subestimar o valor real da isoterma, devido a dificuldades difusionais causadas pelo grande tamanho da partícula da resina empregada. Em contrapartida, isothermas obtidas a partir de pequenos degraus de concentração dão bons ajustes da isoterma aos dados experimentais.

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

Luz *et al.* (2008) reportaram o uso das resinas Dowex® Monosphere 99 Ca (Sigma-Aldrich), com diâmetro de partícula de $320\mu\text{m}$, e Diaion® UBK 555 (Sigma-Aldrich), com diâmetro de partícula de $220\mu\text{m}$ para a separação dos açúcares frutose-glicose, utilizando o suco de caju clarificado. Luz utilizou baixas concentrações de açúcares para a construção das isothermas e todo o estudo de adsorção e separação de açúcares foi realizado em temperatura ambiente, tendo sido encontradas isothermas lineares bem definidas. Tais resinas têm sido bastante utilizadas para separação de bioprodutos [Saska *et al.* (1992), Viard e Lameloise (1992), Azevedo e Rodrigues (2001a), Azevedo e Rodrigues (2005) e Azevedo (2001)] e por esse motivo foram escolhidas para serem utilizadas neste trabalho, trabalhando em altas concentrações de açúcares e diferentes temperaturas. Por serem resinas poliméricas catiônicas na forma Ca^{2+} , possuem uma maior afinidade (interação) pela frutose que pela glicose, como está amplamente citado na literatura mencionada anteriormente.

2.3.1 Adsorção em colunas de leito fixo

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas (leito fixo) preenchidas com materiais adsorventes porosos é uma das várias operações unitárias em Engenharia Química (Mazzotti *et al.*, 1997a). Além de processos industriais, estes incluem processos cromatográficos para propósitos preparativos e analíticos (Ruthven e Ching, 1989).

Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo podem tornar a tarefa de modelagem e simulação particularmente difícil. Estas incluem não-linearidades nas isothermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição dos solutos por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e o fenômeno de dispersão fluidodinâmica (Mazzotti *et al.*, 1997b). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com algum grau de inclinação às quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção. Vale a pena detalhar a importância das isothermas e da dinâmica da adsorção, como mostraremos a seguir.

2.3.2. Isothermas de Adsorção

A adsorção de uma substância, presente em uma fase, na superfície de outra fase em um sistema específico leva a uma distribuição definida termodinamicamente desta substância entre as fases quando o sistema atinge o equilíbrio. Uma maneira comum de descrever essa distribuição é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q^*) como uma função da concentração de adsorbato (C) em solução. Uma expressão desse tipo é denominada Isotherma de Adsorção.

As isothermas são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamento industrial e/ou na determinação das condições de operação de uma planta. Assim, a determinação acurada dos dados de equilíbrio no início de quaisquer estudos visando o uso comercial da adsorção constitui um procedimento de fundamental

importância. A Figura 2.3 representa esquematicamente uma forma típica de uma isoterma de adsorção, onde há uma forte dependência da concentração na fase líquida.

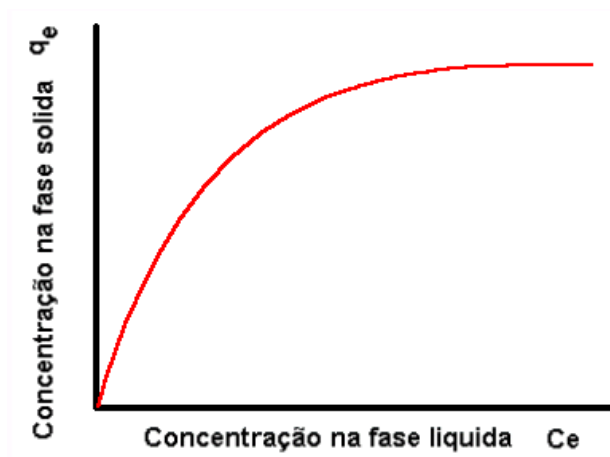


Figura 2.3.: Representação esquemática de uma isoterma de adsorção.

2.3.2.1. Isoterma de Henry

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

A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita de forma linear de acordo com a Equação 2.1:

$$q^* = H.C \quad (2.1)$$

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

2.3.2.2. Isoterma de Langmuir

Foi o primeiro modelo de isoterma que assumiu a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção (q_m), todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos (Cavalcante Jr., 1998).

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo a Equação 2.2:

$$q^* = \frac{HC}{1 + bC} \quad (2.2)$$

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

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

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{b \cdot q_m}{1 + bC} \right) = b \cdot q_m \quad (2.3)$$

2.3.2.3. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção. Esta possui a seguinte forma geral:

$$q^* = b \cdot C^{1/n} \quad (2.4)$$

em que os parâmetros b e n são, respectivamente, indicadores da capacidade de adsorção e da intensidade de energia de adsorção (Ciola, 1981).

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (Rupp, 1996).

2.3.2.4. Isoterma de BET

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) estende o conceito de adsorção em monocamada para a adsorção multicamada na superfície do adsorvente, considerando que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente. A forma mais utilizada da equação de BET pode ser descrita como:

$$q^* = \frac{q_m \cdot B \cdot C}{(C - C_{sol}) \cdot [1 + (B - 1) \cdot C / C_{sol}]} \quad (2.5)$$

em que,

C_{sol} = Solubilidade do componente em água na temperatura do sistema.

q_m = Capacidade da monocamada.

B = Constante característica.

2.3.3. Formulação de modelos para a Cinética de Adsorção

A descrição da adsorção sobre uma partícula de sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e dos fenômenos de transferência de massa.

Em princípio, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes processos:

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

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

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

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção. Por outro lado, como a adsorção é exotérmica, uma diferença de temperatura entre a partícula adsorvente e a fase fluida pode se apresentar, quando a adsorção acontece. A importância desta diferença de temperatura depende das taxas relativas de transferência de massa e calor. Porém, para a adsorção em sistemas líquidos, pode-se assumir, na maioria dos casos, que a transferência de calor é suficientemente rápida levando a conclusão que o gradiente de temperatura ao redor da partícula é desprezível (Ruthven, 1984). O desenvolvimento de toda a modelagem matemática específica para experimentos em leito fixo será abordada no Tópico 2.4 a seguir.

2.3.4. Calor de Adsorção

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 (Cavalcante Jr, 1998). De uma maneira geral, definem-se os calores de adsorção como a diferença entre a energia do adsorbato na fase fluida e a sua energia na fase adsorvida. (Araújo, 2004).

O calor de adsorção indica a intensidade das forças de ligação entre adsorbato-adsorvente, podendo sua magnitude distinguir, muitas vezes, a adsorção física da química. Além disto, a dependência dos calores de adsorção com a cobertura superficial

fundamenta-se na heterogeneidade energética de muitas superfícies sólidas, pois os primeiros sítios de uma superfície a serem ocupados são aqueles que atraem mais fortemente o adsorvivo, liberando quantidades maiores de energia, implicando assim num decréscimo do calor de adsorção com a cobertura superficial (Smith *et al.*, 2000).

Tais calores de adsorção podem ser medidos de várias formas: através da equação de Clapeyron, técnicas cromatográficas ou calorimétricas. Quando ocorre adsorção em uma superfície uniforme a concentrações suficientemente baixas, onde todas as moléculas estão isoladas de suas vizinhanças, a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e na fase adsorvida será linear, sendo a constante de proporcionalidade chamada de constante de Henry.

A constante de Henry (H) é uma constante de equilíbrio termodinâmico e sua dependência com a temperatura segue a lei de van't Hoff (Equação 2.6):

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

em que: $H = b.q_m$ a partir da equação que descreve a isoterma de Langmuir (Equação 2.2).

2.3.5. Curva de “Breakthrough”

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado por sua capacidade de adsorver o adsorbato, de tal forma que à saída do efluente se cumpram níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura, como ilustrado na Figura 2.4.

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 açúcar rápida e efetivamente, e aos poucos o açúcar 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 açúcar (ponto C_1). 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. Em um dado instante de tempo, a metade do leito é saturada com açúcar, porém a concentração do efluente C_2 na saída é praticamente zero.

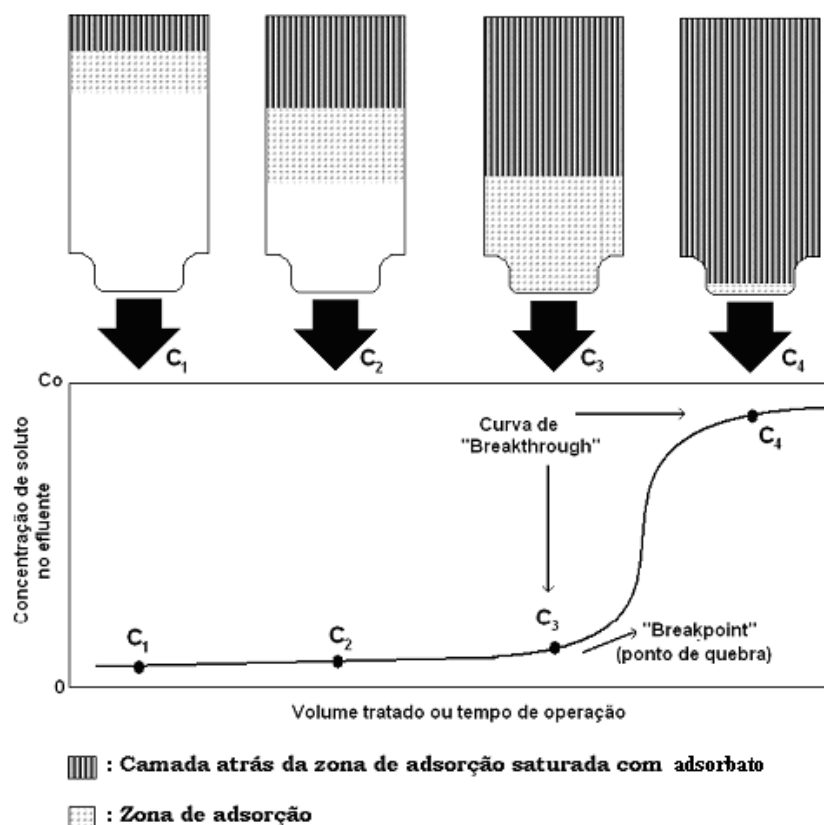


Figura 2.4.: Curva de “Breakthrough”

Finalmente em C_3 a parte baixa da zona de adsorção alcançou o fundo do leito e a concentração de açúcar tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o açúcar atingiu o “Breakpoint” (ponto de ruptura). A concentração de açúcar 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 inicial C_0 . No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com açúcar. 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 pelo método de operação do adsorvedor de leito fixo. A curva usualmente tem forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de açúcar, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor têm influência na forma da curva de um sistema em particular.

O “Breakpoint” é 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 açúcar (Bretschneider e Kurfurst, 1987). A Figura 2.5 descreve esquematicamente o experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”) e a Figura 2.6 mostra a curva de breakthrough típica obtida.

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

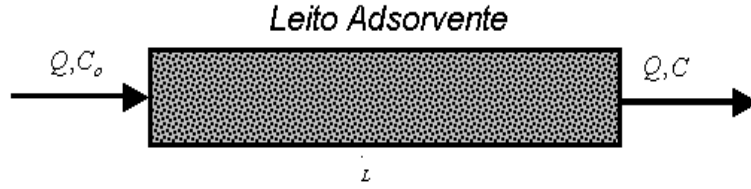


Figura 2.5.: Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“breakthrough”).

em que:

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

$$\int_0^t QC_o dt = V_{col} \epsilon C_o + (1 - \epsilon) V_c q_i^* + \int_0^t QC dt \quad (2.7)$$

Rearranjando a equação temos:

$$\int_0^t QC_o dt - \int_0^t QC dt = V_{col} \epsilon C_o + (1 - \epsilon) V_c q_i^* \quad (2.8)$$

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

$$q_i^* = \frac{C_o \left[Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt - \epsilon V_{col} \right]}{(1 - \epsilon) V_c} \quad (2.9)$$

Se:

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

Então:

$$q_i^* = \frac{C_0(A_i Q - \epsilon V_c)}{(1 - \epsilon)V_c} \quad (2.11)$$

em que:

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

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 açúcar adsorvido na resina (g/L) em estudo em equilíbrio com C_0 e A_i é a área delimitada pela curva, por $t = t_{\text{morto}}$ e $C/C_0 = 1,0$. A área A_i está ilustrada na Figura 2.6, como sendo a região hachurada da figura representando a capacidade adsortiva da resina frente ao açúcar.

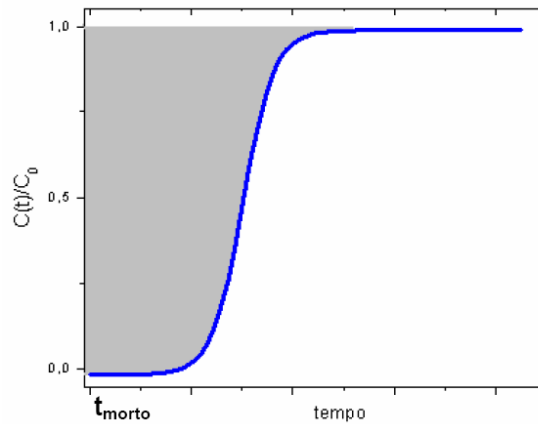


Figura 2.6.: Gráfico C/C_0 x t típico, obtido à saída da coluna.

2.4. Modelagem matemática em leito fixo

Os balanços diferenciais de massa para um volume infinitesimal de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático, visando descrever o comportamento dinâmico do sistema (Silva, 2000).

Um adsorvente poroso em contato com uma fase fluida que contém uma espécie adsorvível pode apresentar três diferentes resistências à transferência de massa: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos. Dependendo das características de cada sistema particular, uma destas resistências pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou pode ter-se a necessidade de considerar uma combinação de tais fatores.

A resistência à transferência de massa externa às partículas relaciona-se com as características hidrodinâmicas do sistema, que determinam a existência ou não de uma camada laminar que envolve a partícula sólida (Ruthven, 1984). A difusão nos microporos está associada com efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos, que têm dimensões da mesma ordem de grandeza.

O modelo matemático utilizado para estimativa de parâmetros e/ou confrontar com os dados experimentais das curvas de breakthrough está detalhado abaixo e baseia-se nas seguintes hipóteses (Luz, 2006): queda de pressão constante ao longo do leito, vazão de fluido e velocidade intersticial constantes, partículas adsorventes esféricas e homogêneas, resistência à transferência de massa externa às partículas (filme) desprezível, resistência à transferência de massa interna descrita por uma aproximação de força motriz linear (LDF), equilíbrio de adsorção atingido instantaneamente na superfície externa das partículas adsorventes, escoamento em pistão com dispersão axial, equilíbrio de adsorção não-linear e temperatura constante.

O balanço de massa diferencial de um dado componente (glicose ou frutose) é descrito pela Equação 2.13:

$$\varepsilon v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2.13)$$

em que: i = frutose ou glicose; v = Velocidade intersticial (cm/min); C = Concentração na fase fluida livre (g/mL); ε = Porosidade (fração de vazios) externa (adimensional); $\bar{q}$ é a concentração média da fase adsorvida (sólido + poros internos) (g/mL) e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial (cm²/min).

O balanço de massa diferencial na fase sólida é descrito pela Equação 2.14:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{p_i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.14)$$

em que: k_p é o coeficiente de transferência de massa interno (min⁻¹) e q_i^* é a concentração adsorvida em equilíbrio na superfície da partícula adsorvente (g/mL).

Adimensionalizando a Equação 2.13 pela mudança das variáveis para $\chi = z/L$ e $\tau = tv / L$ tem-se,

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \chi^2} - \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (2.15)$$

Já para o balanço de massa da fase sólida, têm-se:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \alpha_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.16)$$

em que $q_i^* = f(C)$, isoterma de adsorção (2.17)

Com as condições de contorno:

$$\text{Em } \chi = 0, \quad C_{0i} = C_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (2.18)$$

$$\text{Em } \chi = 1, \quad \frac{\partial C_i}{\partial \chi}(1, \tau) = 0 \quad (2.19)$$

E as condições iniciais:

$$C_i(\chi, 0) = \bar{q}_i(\chi, 0) = 0 \quad (2.20)$$

O número adimensional α é dado por:

$$\alpha_i = \frac{Lk_{p_i}}{v} \quad (2.21)$$

Nas Equações 2.14 e 2.21, k_p é um parâmetro agrupado de transferência de massa que engloba todas as resistências à transferência de massa que ocorrem internamente às partículas adsorvente.

2.5. O processo contínuo de adsorção

Os processos contínuos em contra-corrente surgiram para maximizar as taxas de transferência de massa e evitar os tempos de parada do processo. Este tipo de configuração apresenta uma maior eficiência em comparação ao processo em batelada, pois além de otimizar a transferência de massa, possibilita uma maior utilização da capacidade adsorptiva da fase sólida, reduzindo o consumo de adsorvente, aumentando a produtividade e o rendimento (Cerutti, 2003).

Justifica-se ainda a sua utilização na separação de produtos de alto valor agregado ou quando o custo e a durabilidade do adsorvente influenciem a viabilidade econômica do processo (Silva, 2000). A Figura 2.7 ilustra conceitualmente este tipo de operação.

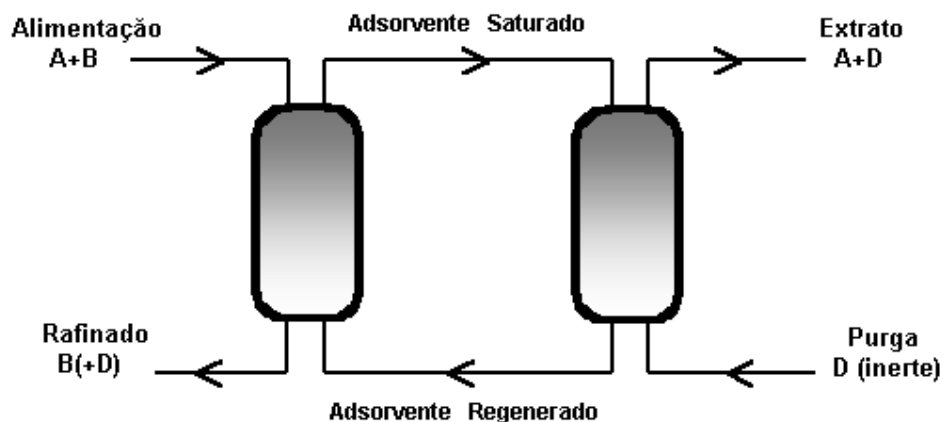


Figura 2.7.: Processo de separação por adsorção: operação contínua contra-corrente.

Os processos de separação por adsorção contínuos atualmente são os processos do tipo “Pressure Swing Adsorption” (PSA) e leito móvel simulado (LMS), que são utilizados para sistemas gasoso e líquidos, respectivamente. O leito móvel simulado será discutido a seguir.

2.5.1. O leito móvel verdadeiro

O princípio do processo de leito móvel simulado pode ser melhor compreendido através da analogia com o conceito de leito móvel verdadeiro (LMV). O esquema de uma unidade de leito móvel verdadeiro de quatro seções, arranjo mais comumente empregado em processos comerciais, é mostrado na Figura 2.8.

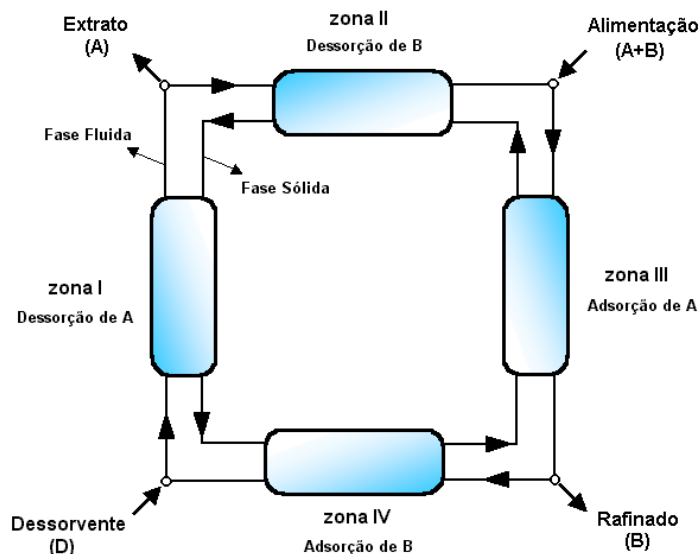


Figura 2.8.: Esquema de uma unidade de leito móvel verdadeiro de 4 seções.

Considerando uma mistura binária (A+B) a ser separada, que constitui a corrente de alimentação da unidade, a substância mais fortemente adsorvida (A), é recuperada na corrente de extrato, e B, a substância menos adsorvida, é retirada na corrente de refinado. As correntes de sólido e líquido escoam em direções opostas e ambas são recirculadas continuamente. As correntes de entrada – dessorvente e alimentação – e de saída – extrato e refinado – dividem a unidade em quatro zonas, ou seções, cada qual desempenhando uma função específica, pela qual é denominada.

Na zona I – Dessorção de A – é injetado o eluente que vai promover a dessorção do composto mais fortemente adsorvido (A), que é retirado em parte na corrente de extrato. Conseqüentemente, nesta zona, ocorre a regeneração do adsorvente. O dessorvente deve apresentar uma afinidade para a adsorção intermediária entre os dois componentes A e B.

Na zona II – Dessorção de B – situada entre os nós de extrato e alimentação, é realizada a dessorção do composto menos retido. O sólido que entra nesta seção esteve

em contato com a alimentação e contém ambas as espécies. O composto B é dessorvido antes de A e carregado pela fase fluida em direção da zona III.

Na zona III – Adsorção de A – é feita a alimentação e nela ocorre a adsorção do composto mais fortemente adsorvido e o enriquecimento da fase fluida com o componente B que é retirado em parte, no topo desta seção, como produto refinado.

Finalmente, na zona IV – Adsorção de B – entre as correntes de refinado e eluente ocorre a adsorção do composto menos retido e a regeneração do dessorvente, que vai então ser recirculado para a zona I. O sólido presente no início desta seção está praticamente isento de A e B, estando apto a adsorver também o composto de menor afinidade, que não foi retirado na corrente de refinado. Conseqüentemente o fluido ao final da seção está com uma baixa concentração de A e B podendo ser reutilizado como eluente na zona I.

Para que a unidade opere corretamente, com cada seção cumprindo a função desejada, o fluxo líquido de A deve ser no sentido da fase fluida na zona I e no sentido da fase adsorvente na zona III. Já o componente B deve acompanhar o sentido da fase fluida na zona II e o sentido da fase adsorvente na zona IV. Então, o sucesso deste processo de separação dependerá da escolha adequada das condições de operação, principalmente das vazões de fluido e sólido em cada uma das seções de modo a obedecer as condições de fluxo mencionadas para cada espécie.

As principais desvantagens da implementação real de leito móvel verdadeiro estão associadas com o movimento da fase sólida adsorvente. Entre estas desvantagens pode-se citar a complexidade mecânica do equipamento e o atrito das partículas. Visando solucionar estes problemas relacionados ao escoamento da fase sólida foram desenvolvidos outros processos de separação por adsorção, como o leito fluidizado, os leitos pulsantes e o leito móvel simulado.

