



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

BRUNO BURNIER ARCANJO FERREIRA

**AVALIAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA (AMBERLITE IRA 67 E IRA 96)
PARA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO OBTIDO A PARTIR DO GLICEROL EM
COLUNA DE LEITO FIXO**

FORTALEZA

2017

BRUNO BURNIER ARCANJO FERREIRA

AVALIAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA (AMBERLITE IRA-67 E IRA-96)
PARA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO OBTIDO A PARTIR DO GLICEROL EM
COLUNA DE LEITO FIXO

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

Orientador: Prof^o. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.
Co-orientador: Prof^o. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

FORTALEZA

2017

BRUNO BURNIER ARCANJO FERREIRA

AVALIAÇÃO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA (AMBERLITE IRA-67 E IRA-96)
PARA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO OBTIDO A PARTIR DO GLICEROL EM
COLUNA DE LEITO FIXO

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

Orientador: Prof^o. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.
Co-orientador: Prof^o. Dr. Ivanildo José da Silva Junior.

Aprovada em: 23/06/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Jouciane de Sousa Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todas as bênçãos concedidas durante toda minha vida. Tenho certeza que sempre iluminou meus caminhos e me direcionou para boas escolhas, me mantendo com fé, saúde e na esperança de um bom futuro. Sei que estará sempre ao meu lado e por isso nunca desistirei dos meus sonhos.

Aos meus maravilhosos pais, Conceição e Alvino, por todo amor, cuidado, educação, compreensão, princípios ensinados e apoio incondicional. Sou e sempre serei muito grato por tudo que sempre fizeram por mim. Tenho a certeza de que fariam tudo para me ver feliz e por eles lutarei sempre.

Ao meu querido irmão, Leandro e à minha tia, Isabel: vocês sempre me apoiaram, incentivaram e acreditaram no meu potencial. Todo apoio vindo de vocês foi extremamente importante.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira, por ter sido tão receptivo quando o procurei para orientação. Por toda atenção, paciência, compreensão, confiança e ensinamentos dados. Sua ajuda e incentivo foram essenciais para realização deste trabalho. Muito Obrigado.

Ao meu Co-Orientador, Prof. Dr. Ivanildo José, por me receber tão bem no laboratório o qual trabalha e por sua disponibilidade. Pela paciência, confiança e conhecimentos transmitidos.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna e Dra. Jouciane de Sousa Silva, por toda atenção e conhecimentos transmitidos.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, por todos os ensinamentos transmitidos, os quais foram essenciais durante o curso de mestrado.

Aos professores de graduação do Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela dedicação e ensinamentos transmitidos, que me possibilitaram ter um grande aprendizado.

À Prof.^a Dra. Maria do Carmo (Carminha), por ter sido tão importante durante minha graduação. Por toda atenção, confiança, paciência, compreensão, amizade e por todo o apoio que me deu. Com você aprendi muito mais do que ciência e tecnologia, adquiri conhecimentos e valores que levarei para a vida toda. Você é uma pessoa iluminada que apareceu na minha vida e sua ajuda e incentivo fez toda a diferença para que eu chegasse até aqui. Do fundo do meu coração, muito obrigado.

Aos amigos do Laboratório de Análise Sensorial, Vanderson, Tatiana e Marina, pela amizade, apoio, incentivo, conhecimentos transmitidos e pelos momentos de alegria que vivemos.

À Prof.^a. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo e aos colegas do Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LABPIM) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC pela parceria na realização das análises por HPLC.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisas em Separações e Reações - 1 (LP1), pela amizade, pelo bom convívio, pela ajuda nos momentos difíceis e auxílio nas atividades, pelo apoio e troca de conhecimentos. Foi muito bom poder fazer parte do Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção (GPSA).

Ao pessoal do Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL), por todo auxílio prestado durante a realização deste trabalho, em especial à Rosi Arcanjo, pelo interesse e disponibilidade em sempre ajudar independente da distância.

À Prof.^a. Dra. Maria Valderéz Ponte Rocha e aos colegas do GPBio do Departamento de Engenharia Química da UFC pelo auxílio na realização das análises por HPLC.

Aos meus colegas de mestrado, em especial à Randreane, Dayala e Natan, pela ajuda durante os momentos mais complicados, pela companhia e parceria nas aulas e atividades, pelas dicas e ensinamentos compartilhados, por todo o apoio e pelos momentos de diversão e descontração.

Aos meus queridos amigos: Felipe, Natasha, Nayra, Misrael, Thiago, Thayane e Carol que acompanharam muitos momentos importantes da minha vida. Pela amizade, confiança, apoio, conselhos, incentivo, por todos os incríveis momentos que já vivemos juntos. Levarei vocês para sempre comigo.

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de cursar uma graduação e seguir para um curso de mestrado, adquirindo muito aprendizado durante anos, contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos durante o curso de mestrado.

A todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

*“São as nossas escolhas, mais do que as nossas capacidades,
que mostram quem realmente somos.”*

(Alvo Dumbledore)

RESUMO

O ácido láctico apresenta-se como uma das principais substâncias que pode ser obtida a partir da conversão química do glicerol via catálise heterogênea. Grande atenção tem sido dada atualmente à sua utilização na indústria de polímeros. Os monômeros da molécula de ácido láctico podem ser usados para produção do poli ácido láctico que tem aplicações como plásticos biodegradáveis. Assim, é importante o estudo e a otimização dos processos de produção, recuperação e purificação do ácido láctico. Uma tecnologia bastante promissora na separação e recuperação de ácido láctico consiste na cromatografia por troca iônica, onde são utilizadas resinas de troca iônica que podem ser facilmente regeneradas. Das vantagens que a cromatografia apresenta sob outros processos, pode-se destacar a redução no consumo de energia, volume de efluentes e consumo de químicos. O objetivo desse trabalho foi realizar um estudo sobre a adsorção de ácido láctico (obtido da conversão do glicerol resultante da produção de biodiesel) por cromatografia de troca iônica pelas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96. Foram obtidas curvas de ruptura com diferentes concentrações de alimentação de ácido láctico (40 - 160 g/L) e a partir delas foram construídas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 60 °C. Com os dados de concentração de ácido láctico para cada condição estudada, foi feito o ajuste do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir e de Henry. Foram também realizados estudos sobre a separação e purificação em coluna de leito fixo com soluções monocomponentes de ácido láctico, soluções monocomponentes de glicerol, misturas binárias (ácido láctico e glicerol) e solução real obtida da conversão química do glicerol (via catálise heterogênea). O modelo de Força Motriz Linear (LDF) foi empregado para reproduzir o comportamento das curvas de ruptura e para estimar parâmetros de transferência de massa, utilizando o software comercial gPROMS. Foi possível concluir que a aplicação da metodologia proposta para separação do ácido láctico em coluna de leito fixo apresentou melhores resultados quando foi utilizada a temperatura de 30 °C em ambos os adsorventes. Contudo, a resina Amberlite IRA 96 foi o adsorvente que mostrou melhores resultados quanto à capacidade de adsorção e recuperação do ácido láctico após a etapa de eluição nos ensaios de adsorção e dessorção, apresentando valores de 33,1% (solução monocomponente), 34,2% (mistura binária) e 22,9% (solução real). Ambas as resinas não adsorveram o glicerol, não apresentando afinidade por esta molécula. O modelo aplicado para obtenção das curvas de ruptura simuladas para o ácido láctico sob diferentes condições de concentração e temperatura, previu bem os dados experimentais.

Palavras-chave: Ácido Láctico. Adsorção. Troca Iônica.

ABSTRACT

Lactic acid is one of the main substances that can be obtained from the chemical conversion of glycerol via heterogeneous catalysis. Great attention has now been given to its use in the polymer industry. Monomers of the lactic acid molecule can be used for the production of poly lactic acid which has applications as biodegradable plastics. Thus, it is important to study and optimize lactic acid production, recovery and purification processes. A very promising technology in the separation and recovery of lactic acid consists of ion exchange chromatography, where ion exchange resins that can be easily regenerated are used. Of the advantages that the chromatography presents displays under other processes, it is possible to emphasize the reduction in the consumption of energy, volume of effluents and consumption of chemicals. The aim of this work was to perform a study on the adsorption of lactic acid (obtained from the conversion of glycerol resulting from the production of biodiesel) by ion exchange chromatography using Amberlite IRA 67 and IRA 96 resins. Adsorption isotherms were constructed at temperatures of 30 °C, 40 °C and 60 °C from the breakthrough curves obtained with different concentrations of lactic acid (40 - 160 g/L). With the data of lactic acid concentration for each studied condition, the adjustment of the adsorption isotherm model of Langmuir and Henry was made. Studies were also carried out on the separation and purification of a fixed bed column with lactic acid monocomponent solutions, glycerol monocomponent solutions, binary mixtures (lactic acid and glycerol) and real solution obtained from the chemical conversion of glycerol (via heterogeneous catalysis). The Linear Driving Force (LDF) model was used to reproduce the behavior of the breakthrough curves and to estimate mass transfer parameters using commercial gPROMS software. It was possible to conclude that the application of the proposed methodology for separation of lactic acid in fixed bed column presented better results when the temperature of 30 °C in both adsorbents. However, the Amberlite IRA 96 resin was the adsorbent that showed the best results regarding the adsorption capacity and recovery of the lactic acid after the elution step in the adsorption and desorption tests, presenting values of 33.1% (single-component solution), 34, 2% (binary mixture) and 22.9% (real solution). Both resins did not adsorb the glycerol and did not have affinity for this molecule. The model applied to obtain the simulated breakthrough curves for lactic acid under different concentration and temperature conditions predicted the experimental data well.

Keywords: Lactic acid. Adsorption. Ion exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo de separação por cromatografia de troca iônica	20
Figura 2 -	Isotermas de adsorção	27
Figura 3 -	Curva de ruptura (<i>Breakthrough</i>) para coluna de leito fixo em função do tempo	29
Figura 4 -	Esquema de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura	30
Figura 5 -	Gráfico C/C_0 x t típico, obtido à saída da coluna	31
Figura 6 -	Adsorventes testados e sua estrutura química	32
Figura 7 -	Sistema experimental para ensaios em leito fixo	34
Figura 8 -	Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito	35
Figura 9 -	Esquema para determinação de porosidade no leito com o uso do traçador ...	36
Figura 10 -	Representação do volume de controle utilizado na modelagem	41
Figura 11 -	Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação 160 g/L na resina Amberlite IRA 67 nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲)	45
Figura 12 -	Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação 160 g/L na resina Amberlite IRA 96 nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲)	46
Figura 13 -	Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (40, 70, 100, 130 e 160 g/L) nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲) na resina Amberlite IRA 67. Ajuste utilizando a equação de Langmuir (- -) e Henry (—)	47
Figura 14 -	Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (40, 70, 100, 130 e 160 g/L) nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲) na resina Amberlite IRA 96. Ajuste utilizando a equação de Langmuir (- -) e Henry (—)	48
Figura 15 -	Cromatograma para solução comercial de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 130$ g/L; $T = 30$ °C; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 67	50

Figura 16 - Cromatograma para solução comercial de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 130 \text{ g/L}$; $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96	51
Figura 17 - Cromatograma para solução comercial de glicerol a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Glicerol}} = 120 \text{ g/L}$; $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67	52
Figura 18 - Cromatograma para solução comercial de glicerol a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Glicerol}} = 120 \text{ g/L}$; $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96	53
Figura 19 - Cromatograma para mistura binária comercial de ácido láctico e glicerol, $C_{0\text{Ácido láctico}} = 175 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 40\text{g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67	54
Figura 20 - Cromatograma para mistura binária comercial de ácido láctico e glicerol, $C_{0\text{Ácido láctico}} = 175 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 40 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96	55
Figura 21 - Cromatograma para mistura proveniente do processo químico (catálise heterogênea), $C_{0\text{Ácido láctico}} = 167 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 37 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67	57
Figura 22 - Cromatograma para mistura proveniente do processo químico (catálise heterogênea), $C_{0\text{Ácido láctico}} = 167 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 37 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96	58
Figura 23 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração	61
Figura 24 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 40 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração	61
Figura 25 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 60 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração	62

- Figura 26** - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração **62**
- Figura 27** - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 40 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração **63**
- Figura 28** - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 60 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração **63**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Diferenças entre a adsorção química e física	26
Tabela 2 -	Características das resinas testadas (Dados fornecidos pelo fabricante)	33
Tabela 3 -	Concentração de alimentação das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção e dessorção para as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	39
Tabela 4 -	Parâmetros do modelo matemático	43
Tabela 5 -	Valores utilizados na caracterização dos leitos adsorventes	44
Tabela 6 -	Constantes de Langmuir (q_m e b) e de Henry (H) em diferentes temperaturas nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	49
Tabela 7 -	Massa de ácido lático em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução monocomponente de ácido lático utilizando como eluente HCl 1,0 M a temperatura de 30 °C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	51
Tabela 8 -	Massa de glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução monocomponente de glicerol utilizando como eluente HCl 1,0 M a temperatura de 30 °C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	53
Tabela 9 -	Massas de ácido lático e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido lático (concentração de 100 g/L) e glicerol (concentração de 70 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0 M a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 67	55
Tabela 10 -	Massas de ácido lático e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido lático (concentração de 175 g/L) e glicerina (concentração de 40 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0 M a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 96	56
Tabela 11 -	Massas de ácido lático e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real de ácido lático (concentração de 167 g/L) e glicerina (concentração de 37 g/L) oriunda do processo químico (catálise heterogênea) utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 67	58
Tabela 12 -	Massas de ácido lático e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da solução real de ácido lático (concentração de 167 g/L) e glicerina (concentração de 37 g/L) oriunda do processo químico (catálise heterogênea) utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C na	

resina Amberlite IRA 96	59
Tabela 13 - Valores de k_g para o ácido láctico a várias concentrações e temperaturas para as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	60
Tabela 14 - Parâmetros de entrada para a simulação (software g-Proms) das curvas de ruptura monocomponentes de ácido láctico nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação das resinas de acordo com os grupos funcionais fixados à matriz	22
---	-----------

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PAL	Poli Ácido Lático
CTI	Cromatografia de Troca Iônica
CLAE	Cromatografia líquida de alta Eficiência
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
LP1	Laboratório de Pesquisas em separações e reações 1
DVB	Divinilbenzeno
LDF	Linear Driving Force
gPROMS	general Process Modeling System

LISTA DE SÍMBOLOS

q^*	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida, g/L
C	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, g/L
H	Constante de adsorção linear (Henry), adimensional
b	Constante de Langmuir, L/g
q_m	Capacidade máxima de adsorção, g/L
C_0	Concentração inicial, g/L
V_c	Volume da coluna, ml
Q	Vazão volumétrica, mL/min
ε	Porosidade do leito, adimensional
A	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
t	Tempo, min
D_{ax}	Dispersão axial, cm ² /min
k_p	Coefficiente de transferência de massa, min ⁻¹
V_m	Volume morto, mL
t_m	Tempo morto, min
t_r	Tempo de retenção, min
Re	Número de Reynolds, adimensional
u	Velocidade média do fluido, cm/min
d_p	Diâmetro da partícula adsorvente, cm
ρ	Densidade do fluido, g/cm ³
μ	Viscosidade do fluido, cm ² /s
Pe	Número de Peclet, adimensional
M_0	Massa de ácido láctico na solução inicial, g
M_{el}	Massa de ácido láctico após etapa de eluição, g
M_{ads}	Massa de adsorvente na coluna, g

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Ácido láctico	18
2.2	Técnicas de separação e/ou purificação do ácido láctico	19
2.3	Separação por cromatografia de troca iônica	19
2.3.1	<i>Resinas de troca iônica – princípios e características</i>	20
2.3.2	<i>Classificação das resinas de troca iônica</i>	21
2.4	Aplicação da cromatografia de troca iônica ao ácido láctico	22
2.5	Adsorção – princípios fundamentais	25
2.5.1	<i>Equilíbrio de adsorção – modelos de isothermas</i>	26
2.6	Adsorção em leito fixo	28
2.6.1	<i>Curvas de ruptura (Breakthrough)</i>	29
3	MATERIAIS E METÓDOS	32
3.1	Reagentes	32
3.2	Adsorventes	32
3.3	Colunas cromatográficas	33
3.4	Equipamentos	33
3.5	Procedimento Experimental	34
3.5.1	<i>Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo</i>	34
3.5.2	<i>Caracterização do leito (Parâmetros hidrodinâmicos)</i>	35
3.5.2.1	<i>Cálculo da porosidade do leito (ϵ)</i>	36
3.5.2.2	<i>Estimativa da Dispersão Axial (D_{ax})</i>	37
3.6	Determinação de isothermas de adsorção monocomponente em leito fixo	38
3.7	Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de ruptura)	38
3.8	Ensaio de adsorção e dessorção com solução monocomponente de ácido láctico, solução monocomponente de glicerol, mistura binária (ácido láctico e glicerol) e solução real de ácido láctico advinda do processo químico (via catálise heterogênea) em leito fixo	39
3.9	Determinação da concentração de ácido láctico e/ou glicerol	39
3.10	Determinação da recuperação e produtividade do ácido láctico	40

3.11	Modelagem do processo e estimativa de parâmetros	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Caracterização do leito (Parâmetros Hidrodinâmicos)	44
4.2	Determinação de isothermas de adsorção monocomponente em leito fixo	45
4.3	Ensaio de adsorção e dessorção com solução monocomponente de ácido lático em leito fixo	50
4.4	Ensaio de adsorção e dessorção com solução monocomponente de glicerol em leito fixo	52
4.5	Ensaio de adsorção e dessorção com misturas binárias (ácido lático e glicerol) em leito fixo	54
4.6	Ensaio de adsorção e dessorção com solução real de ácido lático advinda do processo químico via catálise heterogênea em leito fixo	57
4.7	Determinação do coeficiente de transferência de massa (k_p)	59
5	CONCLUSÕES	65
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	66
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE A – CURVAS DE RUPTURA DE ÁCIDO LÁTICO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NAS TEMPERATURAS DE 30 °C, 40 °C E 60 °C PARA AS RESINAS AMBERLITE IRA 67 E IRA 96	71
	APÊNDICE B - MODELO DO LEITO FIXO NA FORMA INTERPRETADA PELO GPROMS	73

1 INTRODUÇÃO

Na reação de transesterificação para produção do biodiesel, cerca de 10% em massa da matéria-prima utilizada é convertido em glicerol, seu principal sub-produto. Devido aos incentivos do governo para aumentar a independência com relação ao petróleo e atender à crescente demanda de energia, o mercado de biodiesel tem crescido cada vez mais, tendo como consequência um aumento na produção do glicerol. Devido ao desequilíbrio entre a oferta e a demanda atual de glicerol no mercado mundial, os preços do produto caíram bastante e os produtores de biodiesel têm encontrado poucas opções de como gerenciar o glicerol, que tem se tornado essencialmente um resíduo (MOITA, FRECHES e LEMOS, 2014).

