



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS VISANDO  
SUA RECUPERAÇÃO DE MEIOS FERMENTADOS**

Alan Henrique da Silva

Orientador: Prof. Dr. Everson Alves Miranda

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Outubro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

Si38e Silva, Alan Henrique da  
Estudos de adsorção de ácidos orgânicos visando sua  
recuperação de meios fermentados / Alan Henrique da  
Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Everson Alves Miranda.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Ácidos Orgânicos. 3. Isotermas. 4.  
Purificação. I. Miranda, Everson Alves. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Adsorption studies of organic acids aiming their recovery  
from fermentation broths

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Organic acids, Isotherms,  
Purification

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Saul Gonçalves D'Avila, Paulo José Samenho Moran

Data da defesa: 08/10/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Alan Henrique da Silva e aprovada em 08 de outubro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



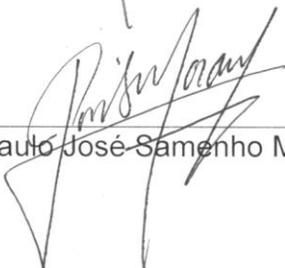
---

Prof. Dr. Everson Alves Miranda- Orientador



---

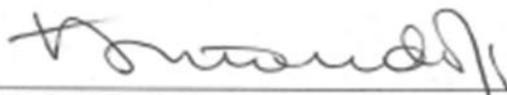
Prof. Dr. Saul Gonçalves D'Avila



---

Prof. Dr. Paulo José Samenho Moran

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



---

Orientador: Prof. Dr. Everson Alves Miranda

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradeço a Deus por me acompanhar sempre e me conceder todas as oportunidades que tive até hoje.

Ao professor Dr. Everson Alves Miranda pela orientação do trabalho e amizade, em seu sentido mais amplo possível. Com seu apoio, não só em aspectos técnicos, pude chegar ao fim desta jornada com um amplo aprendizado, pessoal e profissional.

À minha mãe, sempre orgulhosa, meu pai e minha irmã, sempre confiantes e apoiando nas minhas decisões, mesmo tendo a distância nos separando, nunca fiquei sem seu amparo.

A todos os amigos e colegas da pós-graduação que se tornaram minha família neste tempo, principalmente aos companheiros de laboratório Igor, Lara, Giseles, Itiara, Nemailla, Cecília e Priscila pela amizade, apoio nos momentos profissionais e pessoais, indispensáveis e inesquecíveis. À Érika, parceira no projeto e amiga, pelo apoio e auxílio durante todo o trabalho, desde minha entrada na FEQ até minha saída, sendo exemplo de dedicação e pessoa a se seguir.

Ao Augusto pelo amparo em todos os momentos, me dando forças para seguir em frente.

As professoras Ângela Maria Moraes e Sônia Maria Bueno pelo uso das dependências de seus laboratórios.

À BRASKEM pela oportunidade de participar do projeto e concessão da bolsa, assim como ao Morschbacker pela atenção, idéias e suporte oferecido e aos colegas do grupo que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho.

À Adriana, Nemailla, Cecília, Augusto e Gisele pela ajuda na parte final de produção deste trabalho.

A todos que passaram por esta etapa em minha vida que com certeza deixaram sua contribuição para meu desenvolvimento.

*“O único lugar em que o sucesso  
vem antes do trabalho é no dicionário”  
(Albert Einstein)*

## RESUMO

Fermentações para a produção de ácidos orgânicos se mostram cada vez mais importantes em química e petroquímica verde, seja devido a uma futura escassez de petróleo (base de produção destas moléculas) ou pelo apelo ambiental. Há alguns anos, estes processos biotecnológicos não eram economicamente viáveis, devido principalmente às etapas de recuperação e purificação das biomoléculas (RPB), sendo estas um forte componente no custo de produção. Seu estudo se torna então de suma importância para reduzir custo e aumentar a viabilidade técnico-econômica destes bioprocessos. A adsorção se mostra uma operação unitária muito estudada, robusta, de fácil escalonamento e operação, o que a torna uma opção atrativa para a RPB de tais ácidos. No entanto, estudos existentes até o momento não são completos necessitando uma maior abrangência para se desenvolver um processo eficiente. Com base neste quadro, este trabalho visou o estudo experimental de adsorção, em carvão ativado e resinas poliméricas de aplicação industrial, de ácidos orgânicos passíveis de produção por via fermentativa e de relevância em petroquímica verde. Isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico foram avaliadas para verificar o efeito de temperatura, água, etanol e n-propanol utilizando sistemas monocomponentes e binários. Modelos de isotermas de adsorção foram avaliados quanto ao ajuste aos dados experimentais para ambos os sistemas. Os estudos de adsorção monocomponente mostraram que as resinas têm capacidade de adsorção maior que os carvões (cerca de 35%). A temperatura apresentou efeito pouco significativo na adsorção. Os estudos de adsorção de sistemas binários dos ácidos estudados identificaram que houve competição entre estes na adsorção, onde moléculas de maior cadeia carbônica têm uma maior afinidade pela superfície do adsorvente. Nos estudos de isotermas de adsorção utilizando etanol e propanol como possíveis solventes para dessorção, a resina apresentou altos valores de adsorção, ao contrário dos carvões. Uma simulação dos processos de adsorção e dessorção mostrou que a resina PLA133 apresentou melhores resultados como adsorvente e o propanol como melhor eluente, em um processo de dessorção de três estágios em contra-corrente. No entanto, a recuperação final do ácido, sendo o melhor resultado 70%, pode não ser satisfatória, dependendo da aplicação deste, de forma que ainda pode ser necessário uma melhoria no processo.

Palavras-chave: adsorção, isotermas, ácidos orgânicos, purificação

## ABSTRACT

Fermentations for the production of organic acids are becoming very important in green chemistry due to a future scarcity of oil (base of production of these acids) and environmental protection. A few years ago, these biotechnological processes were not economically viable mainly due to the downstream process (DSP) stages which are a strong component of production costs. The study of these bioprocesses becomes very important to increase their technical and economic feasibility. Adsorption – a widely studied unit operation – is robust and easy to operate, so it is an attractive option for the DSP of organic acids. However, current studies reported in the literature about this subject are not complete and therefore more through integrated studies need to be associated to develop an efficient process. The present work is an experimental study about adsorption of organic acids of relevance in green chemistry. Industrial activated carbons and polymeric resins (weak base resins were used as adsorbents. Equilibrium adsorption studies in single and binary systems of acetic, propionic and butyric acids were carried out to evaluate the effect of temperature and solvents (water, ethanol and n-propanol) on the adsorption. Equilibrium isotherm models were tested to represent the data in single and binary systems. The adsorption studies showed that resins had a higher adsorption capacity than activated carbons (about 35%). Adsorption in single systems was not significantly affected by temperature in the studied range. Data from adsorption of binary systems suggested that there was competition between the acids and the affinity of the acids for the surface is dependent on acids carbon chain size. In studies using ethanol and propanol as desorbents, the resin showed a high adsorption capacity, unlike the activated carbons. A simulation of the adsorption unit operation showed that the resins yielded better results than activated carbons; propanol was the best eluent in a three-stage counter-current desorption process. However, the best acid recovery of 70% may not be satisfactory depending on the application of the acid, so it can be necessary to improve the process for better results.

Keywords: adsorption isotherms, organic acids, purification

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xii</b>
<b>Lista de tabelas</b> .....	<b>xv</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Química e petroquímica verde</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Papel nas indústrias dos ácidos orgânicos oriundos de fermentação</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3. Recuperação e purificação dos ácidos orgânicos obtidos por fermentação</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4. Colocação do problema</b> .....	<b>9</b>
<b>1.5. Objetivo</b> .....	<b>10</b>
<b>1.6. Etapas de trabalho</b> .....	<b>11</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1. Fundamentos do fenômeno de adsorção</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2. Isotermas de adsorção e sua modelagem</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.1. Modelo monocomponente de Langmuir</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2.2. Modelo monocomponente de Freundlich</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.3. Modelo monocomponente de Langmuir-Freundlich</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2.2. Modelos para sistemas multicomponentes</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3. Adsorventes industriais</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3.1. Carvão ativado</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3.2. Adsorventes sintéticos</b> .....	<b>30</b>
<b>2.5. Adsorção de ácidos orgânicos</b> .....	<b>31</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
<b>3.1. Reagentes</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2. Adsorventes</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3. Métodos experimentais</b> .....	<b>37</b>

3.3.1. Determinação da concentração de ácido propiônico .....	37
3.3.1.1. Volumetria de neutralização .....	37
3.3.1.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	37
3.3.2. Estudos de cinética de adsorção.....	38
3.3.3. Adsorção monocomponente: isothermas de adsorção em soluções aquosas e alcoólicas .....	38
3.3.4. Adsorção multicomponente: isothermas binárias em soluções aquosas .....	38
3.3.5. Simulações .....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. Estudos de adsorção .....	40
4.1.1. Adsorção monocomponente em soluções aquosas.....	42
4.1.1.1. Estudos de cinética de adsorção.....	42
4.1.1.2. Isothermas de adsorção em carvão ativado .....	45
4.1.1.3. Isothermas de adsorção em resina.....	51
4.1.1.4. Comparação entre os dois adsorventes .....	56
4.1.1.5. Simulação de adsorção em uma batelada .....	56
4.1.2. Adsorção multicomponente: isothermas binárias em soluções aquosas .....	58
4.2. Estudos de dessorção .....	65
4.2.1. Isothermas de adsorção de ácido propiônico em etanol e em n-propanol .....	65
4.2.2. Simulação de dessorção em uma batelada .....	69
4.2.3. Simulação do processo de dessorção multi-estágios em contra- corrente.....	72
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
5.1. Conclusões .....	81
5.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85

<b>Anexo 1 – Fichas técnicas dos adsorventes .....</b>	<b>95</b>
<b>Anexo 2 – Curva de calibração dos ácidos orgânicos por CLAE .....</b>	<b>114</b>
<b>Anexo 3 – Propriedades físico-químicas dos ácidos acético, propiônico e butírico .....</b>	<b>117</b>
<b>Anexo 4 – Isotermas de adsorção de ácido propiônico .....</b>	<b>118</b>
<b>Anexo 5 – Constantes de equilíbrio termodinâmico de adsorção (<math>K_{ad}</math>) para os ácidos acético, propiônico e butírico em carvão e resina para as 4 temperaturas estudadas .....</b>	<b>121</b>
<b>Anexo 6 – Determinação das grandezas termodinâmicas.....</b>	<b>122</b>
<b>Anexo 7 – Isotermas de adsorção dos sistemas simples dos ácidos acético, butírico e propiônico em resina PLA133.....</b>	<b>124</b>
<b>Anexo 8 – Isotermas de adsorção dos sistemas binários dos ácidos acético, butírico e propiônico em carvão e resina.....</b>	<b>126</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1** – Fluxograma esquemático de uma possível biorefinaria (adaptado de Clark *et al.*, 2009). ..... 3
- Figura 2** – Diagrama esquemático de realização do trabalho..... 11
- Figura 3** – Visualização esquemática do fenômeno de adsorção-dessorção..... 16
- Figura 4** – Os quatro principais tipos de isotermas (modificado de Giles *et al.*, 1974). Aqui leia-se C como  $C_{eq}$ . ..... 18
- Figura 5** – Estrutura molecular da superfície do carvão ativo (Lin e Tseng, 2000). ..... 29
- Figura 6** – Cinética de adsorção dos ácidos acético ( $\diamond$ ), propiônico ( $\square$ ) e butírico ( $\triangle$ ) em carvão CM119 (A) e resina PLA133 (B). Condições de adsorção: Concentração inicial, 0,48 g/L (ácido propiônico e butírico) e 1,52 g/L (ácido acético); temperatura, 20°C..... 43
- Figura 7** – Isotermas de adsorção dos ácidos acético (A), propiônico (B) e butírico (C) em carvão CM119 nas temperaturas de 20°C ( $\diamond$ ), 30°C ( $\square$ ), 40°C ( $\triangle$ ) e 50°C ( $\circ$ ). Curvas se referem ao ajuste do modelo de Freundlich aos dados. Q: Capacidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração do ácido na fase líquida no equilíbrio..... 47
- Figura 8** – Valores dos parâmetros 'n' e F para o ajuste do modelo de Freundlich aos dados de isoterma do ácido acético ( $\diamond$ ), propiônico ( $\square$ ) e butírico ( $\triangle$ ) em várias temperaturas utilizando o carvão CM119 como adsorvente. Barras representam o erro padrão dos dados experimentais. .... 48
- Figura 9** – Isotermas de adsorção dos ácidos acético (A), propiônico (B) e butírico (C) em resina PLA133 nas temperaturas de 20°C ( $\diamond$ ), 30°C ( $\square$ ), 40°C ( $\triangle$ ) e 50°C ( $\circ$ ). Curvas se referem ao ajuste do modelo de Freundlich aos dados. Q:

Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio..... 52

**Figura 10** – Valores dos parâmetros  $n$  e  $F$  para o ajuste do modelo de Freundlich aos dados de isoterma do ácido acético ( $\diamond$ ), propiônico ( $\square$ ) e butírico ( $\triangle$ ) em várias temperaturas utilizando a resina PLA133 como adsorvente. Barras representam o erro padrão dos dados experimentais. .... 54

**Figura 11** – Massa dos adsorventes resina PLA133 ( $\triangle$ ) e carvão CM119 ( $\times$ ) em função da recuperação de ácido propiônico contido em 1000 L de uma solução a 30 g/L. T: 30°C. .... 57

**Figura 12** – Isotermas de adsorção em sistema binário de ácido acético ( $\diamond$ ) com ácido butírico ( $\square$ ) em carvão CM119 e resina PLA133, na temperatura de 30°C. Q: Concentração de ácido na fase sólida no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio. Linhas correspondem à predição do modelo de Langmuir estendido. .... 63

**Figura 13** – Isotermas de adsorção em sistema binário de ácido propiônico ( $\circ$ ) com ácido butírico ( $\square$ ) em carvão CM119 e resina PLA133, na temperatura de 30°C. Q: Concentração de ácido na fase sólida no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio. Linhas correspondem à predição do modelo de Langmuir estendido. .... 64

**Figura 14** – Isotermas de adsorção de ácido propiônico em etanol e propanol nas temperaturas de 10°C ( $\diamond$ ) e de 50°C ( $\square$ ) para diferentes adsorventes. A linha contínua representa o ajuste do modelo de Freundlich dos dados experimentais. 67

**Figura 15** – Predição do volume de propanol necessário em relação à recuperação requerida para 1 kg da resina PLA133 ( $\triangle$ ) e do carvão CM119 ( $\square$ ) com carga inicial do adsorvente de 500 g de ácido propiônico para ambos os adsorventes. T: 50°C..... 71

**Figura 16** – Predição do volume de etanol necessário em relação à recuperação requerida para 1 kg da resina PLA133 ( $\triangle$ ) e do carvão CM119 ( $\square$ ) com carga

inicial do adsorvente de 500 g de ácido propiônico para ambos os adsorventes. T: 50°C. .... 71

**Figura 17** – Esquematização do processo de dessorção em contra-corrente utilizando quatro tanques agitados.  $Q_i$ : carga de ácido no adsorvente do tanque  $i$ , em g/kg;  $C_i$ : concentração de ácido em solução o tanque  $i$  em g/L;  $T_i$ :  $i$ -ésimo tanque;  $C_o$ : concentração de ácido de entrada no processo;  $C_f$ : concentração de ácido na saída do processo;  $Q_o$ : carga de ácido no adsorvente que entra no processo;  $Q_f$ : carga de ácido no adsorvente que sai do processo. .... 73

**Figura 18** – Diagrama de fluxo do processo de adsorção e dessorção de ácido propiônico acoplados, para uma dessorção em quatro estágios, incluindo regeneração do adsorvente e do eluente ..... 78

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Características dos carvões ativados utilizados neste trabalho segundo os fabricantes.....	35
<b>Tabela 2</b> – Características das resinas utilizadas neste trabalho segundo os fabricantes.....	36
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros e tempo de equilíbrio obtidos com o modelo cinético de pseudo primeira ordem para os dados de cinética de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico nos adsorventes CM119 e PLA133. <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
<b>Tabela 4</b> – Coeficientes de correlação e erro relativo percentual dos modelos ajustados aos dados das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em água.....	45
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em solução aquosa utilizando o carvão CM119 como adsorvente.....	48
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico para carvão CM119. ....	50
<b>Tabela 7</b> – Coeficientes de correlação e erro relativo percentual dos modelos ajustados aos dados das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em água.....	51
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em solução aquosa. ....	53

<b>Tabela 9</b> – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico para resina PLA133. ....	55
<b>Tabela 10</b> – Erro percentual relativo e $R^2$ para os ajustes dos modelo de Langmuir estendido e modelo do fator P em relação aos dados experimentais das isotermas binárias.....	60
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção de ácido propiônico em soluções de etanol e n-propanol. ....	68
<b>Tabela 12</b> – Volume de eluente necessário para uma dada dessorção de ácido propiônico em batelada simples e multi-estágios em contra-corrente.....	75
<b>Tabela 13</b> – Concentração de ácido propiônico recuperado no processo de dessorção em batelada e multi-estágios em contra-corrente.....	75
<b>Tabela 14</b> – Rendimento do processo de adsorção e dessorção acoplados, utilizando etanol e propanol como dessorventes, com dessorção em múltiplos estágios.....	79

## Nomenclatura

$\Delta H_{ads}$  – Variação na entalpia de adsorção (kJ/mol)

$\Delta S_{ads}$  – Variação na entropia de adsorção (kJ/mol K)

$\Delta G_{ads}$  – Variação na energia livre de adsorção (kJ/mol)

$C_A$  – Concentração do carboxilato (mol/m<sup>3</sup>)

$C_{AH}$  – Concentração de ácido protonado (mol/m<sup>3</sup>)

$C_{Cl}$  – Concentração de íons cloreto (mol/m<sup>3</sup>)

$C_{eq}$  – Concentração de equilíbrio (g/L)

$C_o$  – Concentração de ácido no dessorvente no primeiro tanque de dessorção (g/L)

$K_{ad}$  – Constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção

$K_d$  – Constante de dissociação adsorvato/adsorvente (g/L)

$K_l$  – Constante de ligação adsorvato/adsorvente (L/g)

$Q_T$  – Quantidade de ácido adsorvido no equilíbrio (mol/kg resina)

$Q_e$  - Capacidade de adsorção no equilíbrio (g/kg)

$Q_{ion}$  – Quantidade total de íons trocados no equilíbrio (mol/kg resina)

$Q_m$  – Capacidade máxima de adsorção (g /kg)

$S_{Cl}^A$  – Seletividade do componente A em relação ao íon cloreto

$a_L$  – Relação entre a capacidade máxima de adsorção e a constante de ligação,  
 $Q_m/K_l$  (L/g)

BC350 – Carvão ativo Bahia Carbon tipo 350

BC360 – Carvão ativo Bahia Carbon tipo 360

$C_i$  – Concentração de ácido no dessorvente no i-ésimo tanque de dessorção (g/L)

CLAE – Cromatografia Líquida de alta eficiência

CM117 – Carvão ativo Carbomafra tipo 117

CM119 – Carvão ativo Carbomafra tipo 119

CQ – Carvão ativo Chemquest

DW – Resina base fraca Dowex Marathon WBA

LW – Resina base fraca Lewatit MDS 4368

PLA133 – Resina base fraca Purolite A133S

$Q$  – Capacidade de adsorção (g/kg)

$Q_i$  – Concentração inicial de ácido no adsorvente no  $i$ -ésimo tanque de dessorção (g/kg)

$Q_o$  – Concentração inicial de ácido no adsorvente após adsorção (g/kg)

RH – Resina base fraca Rohm Haas FPA51

RPB – Recuperação e Purificação de Bioprodutos

$t$  – Tempo (h)

$V$  – Volume de solução de ácido (L)

$F$  – Parâmetro do modelo de Freundlich ((g/kg)(L/g) <sup>$n$</sup> )

$M$  – Massa de adsorvente no tanque (kg)

$P$  – Relação entre os limites de saturação mono e multicomponentes

$Q$  – Capacidade de adsorção (g /kg)

$R$  – Constante ideal dos gases (8,314 J/mol K)

$T$  – Temperatura (K)

$a$  – Parâmetro do modelo de Freundlich estendido

$b$  – Parâmetro do modelo de Freundlich estendido

$n$  – Parâmetro do modelo de Freundlich

$\beta$  – Parâmetro do modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch

$\eta$  – Parâmetro de interação do modelo multicomponente de interação

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Química e petroquímica verde

Nos últimos anos, a preocupação ambiental vem recebendo mais destaque no cenário mundial. Grandes quantidades de resíduos industriais, emissões de gases tóxicos e desperdício de matéria-prima vêm mudando as indústrias de processos, principalmente a de processamento químico e petroquímico. O papel destas indústrias hoje no mundo é de extrema relevância, com uma gama enorme de produtos essenciais a todos, mas, ao mesmo tempo, tais indústrias também têm um grande estigma de serem grandes poluidoras.

Dentro deste panorama e junto a uma premissa arraigada no mundo de desenvolvimento sustentável surge o conceito de química verde. Segundo Prado (2003), a química verde é o aprimoramento e criação de produtos e processos com o objetivo fundamental de geração de cada vez menos resíduos e efluentes tóxicos. Para Lenardão *et al.* (2003) este conceito busca a minimização da produção de resíduos para evitar gastos futuros com o tratamento destes.

A prática da química verde tem se tornado cada vez mais comum e as indústrias investem cada vez mais em soluções para a diminuição de resíduos e efluentes tóxicos provenientes de seus processos produtivos. Rincones *et al.* (2009) consideram que nos dias de hoje o petróleo ainda parece abundante, mas seu suprimento e venda são economicamente e geopoliticamente controlados. Segundo Campbell e Laherrére (1998), as reservas de petróleo vão acabar nos próximos noventa anos. As indústrias petroquímicas precisam achar substitutos para o petróleo, não só devido à sua futura escassez, mas também pela geração de resíduos tóxicos e poluição atribuídos à este. Um exemplo disto é a demanda pelos chamados plásticos verdes (Vialli, 2009), que são polímeros (polietileno,

polipropileno, polihidroxibutirato, etc) produzidos a partir de biomassa. Portanto, o conceito de química verde leva também à procura de fontes renováveis que sirvam de matéria-prima para produção dos derivados de petróleo.

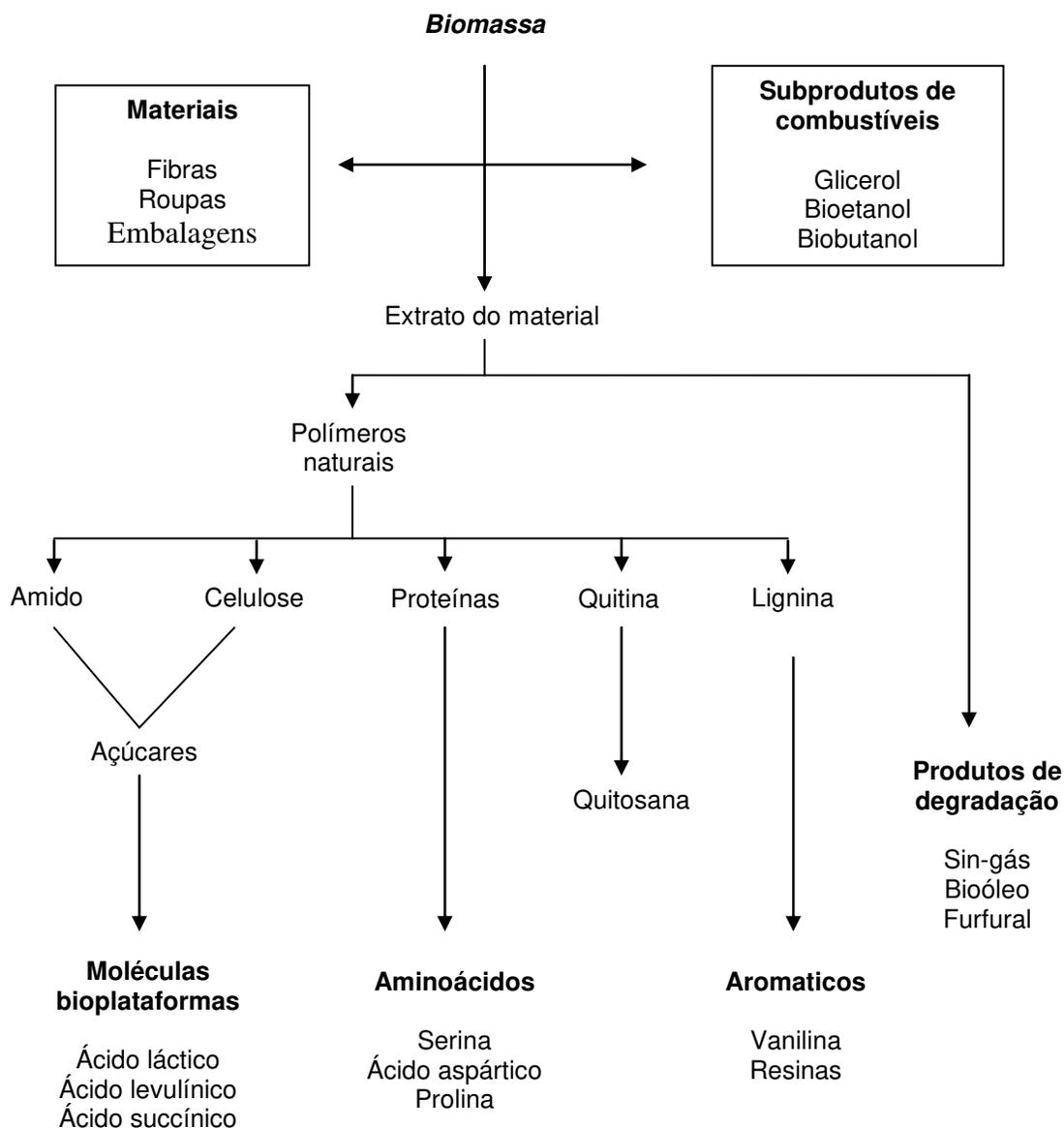
A biomassa é uma alternativa que vem sendo estudada para a substituição do petróleo na produção de seus derivados. Além de ser renovável, ela reduz a poluição, pois é produzida a partir de gás carbônico e água, utilizando a energia solar como fonte de energia. Para Schuchardt *et al.* (2001), a necessidade do Brasil em biomassa, para substituir todo seu consumo de petróleo, seria de  $225 \times 10^6$  t de biomassa por ano. O Brasil produz cerca de  $21 \times 10^9$  t por ano, cerca de 21% da produção mundial. Logo, a quantidade de biomassa necessária para substituir o petróleo não chega a 1% da produção nacional. Desta forma, a produção de alimentos não estaria ameaçada e nem haveria uma devastação à natureza, se bem planejada, sendo então uma alternativa interessante a ser explorada.

De acordo com Clark *et al.* (2009), o conceito de biorefinarias é a chave do uso da biomassa como insumo para a indústria química (Figura 1). Tais indústrias vão incorporar produção de energia, combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado através do processamento de biomassa, em um único local.

Hoje já podemos ver a produção de etanol por via fermentativa, atualmente denominado bioetanol, como um dos primeiros produtos desta futura biorefinaria. A fermentação de açúcares provenientes da biomassa pode gerar vários outros produtos de interesse além do etanol, como ácidos orgânicos e outros alcoóis, que podem ser utilizados como intermediários para a produção dos derivados de petróleo como polímeros, resinas e aditivos.

## **1.2. Papel nas indústrias dos ácidos orgânicos oriundos de fermentação**

Considerando a necessidade de se evitar dependência do petróleo para os próximos anos devido ao seu preço cada vez maior, sua futura escassez e a questão ambiental, a produção de moléculas de interesse através da fermentação da biomassa é cada vez mais atrativa. Os metabólitos gerados pela fermentação



**Figura 1** – Fluxograma esquemático de uma possível biorefinaria (adaptado de Clark *et al.*, 2009).

são diversos: alcoóis, ácidos orgânicos, proteínas, vitaminas, etc. Tais metabólitos são a chave para o desenvolvimento de novos processos de produção para os materiais que hoje são obtidos por via petroquímica (Clark *et al.*, 2009; Schuchardt *et al.*, 2001, Willke e Vorlop, 2004) .

Vários ácidos orgânicos podem ser produzidos por via fermentativa, sendo que alguns destes já são manufaturados por este processo em escala industrial. Dentre os ácidos produzidos por fermentação com interesse industrial, alguns já

produzidos comercialmente, pode-se citar os ácidos acético, cítrico, propiônico, butírico, láctico, succínico, ascórbico e itacônico (Willke e Vorlop, 1999; Song e Le, 2006; Zeikus *et al.*, 1999; Jiang *et al.*, 2009; Nakano *et al.*, 1996; Monteagudo *et al.*, 1997). Todos estes ácidos têm mercado, seja como produto acabado ou então como intermediários para a obtenção de outros produtos químicos de interesse comercial.

O ácido láctico é utilizado em indústrias de alimentos como flavorizante e preservativo, na indústria de cosméticos, processamento de couro, indústria farmacêutica (Joglekar *et al.*, 2006) e produção de polímeros acrílicos e poliésteres. Sua aplicação mais recente, quando em grande pureza, se destina à produção de um polímero biodegradável, o ácido poliláctico, aplicado na medicina, fibras, materiais para embalagens e solventes.

O ácido butírico tem aplicações na indústria de alimentos, farmacêutica e química. Pode ser utilizado para dar notas de manteiga em aromas. Na forma de ésteres pode intensificar os aromas de frutas, que também podem ser usados em fragrâncias de perfumes. Seu uso no tratamento de patologias do sangue também é conhecido (Jiang *et al.*, 2009).

O ácido succínico tem um mercado crescente em indústrias de produtos alimentícios e farmacêuticos, surfactantes e detergentes, solventes verdes e plásticos biodegradáveis, além de uso como estimulantes do crescimento animal e de plantas (Zeikus *et al.*, 1999). Como o succinato é um intermediário da maioria dos ciclos metabólicos, ele pode ser recuperado e utilizado para a produção de várias moléculas de interesse como ácido adípico, 1-4 butanodiol, tetrahidrofurano, N-metil pirrolidinona, sais de succinato e gama-butirolactona através de transformações químicas em sua estrutura (Song e Le, 2006).

O ácido propiônico e seus sais têm um amplo uso na indústria, principalmente na de alimentos como antifúngico sob a forma de sais de cálcio. Este ácido também é usado como agente de síntese na produção de polímeros, em herbicidas, na produção de solventes de ésteres, como aroma de frutas, base de perfumes e na alimentação e no tratamento de algumas doenças em animais (Boyaval e Corre, 1995; Bories *et al.*, 2004).