2.5.2. O leito móvel simulado

O leito móvel simulado (LMS) foi idealizado visando superar as dificuldades relativas à circulação do sólido no LMV e, quando bem projetada, a unidade pode realizar separações com a mesma eficiência que um leito contracorrente verdadeiro, sem requerer o movimento do adsorvente.

Para realizar esta função, o leito móvel simulado consiste numa sequência de colunas de leito fixo, empacotadas com adsorvente, pelas quais circula a fase fluida. A localização dos pontos de injeção das correntes de entrada – alimentação e eluente – e retirada das correntes de saída – extrato e refinado – são trocados a intervalos de tempo regulares, chamado tempo de troca (t^*), avançando uma (ou mais) coluna(s) na direção do escoamento da fase fluida. Este movimento simultâneo das correntes de entrada e saída simula a operação contracorrente no equipamento, sem, no entanto, movimentar o adsorvente. Este modo de operação está ilustrado na Figura 2.9.

O esquema representado na Figura 2.9 diz respeito a uma unidade de LMS com oito colunas e quatro seções. Cada seção é dividida em subseções equivalentes ao número de colunas nesta seção, então esta figura representa um esquema 2-2-2-2, isto é, quatro seções contendo duas subseções cada uma (o primeiro valor refere-se à zona I, o segundo à zona II e assim respectivamente). Embora existam equipamentos com outras configurações, o LMS de quatro seções é o mais empregado industrialmente, geralmente com 12 ou 24 colunas (Ruthven e Ching, 1989; Mazzotti *et al.*, 1996). Ressalta-se ainda, que unidades com quatro seções podem apresentar diversas outras configurações, como 5-9-7-3 (Azevedo *et al.*, 1997), 5-1-3-3 (Storti *et al.*, 1995) ou 2-1-2-1 (Furlan *et al.*, 1997), seja em escala industrial ou em plantas-piloto.

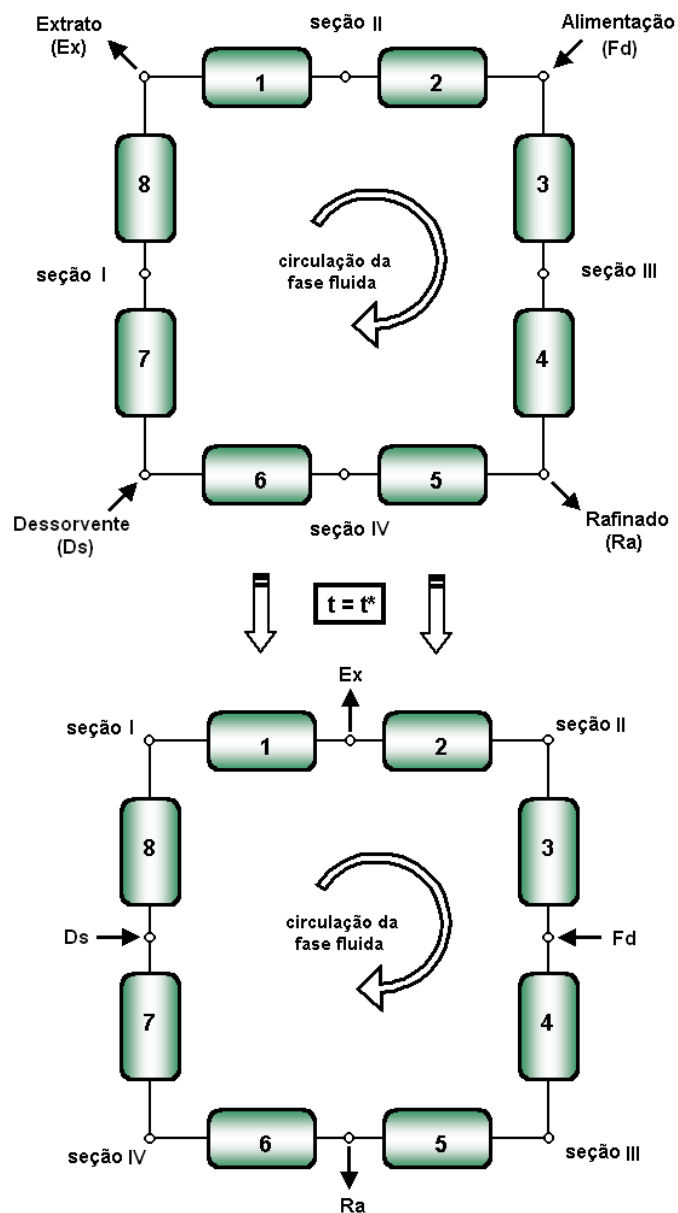


Figura 2.9.: Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de troca t^* .

O leito móvel simulado de quatro seções é formalmente equivalente ao sistema contracorrente verdadeiro esquematizado na Figura 2.8, com cada seção cumprindo a mesma função descrita anteriormente. A diferença está no fato que a cada tempo de

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

No leito móvel simulado, para alcançar uma separação adequada das duas espécies, de forma a recuperar o componente mais adsorvido (A) na corrente de extrato e o menos adsorvido (B) no refinado, o fluxo líquido de cada espécie em cada zona deve atender as mesmas restrições colocadas para o LMV. Estas restrições podem ser representadas matematicamente em termos das razões entre fluxos mássicos em cada seção da unidade – m_j - definidos como a razão entre o fluxo mássico líquido do fluido e o fluxo mássico da fase sólida, em cada seção (Storti *et al.*, 1993):

$$m_j = \frac{Q_j^{LMS} t^* - V \varepsilon_T}{V(1 - \varepsilon_T)} \quad (2.22)$$

Em uma unidade de LMS, o volume extra-coluna nas tubulações e conexões entre as colunas deve ser corretamente considerado no projeto das condições operacionais. Em particular, esse problema cresce em unidades de pequena escala em que o volume morto extra-coluna chega a ser similar ao próprio volume da coluna. Levando-se em consideração o volume morto extra-coluna V_j^D , o qual pode ser diferente em cada seção da unidade do LMS, tem-se que (Pedferri *et al.*, 1999):

$$m_j = \frac{Q_j^{LMS} t^* - V \varepsilon_T - V_j^D}{V(1 - \varepsilon_T)} \quad (2.23)$$

2.5.3. O Método do Triângulo

Considerando uma unidade de separação contracorrente de quatro seções, a região de completa separação, para isothermas do tipo Linear, pode ser facilmente expressa em termos de vazões em cada seção da unidade. A região de completa separação, definida pelo plano (m_2, m_3) , pode ser determinada teoricamente pelas restrições das vazões em cada zona da unidade LMS (Storti *et al.*, 1993):

$$\text{Zona I: } H_A \leq m_1 \quad (2.24)$$

$$\text{Zona II: } H_B \leq m_2 \leq H_A \quad (2.25)$$

$$\text{Zona III: } H_B \leq m_3 \leq H_A \quad (2.26)$$

$$\text{Zona IV: } m_4 \leq H_B \quad (2.27)$$

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

Essas restrições definem a região espacial de quatro dimensões cujas coordenadas são os parâmetros operacionais m_1 , m_2 , m_3 e m_4 e cujos pontos representam condições de operação correspondentes à região de completa separação. Essas restrições não dependem da concentração de alimentação, mas apenas dos coeficientes de Henry, desde que as isothermas sejam lineares. Considerando as zonas 2 e 3 de uma unidade LMS, os quais têm um papel fundamental no desempenho de separação, sendo $m_2 < m_3$, as restrições (2.25) e (2.26) podem ser reescritas como se segue (Mazzotti *et al.*, 1997b):

$$H_B < m_2 < m_3 < H_A \quad (2.28)$$

As Equações (2.24) a (2.28) indicam, então, o sentido em que cada componente deve se mover em cada uma das seções para que haja separação entre A e B (Figura 2.10).

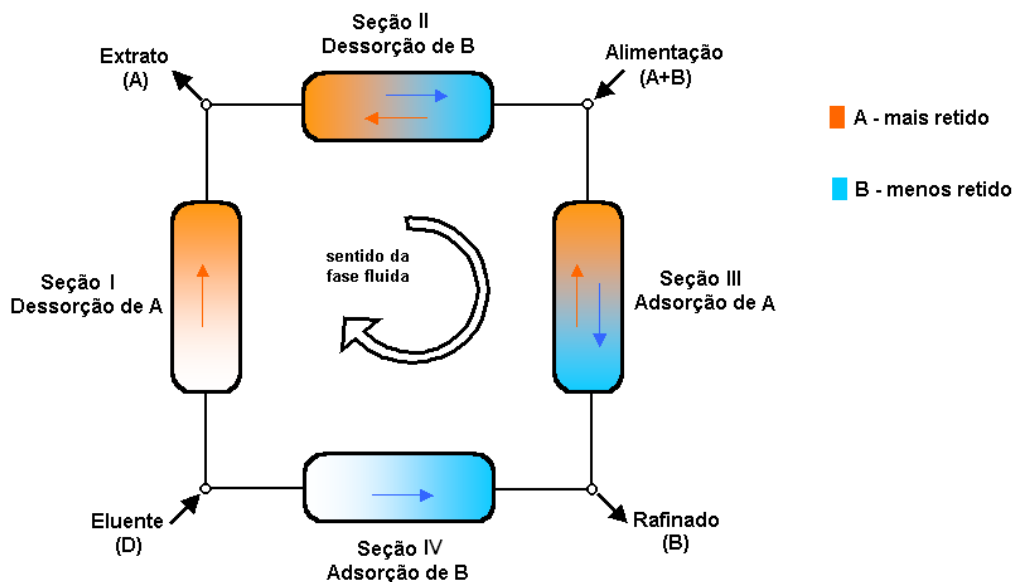


Figura 2.10.: Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado. As setas representam o fluxo líquido de cada espécie na respectiva seção.

Estas restrições definem a separação em um LMS para este caso. Nota-se que para as zonas 1 e 4 são duas restrições simples, enquanto que para as zonas 2 e 3 as desigualdades delimitam uma região correspondente a um triângulo no plano m_2 versus m_3 , ilustrado na Figura 2.11, no interior do qual, respeitando as restrições para m_1 e m_4 , qualquer par (m_2, m_3) garante a separação completa. O procedimento acima se estende para modelos não lineares, para os quais, entretanto, tais restrições não são obtidas tão explicitamente.

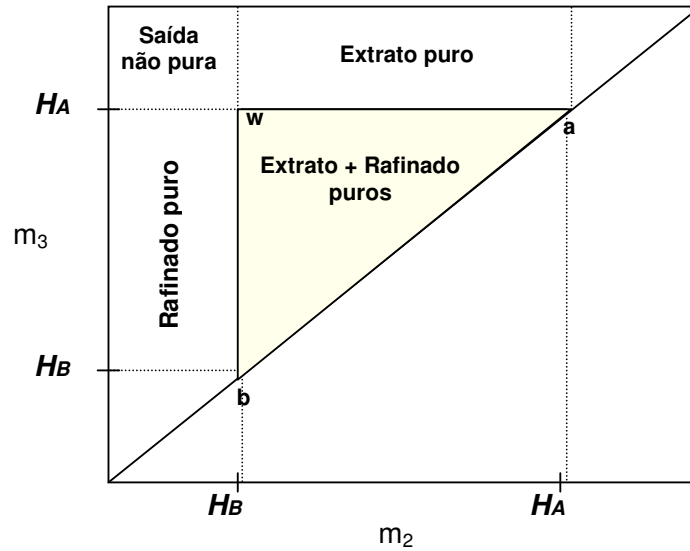


Figura 2.11.: Regiões do plano (m_2, m_3) com diferentes regimes de separação em termos de pureza nas linhas de saída, para um sistema descrito pela isoterma de adsorção linear. H_A e H_B são as constantes da isoterma de adsorção linear do componente mais fortemente adsorvido e do componente menos adsorvido.

De acordo com a Figura 2.11, nota-se que a região onde a separação pode ser alcançada é restringida pela inequação $m_2 < H_A$ e $m_3 > H_B$; se tanto a primeira quanto a segunda desigualdade não forem cumpridas, a saída de extrato ou de refinado, respectivamente, serão inundadas com solvente e nenhuma separação será obtida. Além disso, a região do plano (m_2, m_3) , onde a separação pode acontecer, possui limites com três outras regiões. A região onde $m_3 > H_A$ e $H_B < m_2 < H_A$ é constituída por pontos operacionais correspondente a condição na qual a restrição (2.26) não é cumprida, conseqüentemente o componente mais fortemente adsorvido A é transportado para cima, contaminando a corrente de refinado, cuja pureza (PR) cai abaixo de 100%, enquanto que a pureza do extrato (PE) é mantida em 100%. Por razões semelhantes, a região onde $m_2 < H_B$ e $H_B < m_3 < H_A$ corresponde à operação em que PR = 100% enquanto que PE < 100%. A região onde tanto $m_3 > H_A$ e $m_2 < H_B$ correspondem à condição operacional para a qual ambos os componentes se distribuem nas duas

correntes de produto e ambos valores de pureza caem abaixo de 100% (Mazzotti *et al.*, 1997).

Modelos não ideais levam em conta os efeitos de transferência de massa e não linearidades do processo termodinâmico de adsorção. Com isso, a região de completa separação, com relação à calculada na teoria do equilíbrio (método do triângulo), sofre uma redução e pode variar sua projeção dependendo dos fenômenos considerados. Esses modelos tendem a indicar uma região para a separação de maior confiabilidade, uma vez que considera efeitos que podem ser pronunciados em uma unidade do LMS.

Na Teoria do Equilíbrio, sob condições não-lineares, o formato da região de separação depende da concentração de alimentação e do equilíbrio de adsorção multicomponente. Conseqüentemente, diferentes modelos de isothermas conduzem a regiões de separação com diferentes formatos, embora sob condições de diluição essas regiões convirjam à mesma isoterma de adsorção linear (Migliorini *et al.*, 1998).

A Figura 2.12 mostra o comportamento típico de uma região de completa separação em que o sistema é descrito por uma isoterma de equilíbrio de adsorção Langmuir multicomponente. É observado que se distorce completamente a região de completa separação e todas as condições (vazões e tempo de troca) devem ser criteriosamente avaliadas, de modo a se conseguir uma separação eficiente (Silva Jr, 2006). A linha pontilhada da Figura 2.12 corresponde à região de completa separação para o caso de isothermas de adsorção lineares, situação para a qual se tende em condições de alta diluição. Para o caso não-linear a região é mais restrita e deslocada.

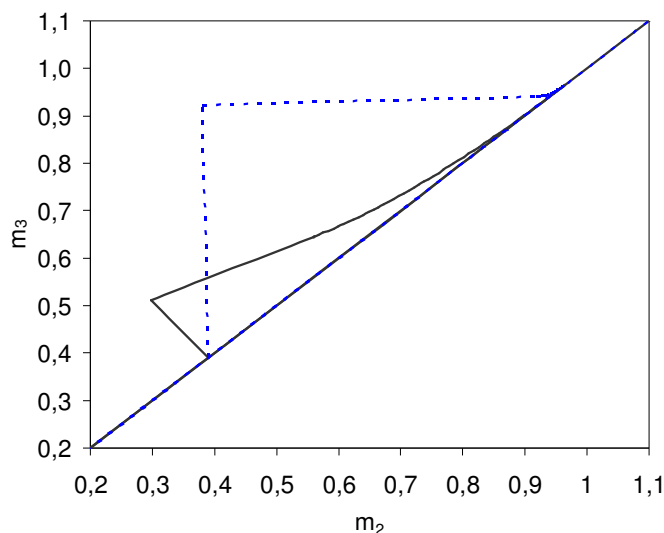


Figura 2.12.: Região de completa separação para uma mistura binária descrita por uma isoterma de adsorção multicomponente (linha preta). A linha pontilhada corresponde à região de completa separação para sistema linear com as mesmas constantes de Henry.

Quando a unidade do LMS opera sob condições ótimas de operação, a pureza do extrato e do refinado devem ser elevadas com máxima produtividade e recuperação. Isso requer que o ponto ótimo de operação esteja na região de completa separação (Yu e Ching, 2002).

Segundo Storti *et al.* (1995), a teoria do equilíbrio é uma ferramenta prática para uma avaliação inicial das condições de operação em uma unidade, requerendo apenas informações a respeito do equilíbrio de adsorção. Entretanto esta abordagem não fornece diretamente informações sobre o projeto físico de uma unidade (número e dimensões de colunas), e por isso o completo projeto de uma unidade deve ser sucedido de uma análise através de um modelo detalhado.

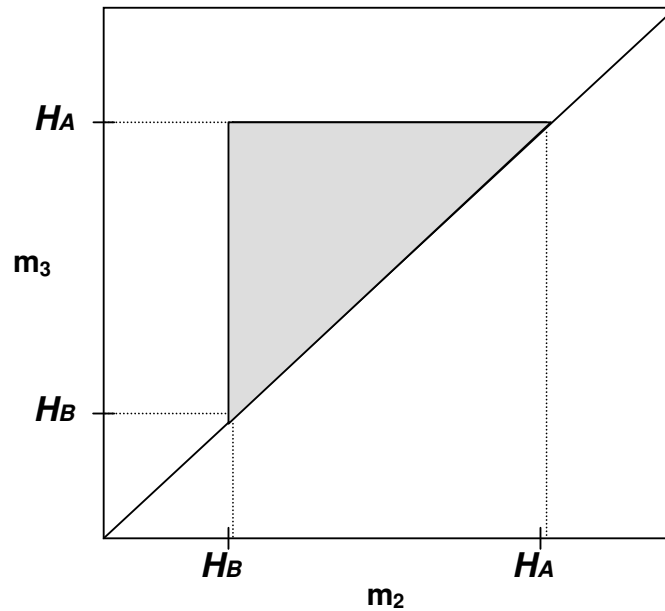
Contraopondo-se à abordagem descrita acima, Azevedo e Rodrigues (1999b) realizaram estudos de projeto de um leito móvel simulado considerando efeitos da resistência à transferência de massa simulando o desempenho de uma unidade real dentro da janela de operação definida pelo modelo de equilíbrio. Neste trabalho

ressaltam que embora os modelos de equilíbrio resultem em ferramentas poderosas de projeto, num processo real os efeitos de dispersão axial e transferência de massa geralmente estão presentes e as condições de separação calculadas por estes modelos podem não se aplicar.

Azevedo e Rodrigues (1999a) mostram que as restrições de fluxos em cada seção não dependem somente do equilíbrio de adsorção, mas também da velocidade do sólido, comprimento da seção e dos coeficientes de transferência de massa e apontam que na presença de resistência ao transporte de massa, as melhores condições de fluxo em cada seção podem ser obtidas por simulação utilizando um modelo detalhado.

A maioria das isoterma que descrevem a adsorção de vários compostos, tais como isômeros ópticos, açúcares, são do tipo Langmuir, modificada, não-estequiométrica ou estendida. Mazzotti *et al.* (1997b) propuseram em seu trabalho relações explícitas de como obter toda a região de contorno da região de completa separação no plano $m_2 \times m_3$ para isoterma de Langmuir modificadas de seletividades variáveis. As equações resultantes reportadas na literatura para as isoterma mais comuns encontradas na cromatografia em Leito móvel simulado serão apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2 a seguir.

Tabela 2.1.: Condições de operação para completa separação a partir da Teoria do Equilíbrio: Isoterma de Adsorção Linear (Ching e Ruthven, 1985; Nicoud, 1992).



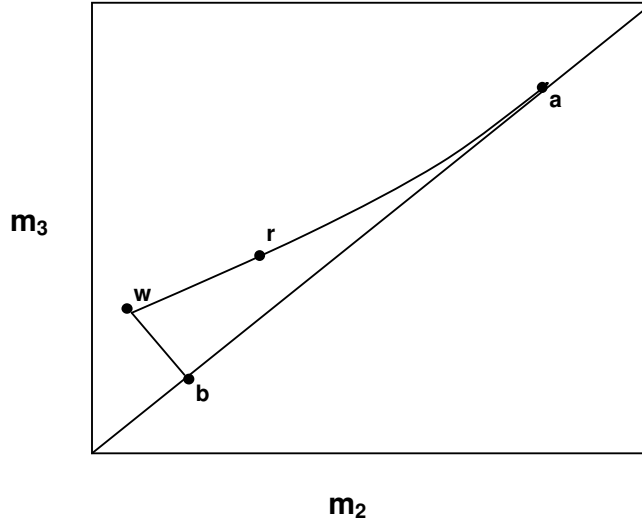
$$\text{Equação da Isoterma linear: } q^* = H_i \cdot C_i \text{ onde } i = A, B \quad (2.1)$$

$$H_A < m_1 < \infty \quad (2.29)$$

$$H_B < m_2 < m_3 < H_A \quad (2.30)$$

$$0 < m_4 < H_B \quad (2.31)$$

Tabela 2.2.: Condições de operação para completa separação a partir da Teoria do Equilíbrio: Isoterma de Adsorção Langmuir multicomponente (Mazzotti, 1997b).



$$\text{Equação da Isoterma: } q^* = \frac{\lambda_i C_i}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \text{ onde } i = A, B \quad (2.32)$$

$$\lambda_A = m_{1,\min} < m_1 < \infty \quad (2.33)$$

$$m_{2,\min}(m_2, m_3) < m_2 < m_3 < m_{3,\max}(m_2, m_3) \quad (2.34)$$

$$\frac{-\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} < m_4 < m_{4,\max}(m_2, m_3) \quad (2.35)$$

$$= \frac{1}{2} \{ \lambda_B + m_3 \} + b_B C_B^F (m_3 - m_2) - \sqrt{[\lambda_B + m_3 + b_B C_B^F (m_3 - m_2)]^2 - 4\lambda_B m_3} \quad (2.36)$$

Para o contorno da região de completa separação no plano (m_2, m_3) temos:

Linha wr:

$$[\lambda_A - \omega_G (1 + b_A C_A^F)] m_2 + b_A C_A^F \omega_G m_3 = \omega_G (\lambda_A - \omega_G) \quad (2.37)$$

Linha wb:

$$[\lambda_A - \lambda_B(1 + b_A C_A^F)]m_2 + b_A C_A^F \lambda_B m_3 = \lambda_B(\lambda_A - \lambda_B) \quad (2.38)$$

Curva ra:

$$m_3 = m_2 + \frac{(\sqrt{\lambda_A} - \sqrt{m_2})^2}{b_A C_A^F} \quad (2.39)$$

Linha ab:

$$m_3 = m_2 \quad (2.40)$$

2.5.4. Equivalência entre um leito móvel verdadeiro (LMV) e um leito móvel simulado (LMS)

Toda a teoria do equilíbrio e suas diversas adaptações incluindo resistência à transferência de massa baseiam-se na concepção de um leito móvel verdadeiro, em que fases líquida e sólida se movimentam em contracorrente. Para aplicar os resultados desta teoria ao projeto de uma unidade de leito móvel simulado, é necessário conhecer as relações de equivalência entre as vazões de fluido e tempo de troca num LMS. A Tabela 2.3 apresenta essas relações.