Portanto, várias pesquisas têm sido realizadas com o propósito de encontrar alternativas para a utilização desse volume excedente de glicerol, de modo a convertê-lo em outros produtos químicos de maior valor agregado.

Nesse contexto, o ácido láctico é considerado uma das principais substâncias que pode ser obtida a partir do glicerol e tem sido utilizado para a produção de poli ácido láctico (PAL), um polímero biodegradável que pode ser utilizado para diversas finalidades na indústria (GARRET, SRINIVAS e AHRING, 2015).

A recuperação e a purificação de um produto são etapas muito importantes após um processo de síntese, biológica ou química. Os processos convencionais de separação de ácido láctico apresentam alguns problemas. No caso da extração reativa, o ácido láctico é dificilmente extraído por solventes orgânicos comuns, sendo necessárias quantidades elevadas destes solventes para extração, além dos efeitos tóxicos que podem ocasionar. Já na eletrodialise, os problemas encontrados neste processo referem-se às incrustações ocasionadas nas membranas utilizadas para separação, além de um alto custo operacional. Sendo assim, uma tecnologia bastante promissora na separação e recuperação de ácido láctico, consiste na cromatografia por troca iônica, onde são utilizadas resinas de troca iônica que podem ser facilmente regeneradas (GAO *et al.*, 2010).

Nos últimos anos diversos trabalhos vêm sendo publicados apresentando as vantagens do processo de cromatografia por troca iônica, utilizando vários tipos de materiais trocadores de íons. Das vantagens que a cromatografia apresenta sob outros processos, pode-se destacar a redução no consumo de energia, volume de efluentes e consumo de químicos (BLANC *et al.*, 2015).

As pesquisas relatadas na literatura mostram que, embora os princípios de separação de ácidos orgânicos por cromatografia de troca iônica sejam conhecidos, diferentes condições operacionais ainda podem ser estudadas em determinados sistemas e a realização de mais estudos sobre o mecanismo e eficiência de adsorção de ácido láctico sob diferentes condições de operação são necessários e importantes, de modo à sempre buscar uma otimização dos processos.

1.1 Objetivos

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

- Obtenção das curvas de ruptura (“*breakthrough*”) em diferentes temperaturas com soluções monocomponentes de ácido láctico;
- Avaliação das capacidades de adsorção dos adsorventes: Amberlite IRA 67 e Amberlite IRA 96;
- Avaliação comparativa da adsorção do glicerol (solução monocomponente e mistura binária) com a adsorção de ácido láctico;
- Modelagem e simulação do processo de adsorção em leito fixo para estimativa de parâmetros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ácido lático

O ácido lático (ácido 2-hidroxiopropanóico, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) é um ácido orgânico natural muito importante possuindo diferentes aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos, couro, têxtil, produtos farmacêuticos e indústrias químicas (OKANO *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2012).

O ácido lático exerce um papel importante relacionado à suas aplicações nas indústrias farmacêuticas e de cosméticos. Sua utilização abrange a formulação de pomadas, loções e também o preparo de soluções antiacne e umectante (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008).

Polímeros à base de ácido lático são também aplicados na produção de órgãos artificiais biocompatíveis, estruturas autodissolúveis e carreadores de drogas com liberação controlada (KISHOR, TRIVEDI e PATEL, 2007).

Atualmente no mercado, o ácido lático tem sido utilizado principalmente como aditivo em alimentos ou para a produção de PAL, um polímero biodegradável que pode ser empregado na produção de copos e embalagens plásticas biodegradáveis (GARRET, SRINIVAS e AHRING, 2015). Este ácido orgânico pode ainda ser usado como pré-cursor para vários outros produtos biorrenováveis, como ácido acrílico para dessecantes ou produção de polímeros, lactato de etilo ou 2,3-propanodiona para uso como solventes (DUSSELIER *et al.*, 2013).

Sua obtenção se dá através de duas formas diferentes: (1) por fermentação microbiana de carboidratos ou (2) por síntese química. O processo de fermentação resulta principalmente em L – ácido lático, enquanto a síntese química conduz a misturas racêmicas dos dois isômeros de ácido lático (CALVO *et al.*, 2014).

O processo via síntese química para a obtenção do ácido lático pode ser realizado através do processo de catálise homogênea da glicerina, utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador. Neste processo as elevadas temperaturas da água e pressão comportam-se como um meio reacional com boas propriedades (SHEN *et al.*, 2009). No entanto, devido à alta alcalinidade e temperatura elevada, é necessário usar reatores específicos, para evitar alta corrosividade e preocupações relevantes em escala industrial (RAMÍREZ-LÓPEZ *et al.*, 2010).

Outra forma de obtenção do ácido lático é através da conversão do glicerol via catálise heterogênea. A utilização de catalisadores sólidos no meio reacional inclui vantagens

tais como, baixa corrosividade, reutilização do catalisador, reação a baixa temperatura e fácil separação do catalisador/produto, reduzindo assim os resíduos químicos (CHEN *et al.*, 2014).

2.2 Técnicas de separação e/ou purificação do ácido láctico

Diferentes métodos são relatados na literatura para a separação e/ou recuperação de ácido láctico, como a extração reativa (SUN *et al.*, 2006), eletrodialise (MADZINGAIDZO *et al.*, 2002) e a técnica de separação por troca iônica (JOHN, NAMPOOTHIRI e PANDEY, 2008).

Diante dos problemas já mencionados em alguns desses métodos, uma tecnologia que se apresenta bastante promissora na separação e recuperação de ácido láctico, consiste na cromatografia por troca iônica, onde são utilizadas resinas de troca iônica que podem ser facilmente regeneradas (LI *et al.*, 2009). Existem muitas resinas trocadoras de íons comerciais disponíveis apresentando diferentes estruturas e grupos funcionais. Assim, existe uma variação nas suas propriedades físico-químicas (basicidade, capacidade de troca, susceptibilidade para regeneração) que podem controlar seu uso para determinados sistemas (TONG *et al.*, 2004).

2.3 Separação por cromatografia de troca iônica

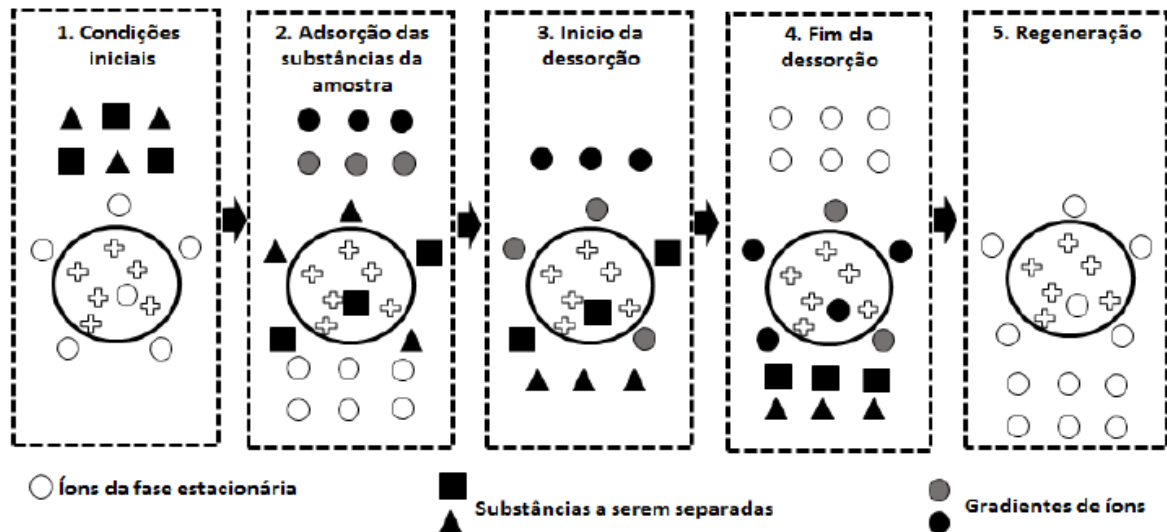
Reconhecido como um método físico-químico de separação, a cromatografia fundamenta-se na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre em virtude de diferentes interações entre duas fases, uma móvel e uma estacionária. Devido à possibilidade de combinações entre as fases móvel e estacionária, a cromatografia torna-se uma técnica de versátil e de grande aplicação (CASS e DEGANI, 2001).

Os processos adsorptivos na cromatografia de troca iônica possuem algumas vantagens sobre os demais, se mostrando um processo de fácil operação, sendo amplamente conhecido e estudado, o que o torna uma técnica atrativa e economicamente viável para a recuperação e purificação de bioprodutos, como os ácidos orgânicos (SILVA, 2010).

Um esquema geral de separação por troca iônica é apresentado na Figura 1, em que o primeiro estágio representa as condições iniciais do processo. Existe um equilíbrio entre os trocadores iônicos, onde normalmente são utilizados ânions e cátions simples como cloro e sódio, como contra íons (íons presentes na matriz). A aplicação e adsorção das substâncias presentes na amostra acontecem no segundo estágio, onde os íons são liberados na fase estacionária em quantidade equivalente à adsorvida. A diferença será a posição e origem do

sítio de troca. Estes sítios são um grupo iônico com capacidade de formar uma ponte eletrostática com um íon de carga oposta (YAGINUMA, 2007).

Figura 1 - Mecanismo de separação por troca iônica.



Fonte: Adaptado de YAGINUMA, (2007).

O estágio 3 caracteriza o início da dessorção, onde as substâncias que ficaram retidas na coluna são removidas pela troca de eluente. As últimas etapas, 4 e 5, referem-se a remoção de substâncias não eluídas anteriormente sob as condições iniciais de operação e o reequilíbrio dos trocadores iônicos, ou seja, a regeneração da coluna. Portanto, a separação das substâncias ocorre devido à diferença de graus de interação delas com o trocador iônico (YAGINUMA, 2007).

2.3.1 Resinas de troca iônica – princípios e características

A história das resinas de troca iônica sintéticas teve início em 1935, quando Adams e Holmes iniciaram a fabricação de produtos de polimerização com propriedades de troca aniônica e catiônica. Assim, em 1939, Griessbach em seu clássico trabalho, apontou o potencial de uso destes novos trocadores iônicos, que não serviam somente para a purificação de água, mas possuíam excelentes propriedades, se mostrando útil também para adsorção, formação de complexos, separação, purificação, conversão e recuperação (CREN, 2009).

As resinas de troca iônica são definidas como polímeros de alto peso molecular contendo grupos iônicos como parte integral de sua estrutura. Uma resina sem os grupos iônicos afixados é considerada uma resina de adsorção. Atualmente, as resinas mais utilizadas

provêm do processo de polimerização, como as de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno, por ser mais duráveis e de alta capacidade, além de estáveis química e termicamente (CREN, 2009).

Difusividade, seletividade de íons e capacidade para regeneração são alguns dos fatores considerados essenciais para que uma resina seja considerada ideal para um processo (ALEXANDRATOS, 2009).

Vários fatores, como temperatura e pH da solução, peso molecular e intensidade da carga da espécie iônica presente nas fases, natureza do solvente e tempo de contato entre os íons presentes na solução e na resina, geometria da resina, tamanho das partículas da resina, força iônica na solução, podem influenciar o desempenho das resinas trocadoras de íons (ANAND *et al.*, 2001).

Diversas características fazem com que as resinas de troca iônica sejam tão importantes em aspectos tecnológicos (SILVEIRA, 2006):

- São aplicáveis nas mais diversas situações devido à possibilidade de combinações entre os diferentes tipos;
- Podem ser produzidas em larga escala com preços competitivos a outros materiais;
- Podem ser regeneradas em colunas (não necessitando removê-las), podendo assim ser reutilizadas por inúmeros ciclos;
- Permitem que alguns parâmetros operacionais possam ser ajustados para minimizar custos e maximizar desempenho, tais como: passagem-simples, passagem dupla, contracorrente;
- Sendo possível a regeneração, tornam-se adsorventes associados a processos que respeitam o ambiente.





2.3.2 Classificação das resinas de troca iônica

Dois partes principais constituem uma resina de troca iônica: uma parte constituída por uma matriz polimérica, geralmente estireno reticulado com divinilbenzeno (DVB) e outra parte constituída por grupos funcionais carregados positivamente ou negativamente (GUO, CHANG e HUSSAIN, 2009).

As resinas trocadoras de íons variam em dois tipos de acordo com a constituição do seu grupo matricial em microporosas (ou tipo gel polimérico) ou macroporosas (polímero macrorreticular) (ALEXANDRATOS, 2009).

A classificação dos diferentes tipos de resina de troca iônica é estabelecida conforme o tipo de material que é obtida a matriz da resina, a estrutura do polímero e ainda de acordo com o grupo funcional fixado à matriz (Quadro 1).

Quadro 1 - Classificação das resinas trocadoras de íons de acordo com os grupos funcionais fixados à matriz.

Classificação	Grupo Funcional	Estrutura Química
Resinas Catiônicas Fortes	Ácido Sulfônico	 — SO₃H
Resinas Catiônicas Fracas	Carboxílicos ou Fosfórico	 — CO₂H
Resinas Aniônicas Fortes	Amônio-Quartenários	 — CH₂ — N⁺ — CH₃ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ OH⁻
Resinas Aniônicas Fracas	Amino-Grupos	 — CH₂ — N: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Fonte: Autoria própria.

2.4 Aplicações da cromatografia de troca iônica ao ácido láctico

Na literatura ainda são poucos os trabalhos encontrados sobre a separação e/ou purificação do ácido láctico por meio da adsorção por troca iônica. A seguir encontram-se alguns trabalhos que foram publicados e realizaram estudos sobre a aplicação da adsorção por troca iônica para separação e recuperação do ácido láctico.

Moldes *et al.* (2003), realizaram um estudo comparativo entre quatro resinas de troca iônica, Amberlite IRA 900, IRA 400, IRA 96 e IRA 67 na recuperação de ácido láctico. Foram avaliados parâmetros como a capacidade, cinética e seletividade das resinas. Antes de sua utilização as resinas foram convertidas para as formas OH⁻ e Cl⁻. As resinas que apresentaram melhor desempenho foram a Amberlite IRA 96 e IRA 67, que posteriormente

foram utilizadas no processo em leito fixo. Os autores puderam concluir ao final dos experimentos, que a resina de base fraca, Amberlite IRA 67, mostrou melhor desempenho.

A resina de troca iônica fracamente básica, Amaberlite IRA 92, foi utilizada nos experimentos relatados por Tong *et al.* (2004), sobre o estudo da purificação de ácido láctico proveniente de caldo de fermentação. Alguns fatores como a vazão, volume da amostra e pH foram sistematicamente analisados para melhorar a pureza, rendimento e produtividade na purificação de ácido láctico. Os resultados indicaram que no processo de purificação o aumento do pH do caldo de fermentação (de 5,0 a 6,0) pode melhorar significativamente o rendimento da recuperação, pureza e produtividade. Observaram ainda que a diminuição da taxa de fluxo e volume da amostra podem também melhorar o rendimento da recuperação e da pureza, porém aparentemente causa uma diminuição na produtividade. Foram encontrados valores de 82,6%, 96,2% e 1,16 g de ácido láctico/g de resina para o rendimento, pureza e produtividade, respectivamente, após otimização do processo.

No trabalho realizado por Gluszczyk *et al.* (2004), foram investigadas 18 resinas de troca iônica para a recuperação de ácido cítrico e ácido láctico. Algumas das resinas utilizadas eram fortemente básicas e outras fracamente básicas. Os autores puderam verificar com o estudo, que as resinas fracamente básicas foram mais adequadas para o processo de recuperação. A resina Amberlite IRA 92 foi considerada a melhor para a separação de ácido láctico.

John *et al.* (2008) também utilizaram resinas trocadoras de íons em seus estudos e analisaram a capacidade das resinas Amberlite IRA 402 e IRA 67 na avaliação comparativa para a recuperação de ácido láctico a partir de caldo fermentado proveniente do bagaço de mandioca. As resinas foram convertidas na forma OH⁻ e Cl⁻ antes de sua utilização. A resina de base fraca (IRA 67) na forma de cloreto foi mais eficiente que a resina de base forte (IRA 402) para recuperar o ácido láctico. Como em outros estudos, devido à presença de nutrientes e outros íons de lactato, a capacidade de ligação foi ligeiramente inferior ao usar meios fermentados (~ 93%) em vez das soluções aquosas de ácido láctico (~ 98%).

Nos estudos realizados por Gao *et al.* (2010), os efeitos da temperatura foram investigados na remoção de ácido láctico utilizando a resina de base fraca Amberlite IRA 67. Foi observado que a resina foi eficiente na separação do ácido láctico e que a adsorção final diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura (20 – 50 °C).

Gullón *et al.* (2010) empregaram a cromatografia por troca iônica em leito fixo para avaliar a separação de ácido láctico e oligossacarídeos obtidos da fermentação de derivados do bagaço de maçã. As resinas de troca iônica Amberlite IRA 96 (resina de base

fraca) e Amberlite IRA 400 (resina de base forte) foram utilizadas neste experimento. Foi verificado neste estudo que a capacidade de adsorção da IRA 96 foi maior do que a IRA 400, apresentando valores de 0,381 e 0,250 g de ácido láctico/g de resina, respectivamente. Um melhor desempenho também foi encontrado para a separação de oligossacarídeos.

Bayazit *et al.* (2011) realizaram um estudo comparativo sobre a eficiência de adsorção do ácido láctico em carbono ativado e resina fracamente básica IRA 67, com relação à sua porcentagem de separação. Foi possível concluir neste estudo que a resina IRA 67 apresentou maior eficiência do que o carbono ativado, ainda sendo observado que se a dose máxima de adsorvente for utilizada, a eficiência máxima será alcançada. Assim, os resultados mostraram que para 1,0 g de carbono ativado, a capacidade máxima de adsorção foi de 31,81% e para 2,0 g de resina foi de 89,09% para uma concentração inicial de soluto de 99,08 g/L.

Outro trabalho encontrado foi o realizado por Wu *et al.* (2012), onde foi estudado a capacidade de adsorção por uma resina polimérica AX-1, contendo um grupo hidroxila fenólico para a remoção de D – ácido láctico a partir de soluções aquosas em processo em leito fixo. O equilíbrio e a cinética de adsorção foram investigados e constataram uma alta capacidade de adsorção de D – ácido láctico por esta resina. O processo de adsorção foi caracterizado como exotérmico de acordo com os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados.

Wang *et al.* (2014) realizaram um experimento que descreve o desenvolvimento de um novo sistema integrado de fermentação e separação, com o objetivo de melhorar a produção de ácido láctico a partir do micro-organismo *Actinobacillus succinogenes*. Um problema que limita a fermentação por esse micro-organismo é a inibição causada pelo acúmulo de ácido láctico que é produzido. Por isso a necessidade de separação do mesmo. A resina utilizada neste estudo foi uma resina de troca de aniônica IPE-30Q, constituída de poliestireno, com alta afinidade para ácidos orgânicos. Os autores puderam observar que a produção de ácido láctico foi melhorada em 23% e que o período de crescimento celular foi prorrogado de 41 para 120 h. Os seguintes valores de produção foram obtidos: produção de ácido láctico sem sistema de separação com resina (135 g/L em 41 h); produção de ácido láctico com sistema de separação com resina (179 g/L em 96 h e 183,4 g/L em 120 h).