O ácido itacônico pode ser considerado um substituinte para o ácido acrílico ou metacrílico. Em alguns casos, pode ser adicionado à produção de polímeros como um co-mônômero, gerando polímeros utilizados como revestimentos, adesivos, vidros sintéticos, pastas e enchimentos (Willke *et al.*, 2004).

A produção do ácido ascórbico, a vitamina C, é um exemplo de processo que mostra a possibilidade de se aliar rotas biotecnológicas com rotas químicas, e como a eliminação de algumas etapas pode reduzir custos. A produção industrial é baseada em glicose, que é convertida em sorbitol (produto de hidrogenação), sorbose e ácido 2-ceto-L-glucônico (produtos de bioconversão) e finalmente em ácido ascórbico através de uma ciclização por via química (Willke *et al.*, 2004). Além de seu uso como vitamina C, sua grande facilidade de se oxidar o torna um bom antioxidante natural, muito utilizado na indústria de alimentos.

Intermediário em quase todos os ciclos metabólicos de animais e plantas, o ácido cítrico é um ácido tricarboxílico, inicialmente extraído do suco de limões, produzido hoje por cultivo de *Aspergillus Níger* em 1919 (Papagianni, 2007). Com uma produção anual de mais de 1.000.000 de toneladas, o ácido cítrico é um dos produtos de fermentação produzidos em maior escala no mundo e utilizado em vários processos industriais, sendo 70% da sua produção consumida pela indústria de alimentos (Prado *et al.*, 2005).

Outro ácido obtido por fermentação produzido em grande escala é o ácido acético, sendo comercializado como vinagre, seu principal produto. Pode também ser utilizado na fabricação de sais inorgânicos e orgânicos, inseticidas e herbicidas, nas indústrias farmacêuticas, têxteis e curtumes, plásticos e borrachas, perfumarias e cosméticos, além de ser usado na produção de intermediários e em sínteses orgânicas (Petrobras Distribuidora, 2010).

### **1.3. Recuperação e purificação dos ácidos orgânicos obtidos por fermentação**

A partir do momento que se tem o objetivo de produzir algum ácido orgânico por fermentação, seja como produto final ou como intermediário para posterior modificação, é necessário recuperar esses ácidos do meio fermentativo e

em seguida purificar ou concentrá-los para seu uso final por processos de separação. Tais processos podem ser chamados de Recuperação e Purificação de Bioprodutos (RPB) ou “Downstream Processing”.

Apesar de vários ácidos orgânicos poderem ser produzidos por rotas fermentativas bem conhecidas, a maioria destes são obtidos comercialmente por rotas químicas. Uma das razões para a produção por fermentação não ser competitiva é a dificuldade relacionada com a etapa de RPB. Normalmente, esta etapa é responsável por mais de 50% do custo final do produto. Segundo Eggman e Verser (2005), três principais aspectos normalmente são considerados de forma a se obter um processo viável economicamente através da fermentação: (1) obtenção de uma alta pureza do produto final, (2) etapas de concentração do mosto diluído com eficiência energética e (3) evitar a produção de sais e outros resíduos que necessitem ser tratados posteriormente, muito comum em processos tradicionais, como relatado a seguir.

Vários processos vêm sendo estudados para a RPB dos diferentes ácidos produzidos por fermentação. Alguns destes já são utilizados em escala industrial, como por exemplo, a purificação do ácido láctico através da formação e subsequente hidrólise de um éster de lactato. Tal processo foi o primeiro desenvolvido para a produção deste ácido, a partir da década de 60 (Eggman e Verser, 2005). Ácido sulfúrico é utilizado no fermentado clarificado para deixar o lactato na forma ácida, de forma a reagir com o álcool que é posteriormente adicionado no processo. Como é utilizado carbonato de cálcio para a neutralização do pH do meio durante a fermentação, um precipitado de sulfato de cálcio é formado sendo a mistura filtrada e o sobrenadante concentrado por evaporação. Adiciona-se o álcool, em geral etanol e a mistura é aquecida, formando-se o éster, que é separado por destilação. Posteriormente o ácido láctico é recuperado por hidrólise e sofre etapas de polimento. Como se pode prever, tal processo tem um alto consumo de energia, devido às etapas de evaporação, levando em conta que o meio fermentado normalmente está diluído. Além disso, há a formação de gesso em proporções estequiométricas durante o processo, sendo um co-produto de baixo valor e um problema ambiental.

Processo de RPB semelhante se desenvolveu para o ácido cítrico. Hidróxido de cálcio é adicionado ao fermentado clarificado, precipitando o sal de citrato, com posterior adição de ácido sulfúrico ao precipitado filtrado, liberando o ácido cítrico e formando um precipitado de sulfato de cálcio (Eggman e Verser, 2005). Tal processo já é bem mais eficiente que o processo de recuperação do lactato, pois concentra o citrato na forma de precipitado, mas ainda há a formação de gesso.

Novos processos vêm então sendo desenvolvidos para evitar produção de resíduos e gastos com energia e tempo, de forma a tornar o processo de purificação viável economicamente, seja fazendo modificações nos processos existentes ou desenvolvendo novos processos de purificação.

Devido à baixa concentração do fermentado e sua complexidade, métodos de separação utilizando agentes de separação, como adsorventes e solventes de extração, têm sido largamente utilizados devido à sua seletividade em relação aos ácidos. Dai e King (1996) utilizaram solventes básicos e adsorventes poliméricos para a purificação de ácido láctico. Tung e King (1994) também utilizaram estas duas técnicas para a recuperação de ácido láctico e succínico. Ambas as técnicas têm a vantagem de poderem ser utilizadas “*in situ*”, no próprio meio reacional durante a fermentação, sem a necessidade de se adicionar reagentes ao meio fermentativo. Outras vantagens são a retirada do meio fermentativo dos ácidos produzidos contornando o problema de inibição do crescimento do microrganismo, comum nesses tipos de fermentações e a facilidade de recuperação dos solventes utilizados ou a regeneração dos adsorventes.

Joglekar *et al.* (2006) apresentaram uma revisão de vários processos utilizados para a recuperação de ácido láctico, dentre eles, adsorção, extração reativa, eletrodialise e precipitação (comercialmente utilizado hoje em dia). Na extração reativa ocorre uma extração líquido-líquido “*in situ*” onde o solvente reage com a molécula a ser separada e o complexo formado se dissolve na fase orgânica. Um grande problema desse método é a toxicidade do solvente em relação às células produtoras. Da adsorção se diz da vantagem de poder ser acoplada à fermentação, ser um processo simples e robusto. Entretanto tem desvantagens como necessidade de regeneração dos adsorventes, que se

desgastam com o tempo diminuindo sua eficiência, além de poder apresentar dificuldades para retirada das substâncias adsorvidas fortemente. A eletrodialise é apontada como um método promissor, que também remove o ácido formado continuamente durante a fermentação, mas é um processo caro que requer muito cuidado com as membranas a serem utilizadas. Em relação à precipitação, a eletrodialise, adsorção e extração reativa são ditas eficientes e ambientalmente menos prejudiciais, principalmente pela não formação de grandes quantidades de resíduos sólidos, sendo seus desenvolvimentos comerciais desejáveis. Entretanto os custos de unidades destes processos são bem maiores. Os autores também citam a vantagem do acoplamento do sistema de purificação com a fermentação quando se utiliza a extração reativa ou a adsorção, eliminando a necessidade de um álcali para a neutralização do ácido formado.

Zeikus *et al.* (1999) descrevem um método de purificação para ácido succínico utilizando uma acidificação feita por eletrodialise seguida de uma cristalização do ácido succínico formado. Segundo eles, esse método tem grande potencial de comercialização e é um processo ambientalmente favorável. Outros trabalhos utilizando esta técnica foram publicados, como os de Novalic *et al.* (1995), de purificação de ácido cítrico, e de Andres *et al.* (1997), purificação de ácido tartárico.

Um processo parecido com o de adsorção convencional utilizando resinas é a adsorção em membranas. Segundo Takahashi *et al.* (2003), um processo de purificação de ácidos di e tricarboxílicos pode ser obtido através da cristalização por neutralização com cal, seguida de extração líquido-líquido ou troca iônica. O processo de troca iônica utilizando resinas, por conter inerentemente uma separação sólido-líquido, tem uma facilidade maior de se separar as fases. Ao utilizar membranas ao invés de resinas de troca iônica, o processo pode também ser efetuado em modo contínuo.

Katikaneni e Cherian (2002) estudaram a purificação de ácido acético através de extração líquido-líquido utilizando aminas de alta massa molecular como solvente de extração do ácido, seguida de esterificação e destilação azeotrópica. Vários autores vêm considerando tais aminas como um bom solvente

de extração de ácidos orgânicos (Tamada *et al.*, 1989 e Tamada e King, 1990; Yang *et al.*, 1991).

#### **1.4. Colocação do problema**

O uso de fermentações para a produção de ácidos orgânicos hoje se mostra cada vez mais interessante, seja devido ao alto preço e à uma futura escassez de petróleo que é hoje a base da produção da maioria destas moléculas e seus derivados ou pelo apelo ambiental e questões de sustentabilidade.

Existe uma grande variedade de métodos estudados para a RPB de ácidos orgânicos provenientes de fermentação. Devido a estes ácidos serem normalmente inibidores da fermentação, os melhores resultados sempre estão aliados às suas recuperações durante a fermentação, seja imobilizando células ou separando-as. Alguns processos são mais simples e eficientes na recuperação dos ácidos, mas podem causar grande impacto ao ambiente, como geração de grande quantidade de resíduos. Outros processos que geram menos resíduos são caros ou ainda não são eficientes em grande escala. Isto mostra a necessidade de se estudar estes processos, de forma a diminuir seus custos operacionais e aumentar suas eficiências.

Dentre os vários métodos de purificação, a adsorção se mostra um processo robusto, de fácil escalonamento e operação, sendo amplamente conhecido e estudado, o que a torna um processo atrativo para a RPB de ácidos provenientes da fermentação. Existem vários trabalhos na literatura sobre o processo de adsorção, mas estudos completos e abrangentes onde se avaliem vários fatores de importância no fenômeno, como diferentes tipos de adsorventes, efeito da temperatura e pH, cooperatividade das moléculas presentes, fatores termodinâmicos, seletividade dos adsorventes, comportamento em diferentes solventes, dentre outros, não são encontrados. Etapas de dessorção são menos ainda avaliadas, sendo esta também de grande importância no processo de recuperação da molécula alvo.

Assim, tais lacunas destes trabalhos já realizados precisam ser preenchidas e somadas, como por exemplo, se realizar um estudo englobando

tanto o processo de adsorção e como o de dessorção, de forma a se obter uma visão mais completa do processo de purificação.

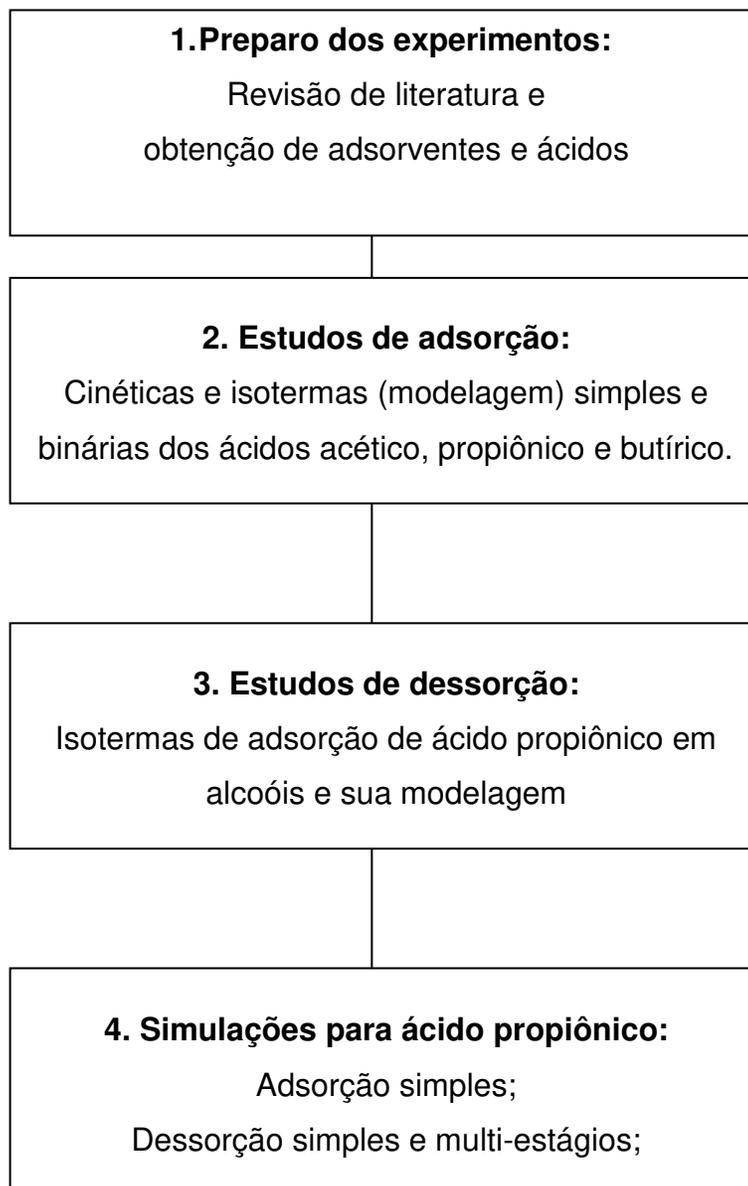
### **1.5. Objetivo**

A adsorção é um fenômeno complexo no qual muitas variáveis estão envolvidas. Diversos tipos de interações podem ocorrer como interações iônicas e hidrofóbicas, fracas e fortes, de forma que o resultado final do processo vai depender da molécula adsorvida, do tipo de adsorvente utilizado e de parâmetros do sistema como, temperatura, pH, concentração, dentre outros. Tais características afetam na capacidade de adsorção e afinidade das moléculas alvo. Através de um maior entendimento dos fenômenos que regem o processo de adsorção é possível inferir sobre a potencialidade desta operação como um método de recuperação das moléculas alvo, no caso do presente estudo, de ácidos orgânicos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o estudo experimental de adsorção de ácidos orgânicos passíveis de produção por via fermentativa e de relevância em química ou petroquímica verde , visando o entendimento dos mecanismos de adsorção envolvidos e sua modelagem de forma a analisar a eficiência da adsorção como um processo a nível industrial. Os ácidos selecionados foram o ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico, que são ácidos comumente encontrados como produtos de fermentação, além de formarem uma série homóloga de ácidos, podendo assim ser avaliado o efeito de sua estrutura no fenômeno de adsorção. Como adsorventes, foram escolhidos dois materiais comumente utilizados neste processo: carvão ativado e resinas poliméricas de aplicação industrial. Estes estudos compreendem a determinação das isotermas de adsorção em diferentes solventes (água e alcoóis) de forma a selecionar os adsorventes e dessorventes mais adequados através da avaliação da capacidade de adsorção e afinidade dos ácidos escolhidos.

## 1.6. Etapas de trabalho

O presente trabalho pode ser dividido em quatro partes (Figura 2), que compreendem a revisão bibliográfica e obtenção dos materiais, estudos de adsorção, estudos de dessorção e simulações. Inicialmente fez-se uma revisão de



**Figura 2** – Diagrama esquemático de realização do trabalho.

literatura sobre os métodos de adsorção utilizados, em seguida selecionaram-se os adsorventes mais adequados à recuperação dos ácidos escolhidos.

O desenvolvimento das etapas seguintes foi realizado de forma simultânea em certos casos, não tendo seguido uma ordem restrita.

Como etapa inicial dos experimentos houve um “screening” dos adsorventes, utilizando apenas o ácido propiônico como modelo (ácido de cadeia carbônica intermediária dentre os ácidos escolhidos), com o qual se realizou estudos de adsorção e dessorção (inclusive simulações). Isotermas de adsorção deste ácido foram determinadas em diferentes temperaturas em todos os adsorventes obtidos, utilizando água e os alcoóis etílico e n-propílico como solventes (alcoóis utilizados para avaliar seu efeito como dessorvente). Através da capacidade de adsorção e afinidades obtidas a partir de modelos teóricos ajustados aos dados fez-se a seleção dos melhores adsorventes.

Em seguida, estudou-se a adsorção dos ácidos acético e butírico da mesma forma que para o ácido propiônico, utilizando apenas os adsorventes selecionados e os modelos teóricos das isotermas de adsorção obtidas ajustados aos dados experimentais. Através dos parâmetros obtidos destes modelos foi possível inferir sobre os mecanismos de interação predominantes em cada sistema e a influência dos diferentes ácidos e adsorventes utilizados. Estudos de adsorção de sistemas binários dos ácidos fizeram parte do trabalho para avaliar o mecanismo destes sistemas mais complexos e a competição pelos sítios de adsorção. Ao final de cada estudo, adsorção e dessorção, simulações destas etapas avaliaram sua viabilidade.

Para melhor organização dos resultados, estes foram apresentados no capítulo de resultados e discussões não na ordem de realização dos experimentos, mas agrupados em estudos de adsorção e dessorção e suas respectivas simulações.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fundamentos do fenômeno de adsorção

Independente da natureza da força mantendo um sólido unido, este pode ser imaginado como a interação de campos de força emanados de cada átomo, íon ou molécula presente. Tais forças não são locais e se distribuem por toda a estrutura do sólido, até sua superfície. Devido a essas forças desbalanceadas, o sólido tem a tendência de atrair e reter moléculas e íons que entrem em contato com sua superfície. O equilíbrio na superfície do sólido é parcialmente restaurado quando uma molécula é adsorvida. Assim, sempre que um líquido ou um gás entra em contato com um sólido, a concentração do gás ou líquido é sempre maior na superfície do sólido do que no seio do líquido ou gás. O processo pelo qual este excesso na superfície é criado é chamado de *adsorção*. A substância adsorvida é chamada de *adsorvato* e a substância na qual ela está adsorvida é chamada de adsorvente (Bansal e Goyal, 2005). No entanto, pode-se admitir a adsorção como um fenômeno mais amplo. Segundo Dias (1998), a adsorção pode ser compreendida como um fenômeno de superfície onde ocorre o aumento da concentração de um componente em particular entre as superfícies de duas fases líquida-líquida, líquida-sólida, líquida-gasosa ou gasosa-sólida. A região de contato entre estas duas superfícies denomina-se interface, região onde ocorre a adsorção.

Nas últimas décadas, processos adsorptivos de separação têm sido largamente utilizados nas indústrias químicas, como para a produção de C<sub>8</sub> aromáticos, óleos e parafinas (normais e cíclicas), frutose e glicose, oxigênio e nitrogênio (Cavalcante Jr, 2000). Atualmente, é aplicada em processos de

purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Exemplos mais comuns de tais processos de purificação são os processos onde se utiliza geralmente uma coluna de leito fixo empacotada com adsorvente para remover umidade de uma corrente gasosa, ou ainda remover impurezas de uma corrente líquida como, por exemplo, de um efluente industrial. Em ambos os casos, tem-se interesse no material que não adsorve, que está sendo purificado. O inverso também ocorre onde o material de interesse é o material adsorvido, sendo a fração não adsorvida descartada, e a parte adsorvida eluída.

A separação de misturas em duas ou mais correntes, enriquecidas com espécies as quais se deseja recuperar é uma aplicação mais recente dos processos adsorptivos. Isto vem desenvolvendo-se muito nos últimos anos devido à capacidade destes processos de realizarem separações importantes em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente ou onerosa (Ruthven, 1984). Outra razão para o crescente uso dos processos de adsorção é a possibilidade de se obter informações sobre as características de determinado material através da caracterização de propriedades de superfície e de textura de pós finos (pigmentos, enchimentos, cimentos, etc) realizada, por exemplo, pela determinação da área superficial e distribuição do tamanho de poros (Rouquerol *et al.*, 1999), devido a simplicidade das análises e rapidez de obtenção de resultados.

Como já discutido, na adsorção em sólidos, sua superfície é exposta a um gás ou um líquido: a adsorção é definida como o enriquecimento de material ou aumento na densidade do fluido nas vizinhanças de uma interface. Sob certas condições, há um considerável aumento da concentração de um componente em particular e o efeito global é então dependente da extensão da área interfacial. Por esta razão, todos os adsorventes sólidos industriais têm uma extensa área específica superficial, em geral maior que 100 m<sup>2</sup>/g e também são altamente porosos ou compostos de partículas muito finas (Rouquerol *et al.*, 1999).

No fenômeno de adsorção existem dois tipos de forças envolvidas, que classificam a adsorção em física e química, denominadas fisissorção e quimissorção respectivamente. As forças que provocam a fisissorção são as

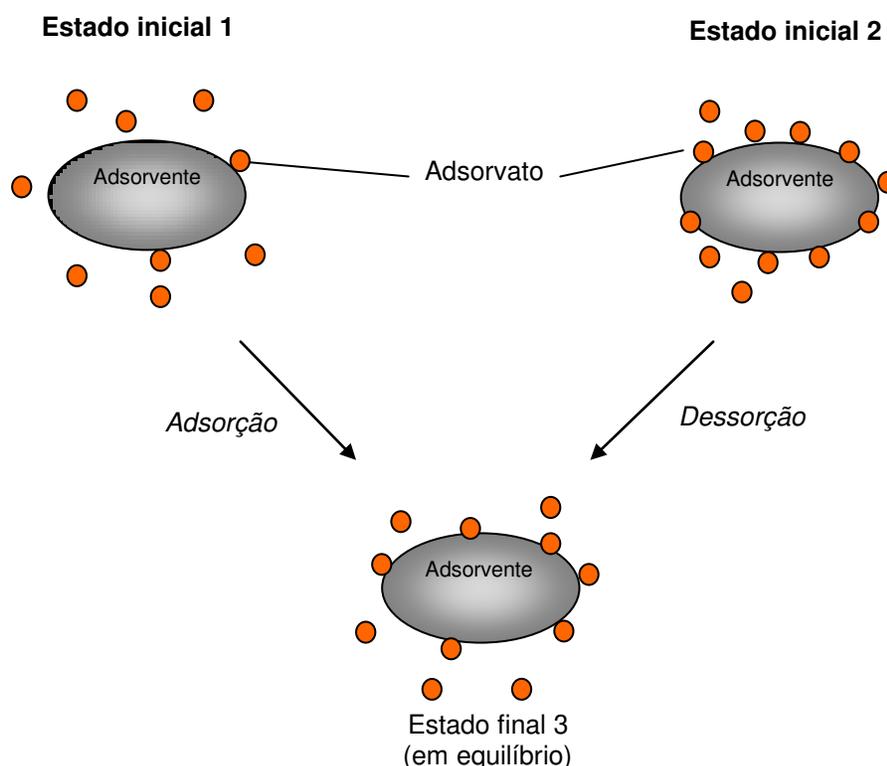
mesmas responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio do comportamento ideal dos gases. Já na quimissorção, as interações são essencialmente aquelas responsáveis pela formação de compostos químicos. Segundo Rouquerol *et al.* (1999), as diferenças entre estes dois tipos de adsorção podem ser distinguidas da seguinte forma:

- a) Fisissorção é geralmente um fenômeno com baixa especificidade, ao contrário da quimissorção, que é dependente da reatividade do adsorvente e o adsorvato;
- b) As moléculas ligadas ao adsorvente por quimissorção estão realmente ligadas às partes reativas da superfície do adsorvente e estão necessariamente confinadas a uma monocamada. Em altas pressões, a fisissorção acontece em multicamadas;
- c) Uma molécula fisissorvida mantém sua estrutura e ao ser dessorvida retorna ao fluido na sua forma original. Uma molécula quimissorvida submete-se a uma reação ou dissociação. Ela perde sua estrutura e não pode ser recuperada por dessorção;
- d) A energia da quimissorção é da mesma ordem de grandeza de uma reação química. Fisissorção é sempre exotérmica, mas a energia envolvida não é muito maior que a energia de condensação do soluto. Entretanto, tal energia é apreciavelmente aumentada quando a fisissorção acontece em muitos poros estreitos;
- e) Uma energia de ativação é freqüentemente envolvida em quimissorção e, à uma baixa temperatura, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Fisissorção normalmente atinge o equilíbrio rapidamente, mas este equilíbrio pode demorar a ser atingido se o processo de adsorção for determinado pela taxa de transferência de massa (o que também pode ocorrer na quimissorção).

## 2.2. Isotermas de adsorção e sua modelagem

Em experimentos de adsorção é muito comum se utilizar das isotermas de adsorção para a caracterização do sistema. A isoterma descreve, a uma temperatura constante, a variação da capacidade de adsorção  $Q$  (em número de moles ou massa de adsorvato por massa de adsorvente) em função da concentração do sorbato,  $C_{eq}$  (em número de moles ou massa de adsorvato por volume de fase líquida ou gasosa), no sistema, após este atingir o equilíbrio.

Tal fenômeno é esquematizado na Figura 3 que representa a passagem de um estado inicial para o estado final de equilíbrio. No início, uma das fases, sólida ou líquida, tem uma concentração maior do adsorvato (estados iniciais 1 e 2), o que lhe confere um maior potencial químico. Com o passar do tempo, há o deslocamento do adsorvato para a fase de menor potencial químico até se estabelecer o equilíbrio entre os potenciais químicos das duas fases.



**Figura 3** – Visualização esquemática do fenômeno de adsorção-dessorção.

Se inicialmente a fase líquida tinha maior potencial químico, ou seja, maior concentração, que a fase sólida, tem-se o fenômeno de adsorção, transição do estado 1 para estado 3. Se inicialmente tem-se o contrário (maior concentração na fase sólida), observa-se o fenômeno de dessorção, transição do estado 2 para estado 3.

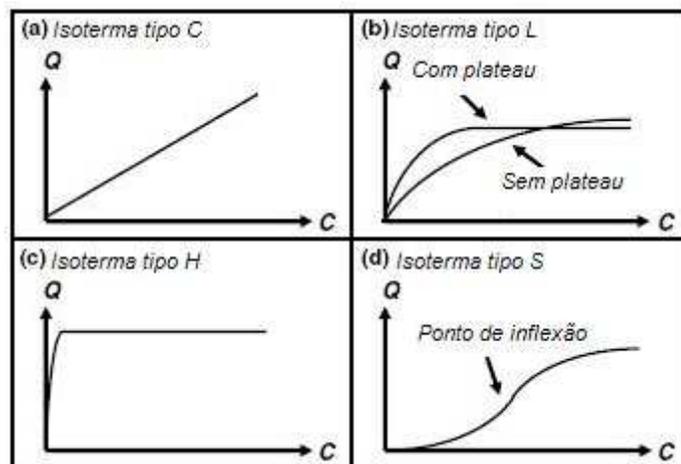
Por vezes, o termo “isoterma de adsorção” pode não ser muito bem aceito. Segundo Limousin *et al.* (2007), alguns autores preferem utilizar o termo isotermas de sorção, devido ao fato de vários fenômenos de retenção diferentes poderem estar acontecendo, como por exemplo, uma retenção superficial em uma estrutura tridimensional, ou até mesmo uma precipitação de um novo sólido na superfície do adsorvente.

Existem vários tipos de isotermas de adsorção que demonstram as diferentes interações que podem existir entre as espécies químicas envolvidas (adsorvatos) e o adsorvente. Giles *et al.* (1974) propuseram uma classificação para as isotermas de adsorção, que as definem dentro de quatro casos particulares (Figura 7).

A isoterma do tipo C é uma reta que se inicia na origem do gráfico da capacidade de adsorção ( $Q$ )x Concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) (Figura 2a). Como em toda equação linear isso demonstra que a relação entre a quantidade de adsorvato na fase sólida ( $Q$ ) e a quantidade na fase líquida ou gasosa ( $C$ ) é constante. O coeficiente desta reta é comumente nomeado de coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição (Limousin *et al.*, 2007). Este tipo de isoterma é adequado para sistemas em baixas concentrações ou faixas de concentrações, onde uma aproximação linear é satisfatória, pois grande parte das isotermas não apresenta um comportamento linear em toda e qualquer faixa de concentração.

Quando a relação entre quantidade adsorvida no sólido e a quantidade em solução decresce a medida que a concentração no líquido ou gás aumenta, temos a isoterma do tipo L (Figura 2b). Tal comportamento demonstra uma progressiva saturação do adsorvente. Esta saturação pode resultar em um “plateau”, indicando que o sólido tem uma capacidade máxima de adsorção, ou não, apenas

diminuindo gradativamente a inclinação da curva, mas nunca alcançando uma saturação perceptível.



**Figura 4** – Os quatro principais tipos de isothermas (modificado de Giles *et al.*, 1974). Aqui se leia C como concentração no equilíbrio ( $C_{eq}$ ).

Um caso especial da isoterma do tipo L seria o tipo H, que acontece quando o coeficiente de correlação inicial é muito alto. Este caso é tratado à parte pelo fato de tal coeficiente às vezes ser tão alto que este parece tender ao infinito, mesmo que tal fato não tenha uma explicação válida termodinamicamente (Toth, 1995).

A isoterma do tipo S é uma curva sigmoidal, contendo um ponto de inflexão (Figura 2d). Neste tipo de isoterma, o fenômeno de adsorção ocorre devido a dois mecanismos: primeiramente, moléculas que tem uma baixa afinidade com o adsorvente adsorvem na superfície em quantidades pequenas. Uma vez que a superfície do sólido está toda coberta por estas moléculas, outras moléculas podem se adsorver mais facilmente. Tal fenômeno é conhecido como adsorção cooperativa (Hinz, 2001), sendo comumente observado em compostos orgânicos apolares (Karimi-Lotfabad *et al.*, 1996 e Pignatello, 2000).

Existem vários modelos matemáticos na literatura utilizados para representar as isothermas de sorção. Alguns são modelos apenas empíricos, outros têm embasamentos teóricos que os definem. Os tipos de isothermas mais

freqüentemente determinadas são as do tipo L e H, sendo que grande parte delas podem ser descritas pelos modelos de Langmuir ou Freundlich.

### 2.2.1. Modelo monocomponente de Langmuir

O modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) é um dos modelos de isoterma de adsorção mais difundidos. Ele se adapta bem para a adsorção em sistemas biológicos, sendo bastante utilizado (Gosling *et al.*,1989). Este modelo teórico se baseia em várias hipóteses:

- a) A adsorção é limitada a uma camada;
- b) A superfície interna do sólido é homogênea energeticamente e apresenta um número de sítios finito;
- c) As moléculas adsorvidas não interagem entre si;
- d) No caso da adsorção competitiva de compostos diversos a entalpia de adsorção é a mesma para todas as moléculas.