Tabela 2.3.: Relação entre o LMS e o LMV

		LMS _a	LMV
Fase sólida	Velocidade	0	$v_s = L/t^*$
	Vazão	0	$Q_s = v_s(1 - \varepsilon)A$
Fase líquida	Velocidade	v_k^{LMS}	$v_j^{LMV} = v_k^{LMS} - v_{s\ a}$
	Vazão	Q_k^{LMS}	$Q_j^{LMV} = Q_k^{LMS} - (\varepsilon Vc/t^*)_a$
Razão de vazões	m_i	Q^{LMV} / Q_s	$t^*(Q_k^{LMS} - (\varepsilon Vc/t^*)) / (1 - \varepsilon)LA$

a. Equivalência para o a coluna k da unidade LMS na seção j . Tabela adaptada de Azevedo (2001).

Na Tabela 2.3 v_s é a velocidade intersticial da fase sólida no LMV, Q_s é a vazão volumétrica da fase sólida no LMV, t^* o tempo de troca, L o comprimento da coluna, V_c o volume da coluna, ε_T a porosidade total, A a área da seção transversal da coluna no LMS, v^{LMS} é a velocidade intersticial da fase fluida no LMS, v^{LMV} é a velocidade intersticial da fase fluida no LMV, Q^{LMS} a vazão volumétrica da fase fluida no LMS e Q^{LMV} a vazão volumétrica da fase fluida no LMV.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

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

O xarope de caju é o produto obtido a partir do suco clarificado, submetido a um tratamento térmico (concentrado a vácuo a 50°C até a concentração de sólidos solúveis de 69° Brix) tecnologicamente indicado para permitir a sua conservação por um longo período (Lima *et al.*, 2004). O xarope foi gentilmente cedido pela EMBRAPA/CNPAT para obtenção das isotermas de adsorção e apresenta características químicas e físico-químicas conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1.: Características químicas e físico-químicas do Xarope de Caju

Determinações	Valores
pH	4,13
Sólidos Solúveis (°Brix)	69,0
Açúcares Totais (%)	68,4
Ácido Ascórbico (mg/100g)	966,0

Fonte: Lima *et al.* (2004)

Com a finalidade de reduzir a cor e turbidez do xarope de caju (clarificado), foram utilizadas as resinas trocadoras de íons Dowex® 50WX2-100 (Sigma-Aldrich) e Resina Dowex ® 1X8-100 (CI) (Sigma-Aldrich) e o carvão ativado granulado C119-8X30 (Carbomafra S/A). Os três adsorventes foram empacotados conjuntamente em

camadas numa coluna Superformance – Merck nas dimensões 2,5cm x 13cm e a solução com o xarope foi bombeada através da coluna em circuito fechado por 24 horas.

As colunas cromatográficas da Superformance (Gotec Labortechnik) para experimentos em leito fixo foram empacotadas com as resinas Dowex® Monosphere 99 Ca (Sigma-Aldrich), com diâmetro de partícula de 320µm, nas dimensões 2,5cm x 13cm e Diaion® UBK 555 (Sigma-Aldrich), com diâmetro de partícula de 220µm e nas dimensões 2,5cm x 12,7cm.

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

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

3.2. Equipamentos

Para a caracterização hidrodinâmica das colunas Superformance, tratamento do xarope de caju, medição das isotermas de equilíbrio e de curvas de *breakthrough*, tanto dos açúcares sintéticos quanto do xarope de caju, o sistema experimental representado na Figura 3.1 foi utilizado nos experimentos.

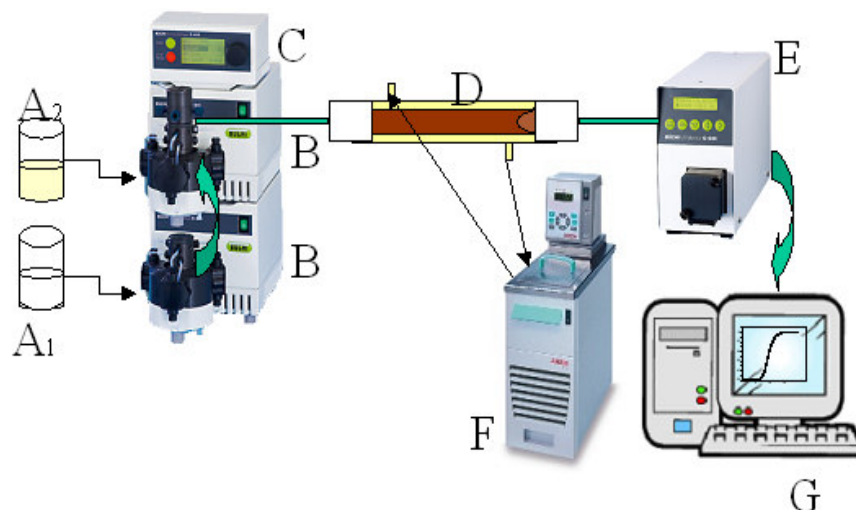


Figura 3.1.: Aparato experimental para ensaios em Leito Fixo.

O sistema é constituído dos seguintes elementos:

A₁. Fase Móvel (H₂O Milli Q deionizada);

A₂. Fase Móvel (Solução monocomponente de açúcares, mistura binária ou xarope de caju);

B. Bombas (Büchi Labortechnik, Suíça) – Modelo C-605;

C. Módulo controlador (Büchi Labortechnik, Suíça) – Modelo C-615;

D. Coluna Superformance (Gotec Labortechnik, Alemanha) recheada com resina (Diaion ou Dowex);

E. Detector I.R.- Índice de Refração (Büchi Labortechnik, Suíça) - Modelo 350;

F. Banho Termostático (Julabo, Alemanha) - Modelo F12;

G. Computador para aquisição de dados.

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

Para a construção de curvas padrões e quantificação dos açúcares frutose e glicose por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (em inglês, *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) o aparato experimental utilizado é apresentado na Figura 3.2.

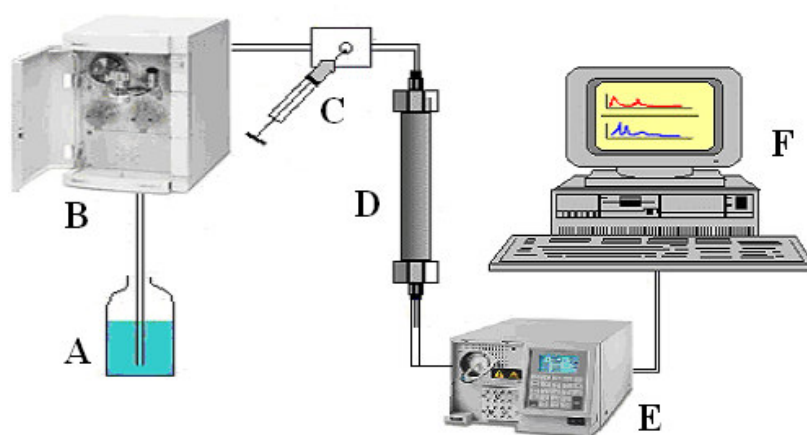


Figura 3.2.: Aparato experimental para quantificação de açúcares em HPLC.

O sistema é constituído dos seguintes elementos:

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

3.3. Métodos

3.3.1. Caracterização do Xarope de Caju

O xarope de caju utilizado na presente dissertação foi obtido a partir da concentração do suco clarificado de caju, tendo sido fornecido como tal pela Embrapa/CNPAT. Dois tipos de xaropes de caju foram caracterizados:

- A partir do xarope bruto, fez-se uma diluição na proporção 1:3 e este foi analisado;
- Com essa diluição, uma amostra passou por tratamento (para redução de cor e turbidez) e a mesma foi analisada.

3.3.1.1. Concentração de açúcares em ° Brix

Para determinação da concentração de açúcares nas amostras de xarope de caju em °Brix utilizou-se um refratômetro calibrado Abbé da marca QUIMIS (Brasil), modelo Q109B. As duas amostras descritas no item anterior foram analisadas.

3.3.1.2. Densidade

Para determinar a densidade das amostras de xarope de caju foi utilizado um densímetro (Anton Paar, Áustria), modelo DMA 4500. As duas amostras descritas no item 3.3.1. foram analisadas, utilizando 1mL das mesmas na temperatura ambiente.

3.3.1.3. pH

Para a determinação do pH do xarope de caju utilizou-se um potenciômetro (Digimed, Brasil) modelo DM-20, que foi aferido à temperatura de 25°C e calibrado com soluções tampão pH 4 e 7.

3.3.1.4. Turbidez

Para analisar as amostras de xarope de caju em relação à turbidez, foi utilizado o turbidímetro (Del Lab, Brasil), modelo DLM 2000B.

3.3.1.5. Cor

Para a determinação da cor das amostras de xarope de caju foi utilizado um espectrofotômetro (Spectronic, EUA), modelo Genesys 20, com análise da absorbância nos comprimentos de onda de 420nm e 560nm.

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

O xarope de caju, gentilmente cedido pela Embrapa/CNPAT, passou por um processo de purificação a fim de reduzir impurezas iônicas e pigmentos, conseqüentemente, a condutividade elétrica, a cor e a turbidez do xarope.

Esse tratamento foi realizado utilizando o sistema experimental mostrado na Figura 3.3.

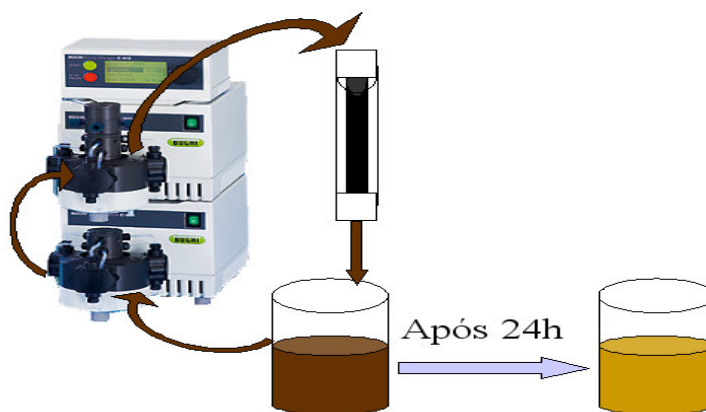


Figura 3.3.: Aparato experimental para purificação do xarope de caju.

O xarope (de coloração mais escura) era bombeado continuamente até a coluna recheada com as resinas/carvão (resinas Dowex® 50WX2-100 (Sigma-Aldrich) e Dowex ® 1X8-100 (Sigma-Aldrich) e o carvão ativado granulado C119-8X30 (Carbomafra S/A)) em circuito fechado e este procedimento era mantido por 24 horas.

Após esse período, a amostra final era então submetida a toda caracterização descrita nos itens (3.3.1.1 a 3.3.1.5) anteriores, fazendo uma comparação entre as amostras bruta e tratada. Em cada batelada, tratavam-se 200mL de xarope de caju, para uma coluna empacotada com aproximadamente 20mL de cada adsorvente.

3.3.3. Empacotamento das colunas Superfomance para experimentos em leito fixo

As colunas Superfomance foram preenchidas com as resinas Dowex e Diaion seguindo o seguinte procedimento: Com o pistão montado apenas na extremidade inferior da coluna, foi medido o tamanho de todas as conexões utilizadas e o volume útil de cada coluna. Uma suspensão de aproximadamente 75% (v/v) de cada resina foi preparada (resina + água milli Q) e colocada aos poucos, com auxílio de uma espátula. 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 e no sistema, fez-se passar água numa vazão de 2,5ml/min através da coluna no sentido ascendente para acomodar o recheio.

A Figura 3.4 ilustra o esquema de empacotamento das colunas recheadas com as resinas Dowex e Diaion.

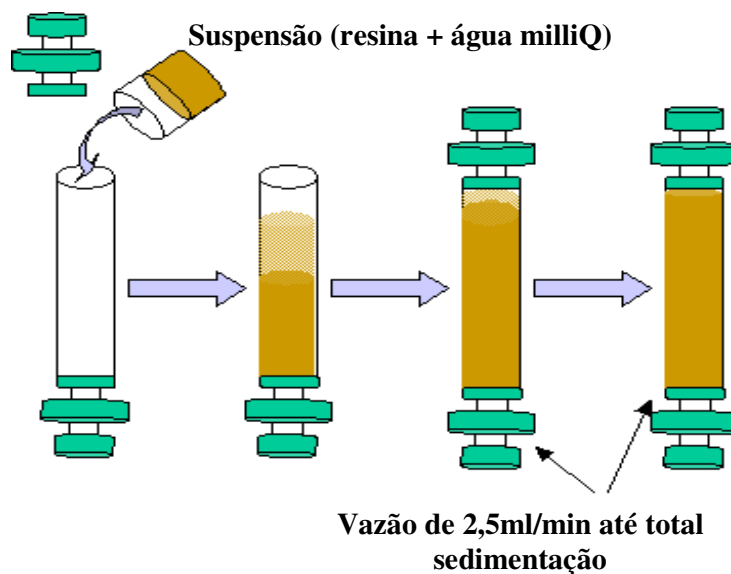


Figura 3.4.: Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.

3.3.4. Caracterização do leito (Parâmetros Hidrodinâmicos)

Para o cálculo das porosidades do leito empacotado empregou-se a cromatografia em pulso, que se fundamenta no registro da concentração de um traçador à saída da coluna como resposta à injeção de uma certa quantidade à entrada da coluna sob uma determinada vazão do líquido de arraste (fase móvel). Para se determinar a porosidade do leito, foi requerido o uso de um traçador (azul-dextrana) de alto peso molecular (aprox. 2MDa), que não penetra nos poros da resina, podendo assim percolar todo leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros. A Figura 3.5 mostra o esquema para esta análise.

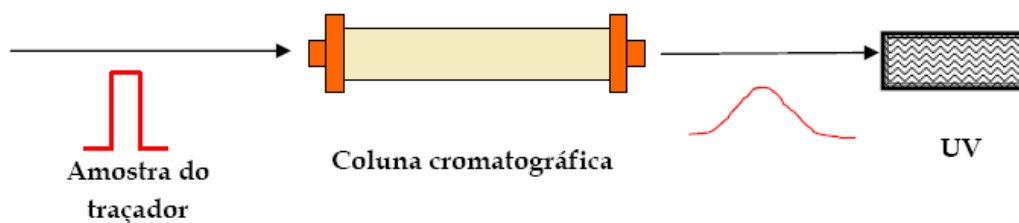


Figura 3.5.: Esquema para determinação de porosidade do leito com o uso do traçador.

3.3.4.1. Cálculo da porosidade do leito (ϵ)

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

$$V_m = Q \cdot t_m \quad (3.1)$$

em que Q é a vazão de escoamento da fase móvel e t_m é o tempo morto. Entende-se como 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 (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 IR à saída do capilar. O tempo morto foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por 3 vezes, visto que essa determinação do tempo morto não é somente importante para o estudo da dinâmica em leito fixo, mas também é essencial para o cálculo de isothermas de equilíbrio.

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

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

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

Entende-se como tempo de retenção o intervalo de tempo necessário para que uma dada porção de fluido percorra os trechos de um sistema cromatográfico utilizando

uma coluna recheada de uma resina ou adsorvente cujos parâmetros hidrodinâmicos se pretendem analisar.

O tempo de retenção para o cálculo da porosidade do leito foi determinado com uma solução de azul-dextrana 0,2% injetada a uma vazão conhecida para que se pudesse observar o pulso de concentração no detector IR à saída do capilar. O valor obtido do tempo de retenção foi de $t_r = 709$ segundos para ambas as resinas. O tempo de retenção foi determinado com um cronômetro e, assumindo como o tempo de retenção de retenção o tempo que se atinge o máximo do pico, o procedimento repetido por 3 vezes, para validação dos dados.

3.3.4.2. Cálculo da porosidade total (ϵ_T)

Para a determinação da porosidade total do leito fez utilizou-se como traçador uma solução de acetona (20% v/v) em água e realizaram-se experimentos de pulsos cromatográficos em ambas as resinas. A quantidade de acetona 20% injetada em cada resina foi de 200 μL a uma vazão de 2,5 mL/min. A partir do tempo de retenção do composto (t_r) registrado pelo sistema de detecção IR e do tempo morto (t_m) calculado através do método 3.3.4.1. foi possível calcular o valor da porosidade total, conforme a Equação 3.3:

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

em que ϵ_T é a porosidade total.

3.3.4.3. Cálculo da porosidade da partícula (ϵ_p)

Para a determinação da porosidade da partícula utilizaram-se os valores obtidos da porosidade do leito (ϵ), pela injeção de azul-dextrana, e da porosidade total (ϵ_T), pela injeção de acetona 20%, e através da Equação 3.4 (citado por Wankat, 1994) foi possível obter o valor da porosidade da partícula para cada resina.

$$\epsilon_T = \epsilon + (1 - \epsilon)\epsilon_p \quad (3.4)$$

em que ϵ_p é a porosidade da partícula.

3.3.4.4. Estimativa da dispersão axial (D_{ax})

Devido à existência de consideráveis volumes extra-coluna no sistema, que teriam efeito pronunciado sobre a dispersão axial calculada experimentalmente, optou-se por estimar a dispersão axial da coluna por correlações reportadas na literatura. A dispersão axial dos solutos na fase fluida intersticial pode ser caracterizada pelo número de Peclet mássico da partícula (Viard e Lameloise, 1992), conforme Equação 3.5:

$$Pe_{mp} = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (3.5)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula, u é a velocidade média do fluido e D_{ax} é a dispersão axial do leito. Esse número de Peclet pode ser obtido variando a vazão do sistema, porém fez-se uso da correlação mostrada na Equação 3.6 (Butt, 1980) válida para líquidos escoando em meios porosos:

$$\varepsilon Pe_{mp} = 0,2 + 0,011 \cdot Re^{0,48} \quad (3.6)$$

em que Re é o número de Reynolds intersticial, definido pela Equação 3.7:

$$Re = \frac{u d_p \rho}{\varepsilon \mu} \quad (3.7)$$

sendo ρ a densidade e μ a viscosidade do fluido.

3.3.5. Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares

3.3.5.1. Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo

Utilizando o sistema ilustrado na Figura 3.1, equilibrou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5mL/min até que se estabelecesse uma linha de base estável no detector IR (o sinal apresentava valor igual a zero). Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução de frutose ou de glicose (monocomponente) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la

completamente. O sinal do detector foi registrado através do DataLogger desde o início do bombeamento da solução até a sua completa saturação, sinalizada pela estabilização do sinal num novo valor (condição de equilíbrio). Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido.

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

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

3.3.6.1. Soluções monocomponentes

O estudo da dinâmica foi realizado utilizando o método descrito em 3.3.5.1 para soluções sintéticas monocomponentes (frutose ou glicose) nas concentrações de 10 a 120g/L na vazão de 2,5mL/min. Com o auxílio do sistema de aquisição de dados, curvas de Breakthrough foram obtidas e a partir delas, foi possível realizar a estimativa de parâmetros cinéticos.

Os dados experimentais foram posteriormente comparados com simulações obtidas a partir de um modelo matemático descrito na seção 2.5, para fins de estimativa do parâmetro de transferência de massa e/ou para confirmação da capacidade de adsorção da coluna.

3.3.6.2. Soluções binárias

O procedimento experimental descrito no item anterior (3.3.6.1) foi utilizado nestes experimentos. Usando o sistema ilustrado na Figura 3.1, equilibrou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5mL/min, até que se estabelecesse uma linha de base estável no detector IR (o sinal apresentava valor igual a zero). Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução binária de frutose/glicose na proporção 1:1 (na concentração de 100g/L glicose-frutose) através da

coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Durante o experimento, amostras foram coletadas de minuto em minuto, para serem analisadas no HPLC para a quantificação dos açúcares. Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido. Esse procedimento foi realizado a 60°C nas duas colunas Superformance empacotadas com as resinas Dowex e Diaion, a fim de comparar com os resultados obtidos com soluções monocomponentes.

3.3.6.3. Xarope de caju

Após a caracterização do xarope de caju bruto e purificado numa diluição 1:3, a solução purificada foi utilizada como alimentação às colunas empacotadas com as resinas Dowex e Diaion. O método descrito no item 3.3.5.1 foi utilizado nesse procedimento. Usando o sistema ilustrado na Figura 3.1, equilibrou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5mL/min até que se estabelecesse uma linha de base estável no detector IR (o sinal apresentava valor igual a zero). Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução de xarope de caju (purificado) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Durante o experimento, amostras foram coletadas de minuto em minuto para serem analisadas no HPLC para a quantificação dos açúcares. Após a completa saturação, passou-se a bombear água a fim de eluir todo o açúcar anteriormente adsorvido. Esse procedimento foi realizado nas duas colunas Superformance com as resinas Dowex e Diaion a fim de validar os resultados obtidos com soluções monocomponentes, nas três temperaturas estudadas.

3.3.7. Modelo matemático para adsorção em leito fixo

Com a finalidade de prever os dados de equilíbrio de adsorção obtidos experimentalmente e obter os parâmetros de transferência de massa foi utilizado um modelo matemático que descreve o escoamento do soluto num leito fixo.

Este modelo matemático, apresentado na seção 2.5, foi implementado num código computacional no software comercial gPROMS (Oh e Pantelides, 1996). O software utiliza colocação ortogonal em elementos finitos, tendo sido o leito dividido

em 6 seções com 3 pontos de colocação em cada uma. Os resultados $C(t)$ versus t foram também utilizados para fins de otimização da constante de tempo de transferência de massa (k_p) utilizando um software de otimização paramétrica disponível no gPROMS.

Alguns parâmetros, como o caso de D_{ax} , foram também obtidos por correlação. No caso do parâmetro k_p , este foi estimado a partir dos dados experimentais de curvas de breakthrough de soluções monocomponentes. Para isto, utilizou-se o módulo de estimativa de parâmetros do gPROMS que utiliza o método dos mínimos quadrados. A Tabela 3.2 resume os parâmetros do modelo e como foram determinados / estimados.

Tabela 3.2: Parâmetros do modelo matemático

Parâmetro do modelo (unidade)	Como foi calculado/estimado
Dimensões da coluna: L,D (cm)	Medidos ou segundo informações do fabricante.
Vazão volumétrica, Q (mL/min)	Assinalada à bomba e medida com proveta graduada e cronômetro à saída da coluna.
Concentração de entrada, C_0 (g/L)	Medida ou analisada por CLAE – Apêndice B
Porosidade do Leito, ε (adimensional)	Análise dos picos do detector IR (injeção de acetona e azul-dextrana) – Seção 3.3.4.1.
Coefficiente de Dispersão axial, D_{ax} (cm ² /min)	Correlações da literatura – Seção 3.3.4.4
Coefficiente de transferência de massa interna, k_p (min ⁻¹)	Ajustes das curvas de breakthrough monocomponentes experimentais ao modelo (estimado pelo software gPROMS).
Constantes de Langmuir q_m (g/L) e H (L/g)	Ajustes das isotermas monocomponentes experimentais obtidas por cromatografia frontal ao modelo (estimado pelo software gPROMS).

3.3.8. Calor de Adsorção

Determinando-se a constante de adsorção (H) através das isotermas de adsorção, na região de validade da Lei de Henry, podemos traçar o gráfico de $\ln H$ versus $1/T$ para cada uma das resinas estudadas. Através do coeficiente angular da reta obtida, é possível determinar o calor de adsorção a baixas coberturas. Pela equação de Van't Hoff (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 dos açúcares nas resinas estudadas, foi possível calcular o calor de adsorção em ambas as resinas.