Garret *et al.* (2015) objetivaram testar a capacidade de remoção de ácido láctico em condições de elevada temperatura, da resina de base fraca IRA 67, de modo a proporcionar um controle de pH durante a fermentação homoláctica de açúcares da palha de milho, aumentando a produtividade da cultura utilizada. Os autores puderam concluir que a resina foi

efetiva na remoção de ácido láctico e foi capaz de manter o pH da fermentação por 108 dias sem precisar ser limpa ou removida, durante a qual a carga média de ácido láctico separado foi de 112,2 mg/g de resina.

Outro trabalho envolvendo o processo de separação de ácido láctico foi o realizado por Arcanjo, Fernandes e Silva (2015), onde estudaram a separação de ácido láctico produzido por conversão hidrotérmica do glicerol, utilizando as resinas de troca iônica Amberlite IRA 67 (resina microporosa) e IRA 96 (resina macroporosa) em coluna de leito fixo. Foram obtidas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas. Foi observado que o ácido láctico foi mais fortemente adsorvido pela resina IRA 96 do que pela IRA 67, com uma capacidade máxima de adsorção de 544 e 341 g/L, respectivamente, para a temperatura de 30 °C.

2.5 Adsorção – princípios fundamentais

A adsorção consiste em um fenômeno baseado na separação dos componentes de uma mistura por meio do fenômeno físico de transferência de massa. Uma fase fluida e uma fase sólida estão envolvidas no fenômeno de adsorção, no qual um componente da fase fluida, denominado adsorbato, é transferido para a superfície de um sólido, denominado adsorvente. As moléculas de adsorbato vão ficando retidas na superfície do adsorvente até que um equilíbrio entre as concentrações do adsorbato na solução e no adsorvente seja atingido. (McCABE *et al.*, 2001).

Diferentes forças podem estar envolvidas nas interações entre o adsorbato e o adsorvente. A depender do tipo de interação, a adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). A fisissorção envolve forças intermoleculares fracas, que inclui as forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo (RUTHVEN, 1984). A fisissorção é caracterizada como um processo reversível, podendo envolver a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente (DABROWSKI, 2001).

Já na quimissorção há a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o composto adsorvido, ocorrendo a formação de uma ligação química. A quimissorção é caracterizada como um processo irreversível devido às alterações na natureza química do adsorbato (DABROWSKI, 2001).

Por se tratar de um processo reversível, a separação e/ou purificação por adsorção, baseiam-se na fisissorção, uma vez que os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção (RUTHVEN, 1984).

As principais diferenças entre a adsorção física e a química são apresentadas na Tabela 1 (RUTHVEN, 1984).

Tabela 1 - Diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das espécies
Melhor desempenho a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, ativada e reversível.	Pode ser lenta, não ativada e irreversível.
Não há transferência de elétrons. Pode ocorrer polarização do adsorbato.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvente e adsorbato.

Fonte: RUTHVEN, (1984).

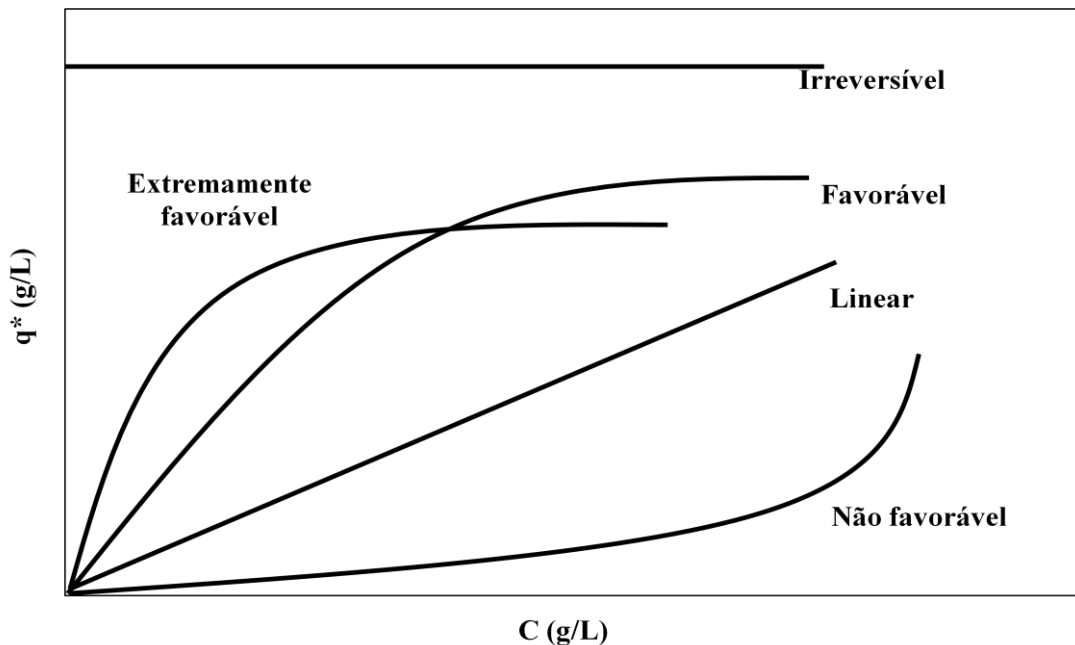
Alguns fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, como área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, além da interação adsorvente - adsorbato, pH, temperatura e tempo de contato, podem influenciar o processo de adsorção (MARIN, 2013).

2.5.1 Equilíbrio de adsorção – modelos de isotermas

O estudo do equilíbrio de adsorção é um ponto fundamental, pois fornece dados importantes sobre o processo, podendo indicar, por exemplo, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto (DABROWSKI, 2001).

A adsorção pode ser avaliada em termos quantitativos por meio das isotermas de adsorção. Elas representam a quantidade do adsorbato adsorvida por uma superfície adsorvente (q^*), em função da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (C), a temperaturas constantes (GOMES, 2010). Algumas das formas das isotermas mais comumente encontradas estão apresentadas na Figura 2 (McCABE *et al.* 2001).

Figura 2 - Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE *et al.*, (2001).

As isotermas do tipo côncavas para baixo são ditas favoráveis, pois grandes quantidades de soluto podem ser adsorvidas mesmo com baixas concentrações na fase fluida. As isotermas do tipo côncavas para cima refletem um comportamento não favorável à remoção do soluto, pois quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas. A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido, onde as moléculas são isoladas da sua vizinhança e pode ser representada pela lei de Henry (McCABE *et al.*, 2001).

Diversos modelos podem ser aplicados para analisar os dados de equilíbrio de adsorção, sendo um dos mais utilizados e encontrados na literatura, o modelo de Langmuir.

O modelo de isoterma proposto por Langmuir (1918) considera que a adsorção máxima sobre o adsorvente ocorre em monocamada. Este modelo considera ainda que as moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados, sendo que cada sítio acomoda apenas uma espécie adsorvida, de modo a estabelecer a regra de monocamada. Os sítios são energeticamente homogêneos, não existindo interação entre as espécies adsorvidas (ACCIOLY, 2008).

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 1:

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

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

Outro modelo de isoterma considerado o mais simples, consiste no modelo de Henry. Sua isoterma é do tipo linear e é representada pela Equação 2, sendo válida para sistemas de baixa concentração de moléculas de adsorbato, em que as interações existentes entre elas são desprezíveis, onde não há competição pelos sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984):

$$q^* = H \cdot C \quad (2)$$

em que H é a constante da isoterma de Henry, q^* é a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente e C a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

2.6 Adsorção em leito fixo

O sistema em leito fixo consiste em uma estrutura experimental onde uma coluna é montada e empacotada com determinada quantidade de adsorvente fixa em seu interior. O sólido adsorvente será responsável por reter as moléculas de adsorbato encontradas diluídas na fase fluida (TREVISAM *et al.*, 2009). O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna ou porque o sólido é mantido empacotado e estático com filtros de contenção nas extremidades da coluna (KLEINUBING, 2006).

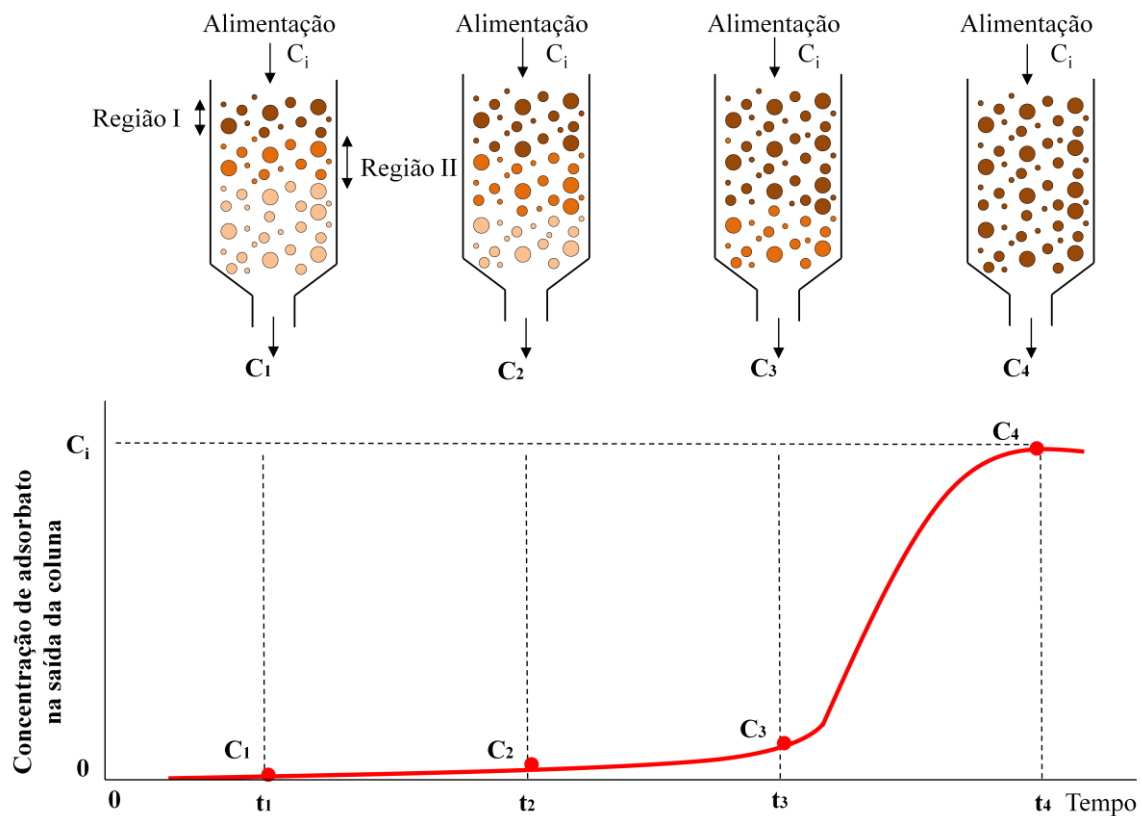
O estudo da dinâmica de colunas de adsorção em leito fixo é considerado importante, pois variáveis como tamanho de partícula, velocidade do fluido e dimensões do leito, possuem um importante impacto no sucesso econômico do processo, já que afetam os mecanismos de transporte e a extensão da mistura axial.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

2.6.1 Curvas de ruptura (*Breakthrough*)

O comportamento da adsorção de um determinado soluto sobre um adsorvente é representado pelas curvas de ruptura (*breakthrough*). Estas curvas são expressas em termos da razão entre a concentração de soluto à saída da coluna e a concentração de soluto à entrada, em função do tempo ou volume de solução tratado (OLIVEIRA, 2009).

Um exemplo de comportamento de uma curva de ruptura está representado na Figura 3, assim como sua respectiva curva de *breakthrough*:

Figura 3 – Curva de ruptura (*breakthrough*) para coluna de leito fixo em função do tempo.



Fonte: Autoria própria.

Admitindo um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução percola através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato.

No início da operação, todo o soluto é adsorvido, sendo sua concentração na saída da coluna praticamente nula (formação da zona estável de transferência de massa, onde a taxa de troca é muito rápida). A saturação da resina tem início no topo do leito, exatamente por onde a corrente líquida é alimentada.

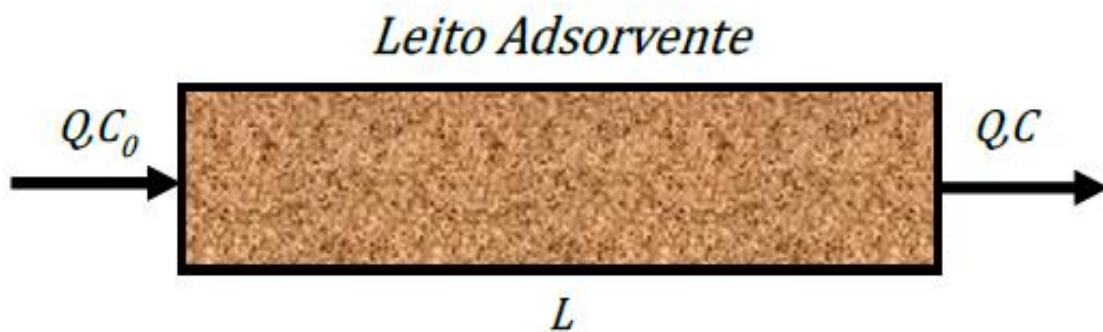
Em um dado instante de tempo, a metade do leito é saturada com adsorbato, porém a concentração do efluente na saída é praticamente zero (ponto 2).

A zona de transferência de massa migra com o tempo e a uma taxa constante em direção ao fundo da coluna, por onde o líquido é retirado. A partir de um dado tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente, diz-se que o adsorbato atingiu o ponto de ruptura (breakpoint) (ponto 3).

Quando o ponto de ruptura é alcançado, o fundo do leito ainda não chegou à saturação completa, sendo algum soluto ainda adsorvido pela resina. No ponto 4 a coluna está praticamente saturada com adsorbato. A porção da curva entre 3 e 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.

Em cada experimento, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através da Equação 6, que representa um balanço integral do soluto num dado instante t , após a coluna estar completamente saturada (Figura 4).

Figura 4 – Esquema de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura.



Fonte: Autoria própria.

Em que:

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

$$\int_0^t QC_0 dt = V_c \varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q + \int_0^t QC dt \quad (3)$$

Em que: C_0 é a concentração na entrada da coluna (g/L), C é a concentração de equilíbrio na fase fluida (g/L), V_c é o volume da coluna (cm³), Q é a vazão de operação (mL/min), ε é a porosidade do leito e q é a quantidade de ácido lático adsorvido na resina (g/L).

Rearranjando a equação, temos:

$$\int_0^t QC_0 dt - \int_0^t QC dt = V_c \varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q \quad (4)$$

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

$$q = \frac{C_0 [Q \int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt - \varepsilon V_c]}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (5)$$

Se

$$\int_0^t (1 - \frac{C}{C_0}) dt = A \quad (6)$$

Então,

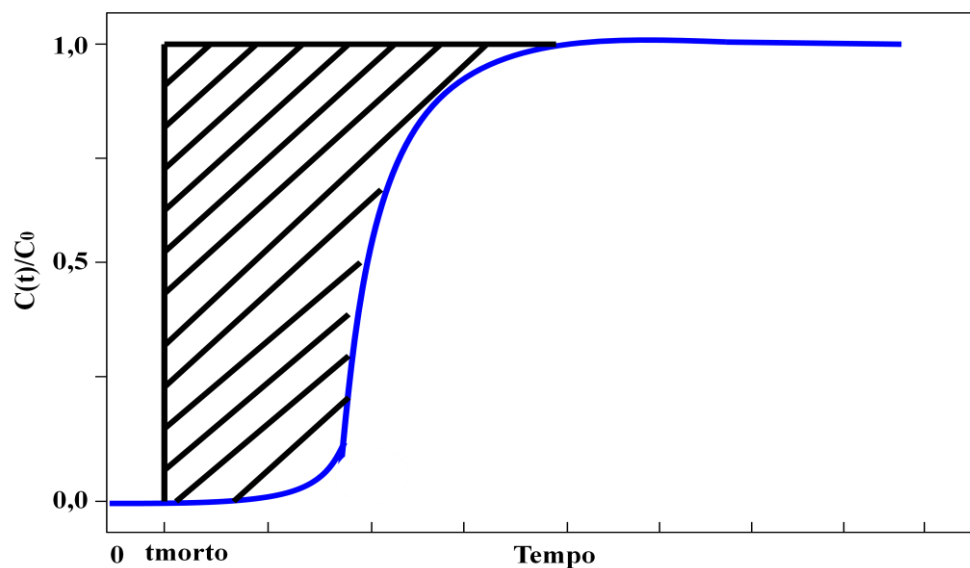
$$q = \frac{C_0 (AQ - \varepsilon V_c)}{(1 - \varepsilon)V_c} \quad (7)$$

Em que:

$$A = \int_{t_{morto}}^{\infty} [1 - \frac{C_i(t)}{C_0}] dt \quad (8)$$

Nas equações apresentadas anteriormente temos que A é a área delimitada pela curva, por $t = t_{morto}$ e $C/C_0 = 1,0$. A área A está ilustrada na Figura 5, como sendo a região hachurada da figura representando a capacidade adsortiva da resina frente ao ácido láctico.

Figura 5 - Gráfico $C/C_0 \times t$ típico, obtido à saída da coluna.



Fonte: Autoria própria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

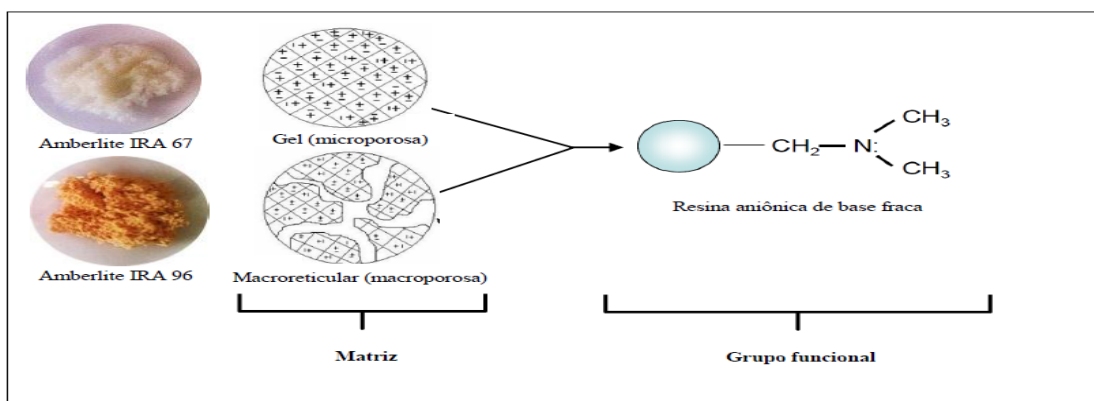
O ácido láctico 85% ($C_3H_6O_3$) utilizado nas soluções sintéticas para obtenção das isotermas de adsorção monocomponentes e misturas binárias foi proveniente da VETEC® (Brasil). Os demais reagentes utilizados de grau analítico foram ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e Glicerina ($C_3H_5(OH)_3$) também provenientes da VETEC® (Brasil). O indicador utilizado na titulação foi fenolftaleína 1% ($C_{20}H_{14}O_6$). Água deionizada ultrapura MilliQ (Milipore, EUA) foi utilizada para o preparo das soluções sintéticas utilizadas neste estudo.