Assim, este modelo assume uma reação de equilíbrio onde sítios livres de adsorção reagem com a molécula a ser adsorvida, formando um complexo:



Assim, a constante de ligação do complexo desta reação,  $K_l$ , será:

$$K_l = \frac{[\text{complexo}]}{[\text{sítios livres}][\text{sorbato}]} \quad (2.1)$$

Considerando a concentração do complexo igual a  $Q$ , a concentração de sítios livres igual à  $Q_m - Q$  sendo  $Q_m$  a concentração máxima possível do

complexo e a concentração de sorbato igual à concentração de sorbato no líquido,  $C_{eq}$ , tem-se:

$$K_l = \frac{Q}{(Q_m - Q)C_{eq}} \quad (2.2)$$

$$Q = \frac{Q_m K_l C_{eq}}{1 + K_l C_{eq}} \quad (2.3)$$

Sendo  $K_l$  a constante de associação do complexo, seu inverso  $1/K_l$  é a constante de dissociação deste,  $K_d$ ,

$$Q = \frac{Q_m C_{eq}}{K_d + C_{eq}} \quad (2.4)$$

forma mais conhecida do modelo de Langmuir.

Apesar de muito utilizado, o modelo de Langmuir é muito restrito, devido à quantidade de hipóteses a ele arraigadas, que na maioria das vezes, não são verificadas, como por exemplo, o fato de não se considerar interações entre as moléculas de adsorbato e a superfície energeticamente homogênea. Assim, modelos incorporaram tais aspectos, como o modelo de Freundlich, de modo a obter um modelo mais próximo à observação do fenômeno, não considerados pelo modelo de Langmuir.

### 2.2.2. Modelo monocomponente de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma das primeiras relações conhecidas descrevendo a adsorção não-ideal e reversível, não restrita à formação de apenas a monocamada (Foo e Hameed, 2010). Assim este modelo pode também ser aplicado para adsorção em multicamada, tendo em ambos os casos uma distribuição não uniforme de entalpia de adsorção através da superfície heterogênea de um sólido. Neste modelo, a quantidade adsorvida é o somatório de adsorção em todos os sítios, cada um tendo uma energia de ligação, com os sítios de ligação mais fortes sendo ocupados primeiro, até a energia de adsorção

ser diminuída exponencialmente, levando ao fim do processo de adsorção. A equação para o modelo pode ser assim representada (Freundlich, 1906):

$$Q = FC_{eq}^n \quad (2.5)$$

O fator  $n$  da equação é o fator que caracteriza a distribuição energética quase-Gaussiana da superfície de adsorção (Bansal e Goyal, 2005), podendo assumir valores entre 0 e 1. Logo ele representa a heterogeneidade dos sítios de ligação da superfície do adsorvente, sendo esta maior quanto menor o valor  $n$ . Tal equação implica numa capacidade de adsorção infinita, não chegando a um patamar como a isoterma de Langmuir, o que leva a suposição que tal equação considera adsorção em multicamadas. O fator  $F$  caracteriza a afinidade do sistema, sendo dependente da afinidade máxima possível (quando os sítios ainda não se ocuparam) e da diferença de energias entre os sítios de maior e menor energia e do próprio valor de  $n$ , ou seja, da distribuição energética nos sítios de adsorção (Boudart e Djega-Mariadassou, 1984).

### 2.2.3. Modelo monocomponente de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir não é adequado aos dados experimentais em certos casos, principalmente em faixas de concentrações muito altas, onde sua teoria de monocamada começa a não ser mais plausível. Por sua vez, o modelo de Freundlich não explica bem a adsorção a baixas concentrações. Dessa forma, criou-se um modelo que une as duas equações, Freundlich e Langmuir, onde o expoente “ $n$ ” do modelo de Freundlich se adicionou ao modelo de Langmuir criando o modelo de Langmuir–Freundlich (Redlich e Peterson, 1959).

$$Q = \frac{Q_m C_{eq}^n}{K_d + C_{eq}^n} \quad (2.6)$$

Este modelo pode representar uma faixa maior de concentrações, além de poder ser utilizado em superfícies homogêneas e heterogêneas, no entanto, é um modelo empírico, sem bases termodinâmicas.

### 2.2.2. Modelos para sistemas multicomponentes

Modelos multicomponentes de adsorção são de extrema importância pois, em casos práticos, as fases líquidas a serem tratadas por um processo de adsorção estarão repletas de outras substâncias dissolvidas que podem competir com o adsorvato que se quer recuperar. Por exemplo, para casos relacionados com o este trabalho, meios fermentativos têm vários outros subprodutos que são excretados juntos com o ácido a ser purificado, além de substratos não totalmente consumidos, componentes intracelulares não solubilizados devido ao rompimento celular, etc.

O estudo de adsorção multicomponente é complexo e muito trabalhoso, devido ao grande volume de trabalho experimental necessário (Quinones e Guiochon, 1998). Como já mostrado anteriormente, a maioria dos trabalhos de adsorção na literatura disponível são feitos de sistemas com apenas um componente. Dentre os trabalhos de sistemas multicomponentes, a grande maioria são de sistemas binários (Monsalvo e Shapiro, 2009; Valderrama *et al.*, 2009; Nourouzi *et al.*, 2009; Leitão e Serrão, 2005; Allen *et al.*, 2004; Choy *et al.*, 2000; Takatsuji e Yoshida, 1998 e 1994; Koopal *et al.*, 1994; Jain e Snoeyink, 1973).

Diferentes modelos têm sido utilizados em adsorção multicomponente. Alguns consideram o comportamento ideal do sistema, sem levar em conta as possíveis fontes da não-idealidade, como as interações adsorvato-adsorvato na fase sólida adsorvida, a heterogeneidade da superfície do adsorvente, a diferença de tamanho molecular dos adsorvatos, dissociações destes e a interação com componentes da fase líquida, a limitada solubilidade de alguns adsorvatos, a irreversibilidade da adsorção ou mesmo a existência de efeitos sinérgicos.

Um tipo de modelo amplamente empregado são os modelos preditivos que permitem estimar o equilíbrio de sistemas binários utilizando a informação obtida a partir de isotermas de adsorção monocomponente. Este processo permite

uma considerável redução de esforços na aquisição dos dados dos sistemas multicomponentes de adsorção (Jaroniec, 1998 e Ruthven, 1984).

Butler e Ockrent (1930) desenvolveram um modelo estendido preditivo a partir do modelo de Langmuir para adsorção multicomponente competitiva. Esse modelo assume uma superfície homogênea em relação à energia de adsorção, interação nula entre as espécies adsorvidas e todos os sítios de adsorção estão igualmente disponíveis para todas as espécies a serem adsorvidas. A equação geral para esse modelo é:

$$Q_i = \frac{Q_{m,i}K_{l,i}C_{e,i}}{1 + \sum K_{l,i}C_{e,i}} \quad (2.7)$$

onde  $Q_i$  é a quantidade da espécie  $i$  adsorvida por quantidade de adsorvente,  $C_{e,i}$  a concentração da espécie  $i$  no equilíbrio e  $K_{l,i}$  e  $Q_{m,i}$  são os parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir para a espécie  $i$ . Tal modelo é amplamente utilizado para a predição das isotermas de sistemas binários (Leitão e Serrão, 2005, Allen et al., 2004, Choy et al., 2000). Baseado na adsorção sem competição, este modelo é adequado para sistemas em que os dados de adsorção dos componentes individuais ajustam-se satisfatoriamente à isoterma de Langmuir e em que  $Q_{m,1}$  aproxima-se de  $Q_{m,2}$ . Quando os componentes apresentam moléculas com tamanhos muito diferentes  $Q_{m,1}$  não se aproxima de  $Q_{m,2}$ , o que pode fazer com que os dados não apresentem bom ajuste ao modelo de Langmuir estendido (Valderrama et al., 2009; Ruthven, 1984).

Takatsuji e Yoshida (1994) utilizaram a Equação 2.7 para obter os parâmetros de sistemas binários, utilizando resinas poliméricas para estudar a adsorção dos ácidos málico e cítrico contidos em vinhos. Neste trabalho, entretanto, não se utilizou a equação para prever o comportamento do sistema binário a partir dos parâmetros dos sistemas simples. Neste, os parâmetros foram obtidos através de dados experimentais das isotermas binárias, como é feito em modelos monocomponentes. O modelo teve uma boa correlação com os dados experimentais, todavia não houve nenhum tipo de discussão em relação ao significado físico de cada parâmetro ou sua influência na adsorção.

Jain e Snoeyink (1973) propuseram uma modificação no modelo de Langmuir estendido, com a finalidade de considerar a competição no processo adsorptivo para sistemas binários (equações 2.8 e 2.9). Essa modificação considera que quando as capacidades máximas de adsorção para cada componente não são iguais, a adsorção sem competitividade ocorre em alguns sítios de adsorção. Além disso, os sítios não competitivos são proporcionais à diferença entre as capacidades máximas ( $Q_{m,1} - Q_{m,2}$ ) quando  $Q_{m,1} > Q_{m,2}$ .

$$Q_1 = \frac{K_{L,1}(Q_{m,1}-Q_{m,2})C_{eq,1}}{1+K_{L,1} C_{eq,1}} + \frac{K_{L,1}Q_{m,2}C_{eq,1}}{1+K_{L,1} C_{eq,1}+K_{L,2} C_{eq,2}} \quad (2.8)$$

$$Q_2 = \frac{K_{L,2}Q_{m,2}C_{eq,2}}{1+K_{L,1} C_{eq,1}+K_{L,2} C_{eq,2}} \quad (2.9)$$

O primeiro termo da equação 2.8 refere-se à quantidade adsorvida do componente 1 sem competição com o componente 2, que é proporcional a  $(Q_{m,1} - Q_{m,2})$ , enquanto que o segundo termo refere-se à quantidade adsorvida do componente 1, proporcional a  $Q_{m,2}$ , em competição com o componente 2.

Modelos preditivos muitas das vezes falham ao prever os dados de sistemas multicomponentes. Assim, modelos mais complexos, que se utilizam apenas dos dados experimentais dos sistemas binários, com parâmetros adicionais apareceram, mas à medida que o número de solutos aumenta em solução, o número de parâmetros necessários a serem determinados a partir de dados experimentais também aumentam e o uso destas equações fica impraticável (Leitão e Serrão, 2005). Modelos ditos correlativos então desenvolvidos uniram parâmetros obtidos dos sistemas monocomponente e correlacionam com dados dos sistemas multicomponentes, de forma a obter modelos que se aproximem mais do comportamento real do fenômeno de adsorção multicomponente.

Um destes modelos é a isoterma de Freundlich estendida com cinco parâmetros (Nourozi *et al.*, 2009). Este modelo é uma extensão empírica da isoterma de Freundlich que combina os parâmetros da isoterma do sistema monocomponente com constantes correlativas derivadas dos dados do sistema multicomponente. Para sistemas binários a equação da isoterma é expressa da seguinte forma

$$Q = \frac{F_1 C_{eq,1}^{n_1+b_{11}}}{C_{eq,1}^{b_{11}} + a_{12} C_{eq,2}^{b_{12}}} \quad (2.10)$$

$$Q = \frac{F_2 C_{eq,2}^{n_2+b_{22}}}{C_{eq,2}^{b_{22}} + a_{21} C_{eq,1}^{b_{21}}} \quad (2.11)$$

onde  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são os parâmetros obtidos a partir da isoterma de Freundlich para os sistemas monocomponentes e os parâmetros  $b_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{22}$ ,  $a_{21}$  e  $b_{21}$  são obtidos por regressão não-linear ajustando-se os dados do sistema multicomponente às equações 2.10 e 2.11. Baseia-se, como a isoterma de Freundlich monocomponente, na consideração de que há uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente.

Outro modelo semelhante seria a equação Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS). Este modelo foi proposto por Sheindorf *et al.* (1982), que introduziram uma modificação na isoterma de Freundlich para representar os dados experimentais de adsorção em sistemas multicomponentes. Considera-se que cada componente de forma individual ajusta-se à isoterma de Freundlich e que existe uma distribuição exponencial das energias de adsorção disponíveis para cada componente. As equações para um sistema binário são:

$$Q_1 = F_1 C_{eq,1} (C_{eq,1} + \beta_{12} C_{eq,2})^{n_1-1} \quad (2.12)$$

$$Q_2 = F_2 C_{eq,2} (C_{eq,2} + \beta_{21} C_{eq,1})^{n_2-1} \quad (2.13)$$

onde  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $n_1$  e  $n_2$  são os parâmetros obtidos a partir da isoterma de Freundlich para os sistemas monocomponentes e os parâmetros  $\beta_{12}$  e  $\beta_{21}$  são os coeficientes de competição entre os componentes obtidos por regressão não-linear ajustando-se os dados do sistema multicomponente às equações 2.12 e 2.13. O valor dos parâmetros  $\beta_{12}$  e  $\beta_{21}$  aumenta na medida em que o efeito da competição é mais expressivo entre os componentes na mistura. Quando não há competição, os valores de  $\beta_{12}$  e  $\beta_{21}$  aproximam-se de zero.

Choy *et al.* (2000) utilizaram um modelo correlativo baseado no modelo preditivo estendido de Langmuir adicionado de um fator de interação ' $\eta$ ' que incorpora ao modelo a interação existente entre as moléculas de adsorvato, que é estimado utilizando-se os dados experimentais do sistema binário e os parâmetros do sistema monocomponente utilizados no modelo estendido de Langmuir. Tal incorporação resulta na seguinte equação

$$Q = \frac{K_{L,i}(C_{eq,i}/\eta)}{1 + \sum a_{L,j}(C_{eq,j}/\eta)} \quad (2.14)$$

onde  $a_{L,j}$  é a relação entre a constante de afinidade e a capacidade máxima de adsorção,  $Q_{m,i}/K_{L,i}$ . Interações adsorvente-adsorvato e competição alteram a difusividade de cada componente em solução e suas energias de adsorção são alteradas, levando a mudanças de suas capacidades de adsorção que são difíceis de prever. Diferentes interações em solução e na superfície do adsorvente levam a diferentes cargas, o que levou a introdução do fator  $\eta$ . Neste modelo  $\eta$  é assumido constante e específico para cada adsorvato no sistema multicomponente, sendo sempre positivo. Os autores utilizaram tal modelo comparando-o com o modelo estendido de Langmuir na adsorção de três corantes estudados em sistemas binários utilizando carvão ativo como adsorvente. Este modelo apresentou um ajuste mais satisfatório que o modelo estendido de Langmuir para a maioria dos sistemas analisados. No entanto, tal modelo não é muito utilizado devido a termo  $\eta$  não ter um fundamento teórico e o modelo não incluir o parâmetro de capacidade e energia de adsorção.

O fator P é outro modelo correlativo que utiliza um fator de capacidade concentrado para comparar e correlacionar os dados de isothermas monocomponentes com os dados de isothermas multicomponentes (Choy et al., 2000). Considerando a adsorção em monocamada, tal fator,  $P_i$ , é definido como a relação entre a capacidade máxima do adsorvato  $i$  no sistema monocomponente e a capacidade máxima no sistema multicomponente. Logo, para dois componentes

$$P_1 = \frac{Q_{m,1} (mono)}{Q_{m,1} (bin)} \quad (2.15)$$

$$P_2 = \frac{Q_{m,2} (mono)}{Q_{m,2} (bin)} \quad (2.16)$$

onde  $Q_{m,1} (mono)$  e  $Q_{m,2} (mono)$  são as capacidades máximas de adsorção dos componentes 1 e 2, respectivamente, em um sistema monocomponente e  $Q_{m,1} (bin)$  e  $Q_{m,2} (bin)$  são as capacidades máximas de adsorção dos componentes 1 e 2, respectivamente, em um sistema multicomponente. Esse modelo considera a isoterma de Langmuir. Assim, para os componentes 1 e 2 tem-se as seguintes equações

$$Q_{1,bin} = \frac{1}{P_1} \frac{K_{l,1} Q_{m,1} C_{eq,1} (mono)}{1 + K_{l,1} C_{eq,1} (bin)} \quad (2.17)$$

$$Q_{2,bin} = \frac{1}{P_2} \frac{K_{l,2} Q_{m,2} C_{eq,2} (mono)}{1 + K_{l,2} C_{eq,2} (bin)} \quad (2.18)$$

sendo  $K_{l,i}$  a constante de ligação do modelo de Langmuir para o componente  $i$ , no sistema monocomponente. Assim os parâmetros  $P_1$  e  $P_2$  podem ser estimados utilizando os parâmetros dos sistemas unicomponentes e os dados obtidos das isothermas binárias. Este modelo leva em conta todas possíveis competições e interações que podem influenciar velocidades de adsorção relativas, resultando em variações entre os valores preditos e os experimentais.

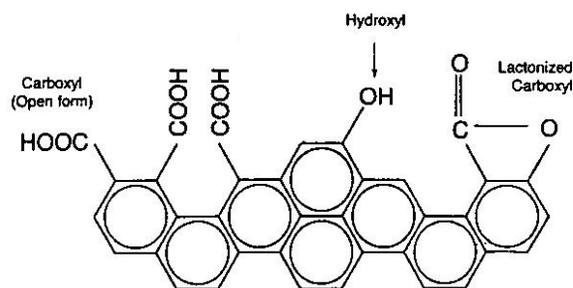
### **2.3. Adsorventes industriais**

#### **2.3.1. Carvão ativado**

Segundo Dias (1998), carvão ativado ou carvão ativo é um adsorvente cuja base é carbono amorfo, preparado de modo a ter um alto grau de porosidade e elevada área superficial (800 a 1500 m<sup>2</sup>/g). Sua estrutura micro cristalina é constituída principalmente de carbono (de 85 a 95%) através de anéis aromáticos condensados, sendo outros elementos como oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio também presentes (Figura 5), provenientes da fonte do carvão ou de sua ativação (Bansal e Goyal, 2005). Destes elementos, os grupos oxigenados são os mais importantes variando de 1 a 20%, o que influencia nas características de superfície como molhabilidade, polaridade e acidez e propriedades físico-químicas como reatividade catalítica, elétrica e química deste material. Estes grupos oxigenados podem ter caráter ácido, neutro ou básico, dependendo do nível de oxidação de sua superfície.

Os carvões comercialmente disponíveis são produzidos a partir de fontes de carbono como lignina, madeira, casca de frutas, petróleo e, por vezes, polímeros sintéticos (Suzuki, 1990). Normalmente, são caracterizados de acordo com sua forma e tamanho de partículas como carvão granular, em pó, esférico, peletes ou fibras. Estas categorias podem ser subdividas de acordo com suas várias propriedades como estrutura do poro ou características químicas e estruturais da superfície (Dabrowski, 1998).

Na sua preparação, a fonte carbonácea é pirolisada e carbonizada a altas temperaturas (cerca de 800°C) em uma atmosfera inerte. Como resultado dessa carbonização, voláteis são eliminados, hidrogênio é perdido e uma massa fixa de carbono com uma porosidade rudimentar é formada. Essa estrutura porosa é desenvolvida na fase de ativação. A ativação do carvão pode ser dividida em dois tipos principais: ativação química e física.



**Figura 5** – Estrutura molecular da superfície do carvão ativo (Lin e Tseng, 2000).

Ativação física ocorre utilizando temperaturas entre 850-1000°C, envolvendo a gaseificação das porções mais reativas do esqueleto carbônico através de oxidação com vapor de água ou dióxido de carbono. No processo de ativação química, utiliza-se reagentes como ácido fosfórico, cloreto de zinco ou ácido sulfúrico, onde carbonização e ativação acontecem em um único passo, pela decomposição térmica do material de partida impregnado com estes reagentes que atuam como desidratantes e oxidantes. Após a ativação, têm-se então operações de ajuste de tamanho das partículas (Dabrowski, 1998).

O uso de carvão ativo na forma de madeira carbonizada data de muitos séculos. Os egípcios o utilizavam por volta de 1500 a.C. com propósitos medicinais e como agentes de purificação de óleos. As bases para produção em escala industrial de carvão ativado foram estabelecidas no início do século XX, quando o carvão ativo era preparado a partir da carbonização de uma mistura de materiais de origem vegetal em presença de cloretos metálicos ou pela ação de dióxido de carbono ou vapor (Suzuki, 1990).

A grande superfície interna, uma alta porosidade desenvolvida e um alto grau de reatividade na superfície tornam o este um excelente adsorvente de extrema versatilidade para a indústria. Carvões ativos são usados em diversas operações industriais para remoção de espécies químicas por adsorção de líquidos ou gases, com efeito de purificar ou recuperar substâncias (Dabrowski, 1998).

### 2.3.2. Adsorventes sintéticos

Segundo Harrison *et al.* (2003), existem dois tipos principais de suporte para adsorventes sintéticos: sílica e polímeros. A área superficial está geralmente entre 100 e 1500 m<sup>2</sup>/g, da qual a maioria é devida à superfície interna aos poros da resina. Qualquer tipo de composto químico pode ser ligado a um destes dois materiais. Os adsorventes a base de sílica são normalmente utilizados para cromatografia de fase-reversa devido à sua camada hidrofóbica. Adsorventes poliméricos são utilizados em soluções aquosas normalmente adicionados de ligantes para troca iônica, interação hidrofóbica e afinidade, entres outros. A escolha entre estes dois tipos de adsorventes depende das várias características físicas requeridas para o adsorvente.

Adsorventes poliméricos comumente denominados resinas são freqüentemente utilizados em indústrias pois têm grande estabilidade e baixo custo, mas normalmente não rígidos o suficiente para suportarem altas pressões. Existem dois polímeros sintéticos mais comumente utilizados em sua manufatura: poliestireno/divinilbenzeno e poliacrilamida. O estireno divinilbenzeno tem grande estabilidade a pH extremos, o que o faz ser utilizado como suporte em operações de troca iônica. Já a poliacrilamida, menos utilizada, ocorre na forma de um hidrogel, sendo mais comum em cromatografias de exclusão por tamanho. A reticulação da poliacrilamida pode ser bem controlada utilizando bisacrilamida na solução. Normalmente estes polímeros são derivatizados, sendo adicionados de grupos específicos, de acordo com a função projetada da resina.

Dentre as resinas de poliestireno existem as resinas de troca iônica, nas quais grupos carregados positiva ou negativamente são ligados à matriz polimérica a fim de adsorver moléculas de cargas contrárias às suas cargas naturais. Tais resinas são normalmente classificadas em aniônica do tipo base forte ou fraca e catiônica de tipo forte ou fraca. As resinas utilizadas no presente trabalho são aniônicas do tipo base fraca, tendo grupos amino secundários ou terciários como trocadores de íons. Como tais grupos são bases fracas, estes têm uma afinidade moderada por moléculas ácidas, diminuindo a eficiência da resina durante a adsorção, mas justamente este fato, permite uma dessorção mais eficiente do material adsorvido, o que é muito dificultado em resinas de base forte.

### 2.5. Adsorção de ácidos orgânicos

A adsorção é uma técnica de purificação que tem sido largamente estudada para a recuperação de ácidos obtidos a partir de fermentação. Tal técnica, como dito anteriormente, oferece vantagens por já incorporar em si uma separação sólido-líquido, onde após a adsorção dos ácidos no adsorvente utilizado, a separação das fases líquida e sólida é simples e a regeneração do adsorvente é possível. Não há também o problema da toxidez do solvente utilizado na extração líquido-líquido, caso seja utilizado uma separação “*in situ*”. Nos processos de adsorção de ácidos orgânicos, dois tipos de adsorventes normalmente são utilizados: carvões ativados e resinas poliméricas.

Nakano *et al.* (1996) estudaram a produção fermentativa com *Propionibacterium freudenreichii* de ácido propiônico acoplada à sua separação através de uma coluna contendo carvão ativado como adsorvente. Tal estudo obteve um rendimento do processo de fermentação maior que na fermentação convencional sem uma etapa de purificação simultânea, devido à retirada do ácido formado, que é tóxico para as células de *P. freudenreichii*, com um aumento na produção de ácido propiônico de 20%. Neste sistema, se separavam as células por um filtro rotatório de cerâmica e o fermentado, previamente ajustado a pH 3,0, injetado em um leito fixo de carvão ativado e retornava ao fermentador. Para o desenvolvimento deste processo, estudaram-se isotermas de adsorção dos ácidos propiônico e acético produzidos, em diferentes valores de pH. Em relação à dessorção, é apenas citado o uso de etanol como dessorvente, mas nenhum experimento é detalhado, nem dados desta dessorção são apresentados.

Chen e Ju (1998) utilizaram carvão ativo e uma resina polimérica de polivinilpiridina para recuperação de ácido láctico simultaneamente à fermentação de *Lactobacillus delbrueckii* em tanque agitado. Neste trabalho, avaliou-se a mudança de pH na adsorção do ácido láctico, o efeito na adsorção da regeneração dos adsorventes, e a adsorção de células e glicose. Apesar de ambos os adsorventes demonstrarem uma maior afinidade pelo adsorvato em pH baixo, o carvão ativo mostrou ter uma afinidade oito vezes maior que a resina no pH da fermentação. O estudo de regeneração da resina demonstrou diminuir sua capacidade de adsorção após alguns ciclos de adsorção/dessorção. A adsorção

de glicose foi significativa apenas no carvão, mas não teve significativo impacto na adsorção do lactato. Já a adsorção de células, verificada apenas no carvão, teve um efeito negativo na adsorção do ácido láctico. Em outro trabalho (Chen e Ju, 2002), testes feitos os mesmo adsorventes, mas em colunas de adsorção acopladas ao sistema de fermentação demonstraram que a produtividade de ácido láctico aumentou com a retirada deste durante a fermentação. Novamente, o carvão ativo se mostrou mais efetivo que a resina.

Gluszcz *et al.* (2004) investigaram 18 tipos de resinas de troca iônica, de base forte e fraca, para a recuperação de ácido cítrico e láctico em diferentes temperaturas. Os estudos de adsorção em leito fixo e modelagem dos dados utilizando a isoterma de Langmuir mostraram que as resinas de base fraca foram as mais eficientes na adsorção destes ácidos e que o aumento da temperatura diminui a capacidade máxima de adsorção das resinas.

Joglekar *et al.* (2006) descreveram uma revisão de vários trabalhos voltados para a purificação de ácido láctico, onde a adsorção faz parte de uma das técnicas apresentadas. Citam-se estudos utilizando, em sua maioria, resinas de troca aniônica. As resinas de base fraca se mostraram mais eficientes para a adsorção do ácido láctico. Verificou-se também que o pH da solução do ácido afeta na adsorção, dependendo da basicidade do adsorvente utilizado, sendo o pH abaixo do pKa do ácido, onde este se apresenta principalmente na forma protonada, aquele que proporciona os melhores resultados de adsorção. Característica importante das resinas é que estas têm alta seletividade para os ácidos, não adsorvendo outros componentes do meio fermentativo e que normalmente não são tóxicas para os microorganismos utilizados. Vários modos de operação como bateladas de adsorção, leito fixo, leito móvel fluidizado e leito móvel simulado demonstrando vantagens e desvantagens de cada modo. Segundo os autores, a adsorção é um processo confiável, mas necessita de regeneração do adsorvente para uma resina de troca iônica e ajuste de condições do meio depois da fermentação, por exemplo, o ajuste de pH. Tais fatores levam à geração de grandes quantidades de produtos químicos e resíduos que precisam ser tratados posteriormente, tornando o processo oneroso. Em contrapartida, uma vantagem é a possibilidade de se utilizar o processo de adsorção acoplado à

fermentação e, dependendo do modo de operação, sem necessidade de se separar as células. Dentre os adsorventes apresentados, o melhor resultado para a recuperação do ácido láctico ocorreu com a resina de troca iônica Amberlite IRA-400 (resina de base fraca), utilizando metanol e ácido sulfúrico 1,0 M para a dessorção deste ácido.

Kanazawa *et al.* (2004) estudaram a adsorção de nove ácidos monocarboxílicos e monossulfônicos, dentre estes os ácidos propiônico e butírico, em resinas de troca iônica de bases fortes e fracas, sendo as isotermas de adsorção de cada ácido obtidas através de experimentos em batelada agitada com ajuste de pH para 1,0 ou entre 4,0 e 7,0. Em seguida é apresentada a equação desenvolvida a partir do modelo de Freundlich e considerando o mecanismo de troca-iônica demonstrado por Kanazawa *et al.* (2001), utilizada para modelar os dados experimentais e obter seus parâmetros

$$Q_T = \frac{Q_{ion}}{1 + C_{Cl}/(S_{Cl}^A C_A)} + F C_{AH}^{1/n} \quad (2.20)$$

onde  $Q_T$  é a quantidade adsorvido de ácido em equilíbrio,  $Q_{ion}$  é a quantidade total de íons trocados,  $C_{Cl}$ , a concentração de íons cloreto,  $C_A$  a concentração do carboxilato e  $C_{AH}$  a concentração do ácido protonado. Através desta equação se obtém os parâmetros do modelo de Freundlich,  $F$  e  $n$ , e o coeficiente de seletividade  $S_{Cl}^A$ , que determina a seletividade do adsorvente pelo ácido, ou pelo contra-íon, neste caso, o cloreto. Como resultado, a equação de equilíbrio proposta pôde ser utilizada para todas as combinações de ácidos e adsorventes e possibilitou a comparação da afinidade dos ácidos estudados em relação à sua seletividade com o íon cloreto. As resinas com base em poliestireno obtiveram uma maior seletividade que as resinas de poliacrilato. Dentre os ácidos de interesse, o ácido butírico se adsorveu mais eficientemente, tendo os ácidos alifáticos uma menor seletividade que os fenólicos e sulfônicos.

Bhandari *et al.* (1992) estudaram o equilíbrio de adsorção de ácidos fracos em resinas de base fraca. Os estudos feitos com ácido fórmico e monocloroacético, em batelada, utilizaram um modelo estendido de adsorção baseado na teoria de dupla camada, desenvolvida num artigo anterior do grupo (Bhandari *et al.*, 1992 – part 1), para levar em consideração as espécies ácidas não-dissociadas. Estudos da cinética de adsorção e das isotermas de adsorção verificaram uma maior adsorção do ácido fórmico na forma iônica e que a quantidade de íons dissociados tem grande influência na adsorção.

Os estudos apresentados sobre a adsorção de ácidos orgânicos seguem metodologias bem semelhantes como modelagem de isotermas, cinéticas, parâmetros termodinâmicos e normalmente focam sempre em dois tipos de adsorventes: carvão e resinas de base fraca. Percebe-se a falta de uma discussão mais aprofundada dos mecanismos de interação que regem o fenômeno de adsorção. Além disso, dificilmente encontram-se estudos de adsorção que contemplem também a dessorção do material adsorvido, etapa de extrema importância que pode tornar um processo inviável. Também não são encontradas discussões em termos de viabilidade dos processos, ou simulações que as exemplifiquem, dando um aspecto tecnológico mais aprofundado. Em relação aos ácidos escolhidos para este trabalho (acético, propiônico e butírico) não existem muitos estudos de adsorção que os contemplem, o que reforça ainda mais a escolha destes, devido ao fato de serem ácidos comercialmente importantes. Tais deficiências serão parte deste trabalho, com o intuito de solidificar e unir a grande quantidade de informações existentes sobre os fenômenos de adsorção.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes

O ácido propiônico 99,5% de pureza utilizado foi adquirido da Across Organics (Brasil), os ácidos butírico e acético da Merck (Brasil), com purezas de 99,98 e 99,9%, respectivamente. Suas características importantes para o desenvolvimento do trabalho estão descritas no Anexo 3. O hidróxido de sódio com 99,9% de pureza da Merck (Brasil) e o biftalato de potássio da Synth (Brasil). Água ultrapura obtida com o equipamento Milli-Q System (Millipore, EUA).