3.3.9. Triângulo de Equilíbrio

Com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos para cada resina em três temperaturas distintas, foi possível gerar as regiões de completa separação (razões de vazão nas zonas 2 e 3) em uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base na Teoria do Equilíbrio (método do triângulo). A região de completa separação para uma mistura binária foi descrita por uma isoterma de adsorção multicomponente e as Equações 2.32 a 2.40 foram utilizadas numa planilha eletrônica Excel para o desenvolvimento dos gráficos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do xarope de caju

A Tabela 4.1 relaciona os valores obtidos na caracterização das duas amostras de xarope, uma tratada com as resinas/carvão (purificado) e outra bruta, ambas diluídas numa proporção 1:3 v/v. A Figura 4.1 mostra os xaropes obtidos após diluição, bruto e purificado pelas resinas.

Tabela 4.1.: Caracterização das amostras dos xaropes bruto e purificado (tratado)

		Xarope Bruto	Xarope Tratado
Espectro (Cor) abs	Densidade (g/cm ³) a 20°C	1,108	1,070
	$\lambda=540\text{nm}$	1,383	0,094
	$\lambda= 560\text{nm}$	1,095	0,069
	Turbidez * (NTU)	**	0,610
	pH	4,52	2,05
	°Brix	24	17

*Leitura da água: 0,11 NTU.

** Valor ultrapassou o limite de leitura do equipamento.

Comparando-se os valores obtidos na Tabela 4.1, pôde-se observar nitidamente que, após o tratamento do xarope de caju bruto com resinas (catiônica e aniônica) e carvão ativado, houve uma redução significativa de cor e turbidez, como citado por Milch *et al.* (1995). O pH decresceu provavelmente devido aos cátions H⁺ da resina catiônica permutaram-se com os cátions presentes no xarope (Ca²⁺, Mg²⁺). O valor do °Brix também decresceu, podendo ser explicado como algum açúcar que foi adsorvido pelas resinas (catiônica e aniônica) e pelo carvão.

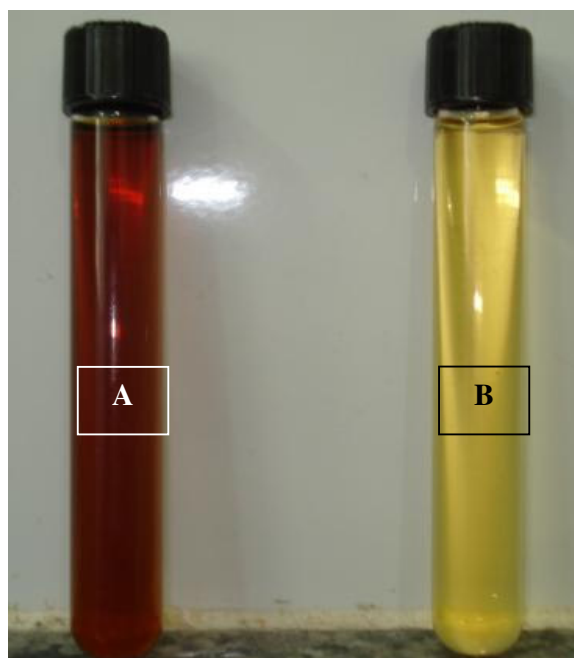


Figura 4.1.: Xarope de Caju diluído (a) bruto e (b) purificado.

Não só com análises físico-químicas foi possível observar a redução de cor e turbidez. Através da Figura 4.1, visualmente observamos essa redução, pois há uma mudança de cor significativa nas amostras. Com relação à turbidez, também, se observa essa redução nas amostras apresentadas na Figura 4.1. O xarope tratado diluído apresentou concentração final de 150g/L de frutose e de 150g/L de glicose, o que nos indica uma concentração altíssima de açúcares na solução inicial do xarope.

4.2. Caracterização do leite (Parâmetros Hidrodinâmicos)

A caracterização dos leitos foi realizada segundo método descrito nos itens 3.3.4.1 e 3.3.4.4. Com os valores do volume da coluna, tempo morto, tempo de retenção, diâmetro de partícula, viscosidade, velocidade, Número de Reynolds e a correlação do Número de Peclet, foi possível realizar o cálculo da porosidade total, porosidade do leito e da partícula e a estimativa da dispersão axial. As porosidades foram obtidas experimentalmente enquanto que a dispersão axial foi obtida por correlação da literatura.

A Tabela 4.2 a seguir apresenta os valores utilizados/medidos na caracterização dos leitos com as resinas Dowex e Diaion.

Tabela 4.2: Valores utilizados na Caracterização dos leitos (Resina Diaion e Dowex)

Colunas	Dowex	Diaion
Parâmetros obtidos experimentalmente		
Tempo morto (sem as resinas) utilizando acetona (s)	54	54
Tempo de retenção da azul-dextrana (s)	709	709
Tempo de retenção da acetona (s)	1315	1375
Volume da coluna (mL)	61,3	62,3
Porosidade ε	0,44	0,44
Porosidade total ε_T	0,86	0,88
Porosidade ε_p	0,75	0,78
Parâmetros calculados e/ou obtidos por correlação		
Número de Reynolds	$6,18 \times 10^{-2}$	$4,25 \times 10^{-2}$
Número de Peclet	0,46	0,46
Dispersão axial (cm ² /min)	$8,24 \times 10^{-2}$	$5,60 \times 10^{-2}$

Os valores de porosidade e dispersão axial foram utilizados como dados de entrada ao modelo matemático da coluna com a finalidade de estimar o parâmetro cinético k_p (utilizando o software gPROMS) e prever as curvas experimentais de “breakthrough” dos açúcares frutose e glicose.

Os valores que foram correlacionados para a dispersão axial não levaram em conta eventuais fenômenos hidrodinâmicos externos à própria coluna, visto que os dados não foram experimentais.

4.3. Medidas de equilíbrio de adsorção de açúcares

4.3.1. Determinação de isotermas de adsorção monocomponente em leito fixo

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método dinâmico da análise frontal (a partir das curvas de breakthrough). Experimentos foram realizados utilizando soluções sintéticas monocomponentes dos açúcares variando as concentrações de 10-120g/L em três temperaturas distintas. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as curvas de ruptura da frutose e glicose na resina Dowex e as Figuras 4.4 e 4.5 apresentam as curvas de ruptura da frutose e glicose na resina Diaion, para uma concentração de alimentação igual a 100 g/L nas três temperaturas estudadas. Cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, permitindo calcular um ponto na isoterma de adsorção (q^* , C_0).

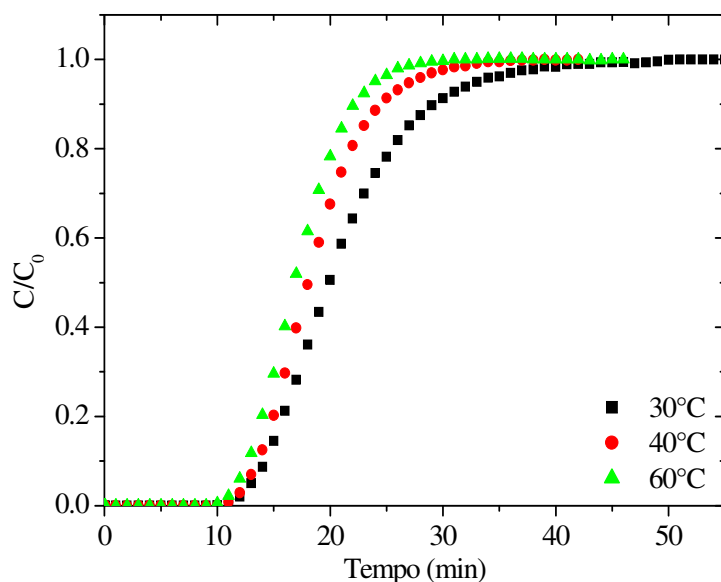


Figura 4.2.: Curvas de *breakthrough* (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.

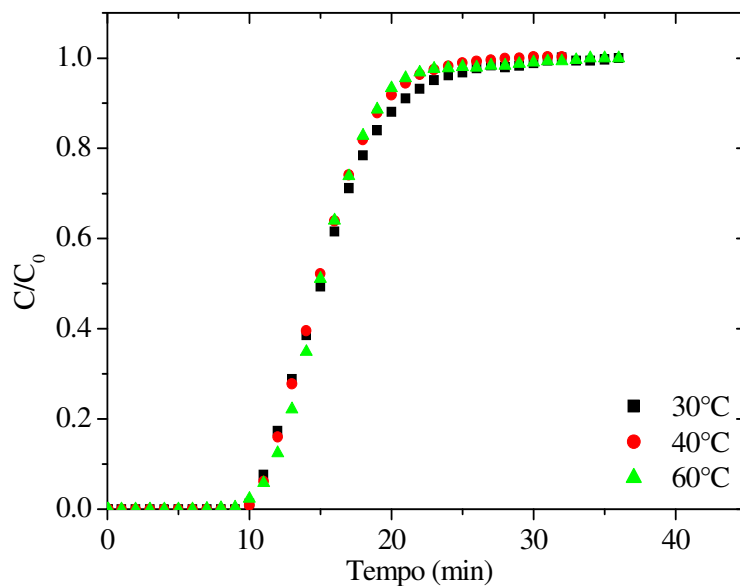


Figura 4.3.: Curvas de *breakthrough* (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Dowex.

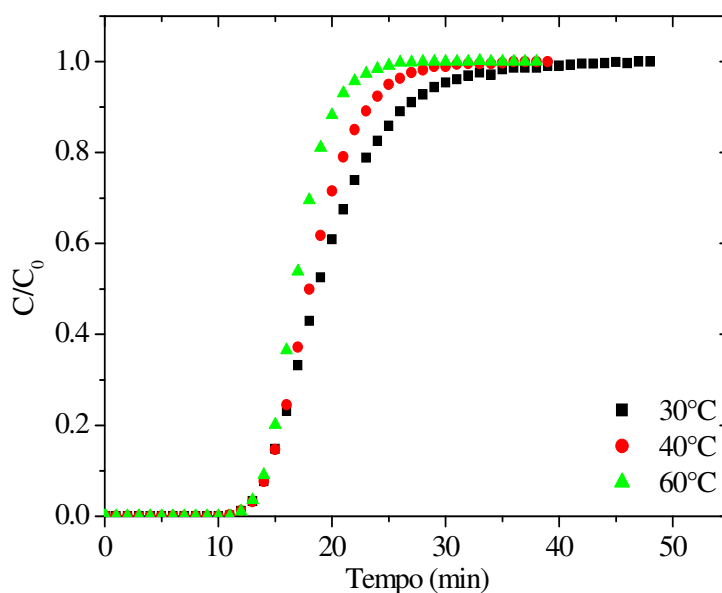


Figura 4.4.: Curvas de *breakthrough* (experimentais) para a frutose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Diaion.

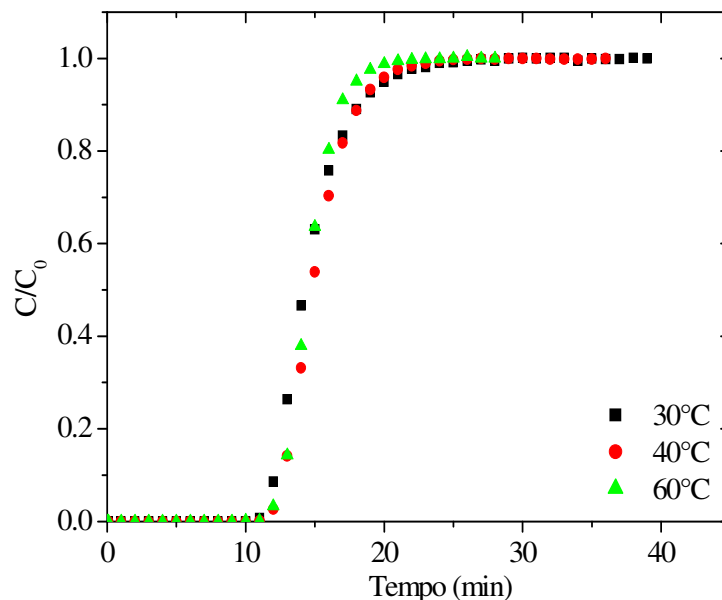


Figura 4.5.: Curvas de *breakthrough* (experimentais) para a glicose com concentração de alimentação de 100g/L na resina Diaion.

Confrontando a Figura 4.2 versus Figura 4.3 e Figura 4.4 versus Figura 4.5 foi possível perceber que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio (situação de completa saturação) foi menor para a glicose. Isto significa que ambas as resinas adsorvem mais frutose que glicose.

Verifica-se ainda que as curvas de ruptura para a resina Dowex são mais dispersas que as curvas de ruptura para resina Diaion. De fato, este resultado era esperado uma vez que o valor de dispersão axial calculado para a resina Dowex foi maior que para a resina Diaion, embora o fato possa estar relacionado também a distintas resistências à transferência de massa dos solutos.

Outro aspecto importante que podemos constatar com as Figuras 4.2 e 4.4 é que a capacidade adsorptiva da frutose – açúcar com maior interação pela resina - diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado visto que a adsorção física é um fenômeno exotérmico, ou seja, para cada degrau positivo de temperatura a quantidade adsorvida diminui.

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

A partir das curvas de ruptura obtidas com diferentes concentrações de alimentação de frutose e glicose, e utilizando as Equações 2.9 a 2.12 do modelo descrito no item 2.3.5, as isotermas de adsorção foram construídas. Os resultados são apresentados na Figura 4.6 para a resina Dowex e na Figura 4.7 para a resina Diaion.

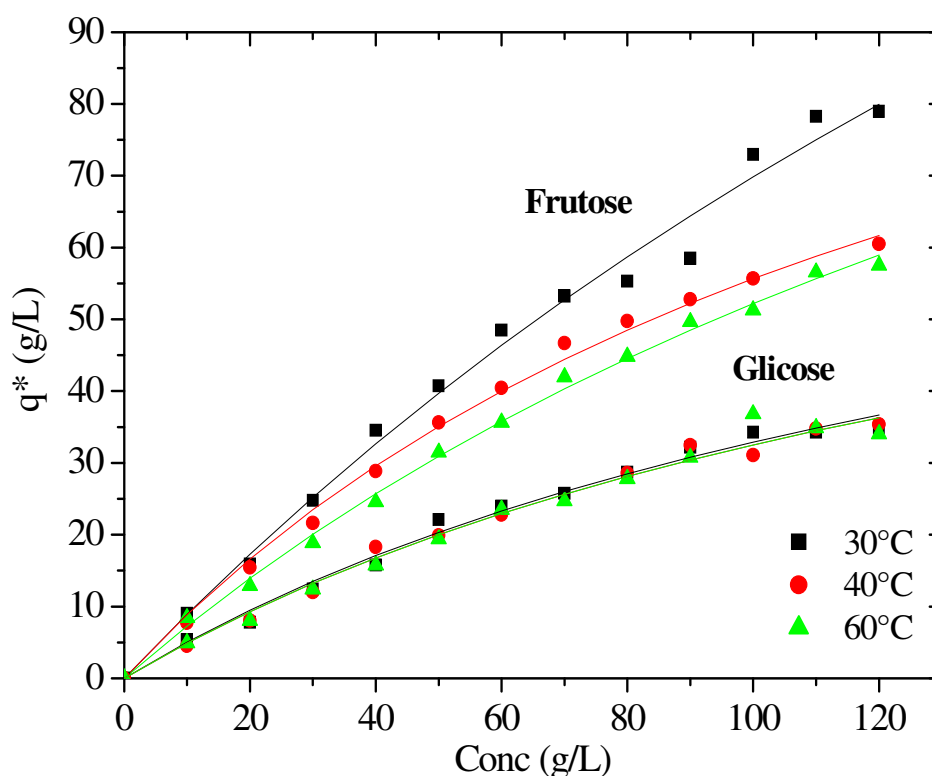


Figura 4.6.: Isotermas de adsorção de frutose e glicose a várias temperaturas na resina Dowex. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.

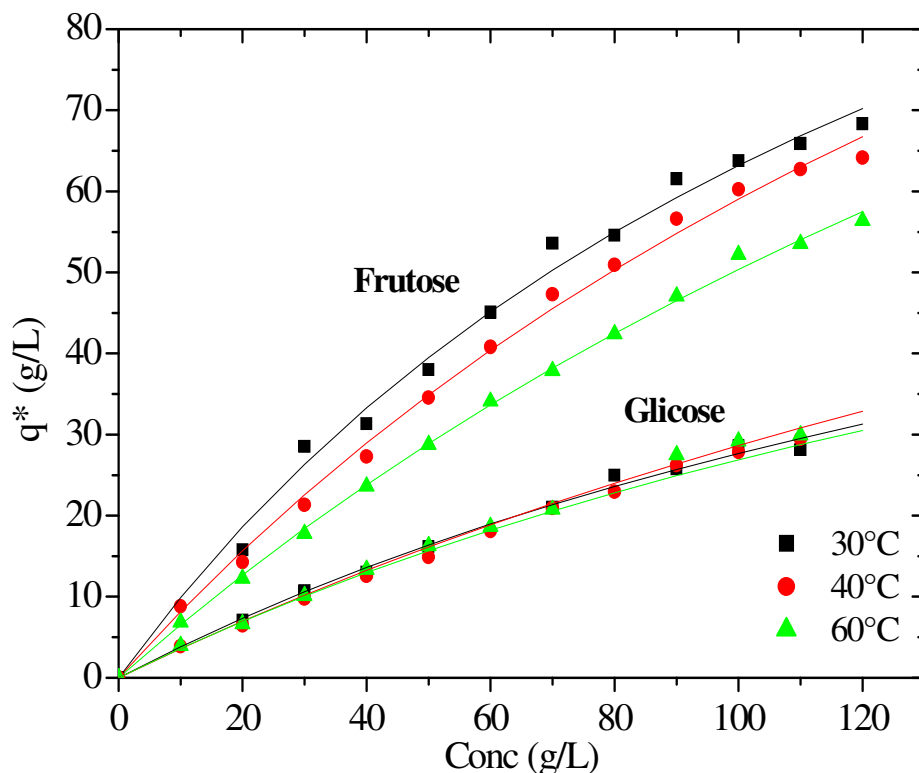


Figura 4.7.: Isothermas de adsorção de frutose e Glicose a várias temperaturas na resina Diaion. As curvas representam à equação de Langmuir ajustada aos dados experimentais.

De acordo com as figuras apresentadas anteriormente (Figuras 4.6 e 4.7), vimos que a capacidade de adsorção da frutose diminui com o aumento de temperatura e as isothermas de adsorção da glicose pouco ou nada sofrem influência com o aumento da temperatura. Viard e Lameloise (1992) obtiveram isothermas de equilíbrio para glicose e frutose pela técnica de análise frontal, utilizando as resinas Duolite e Dowex. A adsorção da glicose também nesse estudo não foi influenciada pela temperatura e uma justificativa é a glicose não ser de fato adsorvida e sim somente penetrar nos poros. A retenção de frutose nas resinas foi menor para temperaturas mais elevadas (60°C) e os melhores resultados foram obtidos com a resina Dowex C326 na temperatura de 30°C, o que está em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

O comportamento observado nas Figuras 4.6 e 4.7 é típico de uma isoterma do tipo Langmuir. O modelo de Langmuir considera que a área superficial do adsorvente, capaz de acomodar o adsorbato numa monocamada, é limitada e o número total de moléculas que podem ser acomodadas é finita. Dessa forma, com a formação da monocamada, ou seja, após o preenchimento de todos os sítios ativos, as moléculas dos açúcares não serão mais adsorvidas na fase sólida e o adsorvente atingiu sua capacidade máxima de saturação.

Os ajustes não-lineares das isotermas de adsorção foram obtidos pelo software ORIGIN 6.0 (Microcal Software) e os parâmetros dos modelos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Constantes de Langmuir q_m e b , a várias temperaturas nas Resinas Dowex e Diaion.

	Resina Dowex			Resina Diaion		
	Frutose			Frutose		
Parâmetros	30°C	40°C	60°C	30°C	40°C	60°C
q_m (g/L)	190	190	190	170	170	170
b (L/g)	0,0051	0,0045	0,0036	0,0066	0,0050	0,0044
H	0,9633	0,855	0,684	1,130	0,853	0,748
	Glicose			Glicose		
	30°C	40°C	60°C	30°C	40°C	60°C
q_m (g/L)	100	100	100	90	90	90
b (L/g)	0,0039	0,0038	0,0039	0,0058	0,0057	0,0057
H	0,39	0,38	0,39	0,522	0,513	0,513

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3, tanto a resina Dowex quanto a resina Diaion possuem uma maior afinidade pela frutose que pela glicose, pois os valores de q_m da frutose são superiores – da ordem de 2 vezes - aos q_m da glicose, o que implica em boa seletividade na adsorção de misturas contendo frutose e glicose. Os

valores de H obtidos tanto para a resina Dowex quanto para a resina Diaion na adsorção de frutose foram superiores aos estimados para resinas de troca iônica mencionados na literatura, como podem ser observados na Tabela 4.4., situando-se, porém, na mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.4.: Comparação entre a adsorção de frutose por zeólitas e por resinas de troca iônica.

Adsorvente	Condições	H	Referência
Zeólita Bayer	Ba ²⁺ / 30°C	0,82	Burket (2003)
Lewatit MDS1368	Ca ²⁺ / 40°C	0,32	Matijasevic & Vasic-Racki (2000)
Duolite C204/2115	Ca ²⁺ / 60°C	0,46	Viard & Lameloise (1992)
Duolite C204/2078	Ca ²⁺ / 30°C	0,59	Viard & Lameloise (1992)
	Ca ²⁺ / 60°C	0,47	
Dowex C326	Ca ²⁺ / 30°C	0,72	Viard & Lameloise (1992)
	Ca ²⁺ / 60°C	0,64	
Diaion UBK 555	Ca ²⁺ / 30°C	1,13	Este trabalho
	Ca ²⁺ / 40°C	0,85	
	Ca ²⁺ / 60°C	0,75	
Dowex Monosphere 99 Ca	Ca ²⁺ / 30°C	0,96	Este trabalho
	Ca ²⁺ / 40°C	0,86	
	Ca ²⁺ / 60°C	0,68	

A maior afinidade das resinas pela frutose do que pela glicose pode ser melhor visualizada a partir de um gráfico de seletividade entre estes açúcares em cada resina estudada. A seletividade é dada pela Equação 4.1:

$$\alpha = \frac{q_F^* / q_G^*}{C_F / C_G} \quad (4.1)$$

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam tais seletividades, nas resinas Dowex e Diaion, respectivamente, nas três temperaturas estudadas.