A solução real de ácido láctico, obtida por síntese química (conversão do glicerol via catálise heterogênea) foi cedida pelo Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) para realização dos experimentos em leito fixo. As reações para obtenção da mistura real de ácido láctico e glicerol foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável de 300 mL equipado com um agitador mecânico (700 rpm). Uma quantidade de 0,6 g de catalisador, 300 mL de solução aquosa de glicerol e uma solução aquosa de NaOH (relação molar NaOH:glicerol = 1.1) foram carregadas no reator. A reação foi realizada a 230 °C e o tempo de reação foi de 3 h. Após este tempo, o catalisador foi separado por filtração a vácuo.

3.2 Adsorventes

Foram testados neste trabalho dois tipos de resinas de troca iônica, a fim de compará-las quanto à sua capacidade de remoção de ácido láctico de soluções sintéticas e/ou com presença de outras substâncias. As resinas utilizadas foram obtidas da Sigma-Aldrich, (Figura 6).

Figura 6 – Adsorventes testados e sua estrutura química.



Fonte: Arcanjo, 2014.

A Tabela 2 apresenta os tipos de resinas testadas, segundo suas características.

Tabela 2 – Características das resinas testadas (dados fornecidos pelo fabricante).

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

Fonte: Autoria própria.

3.3 Colunas cromatográficas

As colunas cromatográficas da Superformance (Gotec Labortechnic) para experimentos em leito fixo foram empacotadas com as resinas aniônicas Amberlite IRA 67 (Sigma-Aldrich), nas dimensões 2,5 cm x 11,0 cm e Amberlite IRA 96 (Sigma-Aldrich), nas dimensões 2,5 cm x 10,8 cm. Para a caracterização dessas colunas empacotadas com as resinas foram utilizados como traçadores a azul-dextrana (peso molecular: 2MDa) - Sigma-Aldrich e acetona (pureza: 99,5%) – VETEC® (Brasil).

3.4 Equipamentos

Os experimentos de adsorção foram realizados em um aparato experimental montado no Laboratório de Pesquisa em Separação e Reação 1 do DEQ/CT/UFC. Para os experimentos de caracterização do leito adsorvente (colunas Superformance), obtenção de curvas de ruptura e isotermas de equilíbrio, ensaios de purificação das soluções sintéticas de ácido láctico, soluções sintéticas de glicerol, soluções binárias (ácido láctico e glicerol) e solução real de ácido láctico obtido da conversão (catálise heterogênea) do glicerol resultante da produção de biodiesel, foi utilizado o sistema experimental representado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema experimental utilizado para ensaios em leito fixo.



Fonte: Autoria própria.

O sistema é composto dos seguintes elementos:

1. Fase móvel (Solução monocomponente de ácido láctico, solução monocomponente de glicerol, solução binária ou solução real de ácido láctico advinda do processo químico);
2. Bomba peristáltica (Watson Marlow, Modelo 401 U/D1)
3. Coluna Superformance (Gotec Labortechnik, Alemanha) recheada com resina (Amberlite IRA 67 ou IRA 96);
4. Coletor de frações (Büchi, Modelo C-660);
5. Banho Termostatizado (Tecnal, Modelo TE-2005).

3.5 Procedimento Experimental

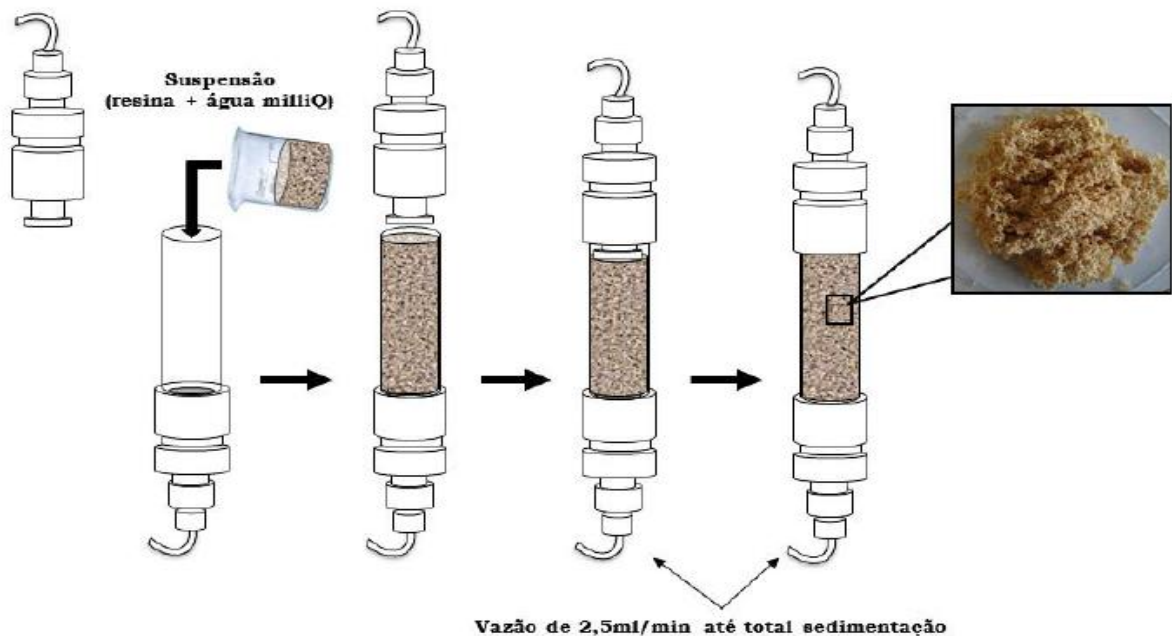
3.5.1 Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo

O empacotamento das colunas Superformance com as resinas Amberlite IRA 67 e Amberlite IRA 96 seguiu o procedimento abaixo. A Figura 8 mostra as etapas para este procedimento.

- a) Com o pistão montado apenas na extremidade inferior da coluna, foi medido o tamanho de todas as conexões utilizadas e o volume útil de cada coluna;

- b) Uma suspensão de aproximadamente 75% (v/v) de cada resina foi preparada (resina + água deionizada) e colocada aos poucos, com auxílio de uma espátula;
- c) A base superior da coluna, juntamente com o pistão superior, foi colocada de forma a não comprimir a suspensão, ajustando até a altura desejada e deixando escoar o excesso de líquido;
- d) No sistema, fez-se passar água numa vazão de 2,5 mL/min através da coluna no sentido ascendente para acomodar o recheio.

Figura 8 – Empacotamento das colunas Superformance para experimentos em leito fixo.



Fonte: Arcanjo, 2014.

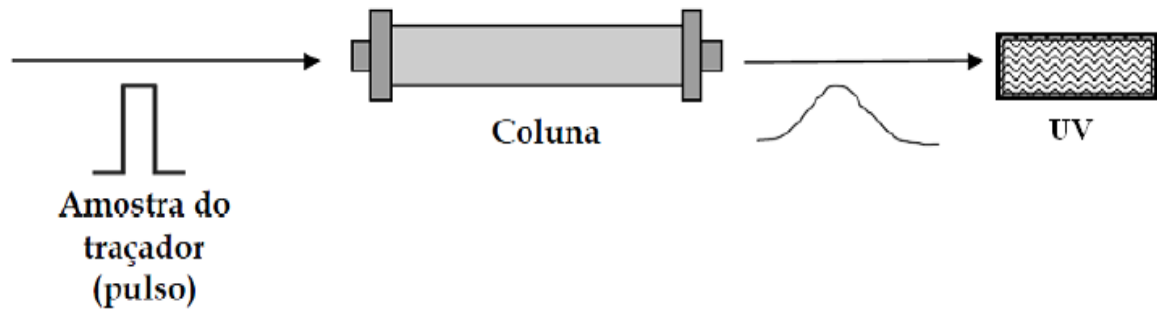
3.5.2 Caracterização do leito (Parâmetros Hidrodinâmicos)

A cromatografia em pulso foi a técnica utilizada para o cálculo da porosidade do leito empacotado. Essa técnica fundamenta-se no registro da concentração de um traçador à saída da coluna como resposta à injeção de certa quantidade de amostra à entrada da coluna (Figura 9) sob uma determinada vazão do líquido de arraste (fase móvel).

Para a determinação da porosidade do leito, foi utilizado um traçador (azul-dextrana) de alto peso molecular (aproximadamente 2MDa), que não penetra nos poros da resina, percorrendo apenas os espaços intersticiais do leito, não causando danos à sua estrutura e

podendo assim percolar por todo leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros.

Figura 9 – Esquema para determinação de porosidade do leito com o uso do traçador por cromatografia em pulso.



Fonte: Ramos, 2008.

3.5.2.1 Cálculo da porosidade do leito (ϵ)

Para a determinação da porosidade do leito, inicialmente, foi determinado o volume morto (V_m) do sistema cromatográfico que corresponde ao volume de todas as conexões e tubulações existentes desde o injetor até a saída do detector na ausência da coluna, dado pela Equação 9:

$$V_m = Qt_m \quad (9)$$

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

O tempo morto foi determinado utilizando uma solução de acetona 20% bombeada a uma vazão conhecida (na ausência da coluna) para que fosse possível observar o pulso de concentração no detector UV à saída do capilar. O tempo morto foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por 3 vezes consecutivas, pois essa determinação do tempo morto é importante tanto para o estudo da dinâmica em leito fixo, quanto para o cálculo de isotermas de equilíbrio.

Experimentos de pulsos cromatográficos foram realizados com a azul-dextrana nas resinas. Um volume de 200 μL de azul-dextrana 0,2% foi injetado na coluna recheada

com cada uma das resinas a uma vazão de 2,5 mL/min para que fosse possível observar o pulso de concentração no detector UV à saída do capilar. Esse procedimento foi feito utilizando um cronômetro e foi repetido por 3 vezes consecutivas para validação dos dados.

A vazão volumétrica foi determinada preliminarmente passando-se água no sistema, utilizando uma proveta graduada de 10 mL e um cronômetro para acompanhamento do valor real da mesma. A partir do tempo de retenção do composto não retido (t_r) registrado pelo sistema de detecção UV, foi possível calcular o valor da porosidade do leito, conforme a Equação 10:

$$t_r - t_m = \frac{\varepsilon V_c}{Q} \quad (10)$$

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

3.5.2.2 Estimativa da Dispersão Axial (D_{ax})

A partir do cálculo da porosidade do leito (ε), pode-se determinar o número de Reynolds (Re), através da Equação 11:

$$Re = \frac{u d_p \rho}{\varepsilon \mu} \quad (11)$$

Em que, d_p é o diâmetro da partícula adsorvente, u é a velocidade média do fluido no sistema, ρ é a densidade e μ é a viscosidade do fluido.

O número de Reynolds é necessário para determinar o número de Peclet (Pe), que pode ser estimado pela correlação empírica válida para líquidos escoando em meios porosos, de acordo com a Equação 12:

$$\varepsilon Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (12)$$

Assim, o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) pode ser calculado a partir do número de Peclet (Pe), utilizando a Equação 13:

$$Pe = \frac{ud_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (13)$$

3.6 Determinação de isothermas de adsorção monocomponente (ácido láctico) em leito fixo

Utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 7, as etapas abaixo foram seguidas para este procedimento:

- a) Lavou-se a coluna com água deionizada, a uma vazão de 2,5 mL/min por um determinado período, para garantir que todo o sistema estivesse em equilíbrio;
- b) Logo após, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução de ácido láctico à mesma vazão através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Durante esta etapa de saturação, frações de aproximadamente 5,0 mL foram recolhidas em pequenos recipientes à saída da coluna, as quais foram analisadas pelo método de titulação com hidróxido de sódio 0,5 M de modo a se obter a concentração do ácido no equilíbrio. O indicador utilizado foi a fenolftaleína 1%. Essa análise foi registrada desde o início do bombeamento da solução ($t = 0$) até a saturação da coluna;
- c) Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água deionizada e a eluição feita com HCl 1,0 M, sendo posteriormente tratada (regeneração) passando-se uma solução de hidróxido de sódio 0,5 M. Em seguida, foi feito o bombeamento de água deionizada.

Este procedimento foi repetido várias vezes para diferentes concentrações de alimentação com soluções monocomponentes de ácido láctico nas concentrações (C_0) de 40 g/L a 160 g/L em três temperaturas (30 °C, 40 °C e 60 °C). Os ajustes não lineares das isothermas de adsorção foram obtidos pelo software ORIGIN 6.0 (Microcal Software).

3.7 Estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de ruptura)

O estudo da dinâmica de adsorção foi realizado utilizando o método descrito em 3.6 para as soluções sintéticas monocomponentes de ácido láctico nas concentrações de 40 g/L a 160 g/L na vazão de 2,5 mL/min, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 60 °C.

3.8 Ensaio de adsorção e dessorção com solução monocomponente de ácido láctico, solução monocomponente de glicerol, mistura binária (ácido láctico e glicerol) e solução real de ácido láctico advinda do processo químico (via catálise heterogênea) em leito fixo

Utilizando o aparato experimental ilustrado na Figura 7, foram realizados ensaios de adsorção e dessorção nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96 para soluções com concentrações de alimentação conhecidas (Tabela 3). Após a estabilização do leito adsorvente com a passagem contínua de água deionizada iniciou-se o bombeamento da solução a ser avaliada, em sentido ascendente a uma vazão de 2,5 mL/min. Após a saturação da coluna, esta foi lavada com água deionizada e a eluição foi realizada com uma solução de HCl 1,0 M. Amostras foram coletadas, pelo coletor de frações, em volumes pré-determinados e em intervalos de 4 minutos, sendo as concentrações de ácido láctico e/ou glicerol determinadas por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O procedimento de eluição foi realizado a 60 °C nas duas colunas Superformance empacotadas com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 3 – Concentração de alimentação das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção e dessorção com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

	Ácido Láctico (g/L)	Glicerol (g/L)
Solução Monocomponente de Ácido Láctico	130	0
Solução Monocomponente de Glicerol	0	120
Mistura Binária	175	40
Solução Real de Ácido Láctico	167	37

Fonte: Autoria própria.

3.9 Determinação da concentração de ácido láctico e/ou glicerol

a) Volumetria de neutralização: alíquotas de volume de 5 mL, de acordo com a concentração do ácido láctico, foram tituladas com uma solução de NaOH 0,5 M padronizada com biftalato de potássio ($C_8H_5O_4K$). O indicador de viragem da titulação foi a fenolftaleína 1%, se tornando róseo quando alcançada a neutralização do ácido em solução. Para a padronização do NaOH pesou-se três massas de aproximadamente 0,050 g de biftalato de potássio e após dissolução em água, foram tituladas com a solução de NaOH 0,5 M, utilizando solução de fenolftaleína (1%) como indicador. Essa metodologia foi utilizada nas soluções monocomponentes de ácido láctico.

b) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE): as amostras coletadas durante os ensaios de adsorção e dessorção foram analisadas quanto ao teor de ácido láctico e/ou

glicerol por meio da CLAE utilizando uma metodologia adaptada de Long et al., (2011). O equipamento utilizado foi um sistema UFLC Prominence da Shimadzu, composto pela bomba LC-20AD, degaseificador DGU-20A5, forno CTO-20, módulo comunicador CBM-20A e detector de índice de refração RID-10A. O sistema foi equipado com uma coluna Biorad Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm) e operava a 60 °C com uma solução de H₂SO₄ 5 mM como eluente. Outras condições de operação: vazão de operação: 0,6 mL/min; volume de injeção: 100 µL e tempo de corrida : 20 minutos.

As concentrações em g/L para cada componente foram obtidas através de curvas de calibração preparadas com padrões analíticos, que correlacionam as concentrações dos padrões com as respectivas áreas dos cromatogramas.

3.10 Determinação da recuperação e produtividade do ácido láctico

A avaliação do desempenho de qualquer método de purificação baseia-se na recuperação (percentual da substância de interesse que é recuperada após o procedimento de purificação) (Equação 14):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{M_{el}}{M_0} \cdot 100 \quad (14)$$

Em que, M_{el} é a massa (g) de ácido láctico após a etapa de eluição e M_0 é a massa (g) de ácido láctico na solução inicial.

A produtividade do processo pode ser expressa pela massa de ácido láctico purificado (após etapa de eluição) (kg) dividido pela massa de adsorvente (resina) (kg) vezes dia (24 horas) (TONG *et al.*, 2004):

$$PR = \frac{M_{el}}{M_{ads}} \cdot 24 \quad (15)$$

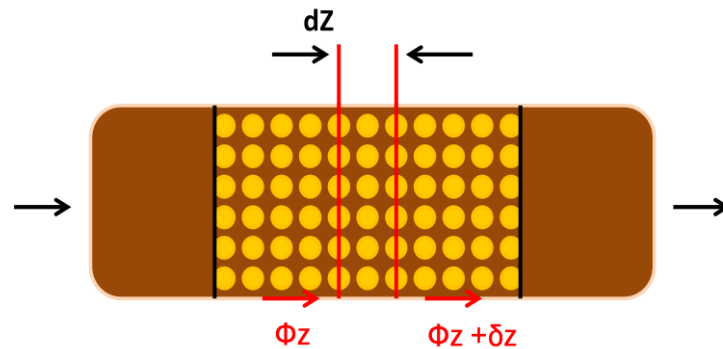
Em que, M_{ads} é a massa de adsorvente na coluna.

3.11 Modelagem do processo e estimativa de parâmetros

Para o desenvolvimento de um modelo matemático que visa descrever o comportamento dinâmico de um sistema, são utilizados os balanços diferenciais de massa

para um volume infinitesimal de uma coluna de leito fixo (Figura 10), incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar (RUTHVEN, 1984).

Figura 10 – Representação do volume de controle utilizado na modelagem do processo de adsorção em leito fixo.



Fonte: Autoria própria.

Um adsorvente poroso em contato com uma fase fluida que contém um adsorbato 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-se ter 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).

O modelo matemático utilizado para estimativa de parâmetros e/ou confrontar com os dados experimentais das curvas de ruptura 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 (ácido láctico) é descrito pela Equação 16:

$$\varepsilon v \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (16)$$

Em que: v = velocidade intersticial (cm/min); C = Concentração na fase fluida (g/L); ε = Porosidade (fração de vazios) (adimensional); q é a concentração média da fase adsorvida (sólido + poros internos) (g/L) e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial (cm²/min).