#### 3.2. Adsorventes

Sete adsorventes adquiridos de diversas empresas (Tabelas 1 e 2) são divididos em três amostras de carvões ativados e quatro de resinas poliméricas (bases fracas).

**Tabela 1** – Características dos carvões ativados utilizados neste trabalho segundo os fabricantes.

<b>Código</b>	<b>Nome</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Tamanho partícula</b>	<b>Tipo de poro</b>	<b>Capacidade</b>
CM119	Carbomafra 119	Carbomafra	8x30 mesh	Microporos	850 mg I <sub>2</sub> /g carvão
BC360	BCarbon 360	Bahia Carbon	8x30 mesh	Microporos	900 mg I <sub>2</sub> /g carvão
CQ	CQ 650	Chem Quest	8x16 mesh	Microporos	990 mg I <sub>2</sub> /g carvão

**Tabela 2** – Características das resinas utilizadas neste trabalho segundo os fabricantes.

Código	Nome	Fabricante	Grupo funcional	Matriz	Condições adsorção/dessorção	Regeneração	Tamanho de partícula	Tipo de poro	Capacidade
RH	Amberlite FPA51	Rohm&Haas	Amina terciária	Poliestireno	T<100°C 2-6 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> de resina/h	NaOH 4%, 1-2 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> de resina/h; Tempo mínimo de contato:30 min	0,49-0,69 mm	Macroporo	1,3 eq/L**
DW	Dowex WBA	Dow	Amina terciária	Estireno divinil-benzeno	T<100°C pH: 0-7,0 5-6 m/h (serviço)	NaOH 2-5% (2-4 volumes de leite)	525±50 µm	Macroporo	1,3 eq/L**
LW	Lewatit	Lanxess	Amina terciária e quaternária	Poliestireno	T< 70°C pH: 0-8 velocidade linear: 1 m/h	*	0,30-0,38 mm	Macroporo	1,4 eq/L**
PLA 133	Purolite A133S	Purolite	Amina terciária	Poliestireno e divinil-benzeno	T< 60°C	NaOH, água quente ou regenerantes alcoóis alcalino-aquosos	0,41-1,00 mm	Macroporos Vol de poro: 1-1,1 mL/g	1,8 eq/L**

\*Dados não fornecidos pelo fabricante. \*\*equivalentes/litro de resina

De acordo com os fabricantes, as resinas são específicas para separação de ácidos orgânicos e outras moléculas orgânicas em fermentados e soluções. Os carvões, de acordo com seus fabricantes, são utilizados para diversos fins, desde desodorização de gases e líquidos, purificação de água e recuperação de ouro. Mais detalhes estão descritos nas fichas técnicas no Anexo 1.

#### **3.3. Métodos experimentais**

##### **3.3.1. Determinação da concentração de ácido propiônico**

###### **3.3.1.1. Volumetria de neutralização**

Alíquotas de volume variado entre 0,5 e 20,0 mL, de acordo com a concentração do ácido, foram tituladas com uma solução de NaOH 0,01 M padronizada com biftalato de potássio. O indicador de viragem da titulação foi a fenolftaleína, se tornando róseo quando da neutralização do ácido em solução.

Para a padronização do NaOH pesou-se três massas de aproximadamente 0,050 g de biftalato de potássio e após dissolução em água, tituladas com a solução de NaOH 0,01 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

###### **3.3.1.2. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

A determinação da concentração dos ácidos orgânicos em misturas binárias ocorreu em um cromatógrafo líquido de alta eficiência, da marca Waters (EUA), utilizando a coluna e pré-coluna Aminex HPX 87 H (BioRad, EUA) para a separação dos ácidos. Uma solução de ácido sulfúrico 4,5 mM foi a fase móvel, previamente filtrada em membrana Millex da Milipore (Brasil) com poros de 0,45 µm e sonicada sob vácuo por 30 min para retirada de gases. As amostras foram filtradas utilizando filtro-seringa Milipore (Brasil) com membrana de 0,45 µm. O volume de injeção foi de 20 µL. As condições de análise foram: fluxo da fase móvel, 0,6 mL/min; temperatura de coluna, 35°C; tempo de corrida, 20 min; detecção por absorção a 210 nm. A curva de calibração dos ácidos estabelecida em triplicata é apresentada no Anexo 2.

### 3.3.2. Estudos de cinética de adsorção

A adsorção ocorreu com massas de aproximadamente 0,500 g dos adsorventes deixadas em contato com soluções de cada ácido nas concentrações iniciais entre 0,45 e 1,5 g/L dos ácidos estudados, em frascos Erlenmeyer de 100,0 mL fechados, a temperatura controlada (30°C) e agitação orbital (200 rpm) por até sete horas. A cada 30 minutos se retiraram frascos e o conteúdo imediatamente filtrado, sendo a concentração de ácido determinada no filtrado através de volumetria de neutralização.

### 3.3.3. Adsorção monocomponente: isotermas de adsorção em soluções aquosas e alcoólicas

Os experimentos também realizados em tanques agitados ocorreram da seguinte forma: em frascos Erlenmeyer de 100,0 mL contendo aproximadamente 0,500 g de adsorvente adicionou-se 25,0 mL de solução do ácido com concentrações variadas (0,5 a 50,0 g/L) e os frascos colocados em estufa com temperatura controlada de 20, 30, 40 e 50°C para estudos em água e 10 e 50°C para estudos do ácido propiônico em alcoóis sob agitação constante de 200 rpm. Após o tempo para se garantir o equilíbrio de aproximadamente 14 h, cada sistema, filtrado rapidamente, teve sua concentração de ácido propiônico remanescente ( $C_{eq}$ ) quantificada através de titulação.

### 3.3.4. Adsorção multicomponente: isotermas binárias em soluções aquosas

Os estudos de adsorção a partir de soluções binárias de ácidos se realizaram da mesma forma que os estudos de isotermas monocomponente, com a diferença que em solução estavam os dois ácidos orgânicos, ambos em iguais concentrações iniciais, sendo estas equivalentes às concentrações dos estudos com apenas um ácido. A temperatura foi de 30°C e a análise das concentrações de ácidos no equilíbrio determinada utilizando CLAE.

### 3.3.5. Simulações

As simulações utilizadas tanto nos estudos de adsorção simples quanto no estudo de adsorção multicomponente obtidas através da resolução de sistemas lineares utilizaram os modelos de isothermas e balanços de massa determinados para cada adsorvente, considerando um processo em tanque agitado. Para a simulação de dessorção que teve como variável o número de tanques utilizados, a ferramenta *solver* do software Excel<sup>®</sup> auxiliou na resolução dos sistemas, pois estes sistemas ficam muito complexos a medida que se adicionam tanques no processo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados a cinética de adsorção, os modelos de isotermas utilizados e sua avaliação quanto seu ajuste aos dados experimentais e discussões a respeito dos diferentes mecanismos que podem explicar a adsorção e os parâmetros que a influenciam. Os resultados estão divididos em estudos de adsorção, estudos de dessorção e simulações do processo no fim de cada estudo.

### 4.1. Estudos de adsorção

Levando em consideração os diferentes sítios de adsorção existentes nos dois tipos de adsorventes utilizados, o carvão ativado e resina de base fraca e os experimentos de cinética realizados, os mecanismos pelos quais o fenômeno de adsorção ocorre em cada um destes devem ser diferentes.

Nas resinas ocorre uma reação ácido-base. Os grupos amina das resinas são protonados pelos hidrogênios ionizáveis do ácido, ficando então carregados positivamente. Dessa forma, ocorre atração entre os grupamentos carregados positivamente com o íon propionato, que fica adsorvido na resina por esta interação iônica, formando uma espécie de sal de amônio, ligado à matriz polimérica.

Para os carvões, o mecanismo de adsorção é mais complexo. Sua superfície é predominantemente hidrofóbica, formada por anéis aromáticos condensados (Bansal e Goyal, 2005), mas, ligados a estes anéis, existem grupos oxigenados, como aldeídos, éteres e alcoóis, provenientes da ativação do carvão. Tais grupos podem, então, dar ao carvão características hidrofílicas, conferindo a ele a capacidade de adsorver moléculas polares, através de interações de hidrogênio e ligações dipolo-dipolo. Quanto maior a quantidade destes grupos

oxigenados na estrutura do carvão, mais hidrofílico ele se torna e portanto, maior sua afinidade por moléculas polares. Visto que os ácidos carboxílicos têm uma cadeia apolar e uma região polar, a adsorção destes em carvões pode ocorrer através de interações mais fracas do tipo Van der Waals (interações hidrofóbicas), entre a cauda hidrofóbica do ácido e a superfície aromática do carvão. Outra possibilidade é a interação entre a carboxila do ácido e os grupos oxigenados existentes na superfície do carvão como interações de hidrogênio, dipolo-dipolo ou eletrostáticas, devido à ionização dos ácidos.

Trabalhos realizados por *Nakano et al.* (1996), mostraram que a adsorção de ácido propiônico em carvão ativado em pH abaixo de 3, quando comparado com os resultados dos experimentos com pH próximo a 7, obtendo uma adsorção seis vezes maior. Em pH próximo de 3, mais de 98% do ácido está na forma protonada, sugerindo que a adsorção deve ocorrer através de dois tipos de interações: hidrofóbica através das cadeias carbônicas do ácido e a superfície apolar do carvão ou hidrofílica devido às ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo das carboxilas do ácido e os grupos polares ligados à superfície do carvão.

Baseado nos estudos cinéticos realizados estimou-se que o tempo de equilíbrio mínimo para ácido propiônico em carvões foi de 4h e para as resinas de 2h. No entanto, para otimização operacional do tempo despendido com a parte prática deste trabalho, os experimentos de adsorção se realizaram com um tempo de equilíbrio de aproximadamente 14h, durante a noite. As isotermas de adsorção entre 20 e 50°C das misturas de ácido propiônico e água utilizaram sete adsorventes, sendo três carvões e quatro resinas.

Os dados experimentais obtidos através dos ensaios de adsorção foram utilizados para o ajuste de um modelo de isoterma adequado através do uso do “software” Origin<sup>®</sup>. A avaliação ocorreu com dois modelos de isotermas: Langmuir (Eq. 2.2) e Freundlich (Eq. 2.3), por serem os ajustes mais utilizados em adsorção sólido-líquido e por terem uma base teórica em seu desenvolvimento. Para avaliar a adequação do modelo utilizou-se os valores dos coeficientes de correlação calculados pelo “software” e o erro relativo entre o valor real e o predito.

Através do estudo das isotermas de adsorção de ácido propiônico em água houve uma seleção dos melhores adsorventes de cada grupo de carvões e

resinas para prosseguir com os outros ácidos. Pelos resultados apresentados, verificou-se que entre os carvões e entre as resinas, não houve grande diferença no perfil de adsorção. Assim, escolheu-se um representante de cada grupo: a resina PLA133 e o carvão CM119, que apresentaram melhores resultados em termos de capacidade de adsorção, além de o carvão CM119 ser de fornecedor nacional.

Com isso, os resultados das isotermas simples são apresentados para estes dois adsorventes: o carvão CM119 e a resina PLA133. Os resultados para os demais adsorventes obtidos nos ensaios de seleção com ácido propiônico estão apresentados no Anexo 4.

### **4.1.1. Adsorção monocomponente em soluções aquosas**

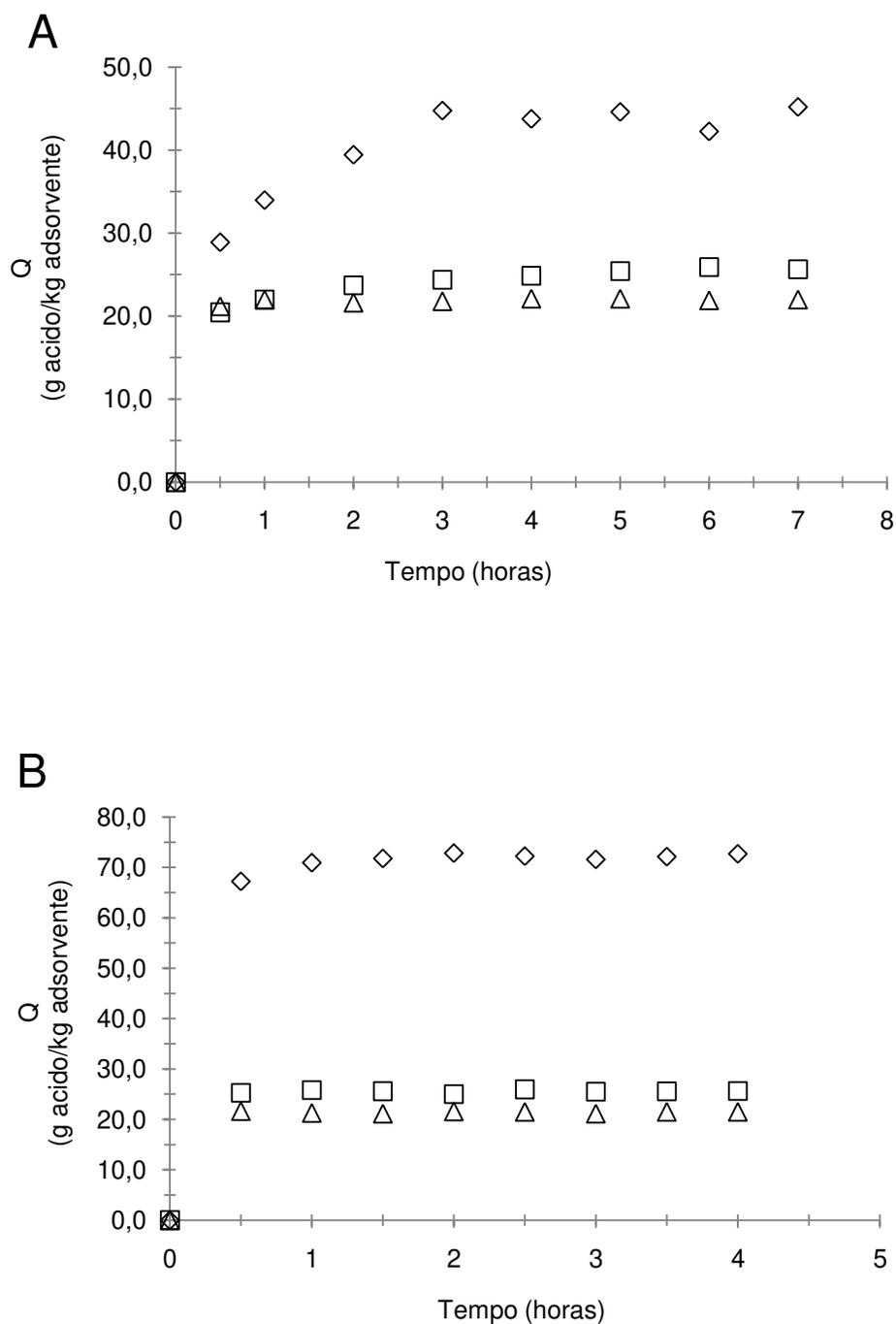
#### **4.1.1.1. Estudos de cinética de adsorção**

Nos estudos exploratórios de adsorção (dados não apresentados) se verificou um comportamento das resinas e dos carvões semelhante dentro de seus grupos, sendo escolhidos apenas uma resina e um carvão para os estudos de cinética. Tais adsorventes foram a resina PLA133 e do carvão CM119 e como ácidos os ácidos acético, butírico e propiônico

A análise da figura 6 mostrou que o tempo de equilíbrio da concentração de ácido no adsorvente para o carvão foi maior que para a resina. Na resina, após uma hora de adsorção o sistema já estava em equilíbrio para todos os três ácidos em estudo. Nos carvões foi necessário um tempo de aproximadamente quatro horas.

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi influenciada pelo tamanho da cadeia carbônica dos ácidos estudados, para ambos os adsorventes. A medida que a cadeia se tornou maior, a capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou. Isso mostra que a hidrofobicidade do ácido pode ser uma característica importante no mecanismo de adsorção destes. Nos estudos de adsorção tal característica será retomada e discutida mais detalhadamente.

A capacidade de adsorção bem mais elevada do ácido acético em relação aos outros dois ácidos é devida à maior concentração inicial deste no ensaio de cinética (1,5 g/L). Além de afetar a capacidade de adsorção, que aumenta com o



**Figura 6** – Cinética de adsorção dos ácidos acético (◇), propiônico (□) e butírico (△) em soluções aquosas utilizando carvão CM119 (A) e resina PLA133 (B). Condições de adsorção: Concentração inicial, 0,48 g/L (ácido propiônico e butírico) e 1,52 g/L (ácido acético); temperatura, 20°C.

incremento da concentração inicial quando o adsorvente ainda não está saturado, a concentração inicial também afeta a taxa de adsorção, levando a um comportamento cinético diferenciado dos demais ácidos (normalmente, quanto maior a concentração inicial, maior é a velocidade da reação).

O tempo de equilíbrio teve influência significativa em relação ao tamanho da cadeia do ácido apenas para o carvão. Ácidos com cadeias menores levaram um maior tempo para atingir o equilíbrio. Na resina não houve mudança significativa neste tempo entre os ácidos.

A cinética de adsorção pode ser controlada por transferência de massa ou por reação química (neste caso, a adsorção propriamente dita). Uma vez que para cada adsorvente as características da partícula (tamanho de partícula, porosidade, tamanho de poro, etc) são constantes, assim como a hidrodinâmica (mesmo tipo e tamanho de vaso e nível de agitação), a transferência de massa depende da molécula em questão, ou seja, da sua difusividade. Considerando que moléculas maiores se difundem mais vagarosamente, quanto maior a cadeia carbônica do ácido, menor seria a transferência de massa deste em água. Logo, se a transferência de massa fosse a etapa controladora da cinética, a taxa de adsorção diminuiria com o aumento do tamanho da molécula, aumentando o tempo de equilíbrio, ao contrário dos resultados apresentados. Avaliando as difusividades dos três ácidos em água (Anexo 3), houve uma variação muito pequena, o que demonstra também que este fator não explica a variação encontrada. Assim, a cinética deve ser controlada pela adsorção (reação), sendo a hidrofobicidade da molécula um fator importante neste fenômeno, uma vez que esta aumenta com o tamanho da molécula de ácido (aumento do número de grupos  $\text{CH}_2$ ).

Tendo os tempos de equilíbrio determinados, a duração dos experimentos para obtenção das isotermas de adsorção necessitariam de, no mínimo, 1,0 e 4,0 h para resina e carvão, respectivamente, para se ter a certeza de que o sistema realmente chegou ao equilíbrio químico. No entanto os experimentos de adsorção foram realizados em 14 h, durante a noite, para otimização do tempo experimental.

## 4.1.1.2. Isotermas de adsorção em carvão ativado

As isotermas de adsorção para o carvão utilizaram soluções aquosas de ácido acético, propiônico e butírico. Ambos os modelos utilizados para o ajuste aos dados experimentais (Langmuir e Freundlich) apresentaram valores de  $R^2$  altos, maiores que 0,900, ou seja, a equação ajustada pelo modelo representa mais de 90% dos dados experimentais, tendo o modelo de Langmuir mostrado um melhor ajuste para mais condições (Tabela 4). Em relação ao erro experimental, este também demonstrou valores pouco menores que o modelo de Freundlich. Desta forma, ambos os modelos descrevem bem os dados experimentais obtidos. Devido ao fato que o modelo de Langmuir tem muitas considerações ideais como

**Tabela 3** - Coeficientes de correlação e erro relativo percentual dos modelos ajustados aos dados das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em água.

Ácido	T (°C)	Coeficientes de regressão		Erro relativo (%)	
		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Acético	20,0	0,928	<b>0,959</b>	11,67	<b>7,94</b>
	30,0	<b>0,998</b>	0,969	<b>2,27</b>	5,33
	40,0	<b>0,985</b>	0,982	8,96	<b>7,95</b>
	50,0	<b>0,981</b>	0,970	<b>8,86</b>	9,43
Propiônico	20,0	<b>0,956</b>	0,912	<b>7,47</b>	8,57
	30,0	<b>0,962</b>	0,845	<b>6,87</b>	12,14
	40,0	<b>0,988</b>	0,982	<b>6,15</b>	8,64
	50,0	<b>0,985</b>	0,973	<b>4,68</b>	7,49
Butírico	20,0	0,957	<b>0,981</b>	11,49	<b>4,33</b>
	30,0	0,958	<b>0,977</b>	<b>5,78</b>	11,00
	40,0	<b>0,987</b>	0,947	16,46	<b>8,82</b>
	50,0	0,933	<b>0,963</b>	8,72	<b>7,48</b>

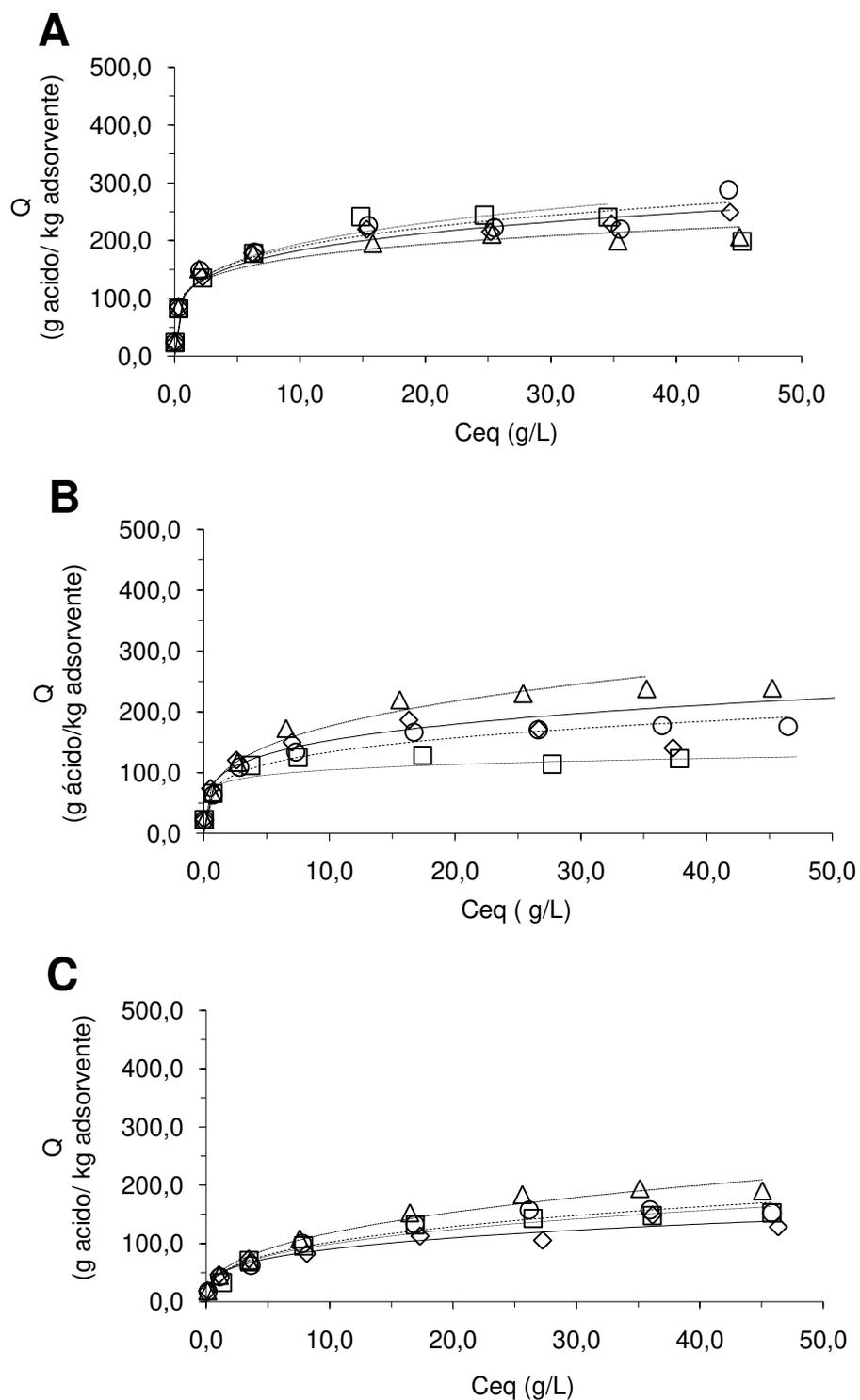
Valores em negrito representam o melhor resultado comparando os dois modelos utilizados para  $R^2$  e erro relativo. Erro relativo =  $100 \times (\text{valor real} - \text{valor predito}) / \text{valor real}$

adsorção monocamada, energia de adsorção igual em todos os sítios de adsorção, não interação entre moléculas adsorvidas, este acaba não representando suficientemente bem o fenômeno de adsorção. Dessa forma, o modelo de Freundlich foi escolhido para representar os dados experimentais das isotermas de adsorção (Figura 7). Os dados utilizados para a construção das isotermas estão apresentados no Anexo 7. Além deste ajuste ter provido bons resultados, ele representa melhor o fenômeno, pois ele considera a heterogeneidade da superfície dos adsorventes e as interações laterais das moléculas adsorvidas.

A Figura 7 apresenta as isotermas de adsorção dos três ácidos analisados e utilizando-se o ajuste pelo modelo de Freundlich, nas diferentes temperaturas estudadas. Os dados não apresentam um máximo de adsorção levando a entender que se concentrações maiores fossem utilizadas, provavelmente maiores seriam as capacidades de adsorção atingidas, mostrando que o modelo de Freundlich se adequou ao fenômeno ocorrido. Também se pode avaliar que a temperatura mostrou maior influência para o ácido propiônico, que tem suas curvas para cada temperatura mais afastadas entre si.

Em relação à capacidade de adsorção, todos os ácidos apresentaram capacidades abaixo de 300 g/kg, sendo que o ácido butírico apresentou valores de capacidade baixos, menores que 200 g/kg. Para melhor avaliar tais efeitos obteve-se os parâmetros do modelo de Freundlich (Tabela 5 e Figura 8).

O modelo de Freundlich não prevê um máximo de adsorção (saturação) como no modelo de Langmuir. Assim, o parâmetro  $F$  pode ser tomado como uma medida da capacidade de adsorção de uma sub-região da superfície tendo sítios com distribuições de energias iguais para a adsorção dos ácidos em questão. Levando-se em consideração que tanto os carvões quanto as resinas têm distribuições energéticas semelhantes (valores de ' $n$ ' próximos) e os experimentos executados numa faixa de concentração igual, foi possível fazer uma comparação dos valores de  $F$  para obter conclusões sobre o processo de adsorção nos dois sistemas. Tal parâmetro é influenciado pela temperatura, mas na faixa estudada este não apresentou variações significativas.

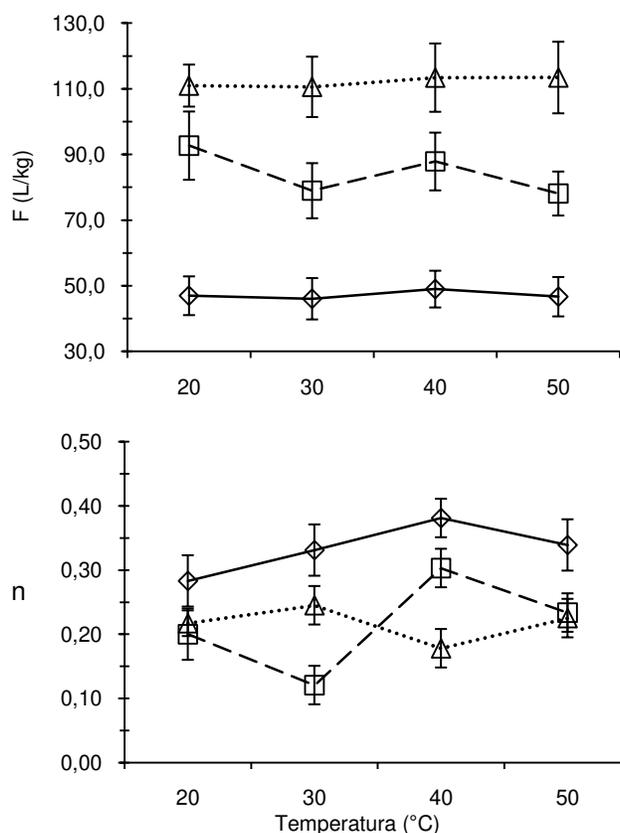


**Figura 7** – Isothermas de adsorção dos ácidos acético (A), propiônico (B) e butírico (C) em carvão CM119 nas temperaturas de 20°C (◇), 30°C (□), 40°C (△) e 50°C (○). Curvas se referem ao ajuste do modelo de Freundlich aos dados. Q: Capacidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração do ácido na fase líquida no equilíbrio.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Tabela 4** - Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em solução aquosa utilizando o carvão CM119 como adsorvente.

T (°C)	Ácido Acético		Ácido Propiônico		Ácido Butírico	
	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n
20,0	46,98±5,92	0,28±0,04	92,7±10,40	0,20±0,04	110,98±6,46	0,22±0,02
30,0	46,06±6,31	0,33±0,04	79,0±8,40	0,12±0,03	110,60±9,21	0,24±0,03
40,0	49,00±5,64	0,38±0,03	87,9±8,81	0,30±0,03	113,41±10,44	0,18±0,03
50,0	46,69±6,00	0,34±0,04	78,1±6,71	0,23±0,03	113,44±10,91	0,22±0,03



**Figura 8** - Valores dos parâmetros 'n' e F para o ajuste do modelo de Freundlich aos dados de isoterma do ácido acético (◇), propiônico (□) e butírico (△) em várias temperaturas utilizando o carvão CM119 como adsorvente. Barras representam o erro padrão dos dados experimentais.

O parâmetro ' $n$ ' é o fator de heterogeneidade e está relacionado com a distribuição das energias de adsorção pelos sítios ativos da superfície do adsorvente. Assim, quanto mais próximo da unidade, mais homogênea seria a superfície do adsorvente, onde o valor 1,0 seria a idealidade do modelo de Langmuir.

Segundo Kumar *et al.* (2010), ' $n$ ' depende da natureza e da força do processo de adsorção e quanto maior seu valor maior a afinidade entre adsorvato e adsorvente. Um valor de ' $n$ ' igual a 0,756, por exemplo, significa que 75,6% dos sítios de adsorção ativos têm o mesmo nível energético (Mall *et al.*, 2005). O valor de ' $n$ ' é dependente da temperatura (Kumar *et al.*, 2010), contudo como para o parâmetro  $F$ , não houve variações significativas (Tabela 5 e Figura 8). Em relação à influência do número de carbonos este parâmetro tem valores maiores para o ácido acético que para os outros dois ácidos, que têm valores de ' $n$ ' muito próximos entre si. Logo, não foi possível afirmar se seu valor é realmente influenciado ou não pelo número de carbonos da cadeia do ácido.