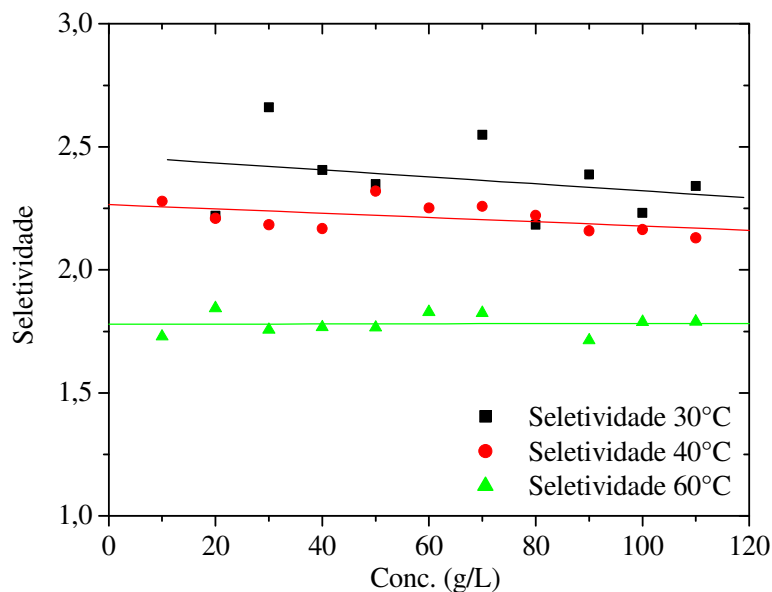


Figura 4.8.: Seletividade em diversas temperaturas na resina Dowex. As curvas representam os ajustes lineares aos dados experimentais.

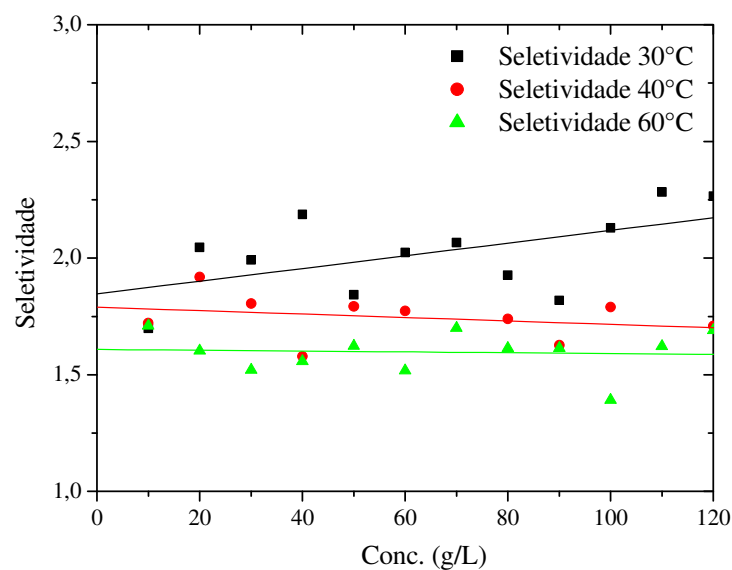


Figura 4.9.: Seletividade em diversas temperaturas na resina Diaion. As curvas representam os ajustes lineares aos dados experimentais.

Pelos dados nas figuras anteriores, foi possível comprovar uma maior capacidade de adsorção das resinas pela frutose, visto que a seletividade apresentou um valor positivo e superior a 1. Em geral, a seletividade é praticamente constante em relação à concentração adsorvida (q^*) e diminui com o aumento da temperatura.

A Tabela 4.5 apresenta os valores das seletividades médias em diferentes temperaturas em cada resina estudada.

Tabela 4.5.: Seletividades médias das Resinas Dowex e Diaion em diferentes temperaturas.

Seletividade (α)	T = 30°C	T = 40°C	T = 60°C
Dowex	2,47	2,25	1,75
Diaion	2,16	1,70	1,45

Quanto à temperatura, comprovou-se mais uma vez, pela seletividade, uma maior capacidade adsorptiva na temperatura ambiente, já que a adsorção física diminui com o aumento da temperatura, a seletividade também diminui. A resina Dowex mostrou-se mais seletiva e com capacidade de adsorção ligeiramente superior a Diaion.

Zhang *et al.* (2007) determinaram em seus estudos um valor de $\alpha_{50^\circ\text{C}} = 1,17$ para a resina Dowex utilizando um LMS do tipo Varicol para a concentração de frutose a partir da isomerização de glicose à frutose.

Saska et al (1991) fizeram testes num LMS piloto de oito colunas recheadas com a resina Dowex e obtiveram uma seletividade de $\alpha_{70^\circ\text{C}} = 1,92$, utilizando soluções frutose e glicose de várias composições. Tal seletividade se mostrou superior ao valor encontrado para a resina Duolite, resina também estudada pelos autores.

4.3.2. Confronto de curvas de *Breakthrough* monocomponentes x misturas binárias

Com a finalidade de validar os dados experimentais obtidos com os açúcares sintéticos em soluções monocomponentes e verificar a interferência de um componente em relação ao outro no processo de adsorção, experimentos foram feitos utilizando soluções de misturas binárias dos açúcares sintéticos.

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

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram esta comparação para a resina Dowex e as Figuras 4.12 e 4.13 mostram estes dados para a resina Diaion respectivamente.

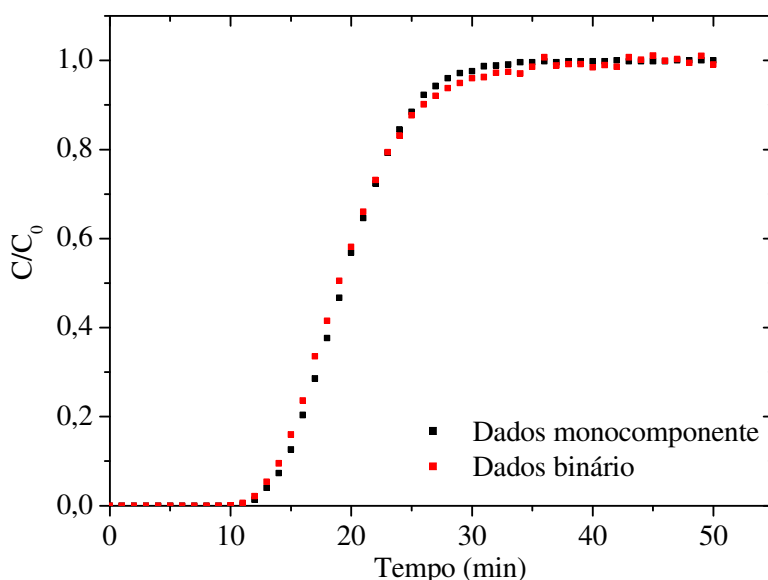


Figura 4.10.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Dowex.

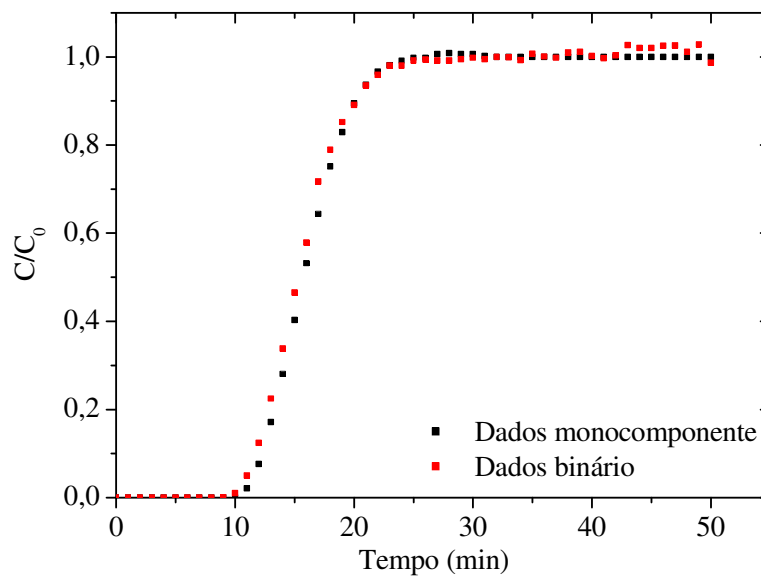


Figura 4.11.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Dowex.

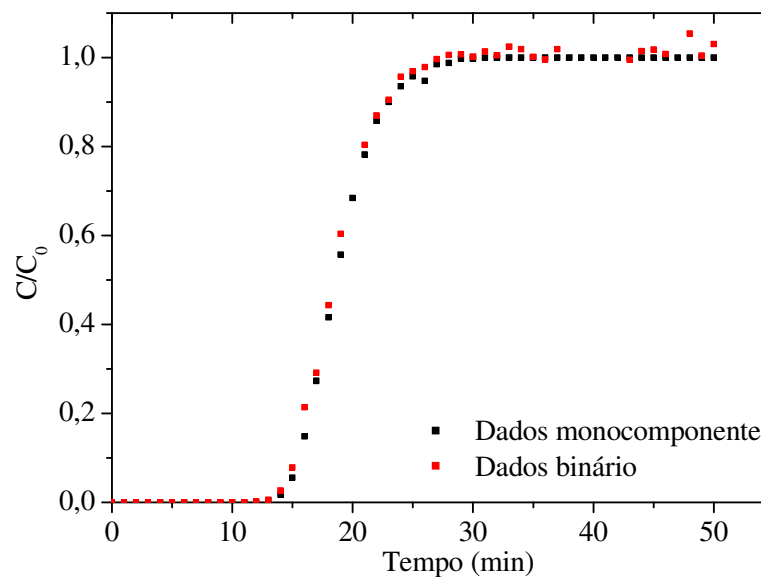


Figura 4.12.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Frutose na resina Diaion.

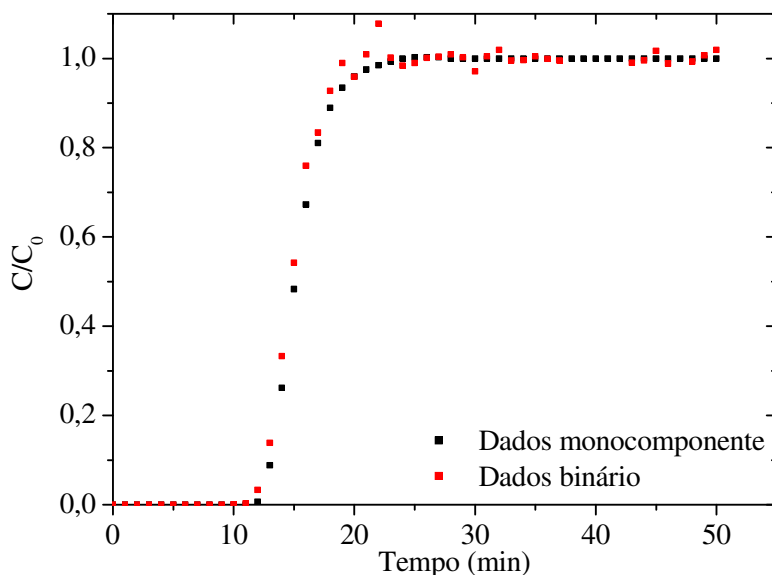


Figura 4.13.: Confronto de dados obtidos monocomponente versus binário de Glicose na resina Diaion.

Observando as Figuras 4.10 a 4.13, vimos que ao confrontar os dados obtidos com os açúcares separadamente, as curvas obtidas com a mistura binária foram praticamente iguais, mostrando que a glicose não interfere na adsorção da frutose na resina, ou seja, a mesma não tem nenhuma interação com a área disponibilizada pela resina de troca iônica, passando apenas a circular pelos vazios existentes nos poros das resinas.

No caso da glicose, açúcar cuja influência na capacidade adsorptiva das resinas se desejava estudar, as constantes de Henry apresentadas apresentam valores próximo ou inferior aos valores determinados para as porosidades das resinas, evidenciando assim que esse açúcar simplesmente percola o leito e penetra apenas parcialmente nos poros das resinas. Outra evidência do caráter praticamente inerte da glicose está apresentado nas Figuras 4.6 e 4.7. As isotermas obtidas em três temperaturas diferentes são bem próximas uma das outras com traçado quase linear, levando a crer que a glicose é muito fracamente adsorvida.

4.3.3. Calor de adsorção dos açúcares

De acordo com os resultados apresentados no tópico anterior, foi possível calcular a energia de adsorção dos açúcares nas duas resinas estudadas. Tal estudo foi feito considerando os valores de q_m e b obtidos nas isotermas de adsorção, permitindo assim estimar o valor do calor de adsorção em cada resina.

A Tabela 4.7. mostra os valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção. Note que o H utilizado é o H da constante de Henry, ou seja,

$$H = b \cdot q_m \quad (4.2)$$

A partir da Equação 4.2 e utilizando a Equação de Van't Hoff (Equação 2.6), as energias de adsorção das resinas Diaion e Dowex foram determinadas, para a frutose e glicose. Pela Equação de Van't Hoff, ao se plotar um gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$, obtém-se facilmente o valor da energia pela inclinação da reta. A Figura 4.14. apresenta os ajustes lineares (os valores dos coeficientes angulares) num gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$, aplicados na Equação 2.6 descrita para o cálculo do calor de adsorção da frutose nas resinas e a Figura 4.15 apresenta os ajustes lineares num gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$, para o cálculo do calor de adsorção da glicose nas resinas.

Sabendo que $\Delta H_0 =$ (coeficiente angular do ajuste). R (constante universal dos gases), e adotando $R = 1,98721 \text{ cal/mol.K}$ (constante universal dos gases), temos que o calor de adsorção pode ser facilmente estimado e a Tabela 4.6 apresenta tais valores da energia de adsorção.

Tabela 4.6.: Energia de adsorção aparente dos açúcares nas resinas estudadas.

Calor ou Energia de Adsorção ΔH_0 (cal/mol)	Diaion		Dowex	
	Glicose	Frutose	Glicose	Frutose
	-102	-2590	0	-2288

Logo, a energia de adsorção da frutose nas duas resinas foi muito maior frente à energia de adsorção da glicose, sendo evidenciada pelos próprios valores das constantes H das isotermas. Este fato suporta a hipótese de que a glicose é pouco ou nada adsorvida e, portanto, não compete com a frutose pelos sítios de adsorção. É importante relembrar aqui que uma das suposições utilizadas para a formulação do modelo ideal de Langmuir considerava que o calor de adsorção deveria ser independente da temperatura. Portanto, a variação do calor de adsorção com a quantidade adsorvida nos fornece indicações importantes, tanto da natureza da superfície como do fenômeno adsorptivo propriamente dito.

Tabela 4.7.: Valores utilizados no cálculo da Energia de Adsorção.

Frutose	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (1/K)	$H=b*qm$	$\ln H$
Resina Dowex	30	303,15	0,0033	0,963	-0,037
	40	313,15	0,0032	0,855	-0,157
	60	333,15	0,0030	0,684	-0,380
Resina Diaion	30	303,15	0,0033	1,130	0,122
	40	313,15	0,0032	0,853	-0,159
	60	333,15	0,0030	0,748	-0,290
Glicose	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (1/K)	$H=b*qm$	$\ln H$
Resina Dowex	30	303,15	0,0033	0,390	-0,942
	40	313,15	0,0032	0,380	-0,968
	60	333,15	0,0030	0,390	-0,942
Resina Diaion	30	303,15	0,0033	0,522	-0,650
	40	313,15	0,0032	0,513	-0,667
	60	333,15	0,0030	0,513	-0,667

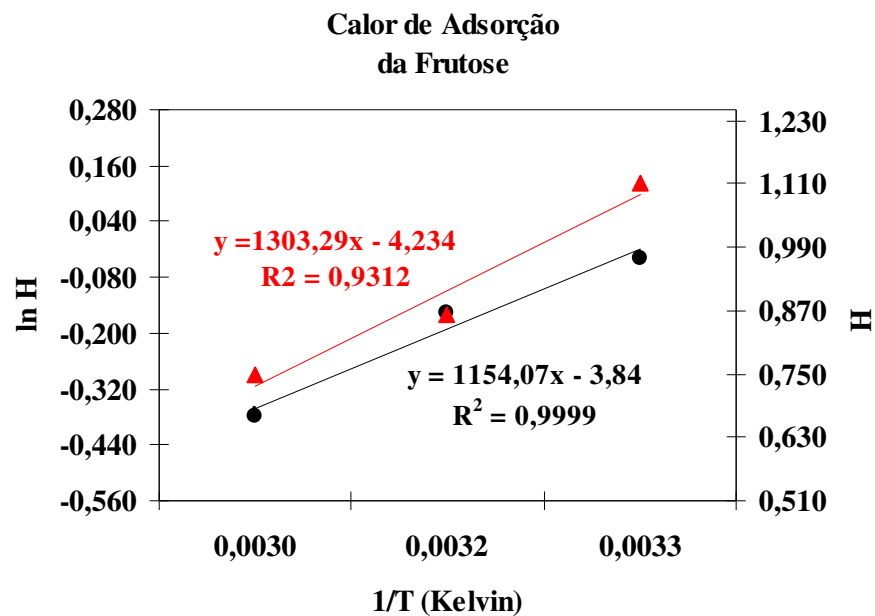


Figura 4.14.: Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção de frutose nas resinas (●) Dowex e (▲) Diaion.

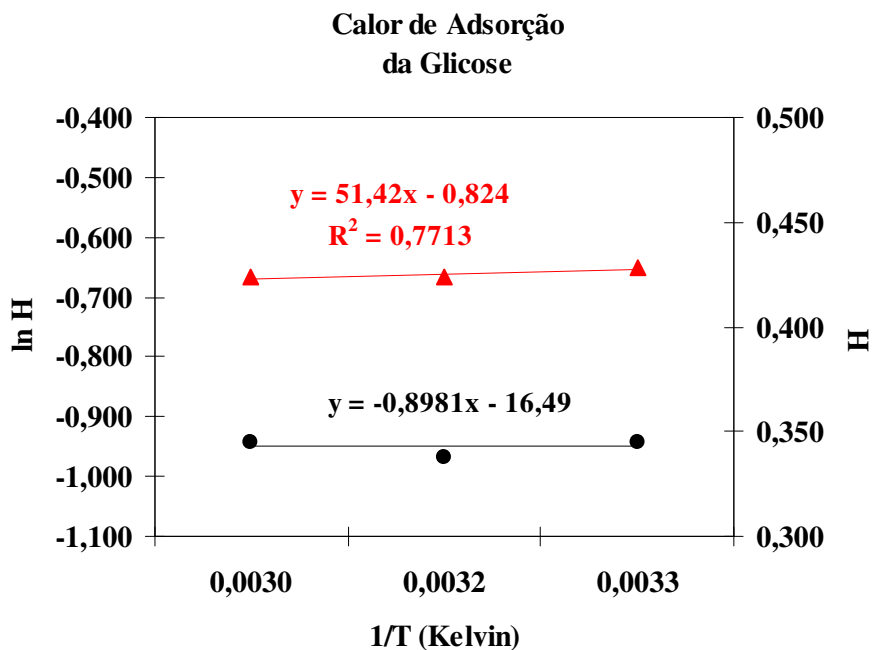


Figura 4.15.: Gráfico $\ln(H)$ versus $(1/T)$ para cálculo do calor de adsorção da glicose nas resinas (●) Dowex e (▲) Diaion.

4.4. Determinação do coeficiente de transferência de massa k_p

A partir do modelo proposto no Capítulo 2, na seção 2.5 e utilizando-se de uma rotina do software gPROMS, foi estimado o valor do parâmetro k_p (coeficiente de transferência de massa) por ajuste dos dados experimentais das curvas de breakthrough monocomponentes às curvas simuladas. A rotina do software gPROMS para simulação dos dados com toda modelagem implementada está apresentada no Apêndice A e os valores estimados de k_p estão na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores de k_p , a várias temperaturas nas Resinas Dowex e Diaion.

	Resina Dowex			Resina Diaion		
	Frutose			Frutose		
Parâmetros	30°C	40°C	60°C	30°C	40°C	60°C
k_p (min ⁻¹)	0,4	0,7	1,0	0,5	0,9	2,0
	Glicose			Glicose		
	30°C	40°C	60°C	30°C	40°C	60°C
k_p (min ⁻¹)	0,5	0,8	0,8	1,5	2,0	2,0

As Figuras 4.16 a 4.27 mostram as curvas simuladas obtidas para a frutose e glicose nas resinas Dowex e Diaion com variação das concentrações de alimentação em cada temperatura estudada, e o efeito do valor de k_p , estimado pelo modelo utilizando o gPROMS. Utilizaram-se os valores das constantes das Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.9: Parâmetros de Entrada para a simulação (software g-Proms) para curvas monocomponentes e “breakthrough”.

Parâmetros	Dowex		Diaion	
	Glicose	Frutose	Glicose	Frutose
D_{ax} (cm ² /min)	$8,24 \times 10^{-2}$		$5,60 \times 10^{-2}$	
ϵ	0,44		0,44	
L (cm)	12,5		12,7	
A (cm ²)	4,9		4,9	
Vc (mL)	61,3		62,3	

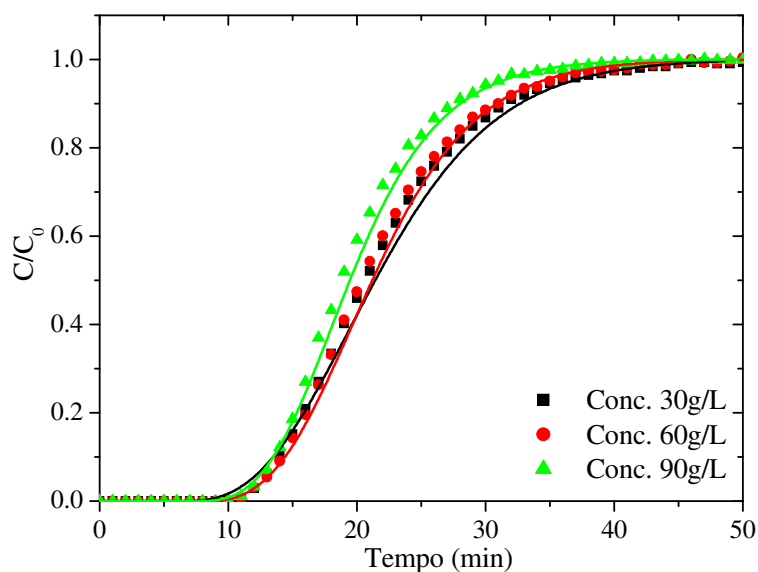


Figura 4.16.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,4 \text{ min}^{-1}$).

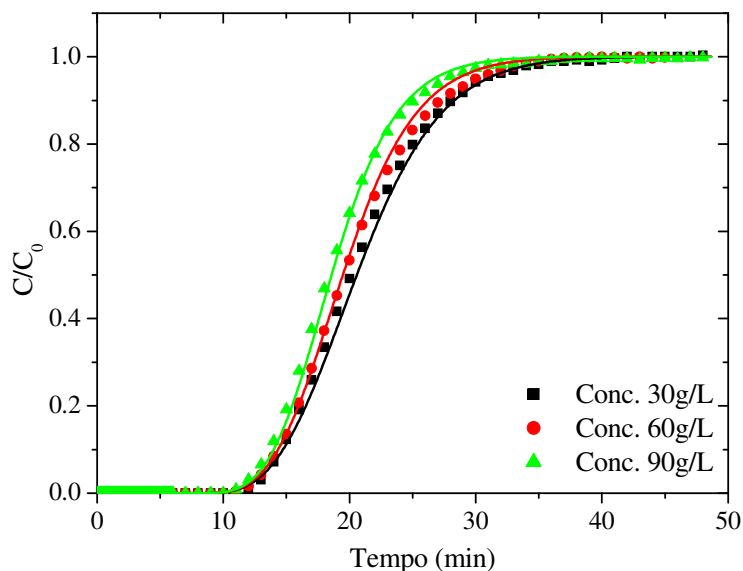


Figura 4.17.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,7 \text{ min}^{-1}$).