Com as condições de contorno:

$$\text{Para } z = 0, \left[vC - D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \right] = vC_0 \quad (17)$$

$$\text{Para } z = L, \partial C / \partial z = 0 \quad (18)$$

O balanço de massa diferencial na fase sólida é descrito pela Equação 18:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_g (q^* - q) \quad (19)$$

Em que: k_g é o coeficiente global de transferência de massa (min⁻¹) e q^* é a concentração adsorvida em equilíbrio na superfície da partícula adsorvente (g/L).

Com as condições iniciais:

$$C(z) = 0 \quad (20)$$

$$q^*(z) = 0 \quad (21)$$

$$\text{Em que, } q^* = \frac{q_m b C}{1 + b C}, \text{ isoterma de adsorção.} \quad (22)$$

O modelo descrito anteriormente foi implementado utilizando o software comercial gPROMS versão 3.2. 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 de concentração (C) versus tempo (t) foram também utilizados para fins de otimização da constante de tempo de transferência de massa (k_g) utilizando um software de otimização paramétrica disponível no gPROMS.

Alguns parâmetros, como a D_{ax} , foram também obtidos por correlação. Com relação ao parâmetro k_g , este foi estimado a partir dos dados experimentais de curvas de ruptura das soluções monocomponentes de ácido lático. Para isto, utilizou-se o módulo de estimativa de parâmetros do gPROMS que utiliza o método dos mínimos quadrados. A Tabela 4 apresenta os parâmetros do modelo e como foram determinados/estimados.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo matemático.

Parâmetros 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 por titulação com NaOH.
Porosidade do leito, ϵ (adimensional)	Análise dos picos do detector IR (injeção de acetona e azul-dextrana) - Seção 3.5.2.1.
Coefficiente de dispersão axial, D_{ax} (cm ² /min)	Correlações da literatura – Seção 3.5.2.2.
Coefficiente global de transferência de massa, k_g (min ⁻¹)	Ajustes das curvas de ruptura monocomponentes experimentais (estimado pelo gPROMS versão 3.2).
Constantes de Langmuir, q_m (g/L) e b (L/g)	Ajustes das isotermas monocomponentes experimentais (estimadas pelo ORIGIN 6.0).

Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do leito (Parâmetros hidrodinâmicos)

A caracterização dos leitos foi realizada segundo método descrito nos itens 3.5.2.1 e 3.5.2.2. Com os valores do volume da coluna, tempo morto, tempo de retenção, diâmetro de partícula, viscosidade, velocidade do fluido, Número de Reynolds e a correlação do Número de Peclet, foi possível realizar o cálculo da porosidade do leito e a estimativa da dispersão axial. As porosidades foram obtidas experimentalmente enquanto que a dispersão axial foi obtida por correlação da literatura.

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos e utilizados na caracterização dos leitos com as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 5 – Valores utilizados na caracterização dos leitos adsorvetes.

Colunas	IRA 67	IRA 96
Parâmetros obtidos experimentalmente		
Tempo morto (sem as resinas utilizando acetona), t_m (s)	60	
Tempo de retenção da Azul Dextrana, t_r (s)	580	
Tempo de retenção da acetona, t_r (s)	1280	1300
Volume da coluna, V_c (mL)	54,0	53,0
Porosidade do leito, ϵ	0,40	0,41
Parâmetros calculados e/ou obtidos por correlação		
Número de Reynolds	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$
Número de Peclet	0,5	0,5
Dispersão Axial (cm²/min)	$16,6 \times 10^{-2}$	$17,4 \times 10^{-2}$

Fonte: Autoria própria.

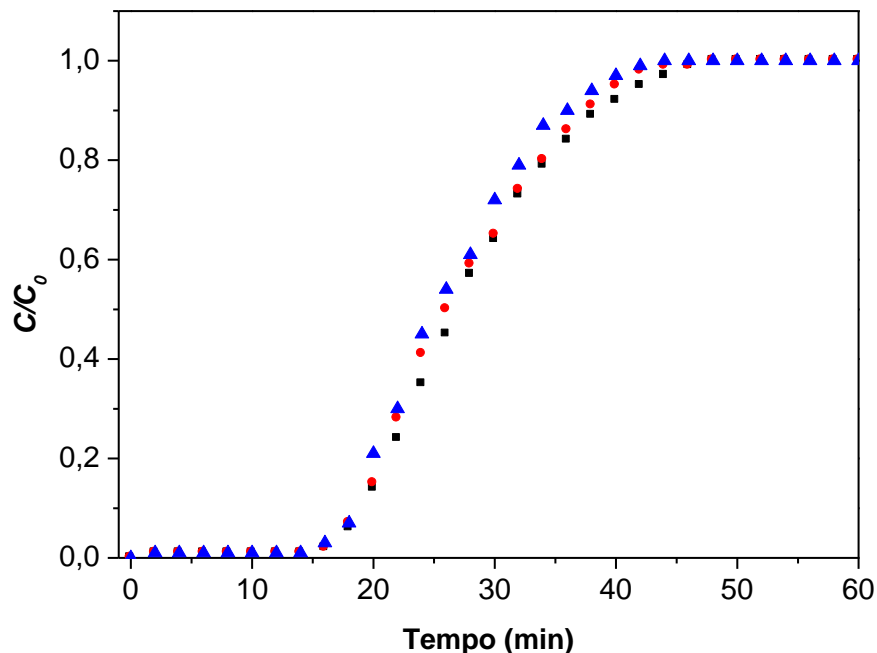
Os valores de porosidade e dispersão axial foram utilizados como dados de entrada ao modelo matemático da coluna com a finalidade de estimar o parâmetro cinético k_g (utilizando o software gPROMS versão 3.2) e prever as curvas experimentais de ruptura para o ácido lático. Os valores que foram correlacionados para a dispersão axial não levaram em conta eventuais fenômenos hidrodinâmicos externos à própria coluna, visto que os dados não foram experimentais.

4.2 Determinação de isothermas de adsorção monocomponente (ácido láctico) em leito fixo

As isothermas de adsorção foram obtidas a partir das curvas de ruptura. Foram realizados experimentos utilizando soluções sintéticas de ácido láctico variando as concentrações de 40 - 160 g/L em três diferentes temperaturas. As curvas de ruptura para o ácido láctico na resina Amberlite IRA 67 e na resina Amberlite IRA 96 estão apresentadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente, para uma concentração de alimentação igual a 160 g/L nas três temperaturas avaliadas. Cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, possibilitando calcular um ponto na isoterma de adsorção (q^* , C_0).

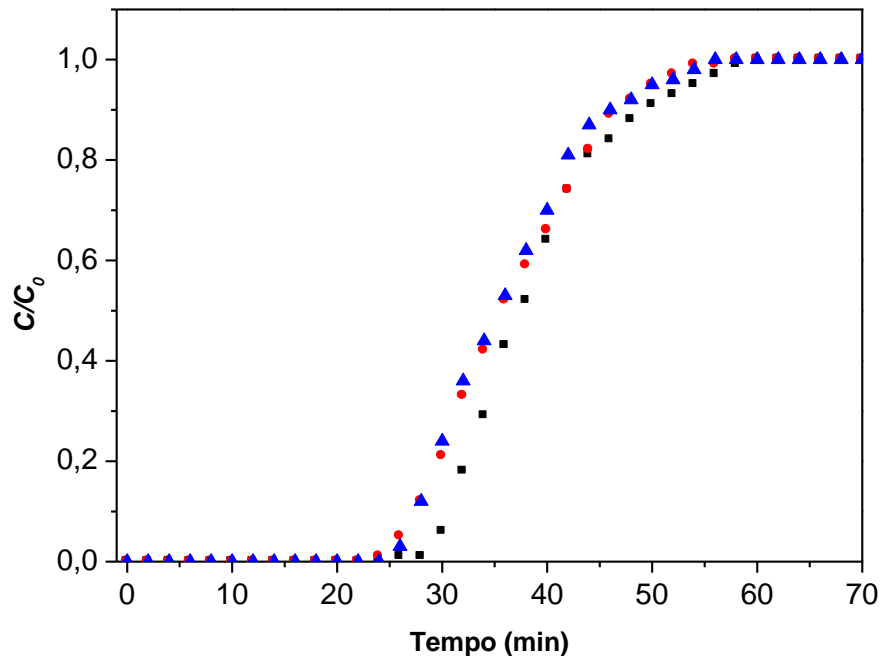
As demais curvas de ruptura nas três temperaturas avaliadas para o ácido láctico nas concentrações de alimentação de 40 – 130 g/L, estão apresentadas no apêndice A para ambas as resinas.

Figura 11 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 160 g/L utilizando a resina Amberlite IRA 67 nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 160g/L utilizando a resina Amberlite IRA 96 nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).



Fonte: Autoria própria.

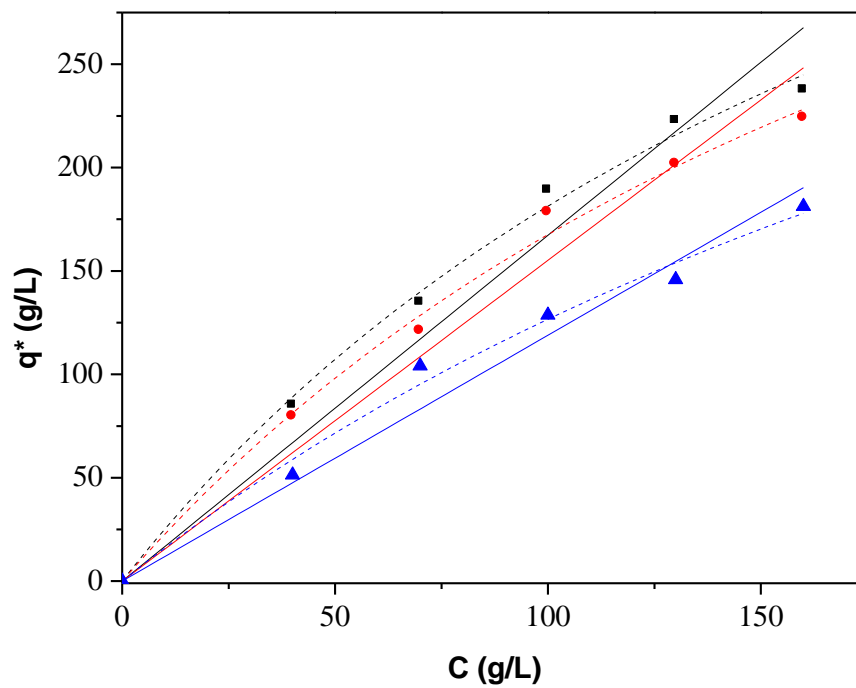
Analisando as Figuras 11 e 12, pode-se observar que a resina Amberlite IRA 96 apresentou maior capacidade de adsorção para o ácido láctico conforme observado pelo deslocamento da curva de ruptura à direita, ou seja, o tempo necessário para o sistema atingir o ponto de ruptura (*breakpoint*) foi maior para resina Amberlite IRA 96 do que para IRA 67. Nota-se também que a completa saturação foi alcançada em um tempo maior para a resina Amberlite IRA 96.

Observa-se ainda que as curvas de ruptura para o ácido láctico nas duas resinas avaliadas sofreram uma pequena variação com a temperatura. Contudo, a capacidade de adsorção do ácido láctico diminuiu com o aumento da temperatura. Este comportamento pode ser esperado, uma vez que a adsorção física é um fenômeno exotérmico.

Resultados similares também foram observados nos estudos de Ramos (2008), onde avaliou a adsorção de frutose e glicose nas resinas de troca de iônica Dowex e Diainon. Foi verificado que a capacidade adsorviva da frutose – açúcar com maior interação pela resina – diminuiu com o aumento da temperatura.

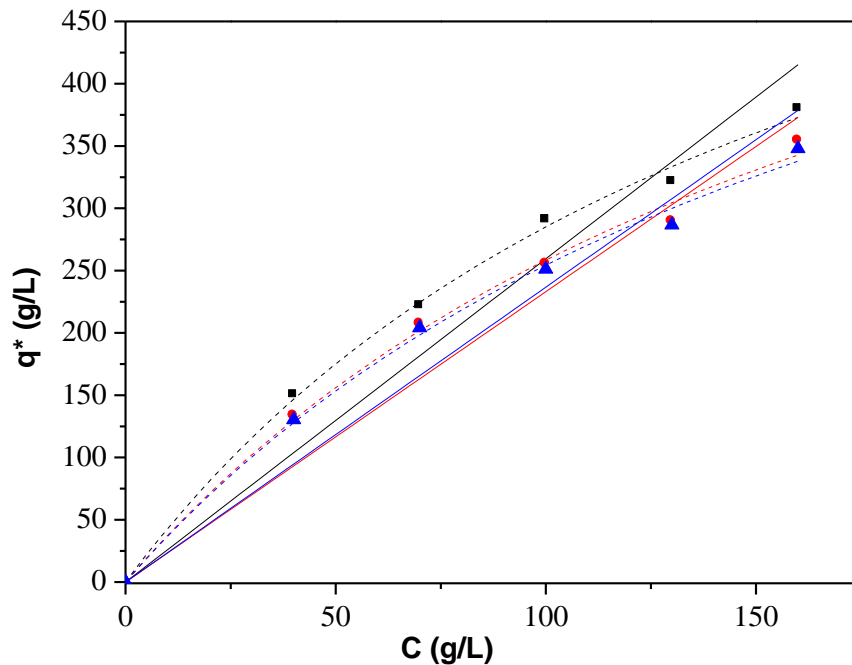
A partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente com diferentes concentrações de alimentação de ácido láctico, e utilizando as Equações 1 e 2 dos modelos descritos no item 2.5.1 foram construídas as isotermas. Os resultados são apresentados na Figura 13 para a resina IRA 67 e na Figura 14 para a resina IRA 96.

Figura 13 – Isotermas de adsorção de ácido láctico a várias concentrações (40, 70, 100, 130 e 160 g/L) nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲) na resina Amberlite IRA 67. Ajuste utilizando a equação de Langmuir (- -) e Henry (-).



Fonte: Autoria própria.

Figura 14 – Isotermas de adsorção de ácido lático a várias concentrações (40, 70, 100, 130 e 160 g/L) nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲) na resina Amberlite IRA 96. Ajuste utilizando a equação de Langmuir (- -) e Henry (-).



Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar de acordo com as Figuras 13 e 14 que, com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção do ácido lático nas resinas estudadas diminui e que as isotermas de adsorção sofrem pequena influência. Nota-se que de um modo geral, os melhores resultados foram obtidos com a resina Amberlite IRA 96 na temperatura de 30 °C.

A partir dos dados de concentração de ácido lático para cada condição estudada, foi feito o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Henry. Para isso foi empregado o software ORIGIN 6.0 (Microcal Software). Foram utilizados para cada ajuste no mínimo 5 pontos experimentais, a fim de se determinar os parâmetros q_m e b (Langmuir) e H (Henry) dos referidos modelos. Com os valores destes parâmetros foi possível verificar a preferência de adsorção nas resinas estudadas, e assim, avaliar as diferentes condições empregadas.

Os ajustes não lineares das isotermas de adsorção obtidos pelo software citado acima e os parâmetros dos modelos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Constantes de Langmuir (q_m e b) e de Henry (H) em diferentes temperaturas nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Parâmetros	Amberlite IRA 67			Amberlite IRA 96		
	30 °C	40 °C	60 °C	30 °C	40 °C	60 °C
Langmuir						
q_m	587,13	574,53	507,62	766,96	751,94	745,29
b	0,004	0,004	0,003	0,006	0,005	0,005
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Henry						
H	1,67	1,55	1,18	2,59	2,36	2,33
R^2	0,95	0,95	0,96	0,93	0,94	0,94

Fonte: Autoria própria.

Observando os resultados apresentados na Tabela 6, pode-se verificar que ambas as resinas apresentam uma afinidade pelo ácido lático. Os valores de q_m e H para o ácido lático na resina IRA 96 se mostraram superiores aos encontrados para o ácido lático na resina IRA 67.

De acordo com os resultados, as equações dos modelos de Langmuir e de Henry se mostraram adequadas para representar a adsorção do ácido lático pelas resinas. No entanto, os coeficientes de correlação (R^2) para a equação de Langmuir foram melhores, apresentando valores de 0,99 para todas as condições avaliadas, do que os obtidos para a equação de Henry, cujos valores dos coeficientes de correlação (R^2) ficaram entre 0,93 e 0,96 para todas as condições estudadas.

Os resultados obtidos utilizando as resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96 foram melhores que os obtidos utilizando a resina AX-1 (72,36 g/L) para a adsorção de ácido lático proveniente de um processo fermentativo (WU *et al.*, 2012).

A maior capacidade de adsorção apresentada pela resina IRA 96 em comparação com a resina IRA 67 pode ser explicada por a resina IRA 96 possuir macroporos que pode ter facilitado o acesso das moléculas de ácido lático para superfície interior da resina, ficando mais disponíveis para troca iônica.

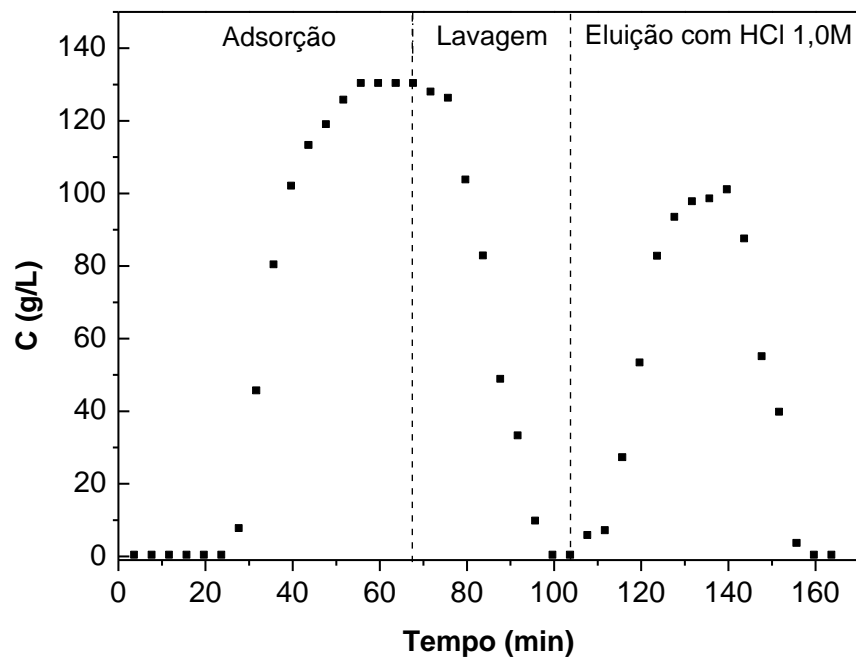
As resinas de troca iônica funcionalizadas do tipo gel (Amberlite IRA 67, por exemplo) têm tamanho de poros de aproximadamente 1 a 2 nm, enquanto que as resinas macroporosas (Amberlite IRA 96, por exemplo), além dos pequenos poros, têm macroporos com um tamanho de cerca de 20 a 100 nm. Estes macroporos são obtidos pela adição de um

extensor de fase durante o processo de polimerização para fabricação dessas resinas poliméricas (DARDEL, 2015).