Comparando a adsorção dos três ácidos estudados, houve um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da cadeia carbônica do ácido, confirmando a regra de Traub (Bansal e Goyal, 2005). Traub constatou que as propriedades físicas de séries homólogas de moléculas orgânicas também se estendem ao comportamento em superfícies. No caso de ácidos orgânicos, estes seriam adsorvidos com a sua cadeia carbônica paralela à superfície do carvão, onde cada grupo  $\text{CH}_2$  contribuiria com igual energia de adsorção para a molécula. Verificou-se também que para carvões sob condições altamente oxidantes, esta regra se inverte, tendo ácidos orgânicos de menor cadeia carbônica uma maior adsorção, fato atribuído à natureza polar da superfície do carvão, devido à presença de grande número de grupos oxigenados, que resulta no aumento da adsorção de moléculas polares.

Parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre obtidos para os três ácidos estão apresentados na Tabela 6, sendo a variação da energia livre calculada através da equação

$$\Delta G_{ads} = RT \ln(K_{ad}) \quad (4.3)$$

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

onde  $\Delta G_{ads}$  é a energia livre de adsorção (J/mol), R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (em K) e  $K_{ad}$  é a constante de equilíbrio termodinâmico do processo de adsorção (concentração de ácido adsorvido pelo adsorvente dividida pela concentração de equilíbrio).

Os valores de  $K_{ad}$  podem ser encontrados no Anexo 5 e o procedimento de cálculo das grandezas termodinâmicas no Anexo 6. Os valores de entropia ( $\Delta S_{ads}$ ) e do calor de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ) foram obtidos através da equação de Van't Hoff

$$\ln(K_{ad}) = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (4.4)$$

O gráfico de  $\ln(K_{ad})$  em função de  $1/T$  fornece reta da qual se pode obter a entalpia de adsorção de seu coeficiente angular e a entropia do termo independente. A entalpia de adsorção teve variações, sendo positiva para os ácidos propiônico e butírico e negativa para o ácido acético. Como discutido anteriormente, o resultado esperado seria de valores negativos de entalpia, mas tal resultado pode ter sido ocasionado pelo acúmulo de erros intrínsecos ao experimento e aos ajustes matemáticos utilizados. A adsorção também deve ocorrer por fisissorção, devido às baixas energias envolvidas no fenômeno.

**Tabela 5** – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico para carvão CM119.

T (°C)	Acético			Propiônico			Butírico		
	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/molK)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/molK)
20,0	-11,6			-8,7			-13,7		
30,0	-13,6			-9,0			-14,2		
		-13,9	-0,01		0,4	0,03		0,9	0,05
40,0	-13,6			-9,3			-14,7		
50,0	-13,5			-9,6			-15,2		

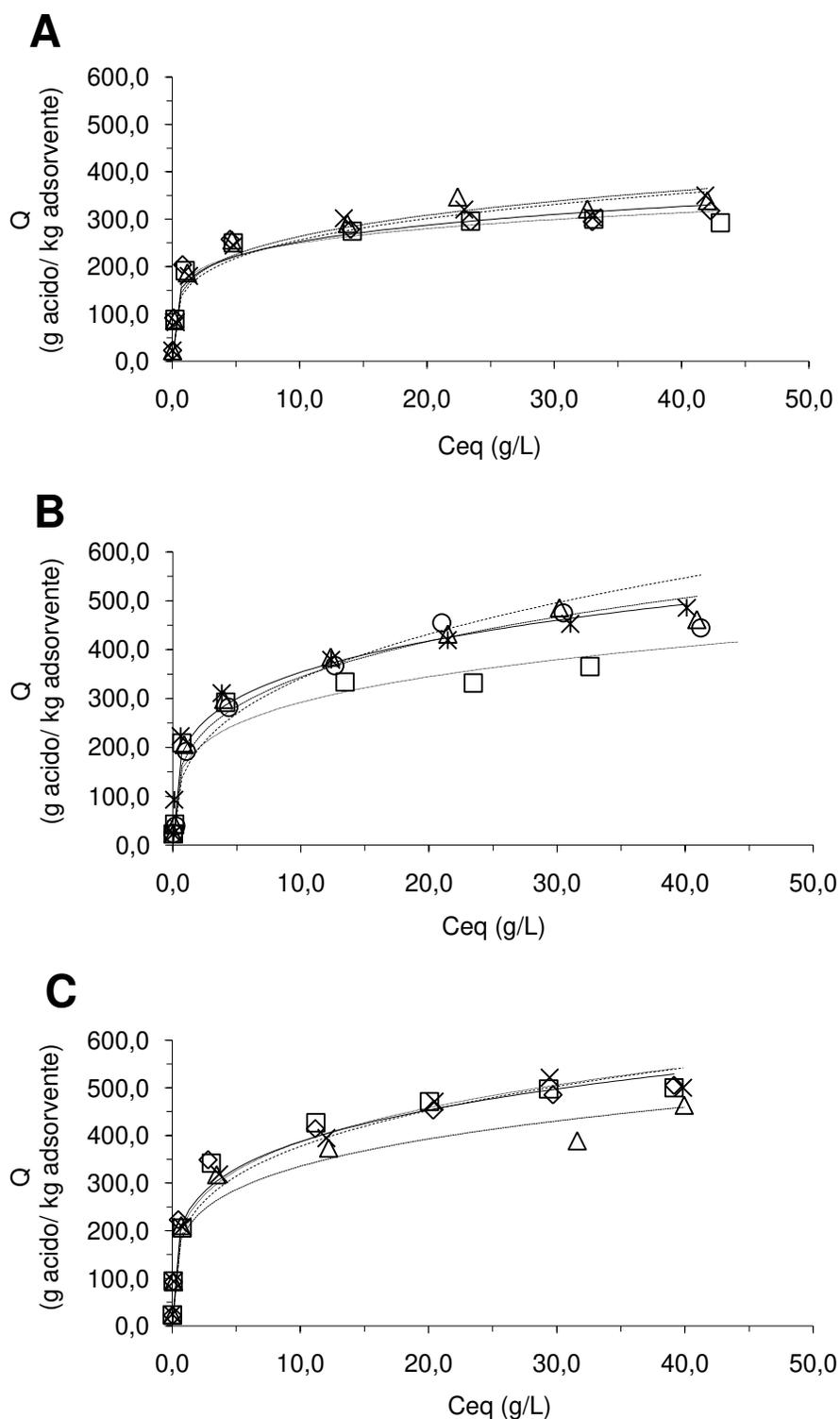
## 4.1.1.3. Isotermas de adsorção em resina

A resina escolhida para os experimentos de adsorção com os três ácidos foi a resina PLA133. Assim como para o carvão, os ajustes dos dados experimentais foram as isotermas de Freundlich e Langmuir. Para a resina, a isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste para o ácido acético e butírico e um melhor ajuste do modelo de Freundlich para o ácido propiônico (Tabela 7).

Os dados provenientes da adsorção do ácido butírico forneceram bons ajustes a ambos os modelos de isoterma avaliados. Entretanto, pelos mesmos motivos explicados em relação ao carvão, o modelo de Freundlich representou os dados das isotermas (Figura 9).

**Tabela 6** – Coeficientes de correlação e erro relativo percentual dos modelos ajustados aos dados das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em água.

Ácido	T (°C)	Coeficientes de regressão		Erro relativo (%)	
		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Acético	20,0	<b>0,989</b>	0,931	<b>5,62</b>	10,36
	30,0	<b>0,994</b>	0,955	<b>3,43</b>	6,38
	40,0	<b>0,980</b>	0,956	<b>9,19</b>	10,89
	50,0	<b>0,985</b>	0,962	<b>6,81</b>	11,85
Propiônico	20,0	0,963	<b>0,976</b>	9,03	<b>8,91</b>
	30,0	0,971	<b>0,985</b>	15,34	<b>8,26</b>
	40,0	0,985	<b>0,997</b>	10,61	<b>3,85</b>
	50,0	0,946	<b>0,95</b>	12,73	<b>8,57</b>
Butírico	20,0	<b>0,980</b>	0,964	<b>11,05</b>	11,70
	30,0	<b>0,983</b>	0,972	<b>12,47</b>	14,55
	40,0	<b>0,972</b>	0,949	16,01	<b>4,52</b>
	50,0	0,968	<b>0,984</b>	15,45	<b>12,89</b>



**Figura 9** – Isotermas de adsorção dos ácidos acético (A), propiônico (B) e butírico (C) em resina PLA133 nas temperaturas de 20°C (◇), 30°C (□), 40°C (△) e 50°C (○). Curvas se referem ao ajuste do modelo de Freundlich aos dados. Q: Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

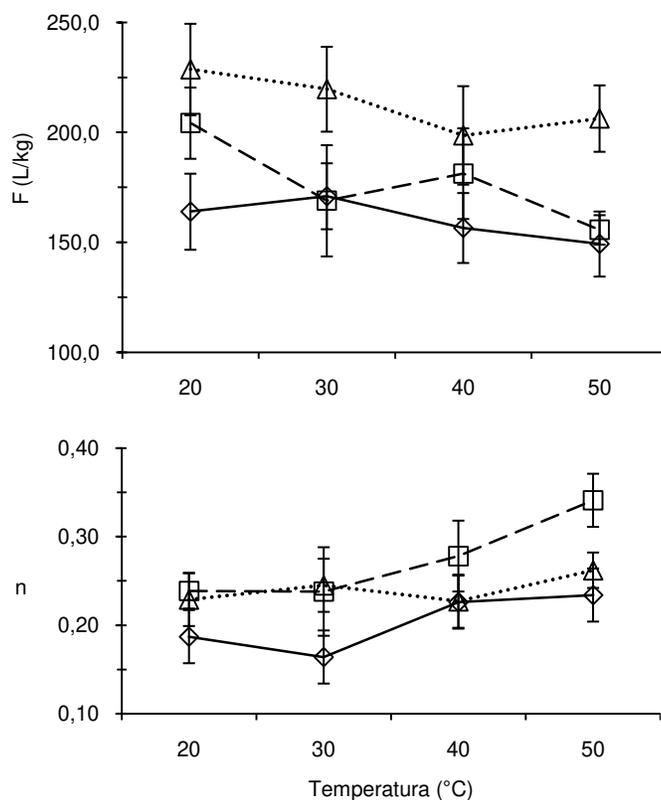
Ao avaliar os valores do parâmetro  $F$  (Tabela 8 e Figura 10), houve um pequeno decréscimo deste com o aumento da temperatura, mesmo considerando o erro padrão. Tal variação foi mais evidente para os ácidos de cadeia carbônica menor, no caso, o ácido acético. Gluszczyk *et al.* (2004) também obtiveram este comportamento quando estudaram a adsorção de ácido láctico e cítrico em resinas de base fraca, verificando uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. Assim, os dados demonstram uma tendência de redução do valor de  $F$  com o aumento de temperatura. Os fenômenos de adsorção são processos exotérmicos, pois estes são processos espontâneos, acompanhados por uma diminuição da energia livre do sistema. As moléculas adsorvidas no sólido têm menos graus de liberdade do que quando em solução, o que leva a um decréscimo da entropia durante a adsorção. Utilizando a relação termodinâmica

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (4.5)$$

tem-se que  $\Delta H_{ads}$ , que é a entalpia de adsorção, necessita ser negativo, indicando que o processo de adsorção é sempre exotérmico, o que explica a diminuição de  $F$  com o aumento da temperatura.

**Tabela 7** – Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico em solução aquosa.

T (°C)	Acético		Propiônico		Butírico	
	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n
20,0	163,97±17,3	0,19±0,03	204,2±16,2	0,24±0,02	228,63±20,8	0,23±0,03
30,0	171,00±15,0	0,16±0,03	168,9±25,3	0,24±0,05	219,67±19,3	0,24±0,03
40,0	156,57±15,9	0,23±0,03	181,3±20,6	0,28±0,04	198,67±22,4	0,23±0,03
50,0	149,27±14,8	0,23±0,03	155,7±6,7	0,34±0,03	206,33±15,1	0,26±0,02



**Figura 10** – Valores dos parâmetros  $n$  e  $F$  para o ajuste do modelo de Freundlich aos dados de isoterma do ácido acético (◇), propiônico (□) e butírico (△) em várias temperaturas utilizando a resina PLA133 como adsorvente. Barras representam o erro padrão dos dados experimentais.

Vale ressaltar que existem relatos de alguns casos de processos endotérmicos, normalmente ligados a um aumento de entropia do adsorvato devido à sua dissociação durante a adsorção, ou ao aumento da entropia do adsorvente (Bansal e Goyal, 2005).

O valor de  $F$  também variou com o número de carbonos na molécula do ácido, sendo que quanto maior o número de carbonos, maior o valor de  $F$ , ou seja, maior a capacidade de adsorção. Kanazawa *et al.* (2004) verificaram em seus estudos que as resinas de base fracas utilizadas, semelhantes às utilizadas neste trabalho, tinham uma seletividade maior ao ácido butírico em relação ao ácido propiônico, concluindo que a hidrofobicidade deve realmente influenciar na adsorção de ácidos neste tipo de resina. Como a adsorção ocorre através de interações eletrostáticas (sal formado pela reação ácido-base), a interação

hidrofóbica entre as cadeias dos ácidos fica menor devido à repulsão causada pelo íon formado, de forma que, à medida que a cadeia carbônica aumenta, a distância da ligação iônica possibilita uma maior interação entre a parte hidrofóbica das moléculas do ácido, aumentando a capacidade de adsorção.

O parâmetro ' $n$ ' apresentou um aumento com o incremento da temperatura, exceto para o ácido propiônico. Isto significa que à medida que a temperatura aumenta, uma maior quantidade de sítios de adsorção tem a mesma energia de adsorção. Provavelmente, ao se aumentar a temperatura do sistema, os sítios livres com menor energia absorvem a energia térmica disponível, chegando a um patamar energético necessário para que ocorra a adsorção, aumentando assim o número de sítios ativos de mesma energia.

Ao analisar as grandezas termodinâmicas (Tabela 9) como realizado para o carvão, as resinas apresentaram o mesmo resultado em relação à energia livre do sistema: o processo se mostrou espontâneo, tendo valores negativos para todas as temperaturas. Através da entalpia de adsorção pôde-se então concluir que o processo de adsorção é exotérmico, como discutido anteriormente, pois seus valores são negativos. Além disso, a adsorção ocorre por fisissorção, devido aos baixos valores de entalpia de adsorção que normalmente variam entre -20 e 0 kJ/mol (Ozcam *et al.*, 2006).

**Tabela 8** – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos ácidos acético, propiônico e butírico para resina PLA133.

T (°C)	Acético			Propiônico			Butírico		
	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)
20,0	-16,2			-16,3			-17,3		
30,0	-15,9			-15,5			-17,5		
40,0	-15,7	-22,5	-0,02	-14,8	-39,0	-0,08	-17,6	-13,4	0,01
50,0	-15,5			-14,0			-17,7		

#### 4.1.1.4. Comparação entre os dois adsorventes

Tanto os carvões quanto as resinas mostraram valores de 'n' em uma mesma faixa (entre 0,20 e 0,30), indicando distribuição de energias de adsorção similares na sua superfície. Assim, estes dois tipos de adsorventes sugerem superfícies de heterogeneidade semelhantes, sendo tal característica pouco dependente da temperatura na faixa estudada. Além disso, ambas as superfícies demonstraram ter um alto grau de heterogeneidade de 20 a 30% dos sítios ativos com o mesmo nível energético.

Para ambos os adsorventes, o processo de adsorção se mostrou exotérmico ocorrendo por fisissorção das moléculas ao adsorvente. Houve uma diferença significativa no valor de  $F$  entre resinas e carvões, sendo que para as resinas, tal parâmetro assume valores entre 150 e 200 g/kg(L/g)<sup>n</sup> e para os carvões, tais valores não chegam a 100 g/kg(L/g)<sup>n</sup>.

As resinas têm uma capacidade de adsorção maior para os ácidos que os carvões, provavelmente devido à interação eletrostática entre resina e ácido ser mais forte que a interação hidrofóbica que mantém o ácido adsorvido no carvão. Além disso, o carvão tem uma estrutura bem irregular, de forma que a molécula de ácido pode não conseguir entrar em contato com todos os sítios de adsorção.

#### 4.1.1.5. Simulação de adsorção em uma batelada

De posse dos modelos que representam as isotermas de adsorção podemos fazer predições sobre o processo de adsorção. Tem-se a equação do balanço de massa para um tanque (Eq. 4.1), para um processo em batelada, sendo o tanque perfeitamente agitado

$$Q \times M + C_{eq} \times V = C_o \times V \quad (4.6)$$

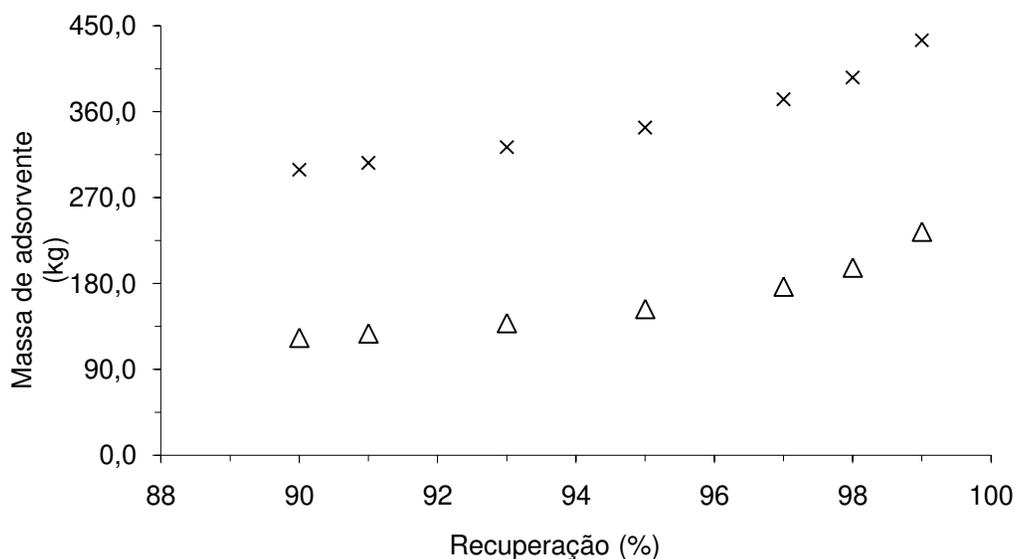
onde  $M$  é a massa de adsorvente,  $V$  o volume de solução e  $C_o$  a concentração inicial de ácido propiônico na solução. Somando-se a esta equação o modelo da isoterma de Freundlich (Eq. 2.5), obtém-se um sistema de equações cuja solução

define o ponto de operação do sistema que é um ponto da isoterma limitado pelos valores do balanço de massa.

Assim, tendo definidos o volume da solução e a massa de adsorvente, os parâmetros das isotermas (Tabelas 5 e 8) e a concentração inicial do adsorvato, podemos relacionar as concentrações na fase líquida,  $C_{eq}$ , e na fase sólida,  $Q$ , no fim do processo, ao se atingir o equilíbrio.

Neste trabalho, Visou-se descobrir se o processo necessitava de uma quantidade demasiada de adsorvente para a recuperação do ácido propiônico. O carvão CM119 e a resina PLA133 continuaram como representantes de cada tipo de adsorvente pelos mesmos motivos citados nos estudos de adsorção.

Fixou-se então como caso base um volume de solução de ácido de 1000 L, com uma concentração de 30 g/L. Tal concentração foi escolhida por estar dentro da faixa de concentração tipicamente encontrada em fermentações que produzem ácidos orgânicos. Com as equações citadas se obteve a massa de adsorvente necessária para se obter diferentes porcentagens de recuperação (quantidade de ácido adsorvido em relação à quantidade inicial em solução) e com estes dados se construiu o gráfico da Figura 11.



**Figura 11** – Massa dos adsorventes resina PLA133 (△) e carvão CM119 (×) em função da recuperação de ácido propiônico contido em 1000 L de uma solução a 30 g/L. Temperatura: 30°C.

O carvão CM119 necessita de uma quantidade muito maior de adsorvente para se obter as mesmas recuperações que para a resina PLA133. Como exemplo, uma recuperação de 99% utilizando a resina requereria 234 kg de resina, enquanto que para o carvão seriam necessários 435 kg, ou seja, quase o dobro da massa de adsorvente.

De posse destes dados, a resina seria o melhor adsorvente para o processo estudado. Mas tal conclusão é precipitada antes de se fazer os estudos de dessorção.

O fato de a resina ter uma grande capacidade de reter o ácido em sua estrutura reflete o tipo de interação que ocorre durante a adsorção e a quantidade de sítios ativos disponíveis. Sendo as interações eletrostáticas mais fortes, há uma maior dificuldade de rompê-las no momento da dessorção.

### **4.1.2. Adsorção multicomponente: isotermas binárias em soluções aquosas**

Quando se avalia a utilização do processo de adsorção para a purificação de um ácido orgânico de interesse, ou outra molécula qualquer, é importante levar em conta que este está em um meio normalmente complexo, por exemplo, um meio proveniente de uma fermentação. Assim, várias outras moléculas são excretadas pela célula, provenientes do seu metabolismo, junto com a molécula de interesse. Em especial, fermentações com o objetivo de se produzir ácidos orgânicos normalmente produzem mais de um ácido carboxílico, gerando uma mistura destes ácidos em solução. Como estas moléculas são quimicamente parecidas, sua separação do meio será mais difícil em relação a outras possíveis moléculas no meio fermentado. Assim, é importante conhecer o comportamento dessa mistura de ácidos no processo de adsorção e entender sobre sua competição pelos sítios de adsorção. Dessa forma, o estudo básico de adsorção multicomponente de ácidos orgânicos é importante para se entender os mecanismos básicos dessa adsorção.

Os estudos de adsorção multicomponente realizaram-se utilizando a resina PLA133 e o carvão CM119, utilizando as misturas binárias de ácido acético/propiónico, acético/butírico e propiónico/butírico. A concentração inicial dos

ácidos era igual para evitar que efeitos de concentração pudessem influenciar nos resultados, visto que o objetivo foi avaliar o efeito estrutural do ácido na adsorção.

Assim como nos estudos de adsorção com um único ácido, nos estudos de sistemas binários também se tentou encontrar um modelo para o ajuste dos dados experimentais. Conforme discutido na seção de revisão bibliográfica, a literatura apresenta vários estudos apresentando modelos preditivos e correlativos para se ajustar aos dados das isotermas multicomponentes. De todos os modelos apresentados, apenas dois deles resultaram em ajustes adequados: um modelo preditivo, Langmuir estendido (eq. 2.7) e um correlativo, o modelo do fator P (eq. 2.17 e 2.18). Os demais modelos apresentaram ajustes muito deficientes ou não foi possível a obtenção dos parâmetros através do software utilizado (modelos correlativos).

Assim, avaliou-se os modelos do fator P e o de Langmuir estendido para verificar qual se adequaria melhor aos dados das isotermas multicomponentes. A avaliação dos modelos foi a mesma do sistema monocomponente através do erro relativo e do valor de  $R^2$  para o ajuste modelo (Tabela 10). O modelo correlativo do fator P apresentou valores de erro relativo menores que o modelo preditivo de Langmuir, além de valores altos (acima de 0,900) para o coeficiente de correlação na maioria dos sistemas. Em nenhum dos dois modelos foi possível um bom ajuste para os ácidos de menor adsorção em carvão, devido à incapacidade destes de prever a queda da capacidade de adsorção observada nos resultados das isotermas de adsorção.

Os erros foram menores para os experimentos realizados em resina. Como o ácido adsorve na resina através de uma interação eletrostática, a adsorção teve um comportamento mais semelhante ao de uma adsorção em monocamada. Além disto, é passível de se imaginar os sítios de adsorção com energias de adsorção muito próximas.

Assim, o modelo do fator P se mostrou de melhor ajuste para os dados experimentais dos sistemas binários. Isso provavelmente por utilizar dados provenientes do próprio sistema binário, conseguindo representar de maneira mais

**Tabela 9** – Erro percentual relativo e  $R^2$  para os ajustes dos modelo de Langmuir estendido e modelo do fator P em relação aos dados experimentais das isotermas binárias.

Modelo fator P							
Sistema binário	Ácido	Fator P		$R^2$		Erro relativo (%)	
		CM119	PLA133	CM119	PLA133	CM119	PLA133
Acético e butírico	Acético	8,87+1,7	1,87+0,09	0,041	0,72	65,0	15,0
	Butírico	1,24+0,02	1,68+0,17	0,982	0,947	27,4	16,5
Acético e propiônico	Acético	8,87+2,02	1,62+0,16	0,065	0,67	84,2	15,1
	Propiônico	1,00+0,04	2,53+0,11	0,944	0,939	26,0	23,7
Propiônico e butírico	Propiônico	3,33+0,8	2,86+0,14	-0,13	0,903	45,1	94,4
	Butírico	1,60+0,3	0,96+0,03	0,973	0,964	55,6	32,1
Modelo Langmuir estendido							
Sistema binário	Ácido	Erro relativo (%)					
		CM119	PLA133				
Acético e butírico	Acético	17,5	17,5				
	Butírico	34,8	41,7				
Acético e propiônico	Acético	66,2	7,58				
	Propiônico	28,6	23				
Propiônico e butírico	Propiônico	56,8	290,4				
	Butírico	58,4	56,4				

adequada o processo de adsorção ocorrido. O parâmetro  $P$  é a relação entre a capacidade máxima no sistema monocomponente e no sistema multicomponente. Os valores de  $P$  encontrados, todos maiores que a unidade ou próximos, demonstraram que a capacidade de adsorção de todos os ácidos diminuiu no sistema multicomponente, indicando competição entre estes.

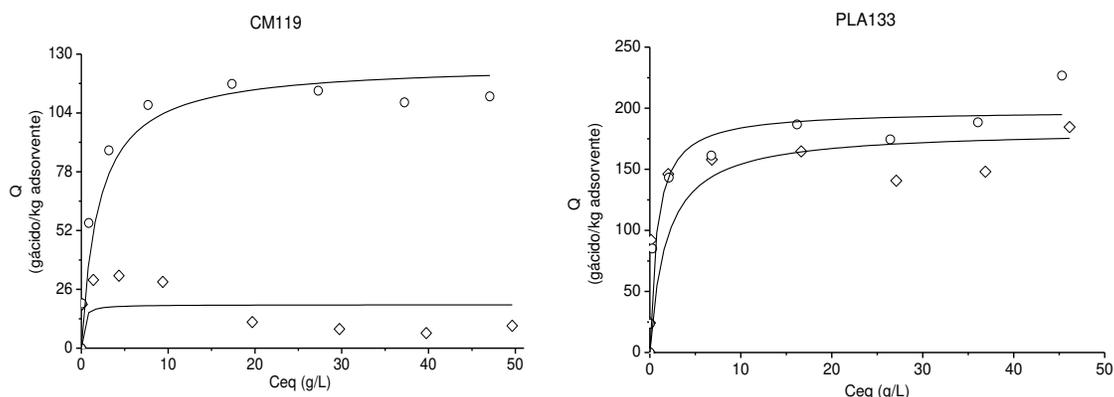
Apesar de este modelo ter sido o melhor ajuste aos dados, desvios consideráveis entre os valores previstos e os experimentais foram obtidos. O parâmetro  $P$  é apenas um fator de correção global, que engloba muitos parâmetros, onde efeitos causados por competições e interações podem ter influência na adsorção, de forma que este não consegue incorporar todos facilmente. Tais efeitos dependem de vários fatores como (Choy et al., 2000):

- a) A concentração relativa dos adsorvatos;
- b) A dimensão da superfície do adsorvente;
- c) As velocidades relativas de cada adsorvato para chegar ao equilíbrio;
- d) Mudanças de afinidade e interações até o sistema atingir o equilíbrio.

Assim, levando isto em consideração, uma análise dos resultados das isotermas ficaria incompleto utilizando estes dois parâmetros para cada sistema binário ( $P_1$  e  $P_2$ ). Logo, a análise ocorreu diretamente com os dados experimentais dos modelos multicomponentes. Os dados das isotermas binárias apresentados a seguir estão disponíveis no Anexo 8.

O sistema binário ácido acético/propiónico (Figura 11) teve um comportamento semelhante aos sistemas monocomponente destes ácidos para os dois adsorventes analisados. As capacidades de adsorção máxima experimental de ácido acético e de ácido propiónico da resina foram semelhantes (cerca de 160 g/kg), mas para o carvão a adsorção de ácido acético foi menor (113 g/kg contra 10 g/kg). A adsorção dos dois ácidos teve uma queda maior na resina, em relação aos valores para o sistema monocomponente, sendo 300 e 450 g/kg para o ácido acético e propiónico respectivamente.

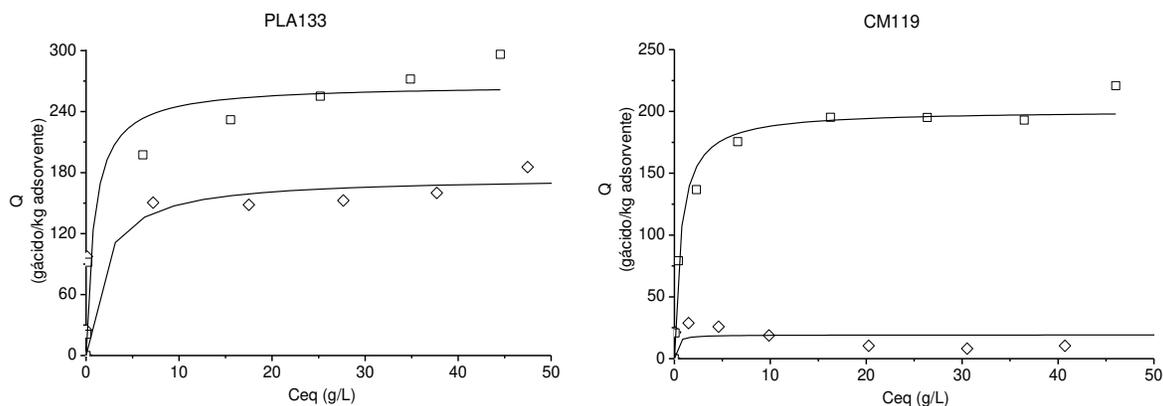
A capacidade de adsorção do ácido acético teve um aumento em baixas concentrações de equilíbrio seguido de uma queda desta capacidade em concentrações maiores, comportamento não representado pelo modelo. À medida



**Figura 11** – Isothermas de adsorção em sistema binário de ácido acético ( $\diamond$ ) com ácido propiônico ( $\circ$ ) em carvão CM119 e resina PLA133, na temperatura de 30°C. Q: Concentração de ácido na fase sólida no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio. Linhas correspondem ao ajuste do modelo do fator P.

que a concentração dos ácidos aumenta, há uma seletividade pela adsorção do ácido de maior cadeia carbônica, devido à sua maior afinidade com a superfície hidrofóbica do carvão. Tal fato novamente demonstra que a interação hidrofóbica é a principal interação de adsorção no carvão. Dessa forma, à medida que a concentração dos ácidos aumenta, o ácido propiônico ocupa os sítios de adsorção do carvão preferencialmente em relação ao ácido acético. Na resina, tal comportamento não ocorreu. Neste caso, ocorre uma reação ácido-base entre carboxila dos ácidos e os terminais nitrogenados do adsorvente. Como os dois ácidos têm o mesmo número de carboxilas a capacidade de adsorção destes acaba sendo semelhante.