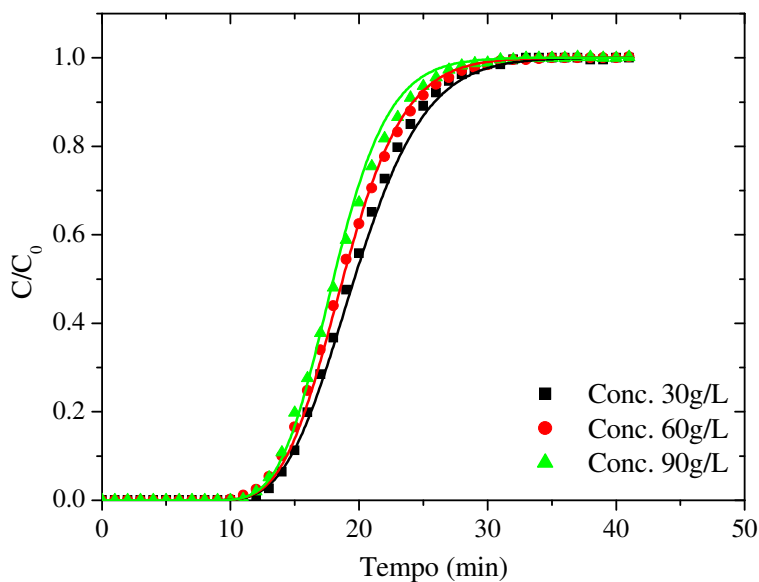


Figura 4.18.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($1,0 \text{ min}^{-1}$).

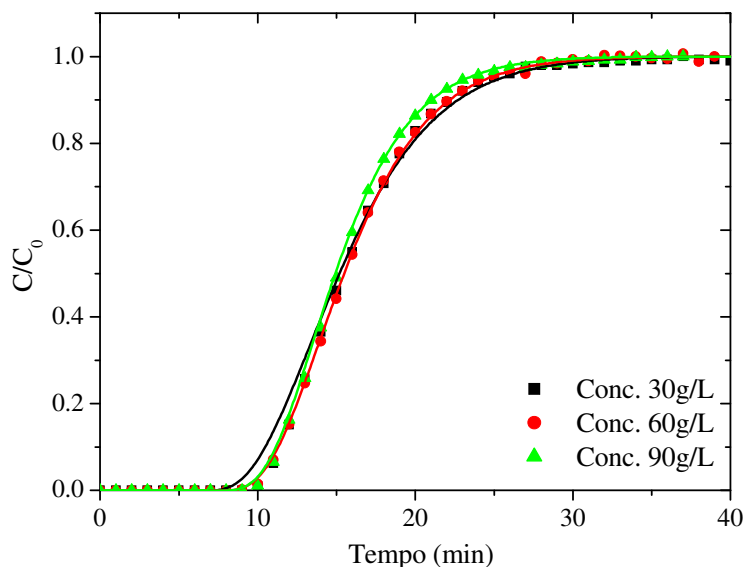


Figura 4.19.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,5 \text{ min}^{-1}$).

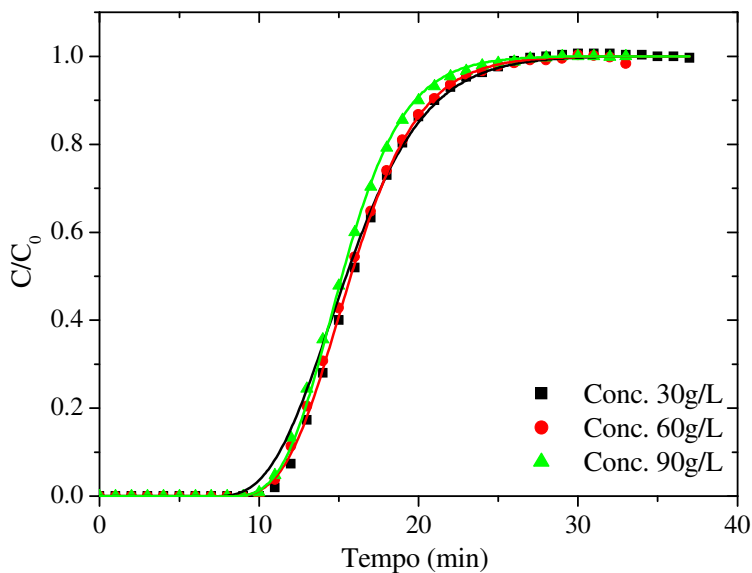


Figura 4.20.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,8 \text{ min}^{-1}$).

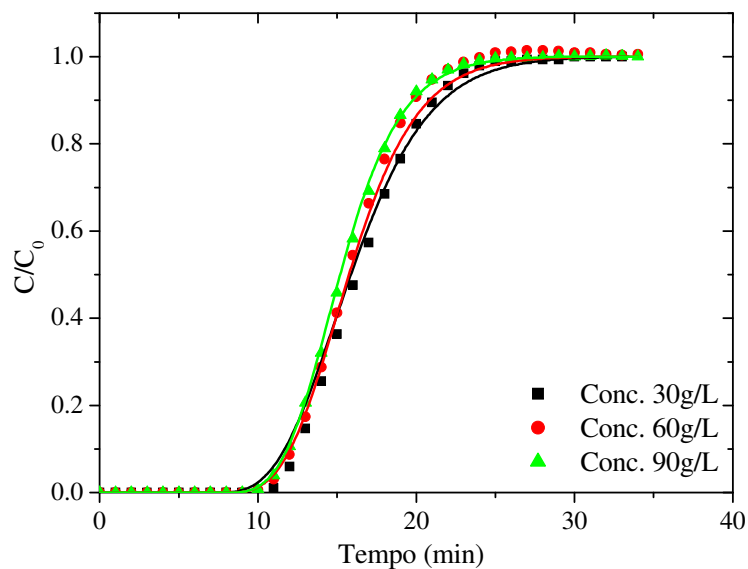


Figura 4.21.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,8 \text{ min}^{-1}$).

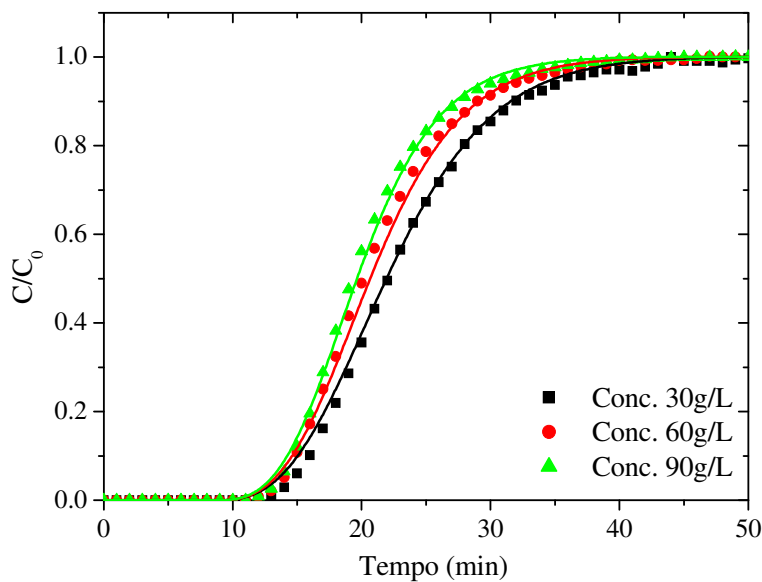


Figura 4.22.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,5 \text{ min}^{-1}$).

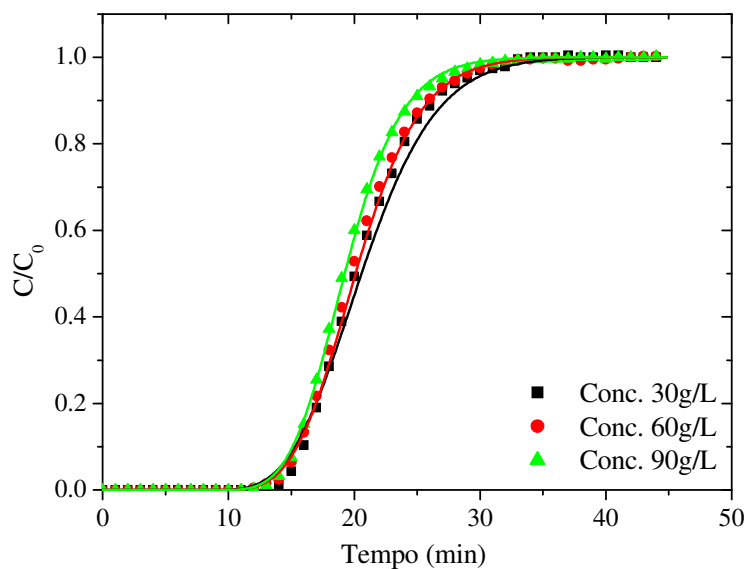


Figura 4.23.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,9 \text{ min}^{-1}$).

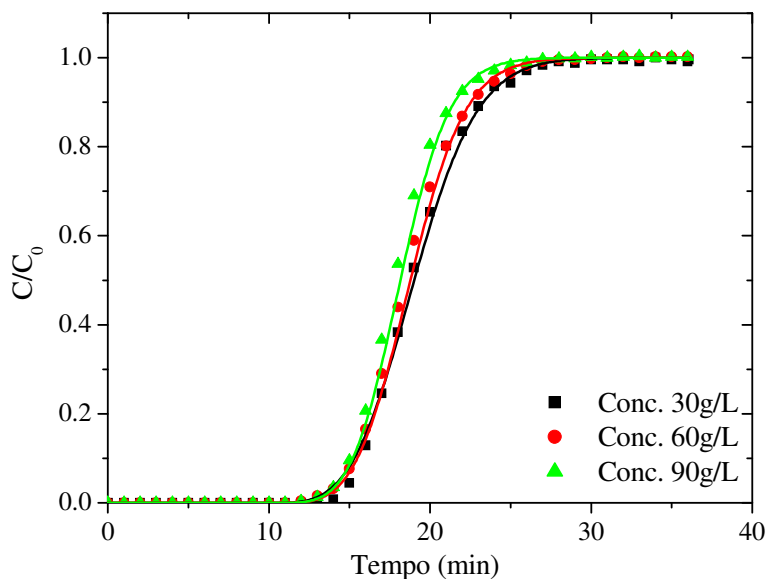


Figura 4.24.: Curvas de *breakthrough* de frutose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($2,0 \text{ min}^{-1}$).

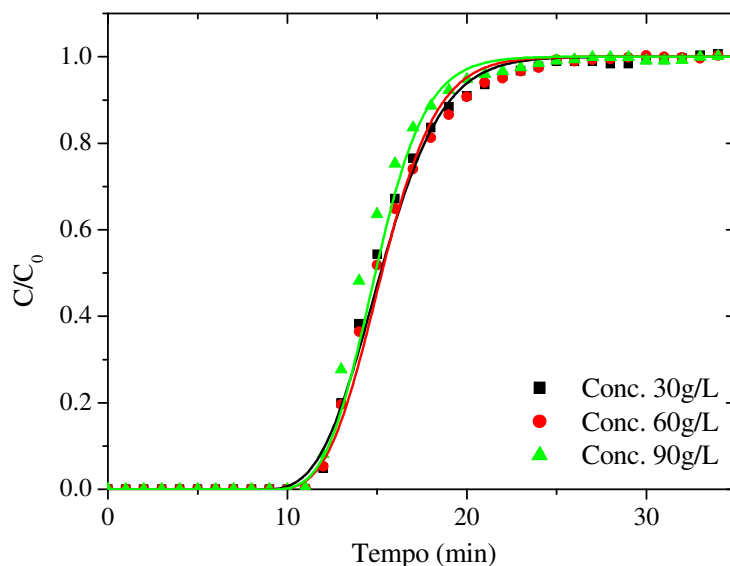


Figura 4.25.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 30°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($1,5 \text{ min}^{-1}$).

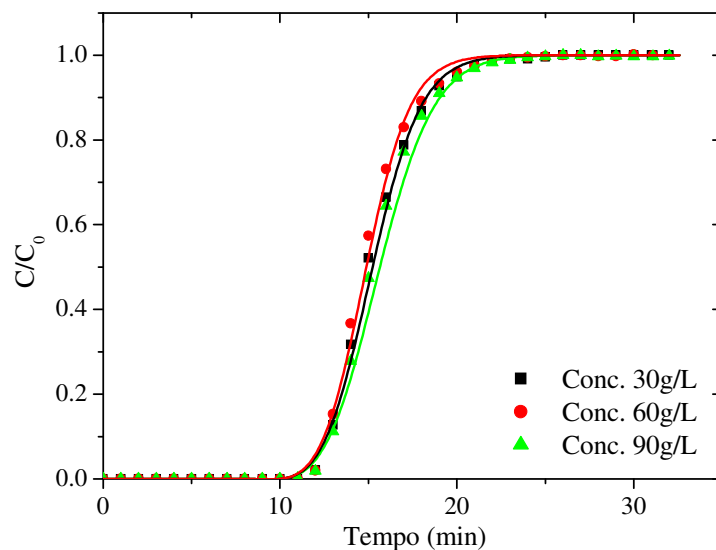


Figura 4.26.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 40°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($2,0 \text{ min}^{-1}$).

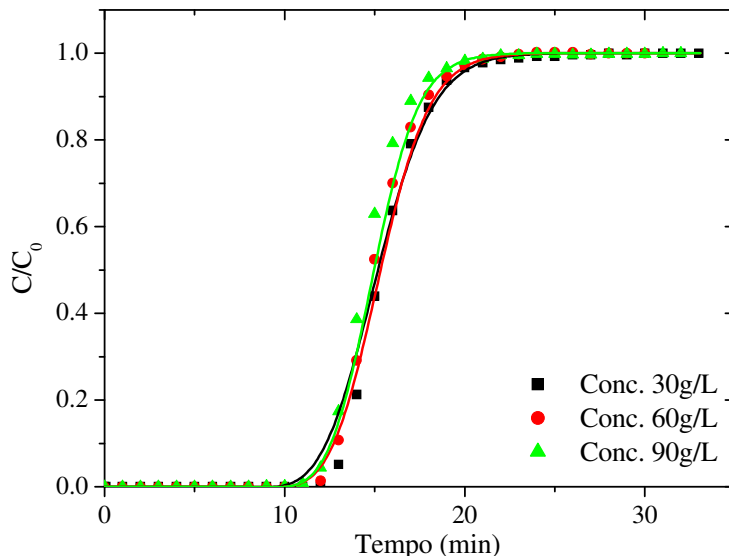


Figura 4.27.: Curvas de *breakthrough* de glicose a várias concentrações na temperatura de 60°C na resina Diaion. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo (2,0 min⁻¹).

As curvas obtidas computacionalmente nesse trabalho previram razoavelmente bem os dados experimentais. Vimos que, utilizando a resina Diaion, o ajuste computacional de k_p foi um valor que definiu muito bem, em todas as temperaturas, as *breakthroughs* experimentais, como mostrado nas Figuras 4.22 a 4.27. Já para a resina Dowex, o valor de k_p na *breakthrough* de Frutose a 30°C (Figura 4.16), não foi um valor de significativo ajuste aos dados experimentais, sendo necessário utilizar a rotina de estimação do parâmetro k_p do software g-Proms com os dados experimentais apenas no intervalo que compreende a adsorção do açúcar na resina, desprezando o tempo inicial e o tempo de saturação da coluna. Ainda assim, as curvas simuladas para a frutose a 30°C com um k_p constante (Fig. 4.16) ajustaram-se apenas razoavelmente aos dados experimentais, o que pode indicar que este parâmetro varia com a quantidade adsorvida.

Tais valores de k_p estimados nesse trabalho são valores menores do que aqueles

reportados na literatura. Azevedo e Rodrigues (2001) utilizaram a resina Dowex numa concentração variando até 40g/L numa região de isoterma linear e reportam um valor de $k_p = 1,06\text{min}^{-1}$ para a glicose e $k_p = 0,75\text{min}^{-1}$ para a frutose numa temperatura de trabalho de 30°C. Neste mesmo trabalho, foram obtidos a 50°C um valor $k_p = 1,89\text{min}^{-1}$ para a glicose e $k_p = 1,33\text{min}^{-1}$ para a frutose, nas mesmas condições de concentração e resina. De fato, este foi o caso (frutose em resina Dowex) para o qual os resultados obtidos neste trabalho (experimentos vs. simulação) foram mais discrepantes. Esta diferença em relação a dados da literatura pode ainda ser explicada pelo fato do modelo empregado por Azevedo e Rodrigues (2001) considerar isothermas lineares.

4.5. Comparação entre curvas de *Breakthrough* do xarope de caju e curvas simuladas com parâmetros obtidos a partir das curvas sintéticas monocomponentes

Experimentos foram realizados utilizando xarope de caju purificado como alimentação às colunas de leito fixo. Utilizando a curva de calibração dos açúcares construída para CLAE (apêndice B), um experimento foi realizado na coluna empacotada com a resina Dowex a 30°C e na concentração de alimentação de 60g/L para cada um dos açúcares. Amostras foram coletadas de minuto em minuto à saída da coluna para posterior quantificação por CLAE e os dados obtidos com o xarope de caju foram comparados com os dados computacionais obtidos pelo modelo utilizando o software gPROMS e parâmetros obtidos a partir das curvas sintéticas monocomponentes. A Figura 4.28 apresenta as comparações para a resina Dowex, de frutose e glicose respectivamente.

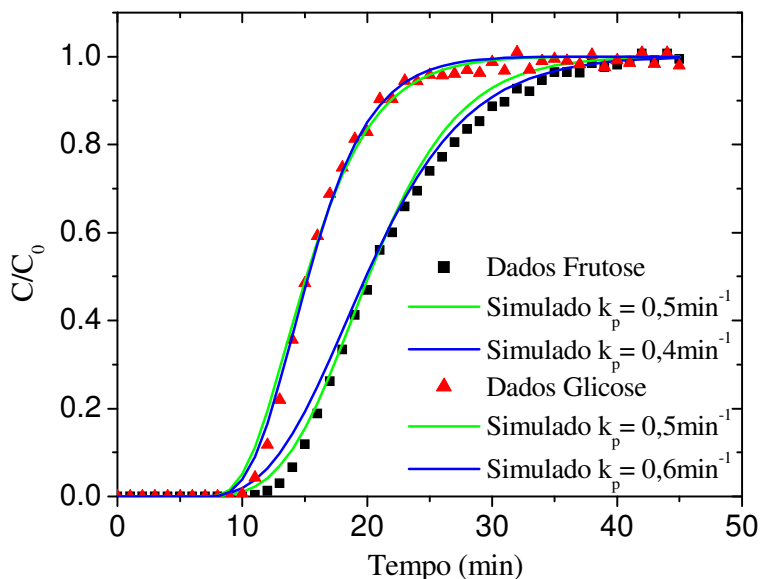


Figura 4.28.: Curva de *breakthrough* de frutose e glicose do xarope de caju a 60g/L na temperatura de 30°C na resina Dowex. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais utilizando os k_p estimados pelo modelo.

De acordo com a Figura 4.28, vimos que ao utilizar o xarope de caju e confrontarmos com os parâmetros obtidos com as curvas sintéticas monocomponentes, houve alguma discordância dos dados simulados frente aos dados experimentais. No caso da frutose, o valor do k_p obtido com as soluções sintéticas ($k_p=0,4\text{min}^{-1}$), não se ajustou perfeitamente aos valores experimentais obtidos com o xarope. Experimentou-se aumentar esse valor e verificar o comportamento dos novos dados simulados. Vimos que, ao simular com um $k_p=0,5\text{min}^{-1}$, a curva tende a um melhor ajuste aos dados experimentais, porém no intervalo do tempo onde realmente ocorre a adsorção, ainda é preciso um melhor ajuste desse parâmetro ou a inclusão de outros fenômenos que estão sendo presentemente negligenciados.

O mesmo ocorre com a glicose em menor intensidade. O valor do k_p obtido com as soluções sintéticas ($k_p=0,5\text{min}^{-1}$), não se ajustou perfeitamente aos experimentais do xarope. Experimentou-se aumentar esse valor e verificar o comportamento dos novos dados simulados. Vimos que, ao simular com um $k_p=0,6\text{min}^{-1}$, a curva tende a um melhor ajuste aos dados experimentais, porém a concordância entre dados simulados e

experimentais tende a falhar nas porções iniciais e finais do “breakthrough”, como no caso da frutose onde esta discrepância é bem mais pronunciada.

Esta diferença pode ser explicada com relação a parâmetros utilizados nestas simulações, e um deles é o valor da dispersão axial. O valor da dispersão axial do xarope frente ao valor utilizado para as soluções sintéticas é diferente, visto que a viscosidade do xarope é maior que o valor da viscosidade das soluções sintéticas dos açúcares. Resta-nos saber se apenas alterando o valor da dispersão axial e do parâmetro k_p o modelo tal qual formulado poderia prever com precisão a curva de breakthrough obtida com o xarope de caju ou se faria necessário levar em conta no modelo outros fenômenos de transferência de massa.

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

Com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos para cada isoterma, foi possível a sua utilização para gerar a região de completa separação (razões de vazão nas zonas 2 e 3) de uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base no método do triângulo. A região de completa separação para uma mistura binária foi descrita por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente e as Equações 2.32 a 2.40 foram utilizadas numa planilha eletrônica Excel para a construção dos gráficos. As Figuras 4.29 a 4.34 representam os triângulos de equilíbrio de cada sistema frutose-glicose nas resinas estudadas e o ponto ótimo utilizado para gerar as condições de operação na concentração de 250g/L da mistura, em diferentes temperaturas.