4.3 Ensaios de adsorção e dessorção com solução monocomponente de ácido láctico em leito fixo

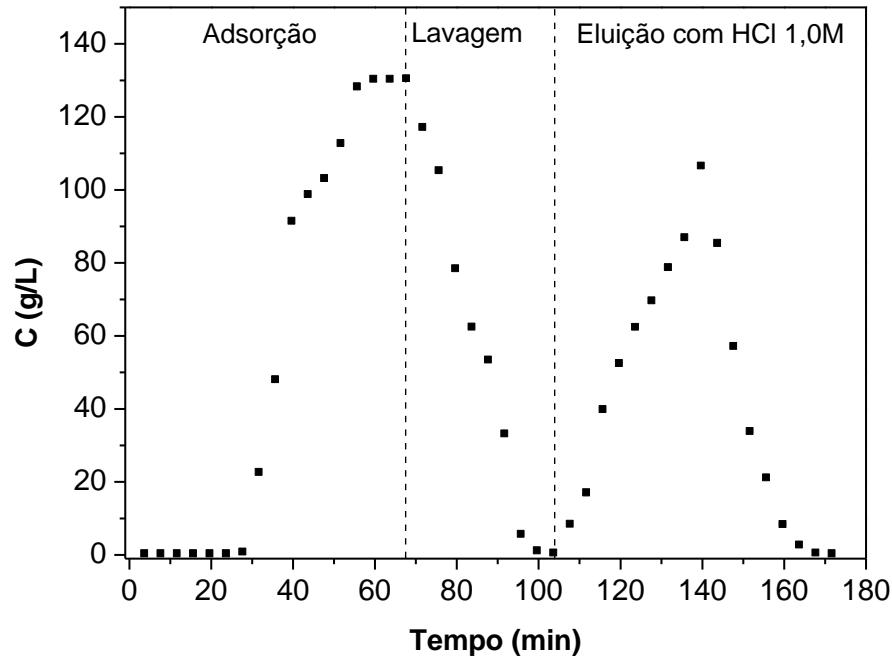
As Figuras 15 e 16 apresentam os cromatogramas obtidos para o ensaio com a solução comercial de ácido láctico (a uma concentração de 130 g/L) na resina Amberlite IRA 67 e na Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 15 – Cromatograma para solução comercial de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 130 \text{ g/L}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Cromatograma para solução comercial de ácido láctico a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Ácido láctico}} = 130 \text{ g/L}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 7 apresenta os valores mássicos de ácido láctico da solução monocomponente no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com a massa inicial de alimentação nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 7 – Massa de ácido láctico em diferentes fases da corrida cromatográfica, utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30°C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Etapa	Amberlite IRA 67		Produtividade (Kg/Kg.dia)	Amberlite IRA 96		Produtividade (Kg/Kg.dia)
	Massa de Ácido láctico (g)	(%)		Massa de Ácido láctico (g)	(%)	
Alimentação	22,1	100,0		22,1	100,0	
Adsorção	10,0	45,4	4,2	9,9	44,6	4,4
Lavagem	4,9	22,3		4,6	20,7	
Eluição	7,0	31,5		7,3	33,1	

Fonte: Autoria própria.

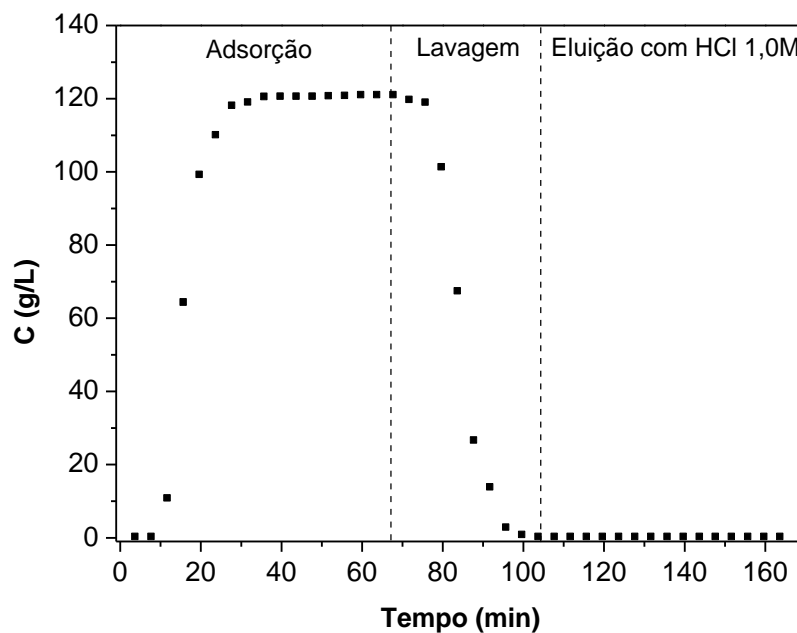
De acordo com os resultados, pode-se observar que o percentual de recuperação da massa de ácido láctico da solução comercial após etapa de eluição, foi de 31,5% para a resina Amberlite IRA 67 e de 33,1% para a resina Amberlite IRA 96. O balanço de massa ao final do processo, isto é, a soma das massas de ácido láctico em cada etapa, mostrou-se coerente, visto que foi aproximadamente igual à massa da solução de alimentação, sendo o percentual de recuperação total de 99,2% e 98,4% para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente. É importante ressaltar que podem ter ocorrido perdas (mínimas) de amostras durante o processo, por eventual formação de pequenas bolhas.

A separação do ácido láctico também foi avaliada em termos de produtividade (kg de ácido láctico/kg de resina.dia) para as duas resinas estudadas, no qual foram obtidos valores de 4,2 e 4,4 para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente.

4.4 Ensaios de adsorção e dessorção com solução monocomponente de glicerol em leito fixo

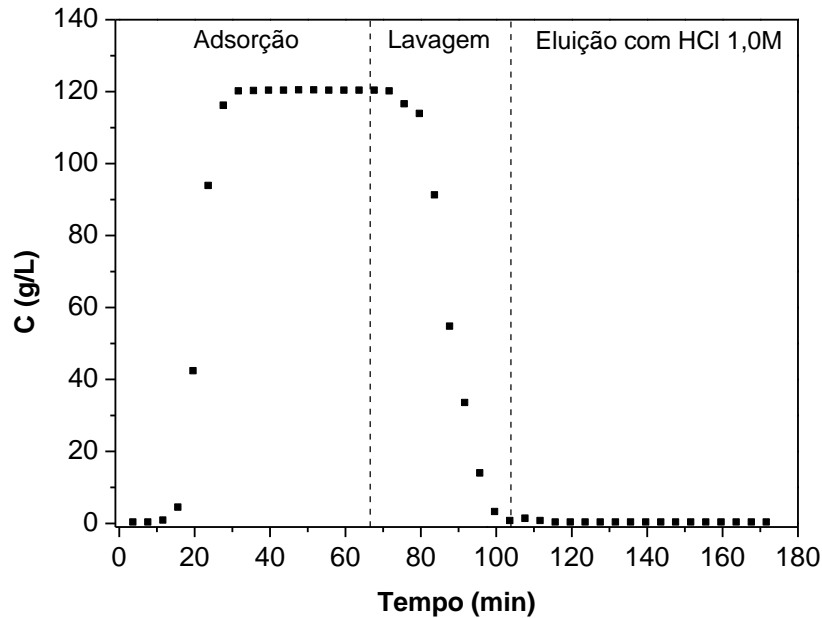
As Figuras 17 e 18 a seguir apresentam os cromatogramas obtidos para o ensaio com a solução comercial de glicerol (a uma concentração de 120 g/L) na resina Amberlite IRA 67 e na Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 17 - Cromatograma para solução comercial de glicerol a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Glicerol}} = 120$ g/L; $T = 30$ °C; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 67.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Cromatograma para solução comercial de glicerol a uma concentração de entrada de $C_{0\text{Glicerol}} = 120$ g/L; $T = 30$ °C; $Q = 2,5$ mL/min, na resina Amberlite IRA 96.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 apresenta os valores mássicos de glicerol da solução monocomponente no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com a massa inicial de alimentação nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Tabela 8 – Massa de glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica, utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Etapa	Amberlite IRA 67		Amberlite IRA 96	
	Massa de Glicerol (g)	(%)	Massa de Glicerol (g)	(%)
Alimentação	20,4	100,0	20,4	100,0
Adsorção	15,8	77,5	14,6	71,6
Lavagem	4,5	22,0	5,4	26,5
Eluição	0,0	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na tabela, nota-se que o percentual de recuperação da massa glicerol da solução comercial após a etapa de eluição, foi de 0,0% para ambas as resinas. O balanço de massa ao final do processo, isto é, a soma das massas de

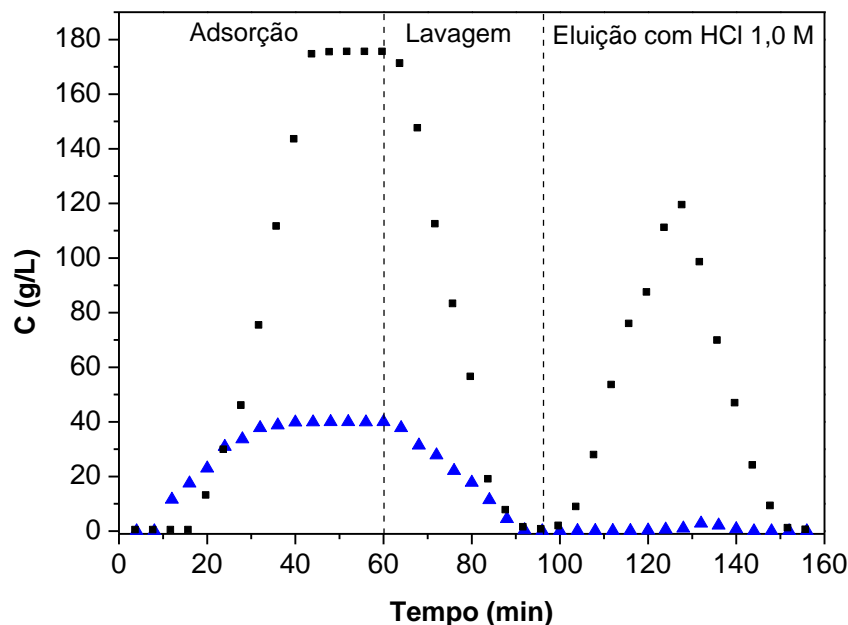
glicerol em cada etapa, mostrou-se coerente, visto que foi aproximadamente igual à massa da solução de alimentação, sendo o percentual de recuperação total de 99,5% e 98,1% para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente. Ressalta-se que podem ter ocorrido perdas (mínimas) de amostras durante o processo, por eventual formação de pequenas bolhas.

Esses resultados sugerem que ambas as resinas não possuem afinidade pela molécula de glicerol, dessa forma não sendo adsorvida, comportando-se apenas como um traçador, por isso não sendo recuperada na etapa de eluição, ao contrário do que acontece com a molécula de ácido láctico.

4.5 Ensaio de adsorção e dessorção com misturas binárias (ácido e glicerol) em leito fixo

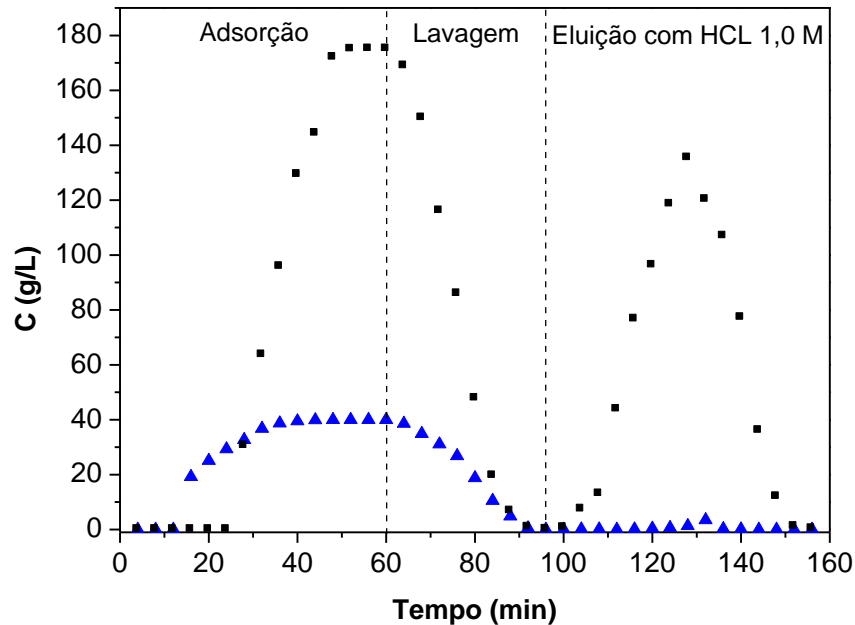
As Figuras 19 e 20 apresentam os cromatogramas obtidos para o ensaio com a mistura binária comercial de ácido láctico (175 g/L) e glicerol (40 g/L) na resina Amberlite IRA 67 e na Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 19 - Cromatograma para mistura binária comercial de ácido láctico e glicerol, $C_{0\text{Ácido láctico}} = 175 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 40 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 - Cromatograma para mistura binária comercial de ácido láctico e glicerol, $C_{0\text{Ácido láctico}} = 175 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 40 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ °C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



Fonte: Autoria própria.

Os valores mássicos de ácido láctico e glicerol da mistura binária no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com as massas iniciais de alimentação nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente, estão apresentadas nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Massas de ácido láctico e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 175 g/L) e glicerol (concentração de 40 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 67.

Amberlite IRA 67					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerol	
	Massa de Ácido láctico (g)	(%)	Produtividade (Kg/Kg.dia)	Massa de Glicerol (g)	(%)
Alimentação	26,2	100,0		6,0	100,0
Adsorção	12,9	49,2	4,4	4,3	72,2
Lavagem	6,0	22,7		1,5	25,5
Eluição	7,3	27,8		0,1	1,3

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Massas de ácido láctico e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária de ácido láctico (concentração de 175 g/L) e glicerol (concentração de 40 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 96.

Amberlite IRA 96					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerol	
	Massa de Ácido láctico (g)	(%)	Produtividade (Kg/Kg.dia)	Massa de Glicerol (g)	(%)
Alimentação	26,2	100,0	5,1	6,0	100,0
Adsorção	11,6	44,2		4,2	70,2
Lavagem	6,0	22,7		1,7	27,7
Eluição	8,5	32,2		0,0	1,0

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados obtidos para a mistura binária, observa-se que o percentual de recuperação da massa de ácido láctico da solução após a etapa de eluição, foi de 27,8% para a resina Amberlite IRA 67 e 32,2% para a resina Amberlite IRA 96. Comparando os valores da massa de ácido láctico recuperado após a etapa de eluição para a mistura binária com os valores obtidos para a solução monocomponente de ácido láctico, nota-se um aumento na recuperação de ácido láctico nesta etapa para ambas as resinas. Isso é justificado visto que uma concentração maior de alimentação foi injetada nos experimentos com mistura binária em relação aos experimentos com soluções monocomponentes de ácido láctico. Com relação ao glicerol, o mesmo comportamento foi observado em comparação com os experimentos com solução monocomponente de glicerol. Ambas as resinas não adsorveram a molécula de glicerol, não mostrando afinidade pela mesma.

Vale ressaltar que foi feito o acompanhamento da recuperação de glicerol do meio para saber o quanto isso pode afetar a adsorção do componente de interesse (ácido láctico), sendo observado que o percentual de recuperação de glicerol após a etapa de eluição permaneceu quase nulo.

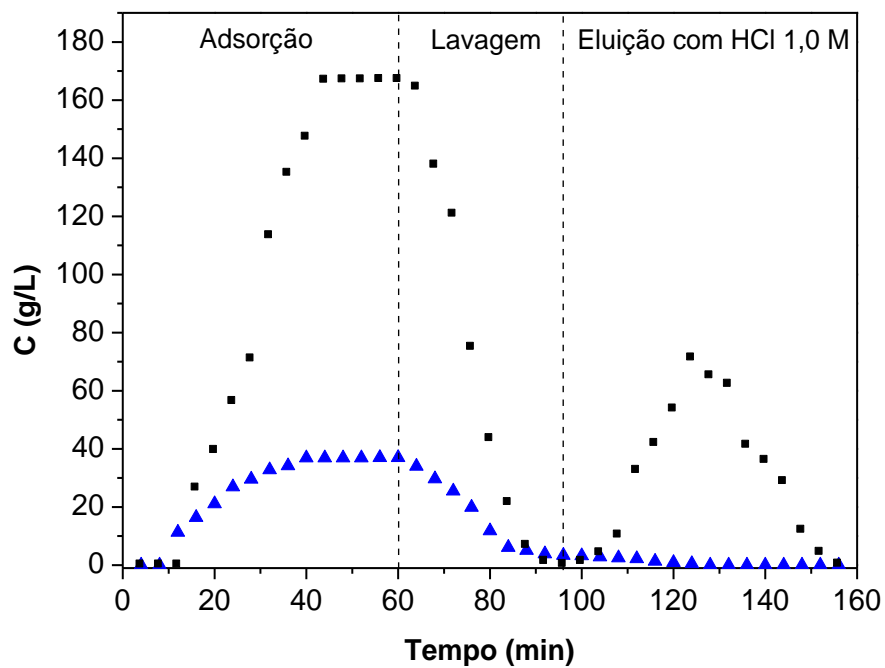
A separação do ácido láctico também foi avaliada em termos de produtividade (kg de ácido láctico/kg de resina.dia), para a qual foi obtido valores de 4,4 e 5,1 para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente.

É importante lembrar que o estudo de adsorção de dois ou mais componentes de uma mistura é interessante para se entender os mecanismos básicos dessa adsorção. Para a avaliação de um processo de adsorção para a purificação de um ácido orgânico de interesse, é importante levar em conta que ele está em um meio normalmente complexo, por exemplo, um meio proveniente de uma conversão química.