A adsorção do sistema ácido acético/butírico em carvão CM119 apresentou comportamento semelhante ao sistema ácido acético/ácido propiônico (Figura 12). A capacidade de adsorção do ácido acético diminuiu à medida que a concentração dos ácidos aumentou. A capacidade do ácido acético foi menor na presença de ácido butírico que em presença de ácido propiônico, principalmente na resina. Como no sistema acético/propiônico, o ácido de maior cadeia tem tendência a se adsorver no lugar do ácido menor diminuindo sua adsorção.



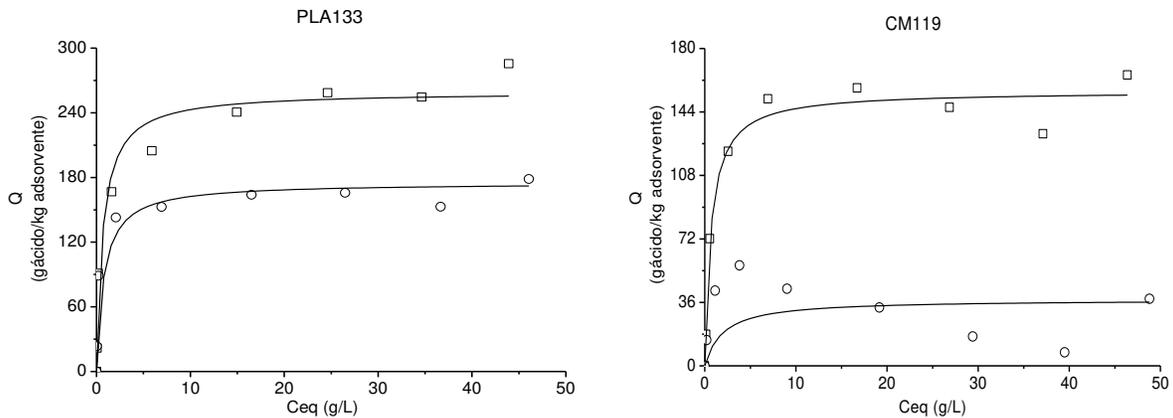
**Figura 12** – Isotermas de adsorção em sistema binário de ácido acético (◇) com ácido butírico (□) em carvão CM119 e resina PLA133, na temperatura de 30°C. Q: Concentração de ácido na fase sólida no equilíbrio; Ceq: Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio. Linhas correspondem ao ajuste do modelo do fator P.

A capacidade de adsorção de ácido butírico na resina foi ligeiramente maior que a capacidade do carvão (240,0 g/kg em carvão e 296,0 g/kg em resina). Para o ácido acético também houve um aumento na capacidade de adsorção na resina, mas muito mais expressivo que o ácido butírico (38,0 g/kg para o carvão e 185,0 g/kg para a resina).

Diferentemente do sistema ácido acético/propiónico, este sistema teve uma maior diferença na capacidade de adsorção entre os dois ácidos, tanto na resina quanto no carvão. Isso se deve provavelmente à maior diferença estrutural entre as duas moléculas, que tem dois grupos  $\text{CH}_2$  de diferença entre elas.

Como para os outros sistemas, o sistema binário de ácido propiónico e ácido butírico também teve comportamentos semelhantes (Figura 13). No carvão, o ácido propiónico foi o menos adsorvido, tendo o ácido butírico obtido resultados bem maiores de capacidade de adsorção (cerca de 10 vezes). À medida que a concentração de equilíbrio dos ácidos aumentou, o ácido propiónico teve um decréscimo na sua capacidade de adsorção, ou seja, houve uma adsorção preferencial do ácido de maior cadeia hidrofóbica.

A diferença entre capacidades máximas de adsorção entre os dois ácidos na resina foi semelhante à diferença para o sistema ácido acético/butírico. Como



**Figura 13** – Isotermas de adsorção em sistema binário de ácido propiônico (○) com ácido butírico (□) em carvão CM119 e resina PLA133, na temperatura de 30°C. Q: Concentração de ácido na fase sólida no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido na fase líquida no equilíbrio. Linhas correspondem ao ajuste do modelo fator P.

na resina a interação ocorre por atração da carboxila dos ácidos, a diferença no tamanho da cadeia não afeta consideravelmente na capacidade de adsorção. Para o carvão, tal diferença foi menor. Os ácidos de cadeias carbônicas de tamanhos próximos têm menor diferença de polaridades, logo tem comportamento semelhante quando em contato com o carvão. Assim, à medida que o tamanho entre os ácidos diminui, a capacidade de adsorção entre estes também diminui.

Analisando os três sistemas estudados quando se utilizou o carvão, a mudança dos pares de ácidos teve influência significativa na capacidade de adsorção. Por exemplo, o ácido butírico teve sua capacidade máxima de adsorção aumentada de cerca 160 g/kg com ácido propiônico, para cerca de 200 g/kg com o ácido acético. O ácido propiônico em presença do butírico diminuiu pela metade sua capacidade de adsorção em comparação quando em presença de ácido acético. A adsorção do ácido no carvão é favorecida pela hidrofobicidade da cadeia carbônica, tendo os ácidos de maior cadeia uma maior afinidade pela superfície do carvão, deslocando aqueles de cadeia menor da superfície disponível. Este fenômeno não acontece na resina. A capacidade de adsorção de cada ácido não teve grande variação pela presença de ácidos com tamanho de cadeia diferente. Isso acontece devido à hidrofobicidade não ser um aspecto de

primeira relevância na adsorção dos ácidos em resina, pois a adsorção ocorre por interação eletrostática, não envolvendo diretamente a parte hidrofóbica do ácido. Mas na adsorção em resinas houve um aumento da capacidade de adsorção do ácido de maior cadeia do par, à medida que a concentração de equilíbrio aumentou. Isso pode ocorrer devido a uma cooperatividade adquirida pela formação de dupla camada de ácido a partir de certa concentração. A molécula de ácido fica perpendicular à superfície da resina, formando uma camada hidrofóbica com as caudas do ácido. Estas podem interagir com outros ácidos que não se adsorveram na superfície da resina. Como os ácidos de cadeia maior tem mais afinidade, eles seriam adsorvidos a essa “superfície de caudas” formada, preferencialmente ao ácido de menor cadeia, o que mantém a concentração deste último constante.

Para a resina a adsorção é menos afetada pela hidrofobicidade do ácido pelo mecanismo de adsorção ser diferente. Ainda assim, o fenômeno de adsorção segue o mesmo padrão que o carvão (maior cadeia carbônica, maior a adsorção). Uma possível explicação seria que, a acidez dos ácidos carboxílicos diminui a medida que se aumenta a cadeia carbônica. Assim, a base conjugada é mais forte (carboxilato) e interage mais fortemente com a carga positiva do grupo amino da resina, aumentando a força da interação.

A capacidade de adsorção do ácido de maior cadeia carbônica de cada sistema também teve pouca variação entre carvões e resinas. Contudo a capacidade de adsorção de cada ácido nos seu sistema monocomponente foi maior no sistema multicomponente. Isso era esperado devido ao fato de que o número de sítios de adsorção é fixo, gerando competição entre os ácidos por estes sítios.

### **4.2. Estudos de dessorção**

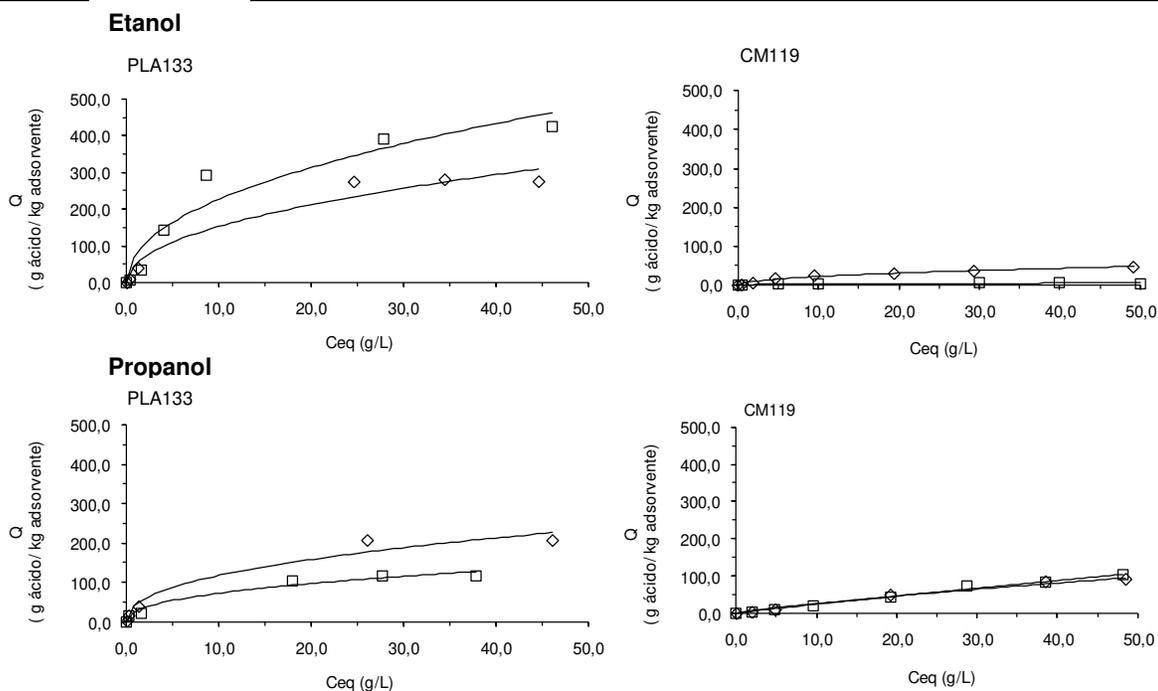
#### **4.2.1. Isotermas de adsorção de ácido propiônico em etanol e em n-propanol**

De acordo com a bibliografia analisada e informações dos fabricantes dos adsorventes, os eluentes mais utilizados para a dessorção de ácidos orgânicos são bases e alcoóis (Nakano *et al.*, 1996; Chen e Ju, 1998). Ao utilizar bases,

como por exemplo,  $\text{Ca(OH)}_2$ , no caso do ácido propiônico, obtém-se uma solução de propionato de cálcio como eluato que necessitaria de uma acidificação com ácidos inorgânicos fortes, como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para a formação do ácido propiônico, resultando no problema de formação de gesso. Mesmo com a utilização de outros ácidos inorgânicos ou sais que não formem precipitados, quantidades equivalentes ao produto principal de sais inorgânicos seriam formadas, gerando um grande problema de resíduos.

Nakano *et al.* (1996) utilizaram etanol como dessorvente em um sistema de adsorção de ácido propiônico com carvão ativado. Alcoóis são moléculas interessantes para o uso em dessorção. Os fabricantes da resina PLA133 recomendam a utilização de soluções alcoólicas/básicas para a dessorção, além de água quente (Tabela 2). A polaridade do ácido diminui com o aumento da sua cadeia carbônica, o que poder ser utilizado como fator para otimizar o processo de dessorção. Os alcoóis de cadeias curtas são completamente miscíveis em água, não tendo o fator negativo de solvente orgânicos de formarem fases junto ao adsorvente utilizado, diminuindo a eficiência da dessorção. Além disso, sua volatilidade é uma propriedade importante no momento de isolar os ácidos dessorvidos, facilitando sua recuperação. Logo, o etanol foi selecionado para avaliar seu desempenho como dessorvente e compará-lo com o n-propanol para avaliar o efeito da hidrofobicidade destes no equilíbrio de adsorção, por ser um álcool menos polar, de maior cadeia carbônica.

Utilizando o ácido propiônico como representante dos ácidos em estudo determinou-se as isotermas de adsorção em soluções dos alcoóis considerados potenciais dessorventes (Figura 14). Dessa forma, foi possível avaliar em qual destes solventes a dessorção seria mais efetiva, através de comparações entre suas capacidades de adsorção e testar modelos matemáticos para posteriores simulações dos processos. Vale ressaltar que para estes estudos o melhor dessorvente é aquele que apresentar menores valores de capacidade de adsorção, ou seja, desfavorece a adsorção do ácido.



**Figura 14** – Isotermas de adsorção de ácido propiônico em etanol e propanol nas temperaturas de 10°C (◇) e de 50°C (□) para diferentes adsorventes. A linha contínua representa o ajuste do modelo de Freundlich dos dados experimentais.

Nestes experimentos se utilizou a resina PLA133 e o carvão CM119, os dois adsorventes selecionados e utilizados nos estudos de adsorção. A resina PLA133 apresentou valores de capacidade de adsorção bem elevados (Figura 14), de até 425,5 g ácido/kg resina em propanol e 206 g/kg resina em etanol. Tal comportamento ocorreu para ambos os dessorventes. Os carvões apresentaram uma capacidade de adsorção bem menor que as resinas, para os dois alcoóis utilizados. Através dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Freundlich aos dados das isotermas (Tabela 11) pôde-se avaliar o efeito da temperatura e do dessorvente utilizado na adsorção do ácido propiônico. O valor de  $F$  teve uma variação significativa apenas para o sistema etanol-carvão. Seu valor diminuiu cerca de 5,2 vezes ao elevar a temperatura de 10 para 50°C. Para os outros adsorventes e dessorventes as variações ficaram em torno de 1,5 vezes, a maioria tendo uma redução do valor de  $F$  com o aumento da temperatura. Mas esta variação ficou dentro da faixa de erro, não podendo ser considerada uma variação real devido à mudança de temperatura.

**Tabela 10** – Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção de ácido propiônico em soluções de etanol e n-propanol.

Adsorvente	T (°C)	n-Propanol		Etanol	
		F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n	F ((g/kg)(L/g) <sup>n</sup> )	n
Carvão CM119	10	4,07±1,41	0,81±0,09	7,25±1,21	0,48±0,05
	50	2,74±0,60	0,94±0,06	1,39±0,37	0,35±0,08
Resina PLA133	10	43,84±16,10	0,42±0,10	52,03±20,9	0,47±0,11
	50	27,52±6,90	0,42±0,08	77,51±24,5	0,47±0,09

Na maioria dos resultados a capacidade de adsorção foi maior em etanol do que em propanol para ambos os adsorventes (variando entre 2 e 3 vezes), sendo mais pronunciado tal diferença na resina. Como descrito anteriormente, a adsorção do ácido propiônico em carvão ocorre com sua cadeia carbônica paralela à superfície. Os alcoóis são mais hidrofóbicos que os ácidos carboxílicos, de forma que ambas as moléculas competem pela superfície do carvão. Sendo os alcoóis mais hidrofóbicos, estes têm uma afinidade maior pela superfície do carvão, deslocando o ácido para a solução. Assim, possivelmente o aumento da cadeia carbônica nos alcoóis desfavorece a adsorção do ácido propiônico, o que não se concluiu pois o experimento usou apenas dois alcoóis, sendo um número pequeno de alcoóis para se definir uma tendência real.

A resina apresentou valores de  $F$  maiores que para o carvão em ambos os adsorventes resultando em uma alta capacidade de adsorção. Os alcoóis são ácidos mais fracos que os ácidos carboxílicos, de forma que a reação ácido-base ocorre preferencialmente entre os ácidos e os grupos amino da resina, sendo o sal formado mais estável que o sal que seria formado pela reação do álcool com o grupo amino. Por esta mesma explicação, a mudança do álcool utilizado não afeta

a capacidade de adsorção e a afinidade do ácido pela resina. Nos carvões a interação que mantém o ácido adsorvido (hidrofóbica) é mais fraca, podendo ser rompida utilizando-se os alcoóis.

A temperatura não influenciou o parâmetro 'n' em nenhum dos adsorventes. Para o carvão em propanol este parâmetro apresentou valores acima de 0,80, em contrapartida ao etanol que apresentou valores pequenos, abaixo de 0,50. Como o etanol é mais polar, este pode interagir com mais grupos oxigenados na superfície do carvão, de forma a aumentar números de diferentes sítios utilizados na adsorção, aumentando a distribuição de energias de adsorção do adsorvente, diminuindo o valor de 'n'. Na resina não houve mudança significativa no valor de 'n' quando se trocou de eluente, sendo estes valores menores que 0,50, indicando uma distribuição de energias de adsorção mais heterogênea. Uma possibilidade para esta heterogeneidade são os diferentes grupos amínicos ligados à resina, podendo ser aminas secundárias e terciárias, principalmente, que tem energia de adsorção diferentes.

Para o presente estudo é mais interessante utilizar temperaturas mais altas na dessorção apenas com o carvão. A resina tem ainda uma afinidade alta pelo ácido, o que não é interessante para o processo. O carvão apresentou uma capacidade bem menor, sendo o propanol o dessorvente mais eficiente.

#### 4.2.2. Simulação de dessorção em uma batelada

A simulação do processo de dessorção utilizou as isotermas de adsorção em etanol e propanol e o balanço de massa no processo de adsorção proposto para o caso de tanque agitado

$$C_o V + Q_o M = Q_e M + C_{eq} V \quad (4.7)$$

$$Q_e = F C_{eq}^n \quad (4.8)$$

onde  $C_o$  e  $C_{eq}$  são as concentrações de ácido iniciais e no equilíbrio na fase líquida, respectivamente,  $Q_o$  e  $Q_e$  as concentrações iniciais e no equilíbrio na fase

sólida,  $M$  a massa de adsorvente e  $V$  o volume de dessorvente utilizado.  $F$  e  $n$  são as constantes do modelo de Freundlich.

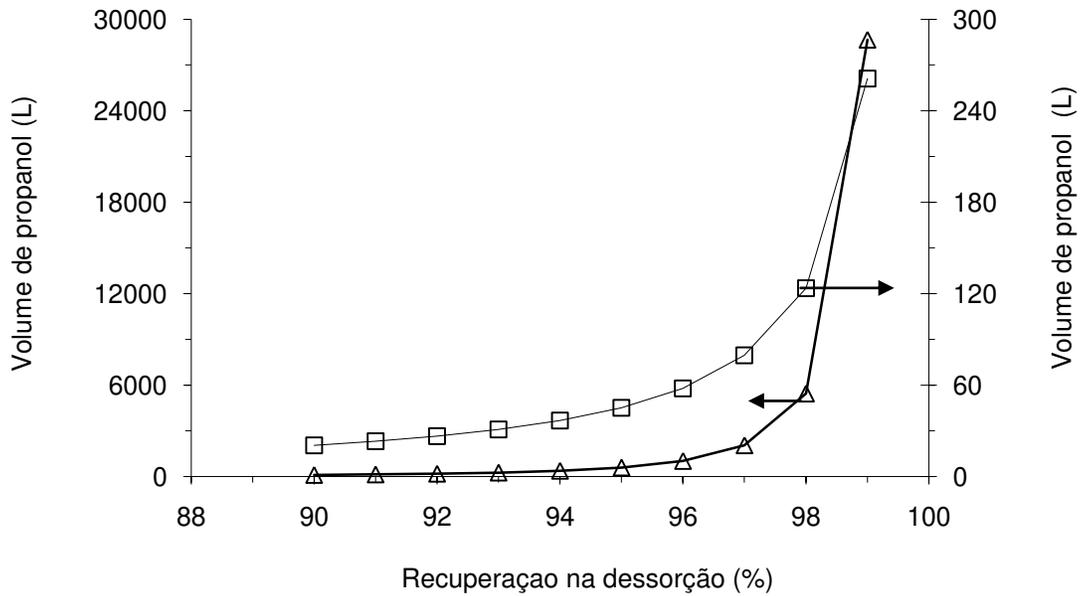
Tais equações formam um sistema possível e determinado, do qual são obtidos os parâmetros do processo. O objetivo desta simulação foi, para uma dada massa adsorvente carregado com um quantidade específica de ácido propiônico, descobrir qual é o volume necessário dos eluentes estudados (etanol e propanol) para se obter uma recuperação específica do ácido adsorvido. Os dados utilizados para a simulação do processo, tanto em etanol como em propanol, foram:

- a) Temperatura de 50°C;
- b) Batelada única;
- c) Tempo suficiente para se atingir o equilíbrio do sistema;
- d) Massa de adsorvente de 1 kg;
- e) Quantidade de ácido propiônico adsorvido inicial de 500 g.

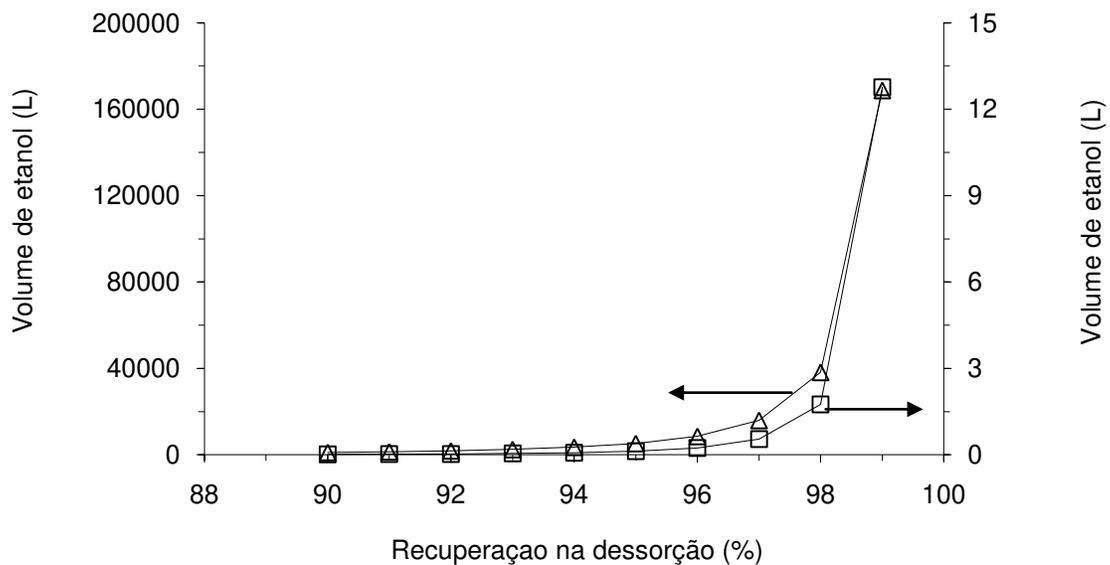
Os resultados para estas simulações estão apresentados nas Figuras 15 e 16. A alta afinidade da resina pelo ácido resultou em uma quantidade de eluente muito alta para obter a dessorção desejada, quando comparada ao carvão. No caso do propanol como dessorvente, para uma recuperação de 99% do material adsorvido, no carvão foi necessário 261 L de propanol, enquanto que utilizando a resina um volume de mais de 28.000 L, valor relativamente alto.

Os volumes necessários para dessorver o ácido propiônico com etanol em resina foram maiores que utilizando propanol, para qualquer recuperação estudada (cerca de 168.000 L com 99% de recuperação). Novamente para o carvão os volumes se apresentaram relativamente menores (12,8 L para uma recuperação de 99% do ácido), sendo também menores que aqueles encontrados para o propanol.

Como discutido anteriormente, o fato de a capacidade de adsorção do ácido em solução aquosa nas resinas ser maior que dos carvões não significa que estas sejam a melhor escolha, como pode ser visto através destas simulações e



**Figura 15** – Predição do volume de propanol necessário em relação à recuperação requerida para 1 kg da resina PLA133 (△) e do carvão CM119 (□) com carga inicial do adsorvente de 500 g de ácido propiônico para ambos os adsorventes. T: 50°C.



**Figura 16** – Predição do volume de etanol necessário em relação à recuperação requerida para 1 kg da resina PLA133 (△) e do carvão CM119 (□) com carga inicial do adsorvente de 500 g de ácido propiônico para ambos os adsorventes. T: 50°C.

dessorção. A afinidade da resina pelo ácido, mesmo em presença de alcoóis, ainda é muito grande. Isso dificulta a liberação do deste na etapa de dessorção, levando à necessidade de volumes relativamente altos para uma alta remoção.

Mesmo o carvão uma dessorção mais favorável, o processo simulado (dessorção em uma batelada) necessita de uma quantidade ainda alta de eluentes para se fazer a remoção do ácido (12,8 L de etanol e 261 L de propanol para 99% de recuperação). Assim, é necessário um processo de dessorção mais eficiente, que reduza o volume gasto de eluentes (reduzindo gastos e resíduos a serem descartados) e aumente a concentração do ácido recuperado. Uma alternativa seria o processo de dessorção em múltiplos estágios, em contra-corrente, demonstrado a seguir.

#### 4.2.3. Simulação do processo de dessorção multi-estágios em contra-corrente

Tendo os resultados de dessorção em uma única batelada sido insatisfatórios (altos volumes de alcoóis para uma recuperação de 99%), estudou-se a possibilidade de usar um processo de dessorção multi-estágios com várias bateladas, em contra-corrente (Figura 17). Este processo minimiza a quantidade de eluente gasto e maximiza a quantidade de adsorvato dessorvida.

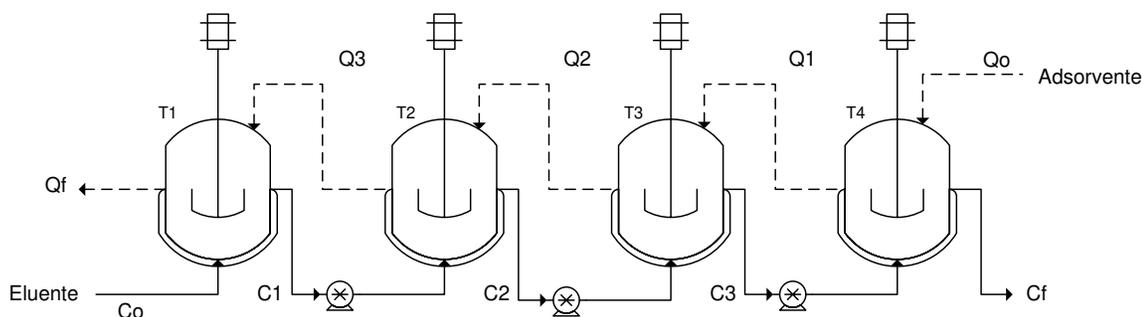
A simulação utilizou das equações do balanço de massa em cada tanque e suas equações de equilíbrio (isotermas de adsorção) formando um sistema de equações não-lineares possível e determinado, como a seguir exemplificado para um processo com quatro tanques

$$C_oV + Q_3M = Q_fM + C_1V \quad (4.9)$$

$$C_1V + Q_2M = Q_3M + C_2V \quad (4.10)$$

$$C_2V + Q_1M = Q_2M + C_3V \quad (4.11)$$

$$C_3V + Q_oM = Q_1M + C_fV \quad (4.12)$$



**Figura 17** – Esquematização do processo de dessorção em contra-corrente utilizando quatro tanques agitados.  $Q_i$ : carga de ácido no adsorvente do tanque  $i$ , em g/kg;  $C_i$ : concentração de ácido em solução o tanque  $i$  em g/L;  $T_i$ :  $i$ -ésimo tanque;  $C_o$ : concentração de ácido de entrada no processo;  $C_f$ : concentração de ácido na saída do processo;  $Q_o$ : carga de ácido no adsorvente que entra no processo;  $Q_f$ : carga de ácido no adsorvente que sai do processo.

$$Q_3 = FC_2^n \quad (4.13)$$

$$Q_2 = FC_3^n \quad (4.14)$$

$$Q_1 = FC_f^n \quad (4.15)$$

As equações 4.9 a 4.12 se referem ao balanço de massa de cada tanque (1 a 4, respectivamente) e as equações 4.13 a 4.15 são referentes aos modelos de isoterma ajustados (tanques 2, 3 e 4, respectivamente).

Para a resolução dos sistemas de equações para dois, três, quatro, cinco e seis tanques o método do mapeamento de raiz por partição de intervalos se mostrou adequado. Este consiste em dar um valor arbitrário a uma das incógnitas de modo a se obter cada incógnita em uma equação e então verificar se a equação restante produz uma igualdade verdadeira com as raízes encontradas. O valor dado à incógnita é ajustado até se obter uma igualdade verdadeira na equação restante. Todos os cálculos foram realizados com o software Excel<sup>®</sup>.

Avaliou-se qual seria o volume necessário em cada tanque de eluente para ter-se uma recuperação de 90 e de 99%, utilizando etanol e propanol como eluentes e a resina PLA133 e o carvão CM119 como adsorventes.

O modelo de isoterma utilizado foi o de Freundlich cujos parâmetros estão apresentados nas Tabelas 5 e 8.

As considerações iniciais para a simulação do processo foram:

- a) Carga inicial de entrada do ácido propiônico ( $Q_0$ ): 500 g/kg para ambos os adsorventes;
- b) Eluente entra com  $C_0 = 0$ ;
- c) Massa adsorvente igual a 1 kg;
- d) Sistema chega ao equilíbrio em cada tanque;
- e) Todos os tanques têm o mesmo volume de eluente.

O processo em contra-corrente apresentou uma eficiência maior que em uma única batelada (Tabelas 12 e 13). À medida que se aumentou a quantidade de tanques para a dessorção do ácido, o volume de eluente gasto por tanque diminuiu. Mesmo para recuperações elevadas como 99%, o processo com tanques em contra-corrente requereu consideravelmente menos solvente: para a resina, uma batelada necessitou 168.743,0 L de etanol, um valor alto; no sistema com três tanques o gasto foi de apenas 2107,2 L, um volume ainda alto, mas ainda menor que o valor para apenas um tanque (80 vezes). O volume de eluente gasto para dessorver o ácido da resina neste processo ainda foi muito alto, principalmente se for comparado com os valores obtidos para o carvão.

Os valores obtidos para o carvão CM119 utilizando etanol foram extremamente pequenos, chegando a necessitar menos de 1 mL para se obter a dessorção requisitada, gerando concentrações extremamente altas. Estas foram soluções obtidas pela resolução do sistema, matematicamente corretas, mas que fisicamente não são praticáveis. Uma possibilidade seria que o sistema formado por estas equações tenha mais de uma solução possível, ou existir mínimos locais que o método de resolução não reconheceria. Outras soluções foram procuradas, modificando o valor inicial da variável que inicia as interações para resolução, mas

**Tabela 11** – Volume de eluente necessário para uma dada dessorção de ácido propiônico em batelada simples e multi-estágios em contra-corrente.