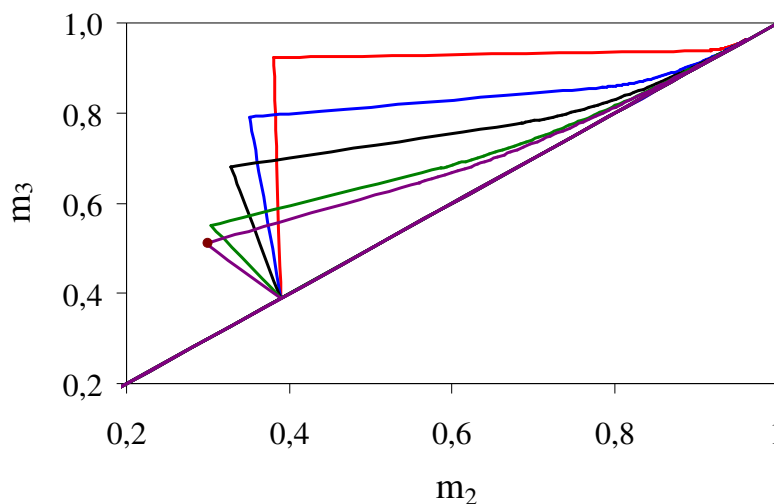


Figura 4.29.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

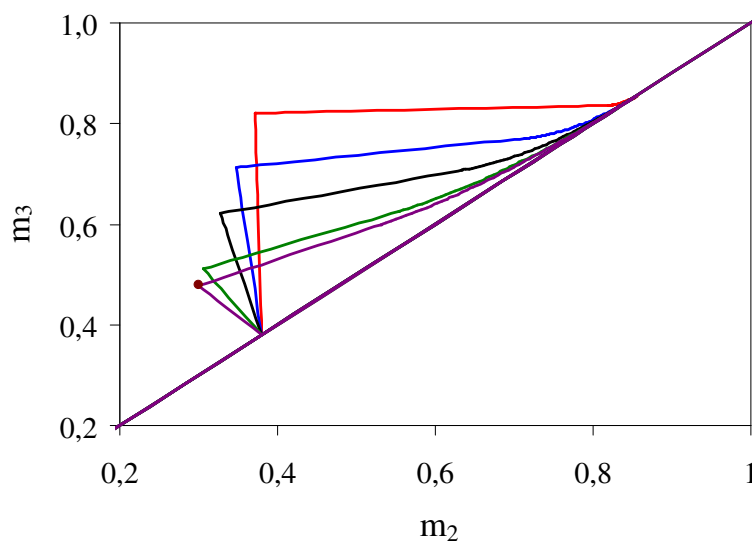


Figura 4.30.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

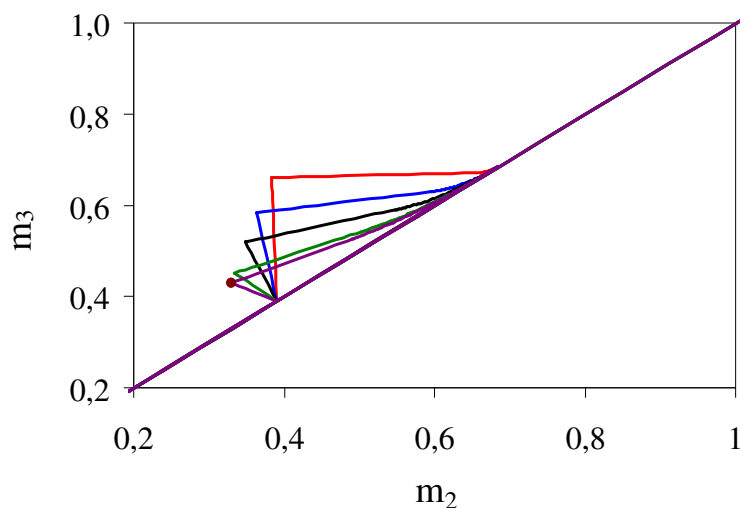


Figura 4.31.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Dowex em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

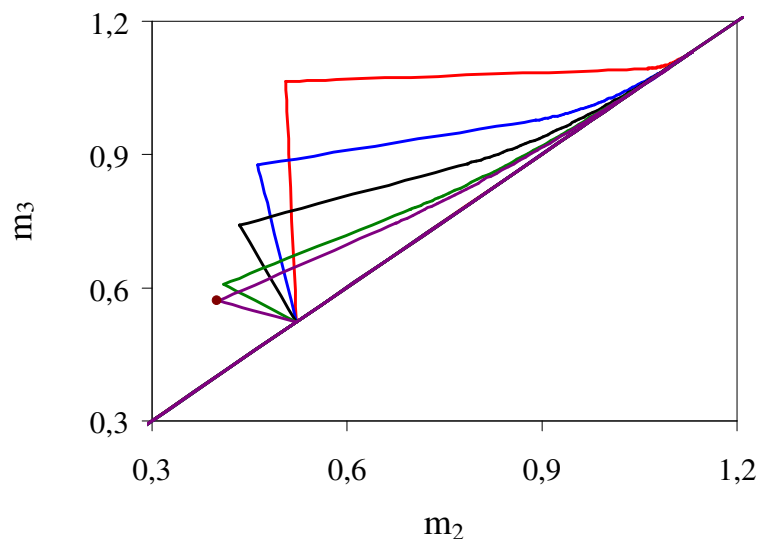


Figura 4.32.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 30°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

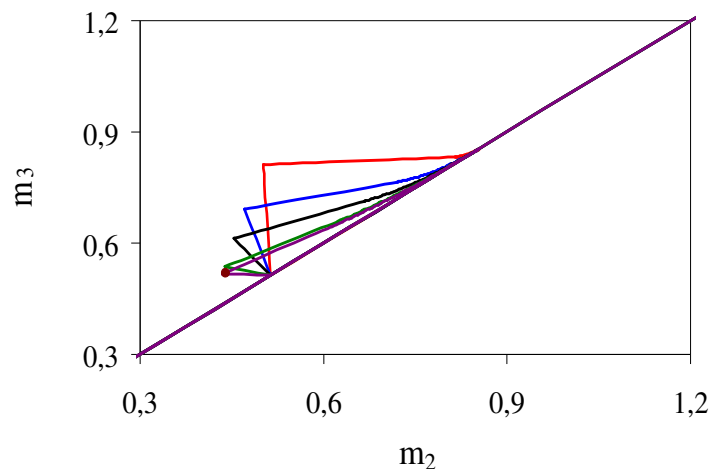


Figura 4.33.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 40°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

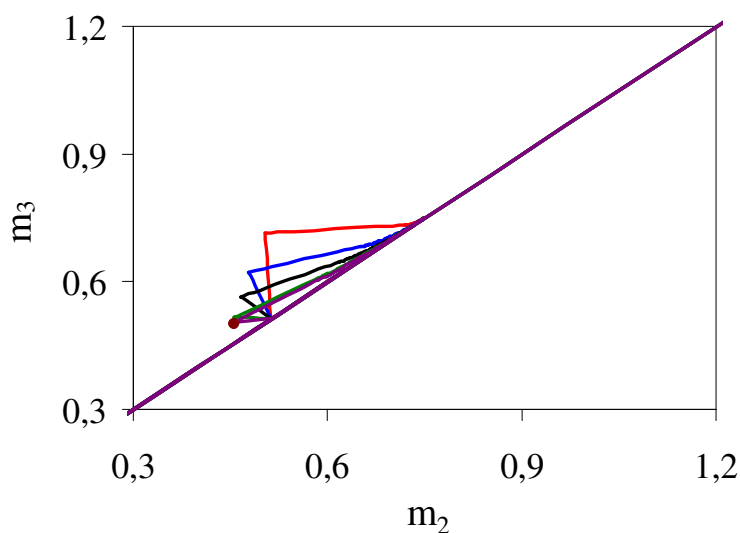


Figura 4.34.: Região de completa separação para o sistema frutose-glicose descrito por uma isoterma de adsorção Langmuir multicomponente à temperatura de 60°C na resina Diaion em diferentes concentrações de alimentação da mistura: (—) 10g/L; (—) 50g/L; (—) 100g/L; (—) 200g/L e (—) 250g/L. O ponto representa o valor ótimo de operação para a concentração de 250g/L.

O método do triângulo é uma ferramenta prática para uma avaliação inicial das condições de operação de uma unidade LMS, requerendo apenas informações a respeito do equilíbrio de adsorção. O efeito da concentração de alimentação na região de completa separação é muito conhecido e tem sido amplamente discutido na literatura (Yu e Ching, 2003; Mazzotti *et al.*, 1997a; Migliorini *et al.*, 1998).

De acordo com as Figuras 4.29 a 4.34, vimos que a região de separação é reduzida com o aumento da concentração de alimentação devido à não-linearidade das isotermas de adsorção. Com isso, devem-se definir vazões de admissão (alimentação e eluente) e retirada (extrato e refinado) baseadas no valor de m_2 e m_3 de tal forma a estarem localizadas dentro desta região, se quiser obter uma completa separação do extrato e do refinado. Além disso, devem também ser obedecidas as restrições de vazão para as seções 1 e 4.

Algumas observações sobre a escolha das condições de funcionamento de uma unidade LMS podem ser feitas através da análise dos gráficos como apresentados nas Figuras 4.29 a 4.34. Em primeiro lugar, as interseções da região de completa separação com a diagonal no plano (m_2, m_3) coincidem, independente do valor da concentração de alimentação. Pontos muito próximos à diagonal, ainda que concentrações elevadas signifiquem vazões muito baixas de alimentação, acarreta em diluição nas zonas 2 e 3, aproximando-se do comportamento esperado numa condição de isoterma linear. Como mostrado nas Figuras 4.29 a 4.34, em baixa concentração de alimentação (linha vermelha), sabemos que a isoterma segue a Lei de Henry e se encontra numa faixa linear de adsorção e isso é comprovado pelo formato das regiões apresentadas nas figuras anteriores. Uma região de separação linear apresenta formato de um triângulo retângulo, cujos catetos são definidos apenas por H_2 e H_3 , as constantes de Henry de cada isoterma.

Em segundo lugar, à medida que a concentração de alimentação aumenta, a posição do ponto ótimo w muda, movendo-se para o canto inferior esquerdo do plano. Ao mesmo tempo, a região de completa separação se torna nitidamente menor e com uma longa cauda virada para o canto superior direito do plano. Em outras palavras, a região de completa separação ganha um crescente caráter não-linear. Daí resulta que, para manter o desempenho ótimo da unidade de separação quando a concentração

global de alimentação aumenta, devem-se diminuir valores do fluxo líquido tanto nas seções 2 e 3.

Vale a pena comparar os valores das coordenadas (m_2 , m_3) correspondentes ao desempenho operacional do ponto ótimo de operação (w) vários valores de concentração de alimentação. Este valor indica a máxima vazão de alimentação que permite a completa separação, para um dado valor da concentração de alimentação, desde que as desigualdades para as seções 1 e 4 também sejam cumpridas.

Azevedo e Rodrigues (2006) fizeram um estudo com a resina Dowex para a separação de frutose e glicose numa concentração de alimentação global de 800g/L (1:1), considerando ainda uma região linear de separação e uma obtenção de pureza de 99% para o extrato e o refinado, em 12 colunas num leito móvel simulado. A partir do triângulo de equilíbrio, foi feita uma análise com relação à vazão de alimentação adimensional, capacidade necessária, η ($[m_2-m_3]/[m_2-m_3]_{eq.}$), que atenderia às condições do estudo, considerando as resistências à transferência de massa (modelo de transporte difusivo/dispersivo). Concluiu-se que, na presença de não idealidades e para o sistema em estudo, a máxima produtividade é atingida em $0,6 < \eta < 0,8$ – com pureza mínima de ambos extrato e refinado em 99%. Mudanças na dimensão relativa de uma seção para outra, não alteraram significativamente os resultados obtidos.

A partir de todos os triângulos obtidos para as duas resinas neste estudo (Figuras 4.29 a 4.34), em três temperaturas diferentes, é possível obter todas as condições de operação para o LMS numa unidade em escala piloto e/ou industrial para a separação destes açúcares e enriquecimento do xarope em frutose.

Considerando, como exemplo, uma unidade LMS em escala laboratorial nas seguintes condições: 8 colunas Superformance de 13cm de comprimento e 2,5cm de diâmetro (configuração 2-2-2-2) operando com concentração de alimentação de 125g/L de cada açúcar e bombas que operem entre 0,1mL/min e 25ml/min, as condições de operação para cada resina e temperatura estudada neste trabalho foram calculadas, considerando o ponto ótimo de cada triângulo de separação na condição de 250g/L da mistura para obter as condições. As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam as condições de operação para a resina Dowex e a resina Diaion, respectivamente. Todas as vazões (Q)

estão expressas em ml/min, as concentrações (C) em g/L e a produtividade (P) em g de açúcar por cm³ de resina por minuto.

Tabela 4.10: Condições de operação para resina Dowex em diversas temperaturas e tempos de troca t*

Considerando o ponto no plano m₂, m₃ (0.30,0.51) na temperatura de 30°C temos:

Resina Dowex T=30°C Restrição	Constantes de Henry			Condição	Q _{ADMISSÃO}		Q _{RETIRADA}		C _E	C _R	P _E x 10 ³	P _R x 10 ³
	H ₁		H ₂	1	23,40		23,40		37,20	129,10	1288,89	1288,89
	0,39		0,96		2	17,80		17,80		35,70	150,70	966,67
	m ₁ > 0,96		m ₄ <0,39	3		14,44		14,44		34,40	150,70	773,33
Condição	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}	Q _R	Q _E	Q _F
1	1,01	0,30	0,51	0,31	3,00	21,00	12,92	15,33	13,00	2,33	8,08	2,41
2	1,03	0,30	0,51	0,34	4,00	16,00	9,69	11,49	10,00	1,49	6,31	1,80
3	1,06	0,30	0,51	0,34	5,00	13,00	7,75	9,20	8,00	1,20	5,25	1,44

Considerando o ponto no plano m₂, m₃ (0.30,0.48) na temperatura de 40°C temos:

Resina	Constantes de Henry			Condição		Q _{ADMISSÃO}	Q _{RETIRADA}		C _E	C _R	P _E x 10 ³	P _R x 10 ³
Dowex	H ₁		H ₂	1		22,06	22,06		36,38	129,82	1104,76	1104,76
T=40°C	0,38		0,86	2		16,54	16,54		36,38	156,05	828,57	828,57
Restrição	m ₁ > 0,86		m ₄ < 0,38	3		13,24	13,24		36,38	156,05	662,86	662,86
Condição	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}	Q _R	Q _E	Q _F
1	0,92	0,30	0,48	0,31	3,00	20,00	12,92	14,98	13,00	1,98	7,08	2,06
2	0,92	0,30	0,48	0,34	4,00	15,00	9,69	11,24	10,00	1,24	5,31	1,55
3	0,92	0,30	0,48	0,34	5,00	12,00	7,75	8,99	8,00	0,99	4,25	1,24

Considerando o ponto no plano m₂, m₃ (0.33,0.43) na temperatura de 60°C temos:

Resina	Constantes de Henry		Condição	Q _{ADMISSÃO}	Q _{RETIRADA}	C _E	C _R	P _E x 10 ³	P _R x 10 ³
Dowex	H ₁	H ₂	1	19,14	19,14	30,22	101,37	613,76	613,76
T=60°C	0,39	0,68	2	13,86	13,86	35,17	132,72	460,32	460,32
Restrição	m ₁ > 0,68	m ₄ < 0,39	3	11,69	11,69	28,23	132,72	368,25	368,25

Condição	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}	Q _R	Q _E	Q _F
1	0,74	0,33	0,43	0,31	3,00	18,00	13,27	14,41	13,00	1,41	4,73	1,14
2	0,69	0,33	0,43	0,34	4,00	13,00	9,95	10,81	10,00	0,81	3,05	0,86
3	0,77	0,33	0,43	0,34	5,00	11,00	7,96	8,65	8,00	0,65	3,04	0,69

Tabela 4.11: Condições de operação para resina Diaion em diversas temperaturas e tempos de troca t^*

Considerando o ponto no plano m_2, m_3 (0.40,0.57) na temperatura de 30°C temos:

Resina	Constantes de Henry			Condição		Q _{ADMISSÃO}		Q _{RETIRADA}		C _E		C _R		P _E x 10 ³		P _R x 10 ³	
Diaion T=30°C Restrição	H ₁		H ₂	1		24,95		24,95		27,22		60,59		1043,39		1043,39	
	0,52		1,13	2		18,46		18,46		28,28		90,74		782,54		782,54	
	m ₁ > 1,13		m ₄ <0,52	3		15,17		15,17		26,24		90,74		626,03		626,03	
Condição	m ₁		m ₂	m ₃	m ₄		t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}		Q _R		Q _E	Q _F	
1	1,18		0,40	0,57	0,22		3,00	23,00	14,07	16,01	12,00		4,01		8,93	1,95	
2	1,15		0,40	0,57	0,34		4,00	17,00	10,55	12,01	10,00		2,01		6,45	1,46	
3	1,21		0,40	0,57	0,34		5,00	14,00	8,44	9,61	8,00		1,61		5,56	1,17	

Considerando o ponto no plano m_2, m_3 (0.44,0.52) na temperatura de 40°C temos:

Resina	Constantes de Henry			Condição		Q _{ADMISSÃO}	Q _{RETIRADA}		C _E	C _R	P _E x 10 ³	P _R x 10 ³
Diaion T=40°C Restrição	H ₁		H ₂	1		20,92	20,92		20,90	259,56	491,00	491,00
	0,51		0,85	2		15,69	15,69		20,90	147,80	368,25	368,25
	m ₁ > 0,85		m ₄ <0,51	3		12,55	12,55		20,90	259,56	294,60	294,60
Condição	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}	Q _R	Q _E	Q _F
1	0,92	0,44	0,52	0,48	3,00	20,00	14,53	15,44	15,00	0,44	5,47	0,92
2	0,92	0,44	0,52	0,45	4,00	15,00	10,89	11,58	11,00	0,58	4,11	0,69
3	0,92	0,44	0,52	0,48	5,00	12,00	8,72	9,26	9,00	0,26	3,28	0,55

Considerando o ponto no plano m_2, m_3 (0.45,0.50) na temperatura de 60°C temos:

Resina	Constantes de Henry			Condição		Q _{ADMISSÃO}		Q _{RETIRADA}		C _E	C _R	P _E x 10 ³	P _R x 10 ³
Diaion T=60°C Restrição	H ₁		H ₂	1		19,57		19,57		16,40	59,01	306,88	306,88
	0,51		0,75	2		15,43		15,43		13,34	131,14	230,16	230,16
	m ₁ > 0,75		m ₄ <0,51	3		11,34		11,34		19,36	38,07	184,13	184,13
Condição	m ₁	m ₂	m ₃	m ₄	t*	Q _D	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}	Q _R	Q _E	Q _F	
1	0,83	0,45	0,50	0,39	3,00	19,00	14,64	15,21	14,00	1,21	4,36	0,57	
2	0,92	0,45	0,50	0,45	4,00	15,00	10,98	11,41	11,00	0,41	4,02	0,43	
3	0,77	0,45	0,50	0,34	5,00	11,00	8,78	9,13	8,00	1,13	2,22	0,34	

De acordo com as Tabelas anteriormente apresentadas, vimos que, a partir de uma região de completa separação de equilíbrio e admitindo operar no ponto ótimo, foi possível gerar as condições de operação de uma unidade piloto utilizando as colunas e as temperaturas adotadas nesse trabalho.

Vimos que, tanto para a resina Dowex e para a resina Diaion, as vazões de admissão ($Q_D + Q_F$) ou retirada ($Q_E + Q_R + Q_{IV}$) diminuem com o aumento do tempo de troca e com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado pela inclusão da constante de Henry no cálculo dos tempos de troca e vazões de alimentação. Como a constante de Henry diminui com o aumento da temperatura, os valores das vazões diminuem.

Outra observação é que o aumento do tempo de troca t^* está intimamente relacionado com a diminuição da vazão de sólido num LMV equivalente. Para o balanço das vazões, uma diminuição da vazão de sólido (t^* crescentes) implica numa diminuição da vazão de fluido, resultando assim numa diminuição na vazão de alimentação (Q_F) e menos produtividade da unidade, como apresentado nas tabelas anteriores, para ambas as resinas. A produtividade é definida como sendo:

$$\text{Produtividade (g de açúcar} \cdot \text{h}^{-1} / \text{kg de adsorvente):} \quad PR_E = \frac{Q_E C_B^E}{V_S} \quad PR_R = \frac{Q_R C_A^R}{V_S}$$

em que V_S é o volume de sólido presente na unidade como um todo.

Por outro lado, tempos de troca curtos – embora tendam a favorecer a produtividade da unidade – implicam em altas vazões de fluido, que pode requerem altos custos de bombeamento para sua execução. Nestas condições, as resistências à transferência de massa podem ter um papel importante e a região de separação completa se reduzir significativamente, como demonstrado por Azevedo e Rodrigues (1999b), ou seja, o ponto ótimo de operação do triângulo de equilíbrio indicaria uma operação aquém dos requisitos desejados de pureza e produtividade. Desta forma, no projeto de condições de operação de uma unidade LMS, para uma otimização do processo, deve ser ponderado qual o melhor tempo de troca t^* e o conjunto de vazões a ser empregado

numa unidade piloto ou industrial, consideradas as não-idealidades sempre que possível, de modo a não prejudicar as purezas, recuperações e a produtividade da unidade.

5. CONCLUSÕES

Através do presente trabalho foi possível obter dados experimentais de separação de frutose-glicose em leito fixo, que podem ser aplicados ao xarope de caju clarificado em um processo contínuo de adsorção, com o objetivo de agregar valor a tal produto regional do Nordeste brasileiro.

Os resultados indicam que um tratamento no xarope bruto nos leva a um xarope com uma redução dos parâmetros de cor e turbidez, o que já era previsto em estudos anteriores para o clarificado (Luz, 2006).

As isotermas de adsorção de frutose e glicose em duas resinas de troca iônica foram obtidas pelo método dinâmico da análise frontal (a partir das curvas de ruptura) e o modelo de Langmuir utilizado foi bem ajustado para a faixa de concentração empregada na realização dos experimentos utilizando soluções monocomponentes.

Um modelo simples foi capaz de prever razoavelmente bem a curva de ruptura (breakthrough) dos açúcares presentes no xarope sob diferentes condições de concentração e em diferentes temperaturas, com a finalidade de avaliar a melhor condição de operação num LMS.

A coluna recheada com a resina Dowex se mostrou mais eficaz na separação e adsorção de Frutose frente à coluna recheada com a resina Diaion já que sua capacidade máxima de adsorção de frutose é cerca de 12% maior para a resina Dowex. No entanto devido a fatores como tamanho de partícula, geometria interna e/ou Peclet, registrou-se maior resistência à transferência de massa para a resina Dowex.

As resinas foram seletivas pela frutose apresentando uma maior seletividade a 30°C e diminuindo com o aumento da temperatura. A glicose foi pouco ou praticamente não adsorvida, apresentando um baixo calor de adsorção.

Na aplicação de misturas binárias sintéticas, vimos que ambas as resinas apresentaram o mesmo comportamento quanto à adsorção preferencial pela frutose, de modo semelhante às curvas de breakthrough monocomponentes.

Utilizando o xarope de caju tratado, as curvas simuladas obtidas no g-PROMS a partir de parâmetros de dados experimentais de soluções monocomponentes sintéticas ajustaram-se razoavelmente bem as curvas de breakthrough obtidas na resina dowex. Uma investigação a se fazer com relação a parâmetros utilizados nestas simulações é o valor da dispersão axial. Esse valor da dispersão pode ter sido alterado frente ao valor utilizado para as soluções sintéticas.

Com os dados de equilíbrio de adsorção obtidos em cada isoterma de açúcares sintéticos, foi possível gerar a região de completa separação em uma unidade de leito móvel simulado (LMS), com base na Teoria do Equilíbrio (método do triângulo). A partir de todos os triângulos obtidos para as duas resinas estudadas, em três temperaturas diferentes, foi possível obter todas as condições de operação para o LMS numa unidade industrial para a separação destes açúcares e enriquecimento da frutose. A escolha do tempo de troca (vazões de sólido) mais adequado dependerá de limitações de perda de carga (bombeamento) e cinética do transporte de massa.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Levantar um maior volume de dados experimentais (curvas de breakthrough e eluição) com o xarope de caju, a fim de verificar a integridade do adsorvente após ciclos continuados de adsorção/dessorção.