4.6 Ensaio de adsorção e dessorção com solução real de ácido lático advinda de processo químico (via catálise heterogênea) em leito fixo

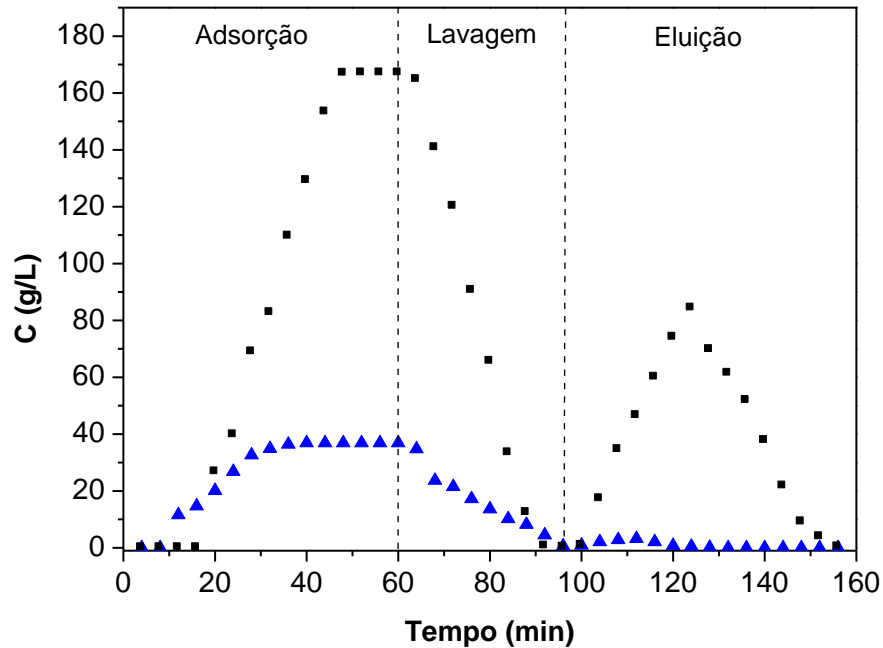
As Figuras 21 e 22 apresentam os cromatogramas obtidos para o ensaio com a solução real de ácido lático (167 g/L) e glicerol (37 g/L) proveniente do processo químico (catálise heterogênea) na resina Amberlite IRA 67 e na Amberlite IRA 96, respectivamente.

Figura 21 - Cromatograma para mistura binária real de ácido lático e glicerol, $C_{0\text{Ácido lático}} = 167 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 37 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 67.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 - Cromatograma para mistura binária real de ácido láctico e glicerol, $C_{0\text{Ácido láctico}} = 167 \text{ g/L}$ (■); $C_{0\text{Glicerol}} = 37 \text{ g/L}$ (▲); $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $Q = 2,5 \text{ mL/min}$, na resina Amberlite IRA 96.



Fonte: Autoria própria.

Os valores mássicos de ácido láctico e glicerol da mistura binária real no efluente coletado em cada etapa (adsorção, lavagem e eluição), que foram medidos e comparados com as massas iniciais de alimentação nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96, estão apresentadas nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11 - Massas de ácido láctico e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária real de ácido láctico (concentração de 167 g/L) e glicerol (concentração de 37 g/L) utilizando como eluente HCl $1,0 \text{ M}$, a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ na resina Amberlite IRA 67.

Amberlite IRA 67					
Etapa	Ácido Láctico		Produtividade (Kg/Kg.dia)	Glicerol	
	Massa de Ácido láctico (g)	(%)		Massa de Glicerol (g)	(%)
Alimentação	25,05	100,0	2,7	5,55	100,0
Adsorção	14,2	56,8		3,9	70,9
Lavagem	5,7	22,8		1,4	25,1
Eluição	4,6	18,6		0,1	2,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela 12 - Massas de ácido láctico e glicerol em diferentes fases da corrida cromatográfica da mistura binária real de ácido láctico (concentração de 167 g/L) e glicerol (concentração de 37 g/L) utilizando como eluente HCl 1,0 M, a temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 96.

Amberlite IRA 96					
Etapa	Ácido Láctico			Glicerol	
	Massa de Ácido láctico (g)	(%)	Produtividade (Kg/Kg.dia)	Massa de Glicerol (g)	(%)
Alimentação	25,05	100,0	3,4	5,55	100,0
Adsorção	12,8	51,0		4,0	71,8
Lavagem	6,8	25,1		1,3	24,2
Eluição	5,7	22,9		0,1	2,3

Fonte: Autoria própria.

No processo de conversão química do glicerol excedente do biodiesel, além de ácido láctico, outros ácidos orgânicos são produzidos, como o ácido acético, ácido fórmico e ácido glicólico, porém em quantidades bem pequenas, em virtude de reações secundárias que ocorrem. Portanto, a seletividade da reação é maior para a produção de ácido láctico, em que aproximadamente 85% são convertidos em ácido láctico (RAMIREZ *et al.*, 2010; ARCANJO *et al.*, 2016), enquanto o restante equivale ao glicerol não convertido e os demais ácidos orgânicos formados, gerando assim uma mistura destes ácidos em solução. Outro fator que deve ser levado em consideração é que no processo de catálise heterogênea para conversão do glicerol em ácido láctico, são necessárias ainda quantidades relevantes de NaOH na reação. Sendo assim, estas moléculas presentes na solução final também competem com o ácido láctico durante o processo de separação por adsorção utilizando as resinas de troca iônica.

Deste modo, levando em consideração esses fatores, pode-se observar que o pico de desorção para o ácido láctico presente na solução real apresenta-se menor em comparação aos outros picos obtidos com a solução monocomponente de ácido láctico e até mesmo com o da mistura binária comercial para as mesmas resinas utilizadas, visto que a solução real é bem mais complexa. Isso pode ser confirmado pelo valor percentual de recuperação obtido após a etapa de eluição do processo, sendo de 18,6% e 22,9% para a resina Amberlite IRA 67 e IRA 96, respectivamente. O valor de produtividade (kg de ácido láctico/kg de resina.dia) obtido para a solução real foi de 2,7 para a resina Amberlite IRA 67 e de 3,4 para a resina Amberlite IRA 96, apresentando esta última um melhor desempenho na adsorção de ácido láctico.

4.7 Determinação do coeficiente global de transferência de massa (k_g)

A partir do modelo proposto na seção 3.14 e utilizando-se de uma rotina do software gPROMS versão 3.2, foi estimado o valor do parâmetro k_g (coeficiente global de

transferência de massa) por ajuste dos dados experimentais das curvas de ruptura monocomponentes de ácido láctico às curvas simuladas. A rotina do software gPROMS para simulação dos dados com toda modelagem implementada está apresentada no Apêndice B e os valores estimados de k_g estão na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de k_g para o ácido láctico a várias concentrações e temperaturas nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Parâmetro	Amberlite IRA 67			Amberlite IRA 96		
	30 °C			30 °C		
	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)
k_g (min ⁻¹)	0,66	0,57	0,43	1,50	1,37	0,58
	40 °C			40 °C		
	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)
	0,90	0,60	0,34	2,17	2,15	0,94
	60 °C			60 °C		
	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)	70 (g/L)	100 (g/L)	130 (g/L)
	0,86	0,71	0,66	2,16	1,49	0,90

Fonte: Autoria própria.

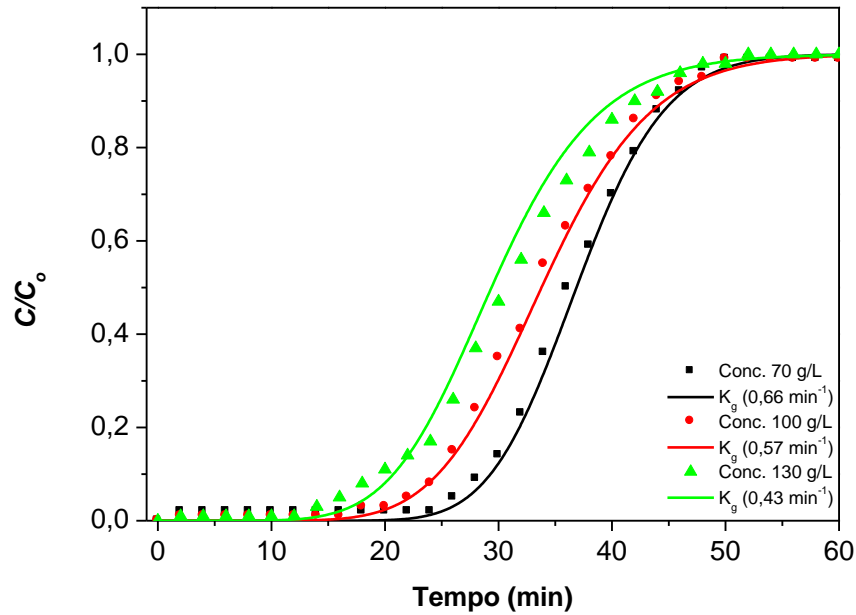
As Figuras 23 a 28 apresentam as curvas simuladas obtidas para o ácido láctico nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96 com variação das concentrações de alimentação em cada temperatura avaliada e o efeito do valor de k_g , estimado pelo modelo utilizando o gPROMS. Foram utilizados os valores das constantes apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 14 - Parâmetros de entrada para a simulação (software g-Proms) das curvas de ruptura monocomponentes de ácido láctico nas resinas Amberlite IRA 67 e IRA 96.

Parâmetros	IRA 67	IRA 96
D_{ax} (cm ² /min)	$16,6 \times 10^{-2}$	$17,4 \times 10^{-2}$
ε	0,4	0,41
L (cm)	10,8	11,0
D (cm)	2,5	2,5
A (cm ²)	4,9	4,9

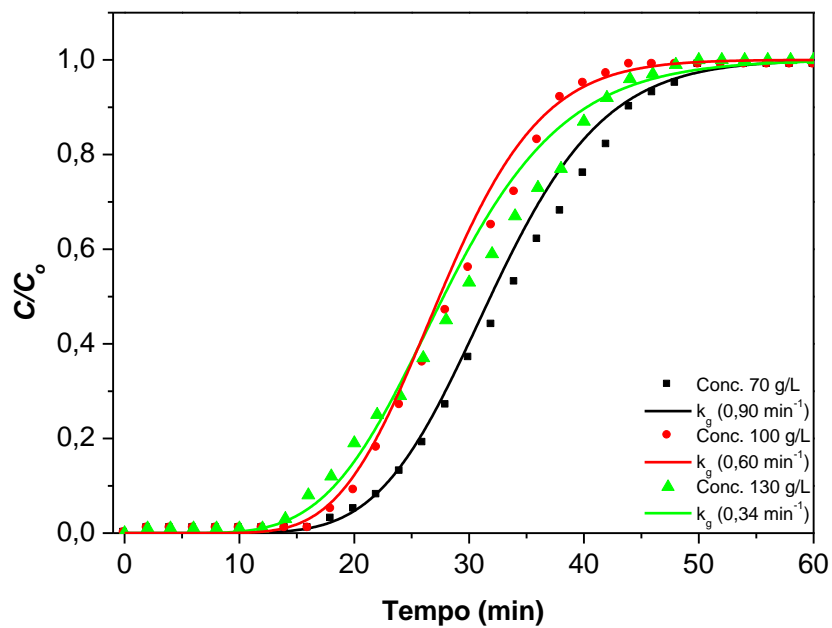
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



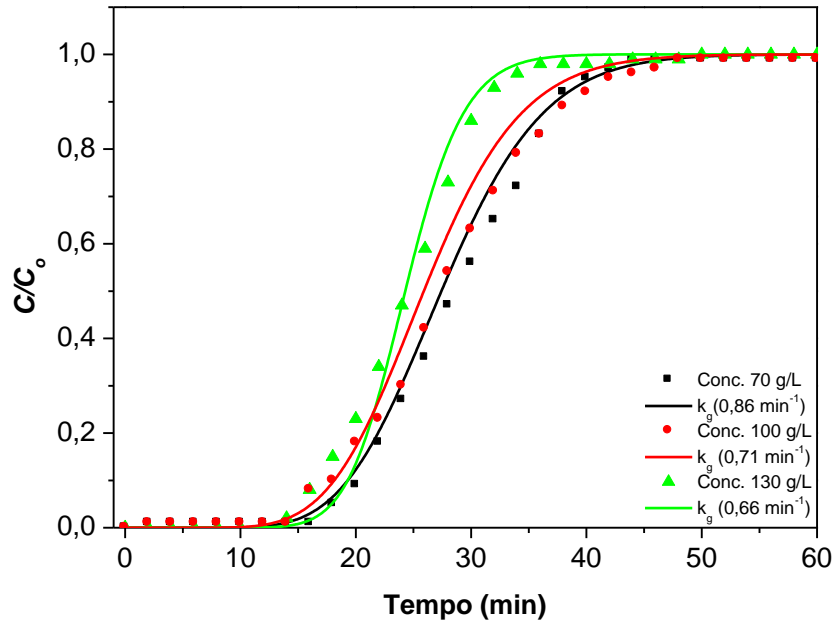
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 40 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



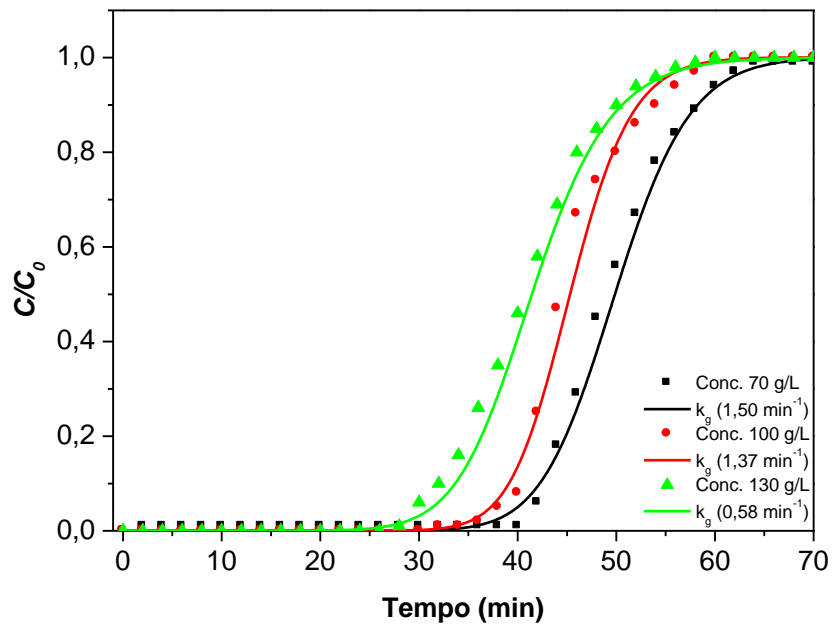
Fonte: Autoria própria.

Figura 25 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 60 °C na resina Amberlite IRA 67. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



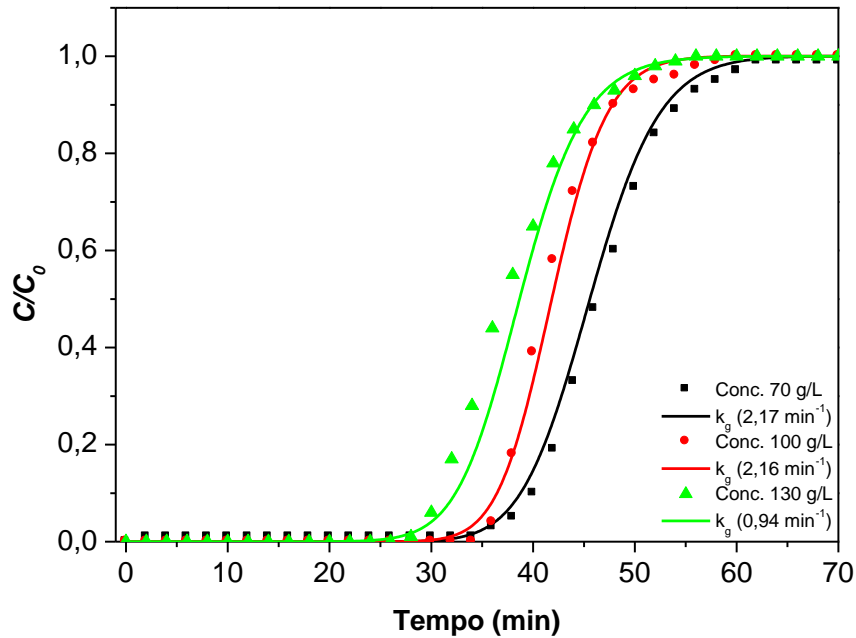
Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 30 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



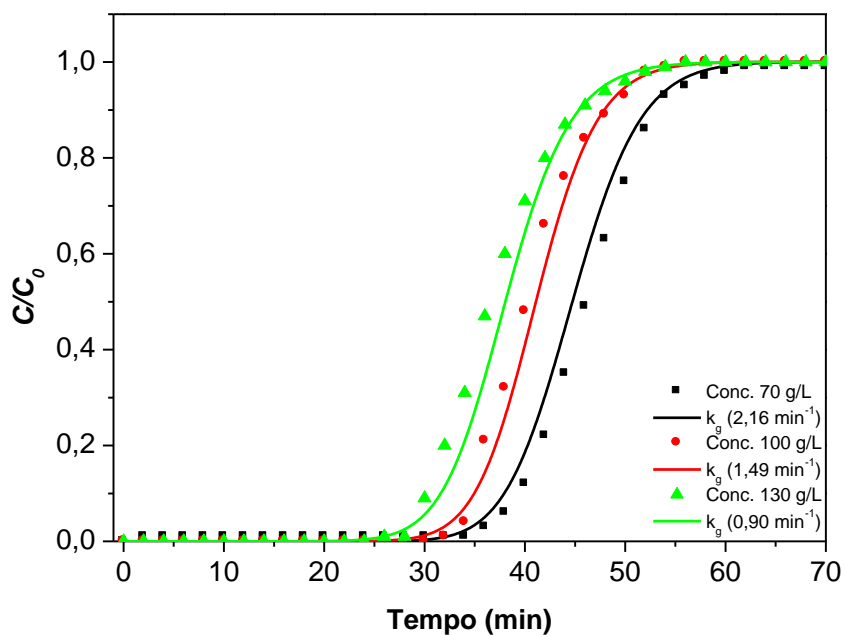
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 40 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Curvas de ruptura de ácido láctico a várias concentrações na temperatura de 60 °C na resina Amberlite IRA 96. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_g correspondente a cada concentração.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras acima, pode-se observar que de modo geral as curvas simuladas previram bem os dados experimentais para ambas as resinas. Os resultados simulados obtidos para a resina Amberlite IRA 96 se mostraram mais aproximados aos dados experimentais, em comparação aos resultados obtidos para a resina IRA 67.

Vale ressaltar que pequenos erros podem estar associados ao método (titulação com NaOH 0,5 M) utilizado para determinação da concentração de ácido láctico nos experimentos de adsorção com soluções monocomponentes.

Nota-se que os valores dos coeficientes globais de transferência de massa (k_g) obtidos para as duas resinas, diminuíram com o aumento da concentração de alimentação, conforme pode ser visto na Tabela 13.

Ainda observando as Figuras 23 a 28, como esperado, com o aumento da concentração de alimentação, há uma diminuição no tempo para se atingir o *breakpoint* para todas as amostras. Isso acontece porque, com uma maior concentração de alimentação, a vazão mássica (produto da vazão total pela concentração) do componente adsorvido (ácido láctico) é aumentada, fazendo com que seu tempo de permanência no sistema seja diminuído.

Em consequência disto, há um aumento na força motriz (diferença de concentração entre a superfície do adsorvente e a fase fluida) ao longo dos poros, resultando assim numa diminuição da zona de transferência de massa, sendo a completa saturação atingida mais rapidamente (ZHOU *et al.*, 2013). Este fato pode ser confirmado então pelos valores de k_g obtidos para o ácido láctico nas duas resinas avaliadas.