Adsorvente	Dessorvente	Recuperação (%)	Volume de dessorvente gasto (L)*				
			1 tanque	3 tanques	4 tanques	5 tanques	6 tanques
CM119	Propanol	90	20,5	3,5	2,8	2,5	2,3
		99	261,0	10,1	15,7	5,1	4,3
	Etanol	90	0,0016	0,00093	0,00064	0,00051	0,00045
		99	12,8	0,104	0,060	0,044	0,036
PLA133	Propanol	90	108,4	7,7	5,4	4,4	3,8
		99	28666,4	303,6	175,9	128,7	105,6
	Etanol	90	1143,3	91,4	65,2	53,3	46,7
		99	168743,0	2107,2	1230,2	900,5	738,0

\* por tanque

**Tabela 12** – Concentração de ácido propiônico recuperado no processo de dessorção em batelada e multi-estágios em contra-corrente.

Adsorvente	Dessorvente	Recuperação (%)	Concentração ácido propiônico (g/L)*				
			1 tanque	3 tanques	4 tanques	5 tanques	6 tanques
CM119	Propanol	90	22,00	127,2	158,2	179,5	194,6
		99	1,90	49,2	56,4	96,4	114,0
	Etanol	90	27898,0	483701,7	702353,6	873951,2	1005764,1
		99	38,80	4752,3	8265,8	11292,4	13711,9
PLA133	Propanol	90	4,2	58,8	83,6	103	118
		99	0,017	1,6	2,8	3,9	4,7
	Etanol	90	0,39	4,9	6,9	8,5	9,6
		99	0,003	0,2	0,4	0,6	0,7

\* por tanque

não foram. Entretanto, como em processo o equilíbrio não chega a ser atingido, geraria volumes maiores, podendo alcançar valores possíveis de serem utilizados. Contudo, se isto não for ainda possível, os valores para propanol também foram pequenos mas apresentaram uma ordem de grandeza praticável, variando entre dois e três litros e meio de eluente para se obter a dessorção desejada.

As concentrações finais obtidas de ácido no álcool também são maiores quando se utiliza o carvão, reflexo do menor volume necessário de álcool. Para a dessorção em carvão com etanol, as concentrações são relativamente altas, chegando a valores acima de 1.000 kg/L. Para propanol estes valores não ultrapassam 200 g/L. O resultado em propanol a 90% de recuperação para resina foi interessante, chegando a volumes de eluente e concentrações de ácido próximos aos resultados quando se utiliza carvão e propanol como dessorvente, com recuperação de 99%.

Esta simulação apresenta resultados relacionados apenas à eficiência do processo de múltiplos tanques e uma comparação entre os adsorventes e eluentes. Entretanto não houve considerações em relação à rendimentos do processo visto que a capacidade de adsorção foi fixada em valores iguais para a resina e o carvão, pois o objetivo desta simulação foi apenas avaliar o processo de dessorção. Assim, uma simulação do processo, incluindo os dados obtidos nos estudos de adsorção, ou seja, considerando as capacidades reais de adsorção de cada adsorvente foi importante para se ter uma idéia do rendimento do processo.

Se considerarmos o processo de adsorção isoladamente, a resina PLA133 seria mais interessante que o carvão CM119. Contudo no processo de dessorção, o carvão apresentou melhores resultados como adsorvente, frente aos eluentes utilizados, tendo uma dessorção do ácido propiônico maior que a resina. Analisando estes resultados o carvão seria o melhor adsorvente, pois ele consegue liberar uma quantidade maior de ácido adsorvido. No entanto, a resina tem uma capacidade de adsorção bem maior, na etapa de adsorção, o que pode levar, a uma liberação maior de ácido, mesmo tendo um desempenho abaixo do carvão no processo de dessorção.

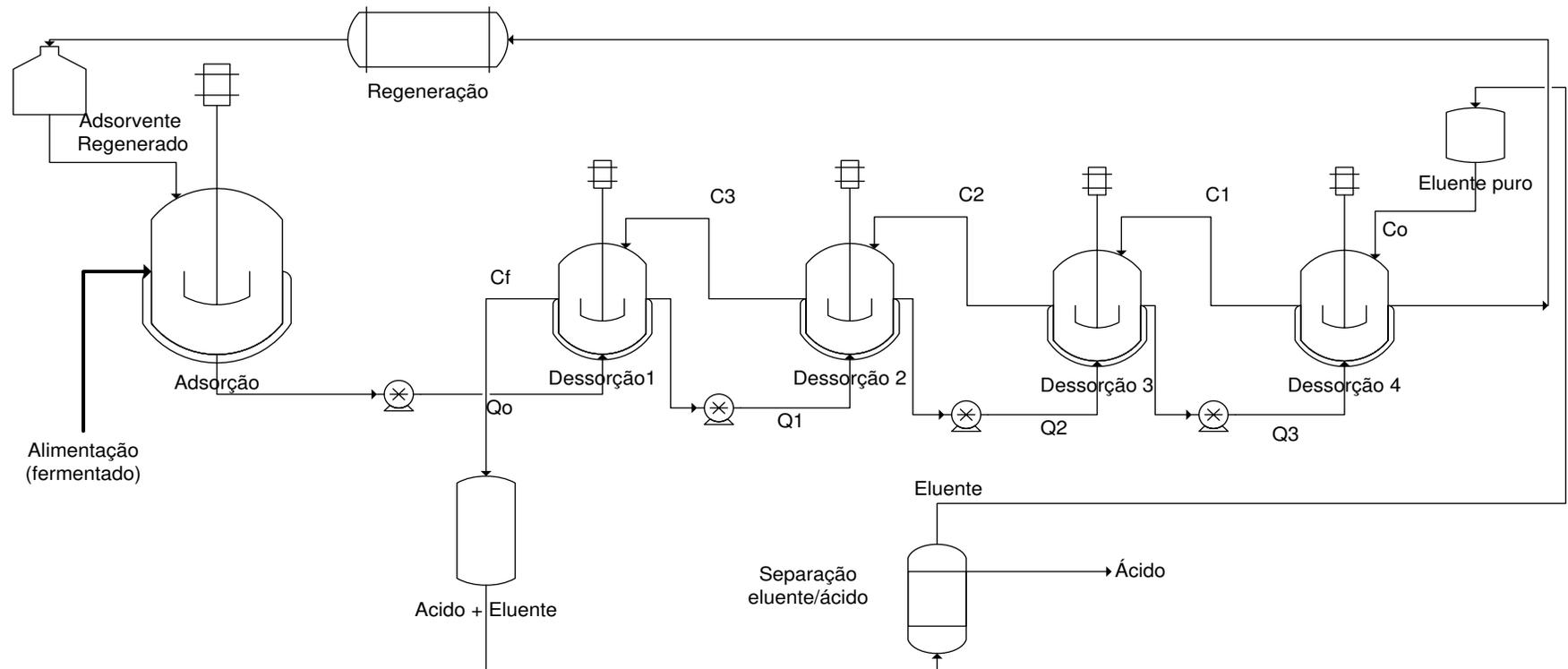
Dessa forma, realizou-se uma outra simulação do processo de dessorção do ácido propiônico em múltiplos estágios e uma batelada com foco em

rendimentos geral do processo (exemplificado na Figura 18). As condições de simulação se assemelharam à simulação anterior, exceto pelo fato de se ter utilizado capacidades de adsorção diferentes para cada adsorvente.

As condições para a simulação foram as seguintes:

- a) Massa de adsorvente na adsorção de 1000 kg (quantidade que segue em cada tanque no processo de dessorção);
- b) Volume da solução de ácido propiônico na adsorção de 10.000 L, numa concentração de 30 g/L;
- c) Volume de eluente em cada tanque de dessorção de 5.000 L;
- d) Temperatura de adsorção de 30°C e de dessorção de 50°C;
- e) As capacidades de adsorção de cada adsorvente não fixas, mas calculadas através dos parâmetros das isotermas de adsorção obtidos nos estudos de adsorção, justamente para se obter um valor real de rendimento do processo.

O processo ocorreu da seguinte forma: a adsorção ocorre no tanque de adsorção e após o tempo de equilíbrio, toda a carga de adsorvente é transferida para o primeiro tanque de dessorção e adicionada do eluente que vem do tanque 2, agitados até se atingir o equilíbrio químico e repetido o processo até se passar por todos os tanques, respeitando o tempo necessário de equilíbrio. Saindo do último tanque dessorção, a mistura álcool e ácido propiônico é separada. A corrente de ácido é o produto desejado, e o álcool volta ao estágio 4 do processo dessorção. O adsorvente após passar por todas as etapas de dessorção, é regenerado e utilizado novamente na adsorção.



**Figura 18** – Diagrama de fluxo do processo de adsorção e dessorção de ácido propiônico acoplados, para uma dessorção em quatro estágios, incluindo regeneração do adsorvente e do eluente

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 14 mostra o resultado da simulação em termos de rendimento (massa de ácido propiônico na solução de saída do último tanque de dessorção em relação à massa de ácido existente na solução inicial, antes da adsorção). O aumento de rendimento no processo utilizando múltiplos estágios de dessorção em relação a um único estágio – com etanol – teve uma significância desprezível tanto para o carvão, (em torno de 1%) quanto para a resina (em torno de 5%). Para o propanol como dessorvente, houve um aumento significativo de rendimento para os dois adsorventes (mínimo de 10% para o carvão e 18% para a resina); concluindo que este foi o melhor eluente para o processo.

Ao se avaliar, entretanto, a variação de rendimento entre três e seis tanques esta é muito pequena (máximo de 1,9 para o carvão e de 5,5 para a resina). Assim, a utilização de mais de três tanques de dessorção não é interessante, pois o incremento no rendimento com certeza não superará os gastos com os tanques extra adicionados. Assim, a melhor opção seria utilizar o processo de dessorção com três tanques.

Nos estudos de adsorção a resina seria o melhor adsorvente devido à sua maior capacidade de adsorção. Em contrapartida, nos estudos de dessorção o carvão se mostrou mais eficiente devido à baixa afinidade apresentada pelo ácido na presença dos alcoóis. Ao avaliar o processo com os valores reais de capacidade de adsorção a resina teve um rendimento maior que o carvão, em

Tabela 13 – Rendimento do processo de adsorção e dessorção acoplados, utilizando etanol e propanol como dessorventes, com dessorção em múltiplos estágios.

Eluente	Adsorvente	Rendimento do processo (%)				
		1 tanque	3 tanques	4 tanques	5 tanques	6 tanques
Etanol	CM119	36,2	37,3	37,4	37,4	37,4
	PLA133	13,6	18,8	19,4	19,7	19,8
Propanol	CM119	25,6	35,3	36,4	37,0	37,2
	PLA133	46,0	64,2	67,0	68,7	69,7

qualquer quantidade de tanques de dessorção, utilizando propanol como dessorvente. Para três tanques, utilizando propanol como dessorvente, a resina apresentou um rendimento de 28,9% a mais que o carvão. Para o etanol, o carvão apresentou rendimentos melhores, mas inferiores aos rendimentos obtidos no sistema resina/propanol.

Assim, processo mais eficiente de purificação do ácido propiônico, segundo simulação foi a utilização da resina PLA133 como adsorvente e o propanol como eluente, utilizando o processo de dessorção multi-estágios em contra-corrente com três tanques.

Vale ressaltar que tal resultado avaliou apenas aspectos de processo. Sabe-se que resinas são adsorventes mais caros que carvões ativados, de forma que uma análise de econômica dos processos contendo cada um dos adsorventes, assim como dos eluentes utilizados deve ser feita, de forma a se avaliar se estes também são economicamente viáveis. Além disso, a recuperação de máxima obtida foi de aproximadamente 70%. Por se tratar de um produto de relativo baixo valor, a recuperação do ácido propiônico por este processo pode ainda não ser uma alternativa viável, levando em conta que todos os cálculos consideram condições ideais em equilíbrio, o que levaria a valores ainda menores de recuperação em um processo real. Assim o processo precisa ser otimizado para aumentar os rendimentos e diminuir os custos relacionados a este.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

Através da realização deste trabalho pode chegar a dois grupos de conclusões: conclusões científicas e conclusões tecnológicas.

As conclusões científicas foram:

- a) O modelo de Freundlich se mostrou adequado para representar os dados experimentais de adsorção dos ácidos em sistema aquoso. Havendo neste modelo um embasamento teórico mais próximo da realidade do fenômeno que o modelo de Langmuir, este foi mais adequado para as conclusões sobre o fenômeno de adsorção dos sistemas ácido-adsorvente estudados. Assim, para os sistemas estudados a adsorção ocorre preferencialmente em multicamadas, existindo interações laterais entre as moléculas de ácido adsorvidas. O modelo de Freundlich também confirma a heterogeneidade de superfície dos dois adsorventes utilizados.
- b) A temperatura não é um fator com grande influência na adsorção dos sistemas ácidos orgânicos/adsorventes utilizados. Sua influência é verificada apenas no carvão CM119. Esta variável teria um efeito negativo na capacidade de adsorção.
- c) A regra de Traube se confirmou nos estudos dos diferentes ácidos. Quanto maior a cadeia carbônica, de uma serie linear, maior a adsorção em carvão.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- d) A adsorção do ácido propiônico em propanol e etanol é influenciada pela temperatura apenas no carvão CM119. Tal comportamento mostrou uma diminuição da capacidade de adsorção do ácido, o que corrobora para a idéia da hidrofobicidade sendo o principal mecanismo de adsorção no carvão.

Como conclusões tecnológicas têm-se:

- a) No processo de adsorção seria mais interessante o uso de temperaturas mais baixas, e na dessorção, o uso de temperaturas mais altas (se utilizado o carvão). Mas é necessária a avaliação do custo/benefício do gasto energético com a mudança das temperaturas, visto que na faixa estudada as mudanças não são muito grandes.
- b) As resinas apresentaram valores altos de adsorção nos eluentes utilizados (etanol e propanol). No caso dos carvões, obtiveram-se baixos valores de adsorção, mostrando que as interações que mantém o ácido adsorvido são diferentes nos dois adsorventes. Mas uma avaliação isolada da dessorção mostra que tais alcoóis não são bons dessorventes para a resina utilizada.
- c) O processo em batelada com contracorrente se mostrou muito mais eficiente do que o processo em uma batelada, mostrando expressivas reduções nas quantidades de alcoóis necessárias para dessorver os ácidos em estudo.
- d) Através da avaliação dos rendimentos do processo de purificação simulação concluiu-se que o melhor adsorvente a ser utilizado foi a resina PLA133. Para o processo de dessorção o propanol é o melhor eluente e é mais interessante o uso de três tanques no processo de dessorção multi-estágios. No entanto, mesmo em simulação de

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

condições ideais (existência de equilíbrio) as recuperações podem não ser satisfatórias, dependendo da aplicação do ácido.

### **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Neste trabalho houve um screening dos adsorventes para a escolha daqueles mais eficientes no processo de adsorção, além de verificar o comportamento dos sistemas binários entre os ácidos acético, propiônico e butírico e avaliar a eficiência de dois alcoóis como dessorventes. Vários trabalhos ainda podem ser realizados para o melhor entendimento científico dos fenômenos presentes e a otimização deste processo, desde etapas iniciais, como os estudos básicos em soluções aquosas dos ácidos, como estudos mais avançados já utilizando caldos fermentados dos ácidos em questão.

Assim, são apresentadas em seguida algumas sugestões para a continuidade dessa linha de pesquisa:

- a) Estudo do efeito do pH na adsorção: devido ao ácido estar na forma protonada ou não, este pode interagir diferentemente com a matriz do adsorvente, além de a própria matriz poder se alterar com a variação do pH;
- b) Dessorção a altas temperaturas: como o processo de adsorção é exotérmico, a utilização de temperaturas mais altas que as estudadas na dessorção podem ter influência significativa na interação dos ácidos com os adsorventes;
- c) Estudo da adição de bases nos eluentes (alcoóis), de forma a contribuir na dessorção devido à modificação da matriz, do próprio ácido adsorvido e sua interação com o eluente;
- d) Uso do carbamato de amônio como dessorvente que potencialmente permite a fácil retirada do sal e seu reciclo no processo. Seu caráter

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

básico facilitaria a dessorção e seus sais podem ser retirados facilmente devido à sua volatilidade;

- e) Modificações na superfície do carvão ativo, como realizado por alguns autores (Chang *et al.*, 2000). Tratamentos na sua superfície (oxidação e redução) de forma a alterar a quantidade e tipo de grupamentos presentes, na tentativa de aumentar a adsorção dos ácidos e entender melhor os mecanismos de adsorção neste adsorvente.
- f) Estudos de adsorção e dessorção utilizando meios fermentados, depois de otimizados o processo nos estudos básicos apenas com os ácidos em solução.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S.J., MCKAY, G., PORTER, J.F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p.322-333, 2004.

ANDRES, L.J., RIERA, F.A., ALVAREZ, R. Recovery and concentration by electro dialysis of tartaric acid from fruit juice industries waste waters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.70, p.247, 1997.

BANSAL, R.C., GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005, 497p.

BHANDARI, V. M., JUVEKAR, V. A., PATWARDHAN, S. R. Sorption studies on ion exchange resins 1. Sorption of strong acids on weak base resins. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.31, p.1060-1073, 1992.

BHANDARI, V. M., JUVEKAR, V. A., PATWARDHAN, S. R. Sorption studies on ion exchange resins 2. Sorption of weak acids on weak base resins. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.31, p.1073-1080, 1992.

BORIES, A., HIMMI, EL H., JAUREGUI, J. J. A., PELAYO-ORTIZ, C., GONZALES, V. A. Fermentation du glycerol chez des Propionibacteries et optimisation de la production d'acide propionique. *Sciences des aliments*, v.24, p.121-136, 2004.

BOUDART M., DJEGA-MARIADASSOU G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press, 1984, 240p.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOYAVAL, P., CORRE, C. Production of propionic acid. *Lait*, v.75, p.453-461, 1995.

BUTLER, J.A.V., OCKRENT C. J. Studies in electrocapillarity. Part III. *Journal of Physical Chemistry*, v.34, p. 2841-2859, 1930.

CAMPBELL, C. J.; LAHERRÉRE, J. H. The end of the cheap oil. *Scientific American*, Março 1998, vol. 60.

CAVALCANTE JR, C.L. Industrial adsorption separation processes: fundamentals, modeling and applications. *Latin American Applied Research*, v.30, p.357-364, 2000.

CHANG, H.T., FURUYA, E.G., MYURA, Y., NOLL, K.E. Effect of functional group on Freundlich adsorption isotherm. *Water Science and Technology*, vol.42, p.161-166, 2000.

CHEN, C.-C., JU, L.-K. Adsorption characteristics of polyvinylpyridine and activated carbon for lactic acid recovery from fermentation of *Lactobacillus delbrueckii*. *Separation Science and Technology*, v.33(10), p.1423-1437, 1998.

CHEN, C.-C., JU, L.-K. Coupled lactic acid fermentation and adsorption. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.59, p.170–174, 2002.

CHOY, K.K.H., PORTER, J.F., MCKAY, G. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.45, p.575-584, 2000.

CLARK, J. H., DESWARTE, F. E. I., FARMER, T. J. The integration of green chemistry into future biorefineries. *Biofuels, Bioproducts and Biorefineries*. v.3, p.72–90, 2009.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DABROWSKI, A. Adsorption and its applications in industry and environmental protection, v.1. Reading: SWIATKOWSKI, A. 1998, Cap.2: Industrial Carbon adsorbents, p.69-74, 1998.

DAI, Y., KING, C. J. Selectivity between lactic acid and glucose during recovery of lactic acid with basic extractants and polymeric sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.35, p.1215-1224, 1996.

DIAS, Josiane Castro. *Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: Comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida*. São José dos Campos, São Paulo: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1998, 129 p., Tese (Mestrado).

EGGEMAN, T., VERSER, D. Recovery of Organic Acids from Fermentation Broths. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.121–124, 2005.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*. V.57,p.385–471, 1906.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.47, p.755–765, 1974.

GLUSZCZ, P., JAMROZ, T., SENCIO, B., LEDAKOWICZ, S.. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v.26, p.185–190, 2004.

GOSLING, I.S., COOK, D., FRY, M.D.M. The role of adsorption isotherms in the design of chromatographic separations for downstream processing. *Chemical Engineering Research and Design*, v.67, p.232-242, 1989.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HARRISON, R.G., TODD, P., RUDGE, S.R., PETRIDES, D.P. *Bioseparations Science and Engineering*. Londres: Oxford University Press, 2003, 426p.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v.99, p.225–243, 2001.

JAIN, J. S.; SNOEYINK, V. L. Adsorption from bisolute systems on active carbon. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v.45, n.12, p.2463-2479, 1973.

JARIONEC, M., MADEY, R. *Physical adsorption on heterogeneous solids*. Amsterdam: Elsevier, 1998, 354p.

JIANG, L., WANG, J., LIANG, S., WANG, X., CEN, P., XU, Z. Butyric acid fermentation in a fibrous bed bioreactor with immobilized *Clostridium tyrobutyricum* from cane molasses. *Bioresource Technology*, v.100, p.3403–3409, 2009.

JOGLEKAR, H.G., RAHMAN, I., BABU, S., KULKARNI, B.D., JOSHI, A. Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid. *Separation and Purification Technology*, v.52, p.1–17, 2006.

KANAZAWA, N., URANO, K., KOKADO, N., URUSHIGAWA, Y. Adsorption Equilibrium Equation of Carboxylic Acids on Anion-Exchange. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.238, p.196-202, 2001.

KANAZAWA, N., URANO, K., KOKADO, N., URUSHIGAWA, Y. Exchange characteristics of monocarboxylic acids and monosulfonic acids onto anion-exchange resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.271, p.20–27, 2004.

KARIMI-LOTFABAD, S., PICKARD, M.A., GRAY, M.R. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environmental Science Technologie*, v.30, p.1145–1151, 1996.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KATIKANENI, S. P. R., CHERYAN, M. Purification of fermentation-derived acetic acid by liquid–Liquid extraction and esterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, n.11, p.2745-2752, 2002.

KOOPAL, L.K., RIENMSDIJK, W.H., DE WIT, J.C.M., BENEDETTI, M.F. analytical isotherm for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.166, p.51–60, 1994.

KUMAR A., PRASAD, B., MISHRA, I.M. Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v.176, p.774-783, 2010.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v.24, n.4, p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v.40, p.1361, 1918.

LEITÃO, A., SERRÃO, R. Adsorption of phenolic compounds from water on activated carbon: prediction of multicomponent equilibrium isotherms using single-component data. *Adsorption*, v.11, p.167-179, 2005.

LENARDÃO, E. J., FREITAG R. A., DABDOUB M. J., BATISTA A. C. F., SILVEIRA C. C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.26, n.1, p.123-129, 2003.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J.-P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHÈS, V., KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v.22, p.249–275, 2007.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LIN, C.H., TSENG, S.K. Electrochemically reductive dechlorination of chlorophenol using nickel and zinc electrodes. *Water Science and Technology*, vol. 42, n.3-4, p. 167-172, 2000.

MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., AGRAWAL, N.K., MISHRA, I.M. Removal of Congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, v.61, p.492–501, 2005.

MONSALVO, M. A., SHAPIRO, A. A. Modeling adsorption of liquid mixtures on porous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.333, p.310–316, 2009.

MONTEAGUDO, J. M., RODRIGUEZ, L., RINCÓN, J., FUERTES, J. Kinetics of lactic acid fermentation by *Lactobacillus delbrueckii* grown on beet molasses. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.68, p.271-276, 1997.

NAKANO, K., KATAOKA, H., MATSUMURA, M. High density culture of *Propionibacterium freudenreichii* coupled with propionic acid removal system with activated charcoal. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.81, n.1, p.37-41, 1996.

NOUROUZI, M. M., CHUAH, T. G., CHOONG, T. S. Y. Equilibrium and kinetic study on reactive dyes adsorption by palm kernel shell-based activated carbon: in single and binary systems. *Journal of Environmental Engineering*, v.135, n.12, p.1399-1405, 2009.

NOVALIC, S., JAGSXHITS, F., OKWOR, J., K KULBE, D. Behavior of citric acid during electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v.108, p.201-205, 1995.

OZCAN, A., ONCU, E. M., OZCAN A. S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

sepiolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.277, p.90–97, 2006.

PAPAGIANNI, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: Biochemical aspects, membrane transport and modeling. *Biotechnology Advances*, v.25, p.244–263, 2007.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA. *Folheto técnico Ácido Acético*. Obtido pelo site [www.br.com.br/wps/wcm/connect/538840004c4aa80485c3c70869efed74/ft-quim-acidoacetico.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=538840004c4aa80485c3c70869efed74](http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/538840004c4aa80485c3c70869efed74/ft-quim-acidoacetico.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=538840004c4aa80485c3c70869efed74), visitado em 03/01/2010.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomie*, v.69, p.1–73, 2000.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v.26, n.5, p.738-744, 2003.

PRADO, F.C., VANDENBERGHE, L.P.S., WOICIECHOWSKI, A.L., RODRÍGUES-LEÓN, J.A., SOCCOL, C.R. Citric acid production by solid-state fermentation on a semi-pilot scale using different percentages of treated cassava bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.22, n.4, p.547-555, 2005.

QUINONES I., GUIOCHON G. Extension of a Jovanovic–Freundlich isotherm model to multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Chromatography A*, v.796, p.15–40, 1998.

REDLICH, O., PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. *Physical Chemistry*, v.63, p.1024–1026, 1959.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RINCONES J., ZEIDLER A. F., GRASSI M. C. B., CARAZZOLLE M. F., PEREIRA G. A. G. The Golden Bridge for Nature: The New Biology Applied to Bioplastics. *Polymer Reviews*, v.49, n.2, p. 85-106, 2009.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. *Adsorption by powders & porous solids: Principles, methodology and applications*. Londres: Academic Press, 1999, 467p.

RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Jhon Wiley & Sons, 1984, 433p.

SCHUCHARDT, U., RIBEIRO M.L., GONÇALVES, A.R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, v. 24, n.2, p.247-251, 2001.

SHEINDORF, C., REBHUM, M., SHEINTUCH, M. Organic pollutants adsorption from multicomponent systems modeled by Freundlich type isotherm. *Water Research*, v.16, n.3, p.357–362, 1982.

SONG, H., LE S. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme and Microbial Technology* , v.39, p.352–361, 2006.

SUZUKI, M. *Adsorption engineering*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990, 295p.

TAKAHASHI, H., OHBA, K., KIKUCHI, K. Sorption of di- and tricarboxylic acids by an anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, v.222, p.103-111, 2003.

TAKATSUJI, W., YOSHIDA, H. Adsorption of organic acids on weakly basic ion exchanger: equilibria for binary systems. *American Institute of Chemical Engineers*, v.44, n°5, 1998.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TAKATSUJI, W., YOSHIDA, H. Removal of organic acids from wine by adsorption on weakly basic ion exchangers: equilibria for single and binary systems. *Separation Science and Technology*, v.29, p. 1473-1490, 1994.

TAMADA, J.A., KERTES, A.S., KING, C.J. Extraction of carboxylic acids by amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.29, p.1319-1326, 1989.

TAMADA, J.A., KING, C.J. Extraction of carboxylic acids with amine extractants: effect of temperature, co-extractant and process considerations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.29, p.1333-1338, 1990.

TOTH, J. Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *Journal of Colloid Interface Science*, v.163, p.299–302, 1995.

TUNG L.A., KING, C.J. Sorption and extraction of lactic and succinic acids at pH > pKa1. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.33, p.3217-3223, 1994.

VALDERRAMA, C., BÁRIOS, J. I., FARRAN, A., CORTINA, J. L. Evaluating binary sorption of phenol/aniline from aqueous solutions onto granular activated carbon and hypercrosslinked polymeric resin (MN200). *Water, Air, and Soil Pollution*, v.210, n.1-4, p.421-434, 2010.

VIALLI, A. Cresce interesse pelo plástico renovável. Demanda pode chegar a 2 milhões de toneladas/ano. *Jornal Estadão*. Quarta-Feira, 03 de Junho de 2009. Versão Impressa.

WILLKE, T., VORLOP, K.-D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.66, p.131–142, 2004.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YANG, S.T., WHITE, S.A., HSU, S.T. Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines. Effect of pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.30, p.1335-1342, 1991.

ZEIKUS, J. G., JAIN, M. K., ELANKOVAN, P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 51, p.545-552, 1999.

## **Anexo 1 – Fichas técnicas dos adsorventes**

**PRODUCT INFORMATION**  
LEWATIT® MDS 4368



General Description

Ionic form as shipped	free base/Cl
Functional group	tertiary/quaternary amine
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	beige

Physical and Chemical Properties

		metric units	
Uniformity Coefficient*		max.	1.1
Bead size*	> 90 %	mm	0.30 - 0.38
Bulk density	(+/- 5 %)	g/l	665
Density		approx. g/ml	1.04
Water retention		wt. %	59 - 64
Total capacity*		min. eq/l	1.4
Volume change	total swelling (delivered --> Cl)	typical vol. %	26
Volume change	operational swelling	typical vol. %	12
Stability	at pH-range		0 - 14
Stability	temperature range	°C	-20 - 100
Storability	of the product	max. years	2
Storability	temperature range	°C	-20 - 40

\* Specification values subjected to continuous monitoring.

Purolite® A133S has been developed to provide 20-25% more throughput per cycle than current commercial weak base anion resins using the same regeneration procedure - resulting in savings which EXCEED the cost of the resin itself.

Purolite® A133S has excellent color removal and osmotic shock resistance and gives superior performance in demineralization of glucose, dextrose, fructose, polyols, maltodextrin and other hydrolyzate syrups.