Aprofundar os estudos da composição do xarope submetido a diferentes etapas de processamento, a fim de ampliar o projeto e otimização para unidades de separação industriais.

Simular um leito móvel verdadeiro dentro das condições definidas pela Teoria do Equilíbrio utilizando um modelo completo (incluindo as não-linearidades significativas) para definir todas as condições de projeto (dimensões de coluna, vazões e tempos de troca) de uma unidade industrial, utilizando o xarope de caju.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adam P.; Nicoud R.; Bailly M.; Ludemann-Hombourger O.; (2002), “Process and device for separation with variable-length chromatographic columns”, US Patent 6,413,419.
- Araújo, J.C.S.; (2004), “Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC. 102p. Fortaleza – CE.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2006), “Design and optimization of new Simulated Moving Bed plants”, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23, 171-181.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2005), “Separation of Fructose and Glucose from Cashew Apple Juice by SMB Chromatography”, Separation Science and Technology, 40, 1761-1780.
- Azevedo, D. C. S. (2001). “Separation/reaction in simulated moving bed: application to the production of industrial sugars”. PhD Thesis, Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2001a), “Fructose-Glucose separation in a SMB pilot unit: Modeling, simulation, design and operation”, American Institute of Chemical Engineers Journal, 47, 2042-2051.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (2001b), “Design methodology and operation of a simulated moving bed reactor for the inversion of sucrose and glucose-fructose separation”, Chemical Engineering Journal, 82, 95-107.
- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E, (1999a), “Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-Transfer Resistances”, American Institute of Chemical Engineers Journal, 45, 956-966.

- Azevedo, D. C. S., Rodrigues, A. E. (1999b), “Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 3519 - 3529.
- Azevedo, D. C. S.; Neves, S. B.; Rodrigues, A. E.; Cavalcante Jr., C. L.; Ravagnani, S. P.; (1997), “Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado”. *Anais do 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA)*, 93-100, UFC – Fortaleza – CE.
- Barros, L.M.; Crisóstomo, J.R., (1995); “Melhoramento genético do cajueiro”. In: ARAÚJO, J.P.P.; SILVA, V.V. *Cajucultura: Modernas Técnicas de Produção*. Fortaleza: Embrapa-Cnpat, 73-93.
- Beste, Y.A.; Lisso, M.; Wozny, G; Arlt, W.; (2000), “Optimization of simulated moving bed plants with low efficient stationary phases: separation of fructose and glucose”, *Journal of Chromatography A*, 868, 169-188.
- Bonnas, D. S., (2003); “Bioquímica dos alimentos”, *Curso técnico de Agroindústria*. Escola Agrotécnica Federal de Uberlândia. 46p.
- Bretschneider; B.; Kurfurst; J.; (1987), “Air Pollution control technology”. Amsterdam: Elsevier, p. 296.
- Burket, C. A. V. (2003), “Separação de glicose, frutose, oligossacarídeos e dextranas utilizando zeólitas”. *Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp*.
- Butt, J. B., (1980), *Reaction kinetics and reactor design*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Cavalcante JR, C. L.; (1998), "Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial", *Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará*, 188p. Fortaleza – CE.
- Cerutti, E. L.; (2003), “Separação de compostos petroquímicos em unidades de leito

- móvel simulado”, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. 133f. Florianópolis – SC.
- Ching, C. B.; Ruthven, D. M., (1985), “Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - III. Sorbex Operation”, Chemical Engineering Science, 40, 1411-1417.
- Ciola, R., (1981); “Fundamentos da Catálise”, Ed. Moderna, São Paulo - SP.
- Coelho, M.S.; Azevedo, D. C. S.; Teixeira, J. A.; Rodrigues, A.; (2002); “Dextran and fructose separation on an SMB continuous chromatographic unit”, Biochemical Engineering Journal, v.12, 215-221.
- Couri, S.; Alter, P.; Abreu, F. A. P.; Reynes, M.; Brillouet, J. M., (2003); “Propriedade antioxidante de cinco variedades de pendúnculo de cajueiro anão precoce”. In: ENAAL 2003, Rio de Janeiro - RJ, 1, 214-214.
- Cpatsa-Embrapa. <http://www.cpatsa.embrapa.br>, acessado em 20/12/2007.
- Cnpat-Embrapa. http://www.uep.cnps.embrapa.br/publicacoes/Bp38_zoneamentocajueiroMA.pdf, acessado em 20/12/2007.
- Dills, W. L. J., (1993); “Protein fructosylation: fructose and the maillard reaction”. American Journal of Clinical Nutrition, 58, 779S-787S.
- Dunnebie, G.; Klatt, K.U.; Hanisch, F.; (2002); “Model-based control of a simulated moving bed chromatographic process for the separation of fructose and glucose”, Journal of Process Control, 12, 203-219.
- Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, (1992); “Campanha nacional de aumento da produtividade do cajueiro e produtos derivados do cajueiro”. Fortaleza, 4p.
- Figueiredo, R.W. (2000), “Qualidade e bioquímica de parede celular durante o desenvolvimento, maturação e armazenamento de pedúnculos de cajueiro-anão-precoce CCP-76 submetidos à aplicação pós-colheita de cálcio”. Tese de

- Doutorado em Ciência dos Alimentos - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 154f.
- Figueiredo, R. W.; Lajolo, F. M.; Alves, R. E.; Filgueiras, H. A. C., (2002); “Physical - chemical changes in early dwarf cashew pseudofruits during developments and maturation”. Food Chemistry, 77, n. 3, 343-347.
- Filgueiras, H.A.C.; Alves, R.E. (2001), “Cashew apple for fresh consumption in Brazil”. In: World Cashew Congress, 1., Kochi (Índia). Cashew - The millennium nut: Kochi: CEPC, 53-55.
- Filgueiras, H.A.C.; Alves, R.E.; Mosca, J.L.; Menezes, J.B. (1999), “Cashew apple for fresh consumption: research on harvest and postharvest handling technology in Brazil”. Acta Horticulturae, Leuven, n.485, 155-160.
- FNP Consultoria & Comércio, (1998); “Agrianual 98: Anuário estatístico de agricultura brasileira”. São Paulo, 481p.
- França, F.M.C.; (1988), “Produção, comercialização e mercado”. In: LIMA, V. de P.M.S. A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil. Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, 63-80.
- Furlan, L. T.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; (1997), “Separação de Isômeros Xilenos por Adsorção em Fase Vapor Utilizando a Tecnologia dos Leitos Móveis Simulados”. Anais do 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), UFC – Fortaleza - CE, 101-109.
- Hanover, L. M., White, J. S., (1993); “Manufacturing, composition and applications of fructose”. American Journal of Clinical Nutrition, 58, 724S-732S.
- Herbario. <http://www.herbario.com.br/dataherb13/0302caju.htm#Usos%20do%20Cajueiro>. Acessado em 27/09/2007.
- Kishihara, S.; Fujii, S.; Tamaki, H; Kim, K. B.; Wakiuchi, N; Yamamoto, T.; (1992); “Continuous chromatographic separation of sucrose, glucose and fructose using a simulated moving-bed adsorber”, International Sugar Journal, 94, 305-308.

- Kouyoumdjiev, M.S., (1992); “Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated Carbon”. Tese de doutorado submetida a Eindhoven University of Technology.
- Lee, K. N. (2003), “Continuous Separation of Glucose and Fructose at High Concentration Using Two-Section Simulated Moving Bed Process”, Korean Journal of Chemical Engineering, 20, 532-537.
- Leite, L. A. S. (1994), A Agroindústria do Caju no Brasil. EMBRAPA-CNPAT, Fortaleza, 195 p.
- Lima, A.C.; Garcia, N.H.P.; Lima, J.R.; (2004), “Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju” Boletim CEPPA, 22, 133-144.
- Lima, V.P.M.S. Botânica. In: Lima, V.P.M.S. (1988), “A cultura do cajueiro no Nordeste do Brasil”. Fortaleza: BNB-ETENE. 486p. cap.2, 15-61.
- Luz, D.A.; Rodrigues, A. K.O.; Silva, F.R.C.; Torres A.E.B.; Cavalcante Jr., C.L.; Brito, E.S. e Azevedo, D. C. S. (2008), “Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry”, Bioresource Technology, 99, 2455-2465.
- Luz, D.A. (2006), “Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFC. 132p. Fortaleza – CE.
- Maia, G. A.; Monteiro, J. C. S.; Guimarães, A.C.L.; (2001), “Estudo da estabilidade físico-química e química do suco de caju com alto teor de polpa”. Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Campinas, 21, 43-46.
- Marx, F.; Lichtenthäler, R.; Rodrigues, R. B.; Papagiannopoulos, M.; Maia, J. G. S.; (2003); “Evaluation of the total oxidant scavenging capacities of açai and cashew apple juices and identification of the active compounds by LC-MS”. In: SLACA, 5, Campinas: UNICAMP.
- Matijasevic, Lj.; Vasic-Racki. D. (2000), “Separation of glucose/fructose mixtures:

- counter-current adsorption system”. Biochemical Engineering Journal, 4, 101-106.
- Matijasevic, Lj.; Vasic-Racki, D.; Paylovic; (1997), “Separation of glucose/fructose mixtures. Analysis of elution of profiles”, Chemical Engineering Journal, 65, 209-212.
- Mazzotti, M.; Storti, G.; Kaczmarski, K.; Morbidelli, M.; (1997a), “Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements”. Computers and Chemical Engineering, 21, 641- 660.
- Mazzotti, M.; Storti, G.; Morbidelli, M.; (1997b), “Optimal Operation of Simulated Moving Bed Units for Nonlinear Chromatographic Separations”. Journal of Chromatography A, 769, 3-24.
- Mazzotti, M.; Baciocchi, R.; Storti, G.; Morbidelli, M.; (1996), “Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 2313-2321.
- Migliorini, C.; Mazzotti, M.; Zenoni, G.; Morbidelli, M.; (1998), “Continuous Chromatographic Separation through Simulated Moving Beds under Linear and Nonlinear Conditions”, Journal of Chromatography A, 827, 161-173.
- Milch, R.A, Kopecko, P.G., Smith, C.K., Sybert, E. M. (1985), "Preparation of high fructose syrups from citrus residues", US Patente n.º 4,547,226,226.
- Nicoud, R.-M., (1992), “The Simulated Moving Bed: A Powerful Chromatographic Process”, LC-GC International., 5, 43-47.
- O Povo; (2007), <http://www.opovo.com.br/opovo/economia/728118.html>, acessado em 15/09/2007.
- Oh, M. e Pantelides, C. C., (1996), "A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems", Computers and Chemical Engineering, 20, 611-633.

- Osberger, T. F., (1991); “Crystalline Fructose”. In: Nabors, L. O.; Gelardi, R. C. Alternative sweeteners. New York: Marcel Dekker Inc., 219-246.
- Paiva, F.F.A., Garruti D.S. e Silva Neto, R.M. (2000), “Aproveitamento Industrial do Caju”, EMBRAPA-CNPAT, Fortaleza, 85 p.
- Parente, J.I.G.; Pessoa, P.F.A.P.; Namekata, Y., (1991); “Diretrizes para recuperação da Cajucultura no Nordeste”. Documento nº 04, EMBRAPA.
- Pedefferri, M.; Zenoni, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M; (1999), “Experimental analysis of a chiral separation through simulated moving bed chromatography”. Chemical Engineering Science, 54, 3735-3748
- Pessoa, P.F.A. de; Leite, L.A. de S.; Pimentel, C.R.M.; (1995), “Situação atual e perspectiva da agroindústria do caju”. In: Araujo, J.P. de; Silva, V.V. da; Cajucultura: modernas técnicas de produção. Fortaleza: EMBRAPA-CNPAT, 23-42.
- Pepper, T., (1990); “Alternative bulk sweeteners”. In: Jackson, E.B. Sugar confectionery manufacture. Glasgow: Blackie and son Ltd. 13-33.
- Peruzzo, L.C, (2003); “Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo”. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. 93f. Florianópolis – SC.
- Ray, A. K.; Kurup, A. S.; Subramani, H. J.; Hidajat, K.; (2005); “Optimal design and operation of SMB bioreactor for sucrose inversion”, Chemical Engineering Journal, 108, 19–33.
- Rodrigues, A. E.; Silva, E. A. B.; Souza, A. A. U.; Souza, S. G. U.; (2006), “Analysis of the high-fructose syrup production using reactive SMB technology”, Chemical Engineering Journal, 118, 167–181.
- Rupp, M.T.C., (1996); “Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.

- Ruthven, D.M.; Ching, C.B.; (1989), “Counter-Current and Simulated Counter –Current Adsorption Separation Processes”. Chemical Engineering Science, 44, 1011-1038.
- Ruthven, D. M., (1984), Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons: New York.
- Saska, M; Clarke, S.J.; Wu M. D. K., (1992), “Glucose-fructose equilibria on Dowex Monosphere 99 CA resin under overloaded conditions”, Journal of chromatography, 590, 147-151.
- Saska, M; Clarke, S.J.; Wu M. D. K., Iqbal, K. (1991), “Applications of continuous chromatographic separation in the sugar industry”. International Sugar Journal, 93, 223-228.
- Seagri; (2005), “Em busca do desenvolvimento rural do Ceará”, http://www.seagri.ce.gov.br/em_busca_desen_rural_ceara.pdf, acessado em 25/02/2008.
- Silva, E. A. B.; (2000), “Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado”. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. 123f. Florianópolis – SC.
- Silva Jr, I. J.; (2006), “Separação Cromatográfica dos Enantiômeros do Anestésico Bupivacaína e Projeto de Condições de Operação em Leito Móvel Simulado”. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.189f. Campinas – SP.
- Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M.; (2000), “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química”, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro – RJ.
- Storti, G.; Baciocchi, R.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M.; (1995), “Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 34, 288-301.
- Storti, G.; Mazzotti, M.; Morbidelli, M., Carrá, S.; (1993), “Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes”. American Institute of Chemical

- Engineers Journal, 39, 471-492.
- Vente, J. A.; Bosch, H.; Haan, A. B.; Bussmann, P. J. T.; (2005); "Evaluation of sugar sorption isotherm measurement by frontal analysis under industrial processing conditions", Journal of Chromatography A, 1066, 71-78.
- Viard, V., Lameloise, M.L., (1992), "Modelling Glucose-Fructose by Adsorption Chromatography on Ion Exchange Resins", Journal of Food Engineering, 17, 29-48.
- Zhang, Y., Hidajat, K., Ray, A.K., (2007), "Modified reactive SMB for production of high concentrated fructose syrup by isomerization of glucose to fructose", Biochemical Engineering Journal, 35, 341-351.
- Wankat, P.C. "Rate-controlled separations". Chapman & Hall, London, 1994.
- Yu, H. W.; Ching, C.-B.; (2003), "Modeling, Simulation and Operation Performance of a Simulated Moving Bed for Enantioseparation of Fluoxetine on New β -Cyclodextrin Columns". Adsorption, 9, 213-223.
- Yu, H. W., Ching, C. B.; (2002), "Optimization of a simulated moving bed based on an approximated Langmuir model". American Institute of Chemical Engineers Journal, 48, 10, 2240-2246.

APÊNDICE A

A. Modelo do Leito fixo na forma interpretada pelo gPROMS:

PARAMETER		
# Parâmetros do Leito Fixo		
NoC	AS INTEGER	# Número de Componentes
L	AS REAL	# Comprimento do Leito [cm]
u	AS REAL	# Velocidade de Escoamento [cm/s]
F	AS REAL	# Vazao de Alimentação [cm ³ /min]
D	AS REAL	# Diâmetro da Coluna [cm]
A	AS REAL	# Área da Secção [cm ²]
epsilonE	AS REAL	# Porosidade do Leito
PE	AS REAL	# Número de Peclet
Dax	AS REAL	# Dispersão Axial
KI	AS REAL	# Coef. Global de Transferência de Massa
cef	AS REAL	# Concentração na Alimentação
K	AS REAL	# Constante de Langmuir
qm	AS REAL	# Concentração Máxima Adsorvida

Nessa primeira seção todos os parâmetros que serão utilizados nas equações presentes são definidos dentro do domínio dos números reais.

DISTRIBUTION_DOMAIN		
Axial	AS (0 : L)	# Distribuição Adimensional

É importante que se faça a definição do domínio da distribuição pelo fato de que o sistema deverá apresentar variáveis distribuídas ao longo de sua dimensão.

VARIABLE	
C	AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentration
Q	AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentration

Todas as variáveis que irão se distribuir ao longo do eixo axial serão atribuídas na programação. Essas variáveis são do tipo concentração, e representam

respectivamente a concentração na fase fluida e a concentração dentro da partícula ao longo do eixo axial.

BOUNDARY

Condição de Entrada

$C(0) = (D_{ax})/u * \text{PARTIAL}(C(0), \text{Axial}) + C_{ef}$;

Condição de Saída

$\text{PARTIAL}(C(L), \text{Axial}) = 0$;

As condições de contorno são inseridas na programação, conforme descritas a seguir.

EQUATION

FOR z := 0|+ TO L|- DO

Balanço para a fase fluida

$\$C(z) + ((1 - \epsilon)/\epsilon) * \$Q(z) =$

$(D_{ax}) * \text{PARTIAL}(C(z), \text{Axial}, \text{Axial}) - (u/\epsilon) * \text{PARTIAL}(C(z), \text{Axial})$;

END

FOR z := 0 TO L DO

Balanço para a partícula

$\$Q(z) = K_I * ((K * C(z) * q_m)/(1 + K * C(z)) - Q(z))$;

END

Para a finalização da Modelagem se faz necessário a entrada dos parâmetros a serem utilizados na programação.

Abaixo, segue um exemplo, utilizado na simulação de uma curva de breakthrough para a resina Dowex, com concentração de entrada de 120g/L.

UNIT

Coluna AS Langmuir

SET

WITHIN Coluna DO

Axial := [OCFEM,3,6];

#Parâmetros - Padrões

```
NoC:=1;
L:=12.7;
D:=2.5;
epsilonE:=0.44;
cef:=[120];
F:=2.5;
qm:=57.55;
Dax:=4.12E-02;
K:=[0.02122];
KL:=[0.25];
A:= 3.1416 * (D^2)/4;
u:=F/A;
PE:= L*u/(epsilonE*Dax);
END
INITIAL
  WITHIN Coluna DO
    FOR z:=0|+ TO L|- DO
      C(1,z)=0;
    END
    FOR z:=0 TO L DO
      Q(1,z)=0;
    END
  END
END
SOLUTIONPARAMETERS
  gPLOT:=ON;
SCHEDULE
  SEQUENCE
    CONTINUE FOR 45
  END
```

APÊNDICE B

Curva de Calibração com padrões de Frutose e Glicose

Para a quantificação dos açúcares presentes, tanto no xarope de caju diluído bruto e purificado como nas soluções binárias, curvas de calibração foram construídas com soluções monocomponentes de açúcares (Frutose ou Glicose). Para isso 12 padrões foram preparados nas concentrações de 10g/L a 120g/L para cada açúcar. Em seguida, todos os padrões foram injetados na coluna analítica, em ordem crescente de concentração. Para cada açúcar, as áreas dos picos foram plotadas contra a concentração injetada num gráfico e uma equação de regressão foi obtida a partir dos dados experimentais.

A Figura 2 apresenta a Curva de Calibração, obtida a partir dos cromatogramas ilustrados na Figura 1, dos açúcares Frutose e Glicose, respectivamente, obtidas no HPLC e utilizando a coluna Shodex SC1011.

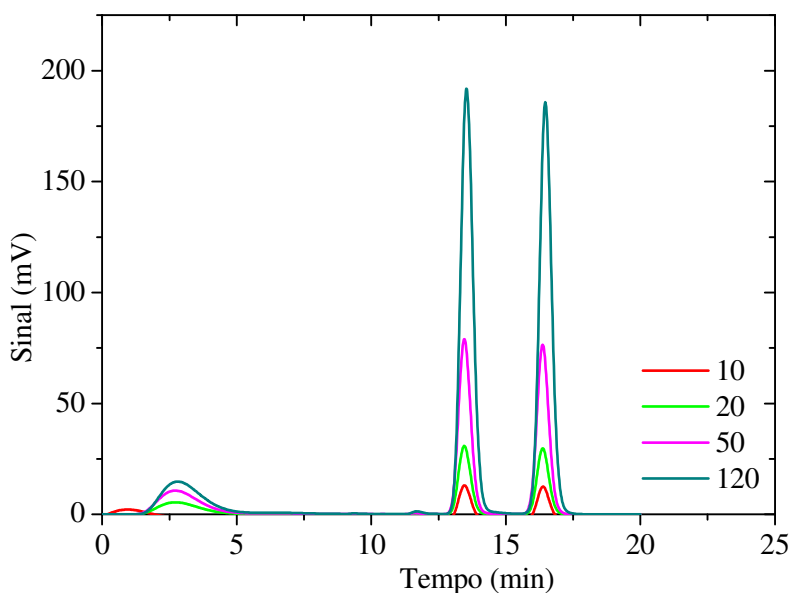


Figura 1: Cromatogramas obtidos na curva de calibração dos açúcares Glicose e Frutose na coluna Shodex SC1011.

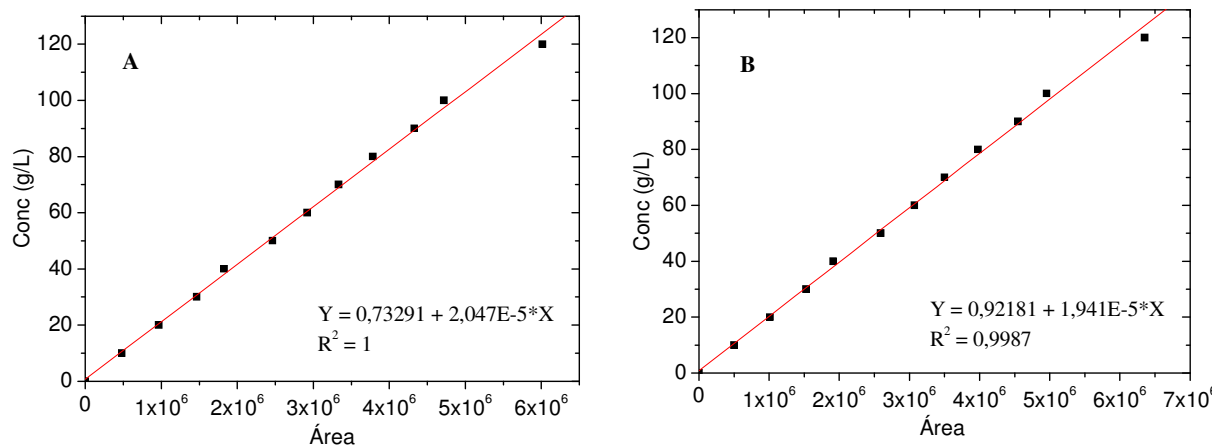


Figura 2: Curva de Calibração da (a) Frutose e (b) Glicose no HPLC.