Pode-se observar também que com o aumento da temperatura de 30 °C para 60 °C, os valores de k_g para as duas resinas tiveram um pequeno aumento, possivelmente devido a uma diminuição na resistência à transferência de massa. Já na variação de temperatura de 40 °C para 60 °C não houve uma diferença notável.

Outro ponto que se pode avaliar é que os valores de k_g para a resina IRA 96 (macroporosa) foram maiores que os valores para resina IRA 67 (microporosa). Isso pode estar relacionado ao fato de a resina IRA 96 possuir também macroporos que levaria a uma diminuição na resistência à transferência de massa, aumentando consequentemente o valor de k_g .

5 CONCLUSÕES

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

Os pontos experimentais obtidos a partir das curvas de ruptura (*breakthrough*) das soluções monocomponentes de ácido láctico para ambas as resinas se ajustaram com melhor aproximação ao modelo de isoterma de Langmuir.

Verificou-se ainda que a capacidade adsortiva do ácido láctico diminuiu com o aumento da temperatura. As isotermas de adsorção para ambas as resinas sofreram pequena influência com o aumento da temperatura. Os melhores resultados foram obtidos com a resina Amberlite IRA 96 na temperatura de 30 °C.

Tanto nos ensaios com soluções monocomponentes de glicerol como nos ensaios com misturas binárias, ambas as resinas não adsorveram a molécula de glicerol, não mostrando afinidade pela mesma. O glicerol presente nas misturas binárias não afetou a adsorção do ácido láctico, componente de interesse nesse estudo.

O modelo LDF previu bem as curvas de ruptura para adsorção de ácido láctico em soluções monocomponentes, sob diferentes condições de concentração e temperatura para as duas resinas estudadas.

Das duas resinas estudadas neste trabalho, a Amberlite IRA 96 destacou-se por apresentar melhores resultados nos testes realizados, porém estudos posteriores deverão ser realizados visando um aprimoramento do processo e um aumento no rendimento de recuperação, visto que as resinas são adsorventes que podem ser regenerados e utilizados novamente.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar as condições de dessorção em leito fixo com a solução real oriunda do processo químico (eluentes e temperatura);
- ✓ Realizar novos experimentos (curvas de *breakthrough*) a fim de obter um maior número de dados para posterior avaliação da capacidade adsortiva dos adsorventes após vários ciclos de adsorção e dessorção;
- ✓ Modelar e obter parâmetros do processo de adsorção em leito fixo com soluções multicomponentes.

REFERÊNCIAS

ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 2008. 28 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2008.

ALEXANDRATOS, S. D. Ion-exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemistry research. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 388–398, 2009.

ANAND, V.; KANDARAPU, R.; GARG, S. Ion Exchange Resins: Carrying Drug Delivery Forward, **Research Focus**, v. 6, p. 905-914, 2001.

ARCANJO, M. R. A. **Estudo de adsorção de ácido láctico por cromatografia de troca iônica**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ARCANJO, M. R. A.; FERNANDES, F. A. N.; SILVA JR, I. J. Separation of Lactic Acid Produced by Hydrothermal Conversion of Glycerol Using Ion Exchange Chromatography. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 2, 2015.

ARCANJO, M. R. A.; SILVA JR, I. J. CASTELLÓN, E. R.; MOLINA, A. I.; VIEIRA, R. S. Conversion of glycerol into lactic acid using Pd or Pt supported on carbon as catalyst. **Catalysis Today**, p. 1-10, 2016.

BAYAZIT, S. S.; INCI, I.; USLU, H. Adsorption of Lactic Acid from Model Fermentation Broth onto Activated Carbon and Amberlite IRA-67. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 1751–1754, 2011.

BLANC, C. L.; THEOLEYRE, M. A.; LUTIN, F.; PAREAU, D.; STAMBOULI, M. Purification of organic acids by chromatography: Adsorption isotherms and impact of elution flow rate. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 105–112, 2015.

CALVO, A. M.; CALERO, S.; MARTENS, J. A.; EPR VAN, T. S. Enantiomeric adsorption of lactic acid mixtures in achiral zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 14991–14997, 2014.

CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. Desenvolvimento de Métodos por HPLC Fundamentos, Estratégias e Validação. **Série Apontamentos**, p. 5, EdUFSCAR, 2001.

CHEN, L.; REN, S.; YE, X. P. Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. **Fuel Process Technology**, v. 120, p. 40-47, 2014.

CREN, E. C. **Processamento de soluções graxas em resina de troca iônica**. 2009. 402 f. Tese (doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

- DARDEL, F. **Ion exchange resin structure**, 2015. Disponível em: http://dardel.info/IX/resin_structure.html. Acesso em: 22 de abr.2017.
- DUSSELIER, M.; VAN WOUWE, P.; DEWAELE, A.; MAKSHINA, E.; SELS, B. F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis, **Energy Environ. Sci.** v. 6, p. 1415–1442, 2013.
- GAO, Q.; LIU, F.; ZHANG, T.; ZHANG, J.; JIA, S.; YU, C.; JIANG, K.; GAO, N. The role of lactic acid adsorption by ion exchange chromatography. **PLoS One**, v. 5, p. 1-8, 2010.
- GARRET, B. G.; SRINIVAS, K.; AHRING, B. K. Performance and stability of Amberlite IRA-67 ion exchange resin for product extraction and Ph control during homolactic fermentation of corn stover sugars. **Biochemical Engineering Journal**, v. 94, p. 1–8, 2015.
- GLUSZCZ, P.; JAMROZ, T.; SENCIO, B.; LEDAKOWICZ, S. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins. **Bioprocess Biosystem Engineering**, v. 26, p, 185–190, 2004.
- GOMES, L. L. V. **Adsorção como alternativa para dessulfurização profunda da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. 2010. 58 f. Monografia (Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- GULLÓN, B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Ion-Exchange Processing of Fermentation Media Containing Lactic Acid and Oligomeric Saccharides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3741–3750, 2010.
- GUO, X.; CHANG, R. K.; HUSSAIN, M. A. Ion-Exchange Resins as Drug Delivery Carriers. **Journal of pharmaceutical sciences**, vol. 98, no. 11, 2009.
- JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, M. K.; PANDEY, A. L(+)-Lactic Acid Recovery from Cassava Bagasse Based Fermented Medium Using Anion Exchange Resins. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, p.1241-1248, 2008.
- KISHOR C.; TRIVEDI U.; PATEL K. C. Statistical screening of medium components by Plackett-Burman design of lactic acid production by *Lactobacillus* sp. KCP01 using date juice. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 98-103, 2007.
- KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- LI, Q.; XING, J. M.; LI, W. L.; LIU, Q. F.; SU, Z. G. Separation of succinic acid from fermentation broth using weak alkaline anion exchange adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3595–3599, 2009.
- LUZ, D. A. **Estudos de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado**. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MADZINGAIDZO, L.; DANNER, H.; BRAUN, R. Process development and optimization of lactic acid purification using electrodialysis. **J. Biotechnol**, v. 96, p. 223–239, 2002.

MARIN, P. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6ª Edição, Editora McGraw-Hill International. Nova Iorque, 2001.

MOITA, R.; FRECHES, A.; LEMOS, P. C. Crude glycerol as feedstock for polyhydroxyalkanoates production by mixed microbial cultures. **Water Res.** v 58, p. 9–20, 2014.

MOLDES, A. B.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins. **Bioprocess Biosystem Engineering**. v. 25, p. 357–363, 2003.

OKANO, K.; TANAKA, T.; OGINO, C.; FUKUDA, H.; KONDO, A. Biotechnological production of enantiomeric pure lactic acid from renewable resources: recent achievements, perspectives, and limits. **Appl Microbiol Biotechnol** V. 85, p. 413–23, 2010.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Instituto de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica, Porto, 2009.

RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; FERNÁNDEZ-SANTOS, M.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; ALONSO-VICARIO, A.; TORRECILLA-SORIA, J. Synthesis of Lactic Acid by Alkaline Hydrothermal Conversion of Glycerol at High Glycerol Concentration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 6270–6278, 2010.

RAMOS, J. E. T. **Estudo de equilíbrio e cinética de adsorção em resinas de troca iônica aplicado à separação cromatográfica contínua de frutose**. 2008. 138 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SHEN, Z.; JIN, F.; ZHANG, Y.; WU, B.; KISHITA, A.; TOHJI, K.; KISHIDA, H. Effect of alkaline catalysts on hydrothermal conversion of glycerin into lactic acid. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 48, p. 8920–8925, 2009.

SILVA, E. A. B. **Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado**. 2000. 123 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

SILVEIRA, V. R. **Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SUN, X.H.; WANG, Q.; ZHAO, W.; MA, H.; SAKATA, K. Extraction and purification of lactic acid from fermentation broth by esterification and hydrolysis method. **Sep. Sci. Technol.**, v. 49, p. 43–48, 2006.

TONG, W. Y.; FU, X. Y.; LEE, S. M.; YU, J.; LUI, J. W.; WEI, D. Z.; KOO, Y. M. Purification of l(+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger Amberlite IRA-92. **Biochemical Engineering Journal.** v. 18, p. 89–96, 2004.

TREVISAN, I. J. Remoção de resíduos de efluentes têxteis utilizando processo de adsorção contínua com bagaço de laranja como adsorvente. In: Congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica, Uberlândia. **Anais...** . Uberlândia: Uem, v. 8, p. 158 – 164, 2009.

VIJAYAKUMAR, J.; ARAVINDAN, R.; VIRUTHAGIRI, T. Recent trends in the production, purification and application of lactic acid. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 22, p. 245-264, 2008.

WANG, C.; LI, Q.; WANG, D.; XING, J. Improving the lactic acid production of *Actinobacillus succinogenes* by using a novel fermentation and separation integration system. **Process Biochemistry**, v. 49, p. 1245–1250, 2014.

WU, J.; HU, Y.; ZHOU, J.; QIAN, W.; LIN, X.; CHEN, Y.; CHEN, X.; XIE, J.; BAI, J.; YING, H. Separation of d-lactic acid from aqueous solutions based on the adsorption technology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 29– 37, 2012.

YAGINUMA, S. R. **Extração e purificação parcial de inulina a partir de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por adsorção em resinas de troca iônica**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ZHOU, J; WU, J; LIU, Y; ZOU, F; WU, J; LI, K; CH, Y; XIE, J; YING, H. Modeling of breakthrough curves of single and quaternary mixtures of ethanol, glucose, glycerol and acetic acid adsorption onto a microporous hyper-cross-linked resin. **Bioresour. Technol.**, v. 143, p. 360 – 368, 2013.

**APÊNDICE A – CURVAS DE RUPTURA DE ÁCIDO LÁTICO A VÁRIAS
CONCENTRAÇÕES NAS TEMPERATURAS DE 30 °C, 40 °C E 60 °C PARA AS
RESINAS AMBERLITE IRA 67 E IRA 96.**

Figura 1 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido lático com concentração de alimentação de 130 g/L nas resinas a) Amberlite IRA 67 e b) Amberlite IRA 96, nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).

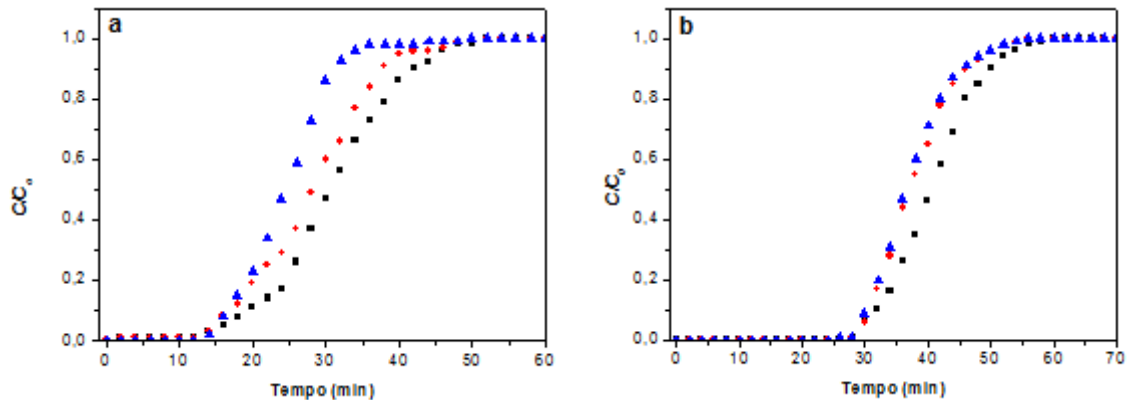


Figura 2 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido lático com concentração de alimentação de 100 g/L nas resinas a) Amberlite IRA 67 e b) Amberlite IRA 96, nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).

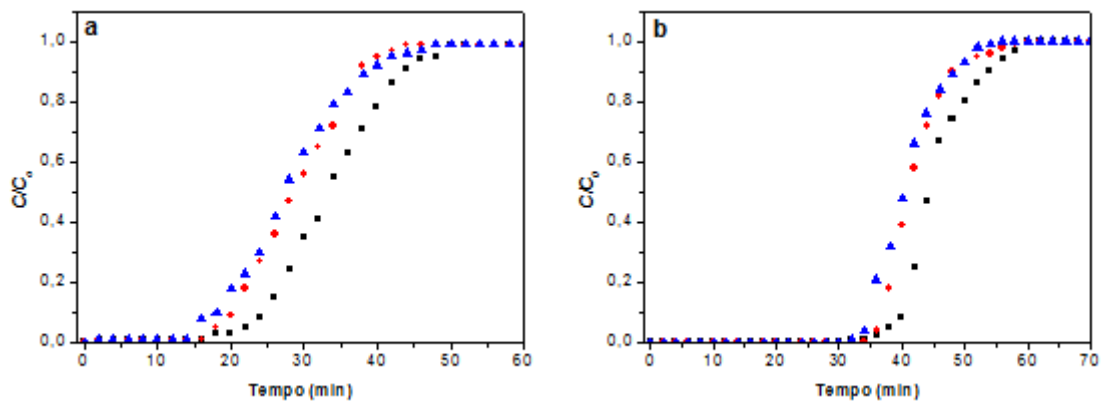


Figura 3 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 70 g/L nas resinas a) Amberlite IRA 67 e b) Amberlite IRA 96, nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).

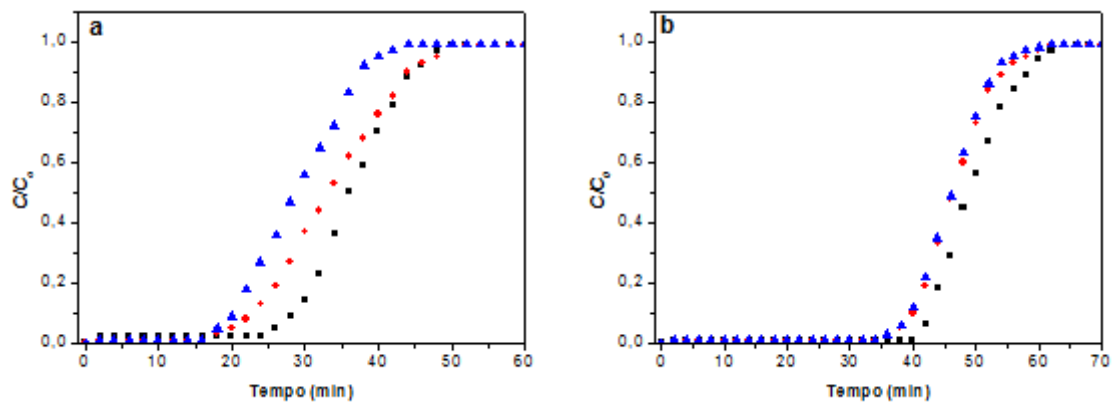
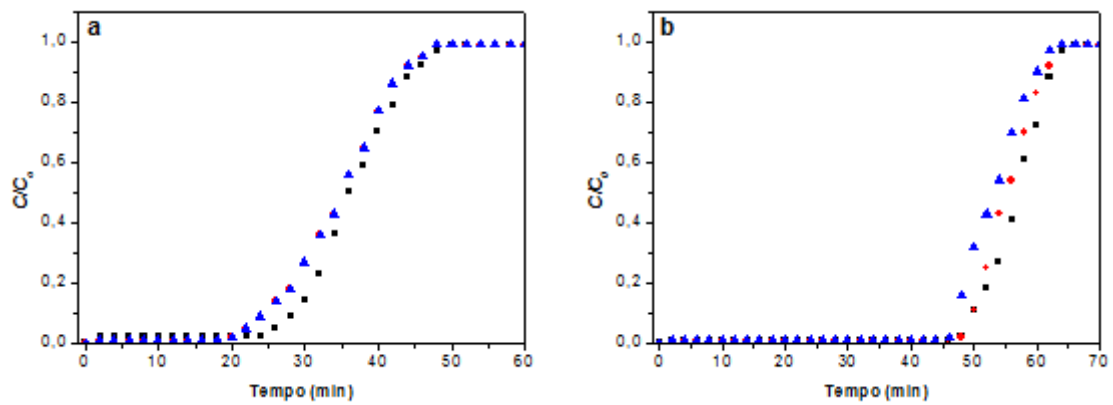


Figura 4 – Curvas de ruptura (experimentais) para o ácido láctico com concentração de alimentação de 40 g/L nas resinas a) Amberlite IRA 67 e b) Amberlite IRA 96, nas temperaturas de 30 °C (■), 40 °C (●) e 60 °C (▲).



APÊNDICE B - MODELO DO LEITO FIXO NA FORMA INTERPRETADA PELO GPROMS.

PARAMETER		
# Parâmetros do Leito Fixo		
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
Da	AS REAL	# Densidade aparente [g/cm ³]
Kl	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) = (Dax)/u*PARTIAL(C(0), Axial) + Cef;
# Condição de Saída
PARTIAL(C(L), 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-epsilonE)/(epsilonE)) * $Q(z) =
(Dax) * PARTIAL(C(z), Axial, Axial) - (u/epsilonE)*PARTIAL(C(z), Axial);
END
FOR z := 0 TO L DO
# Balanço para a partícula
$Q(z) = K1 * ((K * C(z) * qm)/(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 ruptura para a resina Amberlite IRA 96, com concentração de entrada de 130 g/L.

UNIT

Coluna AS Langmuir

SET

```
WITHIN Coluna DO
Axial := [OCFEM,3,6];
#Parâmetros – Padrões
L:=11;
D:=2.5;
```

```
epsilonE:=0.41;
cef:=[130];
F:=2.5;
Da:=1.04;
qm:=;766.96*0.95
K:=[0.0059];
Dax:=17.4E-02;
A:= 3.1416 * (D^2)/4;
u:=F/A;
KL:=[0.5];
END
INITIAL
  WITHIN Coluna DO
    FOR z:=0|+ TO L|- DO
      C(z)=0;
    END
    FOR z:=0 TO L DO
      Q(z)=0;
    END
  END
SOLUTIONPARAMETERS
  ReportingInterval:=0.1;
  gPLOT:=ON;
SCHEDULE
  SEQUENCE
    CONTINUE FOR 70
  END
```