**Basic Features:**

Application	Stevia Dimeneralization
Polymer Structure	Macroporous Polystyrene Crosslinked with Divinylbenzene
Appearance	Spherical Beads
Functional Group	Tertiary Amine
Ionic form as shipped	Free Base

**Product Data:**

Total Capacity (min.)	Free Base	1.80 eq/l
Total Capacity (min.)	Free Base	37.10 kGr/ft <sup>3</sup>
Moisture Retention	Cl <sup>-</sup>	50 - 55 %
SBC		10 - 20 %
Mean Size Typical		0.42 - 1.0 mm
Reversible Swelling (max.)	FB → Cl <sup>-</sup>	22 %
Specific Gravity		1.04 g/ml
Shipping Weight (approx.)		650 - 680 g/l
Shipping Weight (approx.)		40.6 - 42.5 lbs/ft <sup>3</sup>
Temp Limit	OH <sup>-</sup>	60 °C
Temp Limit	OH <sup>-</sup>	140 °F
Temp Limit	Cl <sup>-</sup>	100 °C
Temp Limit	Cl <sup>-</sup>	212 °F
pH Limits		0 - 14 (Stability)

USA  
Telephone: (1) 610-668-9090  
Fax: (1) 610-668-8139  
Email: info@puroliteusa.com

Europe  
Telephone: +44 1443 229334  
Fax: +44 1443 227073  
Email: sales@purolite.com

Asia Pacific  
Telephone: +86 571 876 31385  
Fax: +86 571 876 31385  
Email: pultalan@purolitechina.com



## DOWEX MARATHON WBA

A Uniform Particle Size, High Capacity, Weak Base Anion Exchange Resin for Water Demineralization Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX™ MARATHON™ WBA	Weak base anion	Styrene-DVB, macroporous	Tertiary amine

Guaranteed Sales Specifications		FB (free base) form
Total exchange capacity, min.	eq/L kg/ft <sup>3</sup> as CaCO <sub>3</sub>	1.3 28.4
Water content	%	50 - 60
Uniformity coefficient, max.		1.1

Typical Physical and Chemical Properties		FB (free base) form
Mean particle size <sup>1</sup>	µm	525 ± 50
Whole beads	%	95 - 100
Total swelling (FB → HCl)	%	20
Particle density	g/mL	1.04
Shipping weight	g/L lbs/ft <sup>3</sup>	640 40

### Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature 100°C (212°F)
- pH range 0 - 7
- Bed depth, min. 800 mm (2.6 ft)
- Flow rates:
  - Service/fast rinse 5 - 60 m/h (2 - 24 gpm/ft<sup>2</sup>)
  - Backwash See figure 1
  - Co-current regeneration/displacement rinse 1 - 10 m/h (0.4 - 4 gpm /ft<sup>2</sup>)
  - Counter-current regeneration/displacement rinse 5 - 20 m/h (2 - 8 gpm /ft<sup>2</sup>)
- Total rinse requirement 2 - 4 Bed volumes
- Regenerant: 2 - 5% NaOH

<sup>1</sup> For additional particle size information, please refer to Particle Size Distribution Cross Reference Chart (Form No. 177-01775).

PRODUCT DATA SHEET

**AMBERLITE™ FPA51**

Food Grade Weak Base Anion Exchanger

For the De-ashing of Starch based Sweeteners and Biopharmaceutical Applications

**FOOD PROCESSING**

AMBERLITE FPA51 has been specifically designed for the deashing and deacidification of liquid food streams including starch based sweeteners. AMBERLITE FPA51 has been sized to be used both in the fixed bed system commonly used in the corn sweetener industry as well as moving bed systems and polishing mixed bed. It is the product of choice for the deashing and decolorization of glucose, fructose and related starch based sweeteners and derivatives as well as gelatin and other food process streams such as fruit juices.

**BIOPHARMACEUTICAL PROCESSING**

AMBERLITE FPA51: Today, a number of different antibiotic classes have been isolated, chemically modified and are used extensively by physicians in treating infectious diseases. As most traditional antibiotics were derived from yeast or bacteria, their large scale production is based on fermentation processes.

AMBERLITE FPA51 is one of the solution provided for decolorization of organic color bodies in those downstream bioprocesses.

**PROPERTIES AND SUGGESTED OPERATING CONDITIONS**

AMBERLITE FPA51 is a macroreticular, weakly basic anionic exchange resin containing a tertiary amine functionality on a macroreticular crosslinked polystyrene matrix. Its high level of porosity gives AMBERLITE FPA51 an excellent combination of

physical stability and high operating efficiency resulting in long process cycle times as compared to products having a higher static volume capacity. This porous network also provides a more complete adsorption and desorption of large organic molecules resulting in superior color removal compared to other weakly basic anionic exchange resins.

**PROPERTIES**

Matrix _____	Crosslinked polystyrene
Functional groups _____	-NR <sub>2</sub> : at least 85 %
Physical form _____	Opaque spherical beads
Ionic form as shipped _____	Free base (FB)
Total exchange capacity <sup>(1)</sup> _____	≥ 1.3 eq/L (FB form)
Moisture holding capacity <sup>(1)</sup> _____	54 to 60 % (FB form)
Shipping weight _____	660 g/L
Harmonic mean size _____	0.490 - 0.690 mm
Fines content <sup>(1)</sup> _____	< 0.300 mm : 1.0 % max
Irreversible swelling _____	FB → Cl : 8 %
Reversible swelling _____	FB → Cl : 25 %

<sup>(1)</sup> Contractual value  
Test methods available upon request

**SUGGESTED OPERATING CONDITIONS**

Maximum operating temperature range _____	100 °C
Minimum bed depth _____	700 mm
Service flow rate _____	2 to 6 BV*/h depending on syrup concentration
Regenerant _____	NaOH
Regenerant low rate _____	1 to 2 BV/h
Regenerant concentration _____	4%
Regenerant level _____	60 g/L <sub>r</sub>
Minimum contact time _____	30 minutes
Slow rinse _____	2 BV at regeneration flow rate
Fast rinse _____	5 to 10 BV at service flow rate with condensate or softened water

\* 1 BV (Bed Volume) = 1 m<sup>3</sup> solution per m<sup>2</sup> resin

 		<b>BOLETIM TÉCNICO</b> <b>CARVÃO ATIVADO 117 GRANULADO</b>	
Curitiba, 14/012008	Boletim Número : 1020	Revisão: 0	Folha: 1/1

### CARBONO ATIVADO 117 GRANULADO

O Carbono 117 é um carbono ativado granulado, produzido a partir de matéria prima vegetal selecionada, obtido pelo processo físico de ativação.

É desenvolvido para trabalhar em leitos fixos, na purificação e recuperação de diversos fluidos. As várias distribuições granulométricas são selecionadas para proporcionarem elevada adsorção e baixa resistência ao fluxo.

#### APLICAÇÃO

O Carbono 117 granulado é utilizado na purificação, desodorização, descoloração em vários processos industriais. Como exemplo citamos bebidas alcoólicas (vodka), tratamento de álcool, glicóis, carbonato de sódio, glicerina, ésteres, entre outros.

#### ESPECIFICAÇÕES

Cinzas (%)	máx. 10
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,35 – 0,45
Granulometria (Nominal, mesh)	6x12,12x25, 8x30,20x50 ou conforme necessidade do cliente
Nº. de lodo (mg l2/g C.A.)	min. 700
Umidade (%)	máx 10

\* os valores acima descritos podem sofrer alteração conforme necessidade do cliente, sendo especificado no laudo de análise quando pertinente

#### PARÂMETROS ANALISADOS ESPORADICAMENTE

Aspecto	grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Cloretos (ppm)	Máx 18
pH	Ácido ou alcalino
Dureza (%)	Min 80

\* os parâmetros analisados esporadicamente não caracterizam o produto, servindo apenas como referência

\* os valores acima descritos podem sofrer alteração conforme necessidade do cliente, sendo especificado no laudo de análise quando pertinente

#### EMBALAGEM

Saco de rafia revestido internamente com polietileno. Peso Líquido: 25 kg

**CÓPIA NÃO CONTROLADA**



**BOLETIM TÉCNICO**  
**CARVÃO ATIVADO 119 GRANULADO**

Curitiba, 14/01/2008

Boletim Número : 1032

Revisão: 0

Folha: 1/1

**CARBONO ATIVADO 119**

O Carvão 119 é um carvão ativado granulado de origem vegetal, **de primeira calcinação**, obtido pelo processo físico de ativação. Por ser produzido a partir de cascas de cocos, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas. É desenvolvido para trabalhar em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos. As distribuições de partículas fornecidas são selecionadas para proporcionar em elevadas taxas de adsorção e baixas resistências ao fluxo, para cada aplicação específica.

O Carvão 119 é utilizado no tratamento de água para remoção de compostos orgânicos, remoção de cloro, gosto e odor. Citamos por exemplo, tratamento de água em filtros domésticos, em uso industrial anterior às colunas de desmineralização, água potável e de processo. No tratamento de efluentes na fase final de polimento, para remoção de cor e traços de DQO.

Também é usado nas granulometrias maiores (3,5x8 e 6x12) para tratamento de gases em geral, recuperação de solventes, controle de poluição do ar, adsorção de álcool, nas aplicações que requerem alta eficiência e regenerações sucessivas.

**ESPECIFICAÇÕES**

Número de Iodo (mg I <sub>2</sub> /g C.A., AWWA B 600/78)	min. 850
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	máx. 10
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 2854/70)	0,50 ± 0,05
Granulometria (Nominal, ASTM D 2862/70)	3,5x8, 6x12, 6X10, 8x16, 8x30, 12x25, 12x40, 20x50 ou conforme solicitação do cliente

\* a granulometria pode ser especificada com a quantidade retida na primeira malha e passante na última malha, conforme necessidade do cliente. A especificação segue no laudo de análise

\*\* os valores acima podem sofrer variação conforme necessidade do cliente, sendo especificados no laudo de análise quando pertinente

**PARÂMETROS ANALISADOS ESPORADICAMENTE**

Aspecto	grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	min. 90
pH	alcalino
Carbono Fixo	min. 80%
Abrasão(%)	min 75
Coefficiente de Uniformidade (mm)	Conforme granulometria
Tamanho Efetivo	Conforme granulometria

\* os parâmetros analisados esporadicamente não caracterizam o produto, servindo apenas como referência

\* o valor de dureza pode sofrer alteração conforme necessidade do cliente, sendo especificado no laudo de análise quando pertinente

**EMBALAGEM**

Sacos de rafia revestidos internamente com polietileno. Peso Líquido: 30 kg.

CÓPIA NÃO CONTROLADA



## PRODUCT DATA SHEET

Activated Carbon CQ 650 8 \* 16

Coconut shell activated carbon with high gold adsorption activity and outstanding abrasion resistance properties, specifically designed for use in CIP and CIL gold recovery plants.

### SPECIFICATION

PHYSICAL PROPERTIES	STANDARD	TYPICAL
Bulk Density (g/l)	460-510	490
Pore Volume (ml/g)	0.70-0.85	0.77
Ash Content (%)	2.5% max	2%
Abrasion Resistance (24 hrs)	2% max	0.5%
Moisture (as packed)	4% max	3%
CHEMICAL PROPERTIES		
Gold Adsorption Rate (R-Value)	55 min	55 - 62
Gold Adsorption Capacity (K-Value)	24Kg/MT min	25
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION 8x16		
Oversize (+2.38 mm) %	2.0% max	0.5%
Undersize (-1.19 mm) %	0.5% max	0.1%
% > 1.41 mm	95% min	96%
d50 mm	1.8-2.1 mm	1.95
Platelets	5% max	3.0%

All technical specifications are based on AARL methods for carbon testing

PACKAGING - 20 Kg bags on 500 Kg pallets or 500 Kg Bulk bags



AMOSTRA  
03.11.08

CARBÃO ATIVADO B-CARBON 350 - 20x30 mesh

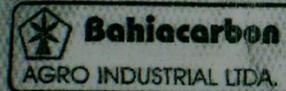
Especificações:

Índice de IODC (mín) 700 mg/g

Predominância de micro-póros

FÁBRICA / ESCRITÓRIO

Fones: 55\*\* (75) 3641-0566 / 3641-0573 - Telefax: 55\*\* (75) 3641-5100  
Cep: 45.400-000 - Valença - Bahia CNPJ: 01.035.582/0001-04 INSC. EST.43.570.227-PP  
VALENÇA - BAHIA - BRASIL



AMOSTRA  
03.11.08

CARBÃO ATIVADO B-CARBON 360 - 20x30 mesh

Especificações:

Índice de Iodo (mín.) 900 mg/g

Predominância de meso-póros

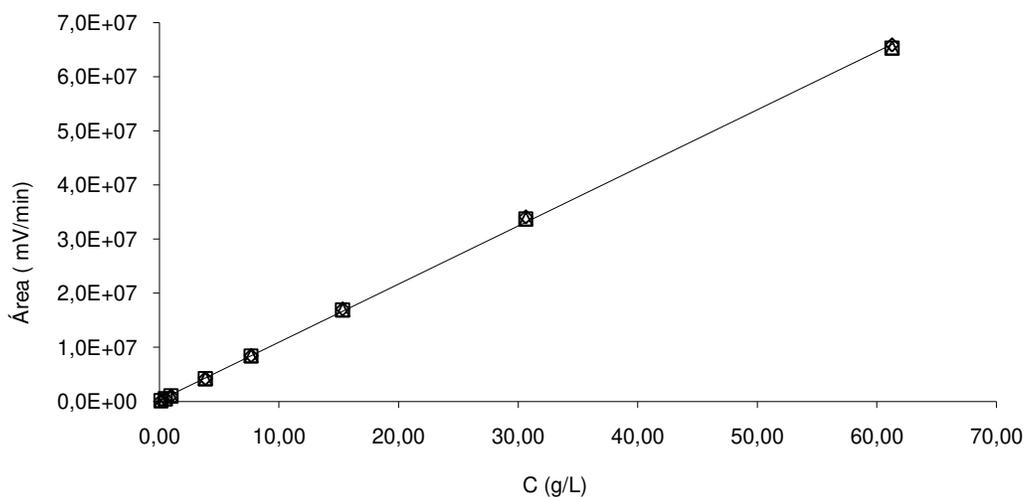
FÁBRICA / ESCRITÓRIO

Fones: 55\*\* (75) 3641-0566 / 3641-0573 - Telefax: 55\*\* (75) 3641-5100  
Cep: 45.400-000 - Valença - Bahia CNPJ: 01.035.582/0001-04 INSC. EST.43.570.227-PP  
VALENÇA - BAHIA - BRASIL

## Anexo 2 – Curva de calibração dos ácidos orgânicos por CLAE

### Ácido Acético

C (g/L)	Área			Média área
	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	
0,12	114144	130998	149230	131457
0,48	484652	513022	512434	503369
0,96	997090	1037636	1032810	1022512
3,83	4224791	4194537	4194813	4204714
7,66	8456541	8413294	8425375	8431737
15,32	17077876	16910760	16904911	16964516
30,64	34084959	33715732	33709475	33836722
61,27	65900980	65289847	65334092	65508306

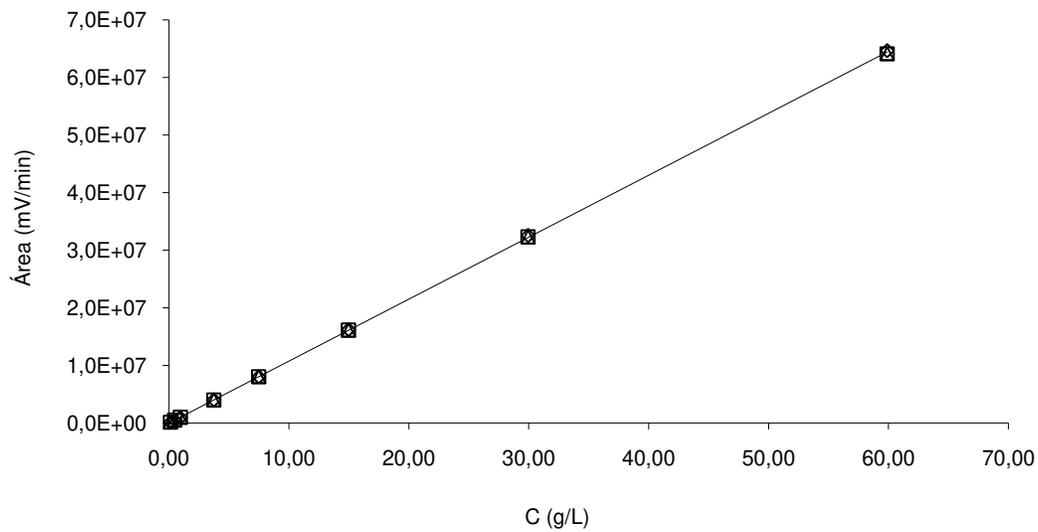


Coefficiente de regressão: 0,999723

$$\text{Concentração} = \frac{\text{área} - 184900,352798}{1073613,196719}$$

## Ácido Propiônico

C (g/L)	Área			Média área
	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	
0,12	112490	126102	132353	123648
0,47	456493	484783	486055	475777
0,94	937033	984913	979653	967200
3,74	4009206	3993476	3993416	3998699
7,49	8026047	8037833	8028593	8030824
14,97	16233304	16110582	16107797	16150561
29,95	32552361	32312934	32304163	32389819
59,89	64654859	64101072	64130517	64295483

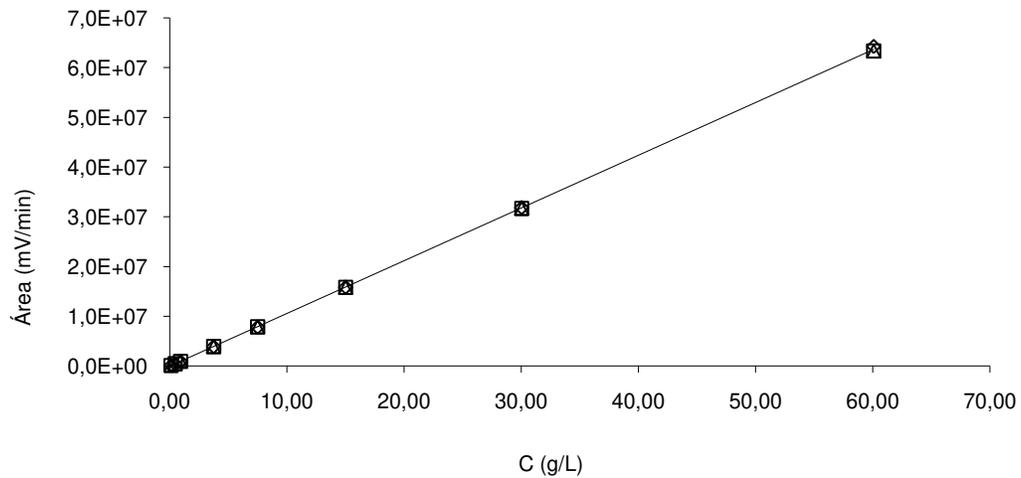


Coeficiente de regressão: 0,999985

$$\text{Concentração} = \frac{\text{área} - 2867,669022}{1075209,920435}$$

## Ácido Butírico

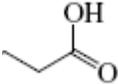
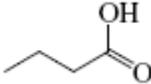
C (g/L)	Área			Média área
	Repetição 1	Repetição 2	Repetição 3	
0,12	107310	123170	141536	124005
0,47	439299	467100	469983	458794
0,94	910734	953163	956873	940257
3,76	3930000	3916595	3913466	3920020
7,51	7855214	7878783	7873099	7869032
15,02	15871873	15804913	15809666	15828817
30,05	31864089	31705433	31719232	31762918
60,09	64253509	63358400	63377206	63663038



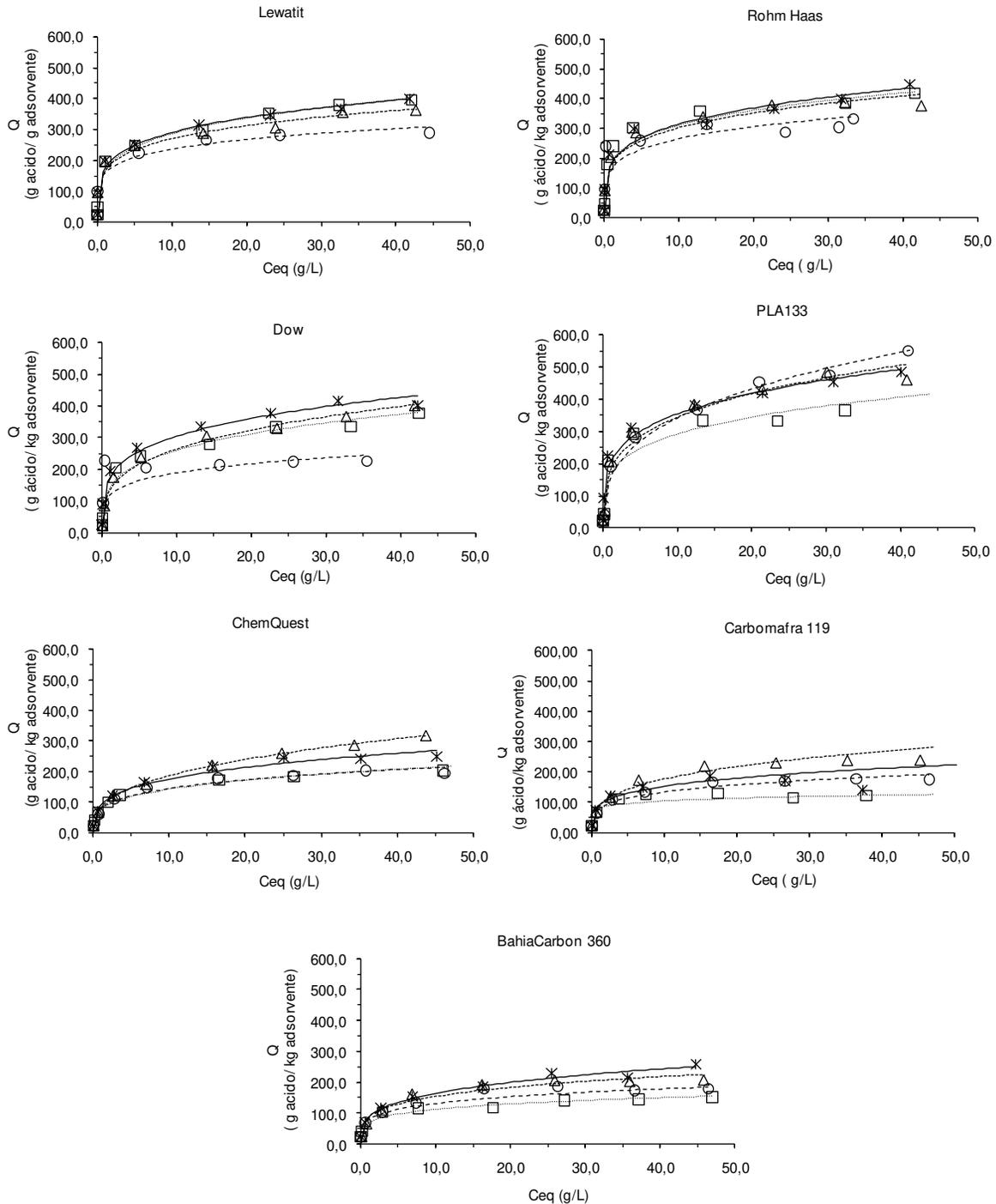
Coeficiente de regressão:0,999998

$$\text{Concentração} = \frac{\text{área} + 57780,894509}{1075209,920435}$$

### Anexo 3 – Propriedades físico-químicas dos ácidos acético, propiônico e butírico

Propriedade	Ácido Acético	Ácido propiônico	Ácido butírico
Estrutura molecular			
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,049	0,988	0,964
Massa molecular (g/mol)	60,06	74,08	88,10
Ponto fusão (°C)	16,7	-20,5	-4,7
Ponto ebulição (°C)	118,1	141,15	163,5
Solubilidade em água	miscível	miscível	miscível
Solubilidade em etanol	miscível	miscível	miscível
Difusividade em água (cm <sup>2</sup> /s)* x10 <sup>-5</sup>	1,26	1,07	0,94
Momento de dipolo (Debyes)	1,65	1,75	1,7
pKa (20°C)	4,76	4,88	4,82
Tensão superficial a 30°C (mN/m)	26,3	25,8	25,5
Entropia ideal do gás (J/mol.K)	280	302	320

## Anexo 4 – Isotermas de adsorção de ácido propiônico



Isotermas de adsorção de ácido propiônico a partir de soluções aquosas em diferentes adsorventes a 20°C ( $\diamond$ ), 30°C ( $\square$ ), 40°C ( $\triangle$ ) e 50°C ( $\circ$ ). Curvas se referem ao ajuste do modelo de Freundlich aos dados.  $Q$ : Concentração de ácido propiônico na fase sólida no equilíbrio;  $C_{eq}$ : Concentração de ácido propiônico na fase líquida no equilíbrio.

Coeficiente de correlação e erro relativo percentual dos modelos ajustados aos dados das isotermas de adsorção de ácido propiônico em água.

T (°C)	Adsorvente	Coeficientes de regressão		Erro relativo	
		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
20	RH	0,950	<b>0,959</b>	12,00	<b>10,17</b>
	DW	0,968	<b>0,985</b>	10,20	<b>7,33</b>
	LW	0,934	<b>0,99</b>	8,50	<b>3,04</b>
	PLA133	0,963	<b>0,976</b>	9,03	<b>8,91</b>
	CM119	<b>0,956</b>	0,912	<b>7,47</b>	8,57
	CQ	<b>0,982</b>	<b>0,982</b>	<b>3,42</b>	5,21
	BC360	0,949	<b>0,988</b>	7,49	<b>4,29</b>
30	RH	<b>0,949</b>	0,936	14,00	<b>10,39</b>
	DW	0,965	<b>0,972</b>	15,87	<b>12,24</b>
	LW	0,952	<b>0,989</b>	22,86	<b>4,58</b>
	PLA133	0,971	<b>0,985</b>	15,34	<b>8,26</b>
	CM119	<b>0,962</b>	0,845	<b>6,87</b>	12,14
	CQ	0,969	<b>0,985</b>	12,92	<b>7,50</b>
	BC360	0,952	<b>0,975</b>	11,35	<b>10,27</b>
40	RH	<b>0,984</b>	0,967	<b>8,10</b>	11,29
	DW	0,970	<b>0,984</b>	13,12	<b>6,28</b>
	LW	0,939	<b>0,981</b>	16,64	<b>4,68</b>
	PLA133	0,985	<b>0,997</b>	10,61	<b>3,85</b>
	CM119	<b>0,988</b>	0,982	<b>6,15</b>	8,64
	CQ	0,968	<b>0,999</b>	14,38	<b>2,50</b>
	BC360	<b>0,988</b>	0,967	<b>4,74</b>	9,47
50	RH	<b>0,980</b>	0,964	<b>8,41</b>	13,70
	DW	<b>0,993</b>	0,941	<b>10,04</b>	30,06
	LW	<b>0,974</b>	<b>0,974</b>	11,06	<b>8,07</b>
	PLA133	0,946	<b>0,95</b>	12,73	<b>8,57</b>
	CM119	<b>0,985</b>	0,973	<b>4,68</b>	7,49
	CQ	<b>0,989</b>	0,972	<b>4,27</b>	8,47
	BC360	0,964	<b>0,988</b>	9,48	<b>7,46</b>

\* RH – Rohm&Haas; CM – Carbomafra 119; CQ – ChemQuest; BC – Bahia Carbon 360; LW – Lewatit; PL – Purolite. Valores em negrito representam os melhores resultados de R<sup>2</sup> e erro relativo entre os dois modelos analisados.

Parâmetros do modelo de Freundlich estimados a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção de ácido propiônico em solução aquosa.

T (°C)	Adsorvente	Freundlich	
		F	n
20	RH	184,46	0,231
	DW	172,99	0,244
	LW	174,30	0,222
	PLA133	204,24	0,239
	CM119	92,70	0,200
	CQ	91,20	0,283
	BC360	85,48	0,283
30	RH	187,76	0,218
	DW	141,88	0,262
	LW	166,10	0,236
	PLA133	168,93	0,238
	CM119	78,97	0,121
	CQ	75,69	0,273
	BC360	68,91	0,211
40	RH	182,25	0,219
	DW	134,15	0,295
	LW	166,22	0,211
	PLA133	181,28	0,278
	CM119	87,87	0,303
	CQ	81,32	0,302
	BC360	85,99	0,252
50	RH	165,33	0,205
	DW	157,57	0,205
	LW	158,03	0,176
	PLA133	155,70	0,341
	CM119	78,11	0,234
	CQ	80,04	0,257
	BC360	78,16	0,224

## Anexo 5

**Constantes de equilíbrio termodinâmico de adsorção ( $K_{ad}$ ) para os ácidos acético, propiônico e butírico em carvão e resina para as 4 temperaturas estudadas**

Adsorvente	Temperatura (K)	$K_{ad}$		
		Ácido acético	Ácido propiônico	Ácido butírico
Carvão	293,15	799,3	919,6	1178,5
	303,15	421,8	320	1202,4
	313,15	465,4	307,8	941,5
	323,15	299,8	180,8	719,3
Resina	293,15	45,1	137,9	289,6
	303,15	25,4	90	253,7
	313,15	42,8	55,2	298,1
	323,15	38,9	92,2	286,2

## Anexo 6

### Determinação das grandezas termodinâmicas

Através da equação de Van't Hoff

$$\ln(K_{ad}) = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$$

Obteve-se os valores de  $\Delta H_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  construindo-se um gráfico de  $\ln(K_{ad})$  função de  $1/T$ , apresentado abaixo para resina e carvão, respectivamente.

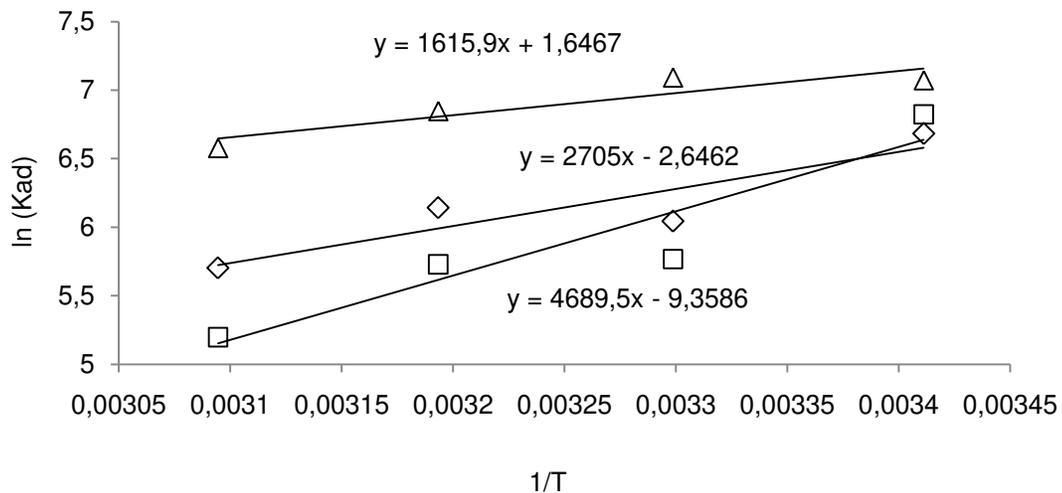


Gráfico de  $\ln(K_{ad})$  versus  $1/T$  para estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ácidos acético ( $\diamond$ ), propiônico ( $\square$ ) e butírico ( $\Delta$ ) em resina PLA133.

Através regressões lineares obtidas (linhas contínuas nos gráficos) pôde-se então obter os valores de  $\Delta H_{ads}$ , obtido a partir do coeficiente de inclinação da reta, e  $\Delta S_{ads}$ , a partir do termo independente. Abaixo um exemplo do cálculo para o ácido acético em resina:

$$\frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{R} = 2705 \rightarrow \Delta H_{\text{ads}} = -2705 \times 8,314 = -22489,4 \text{ J/mol}$$

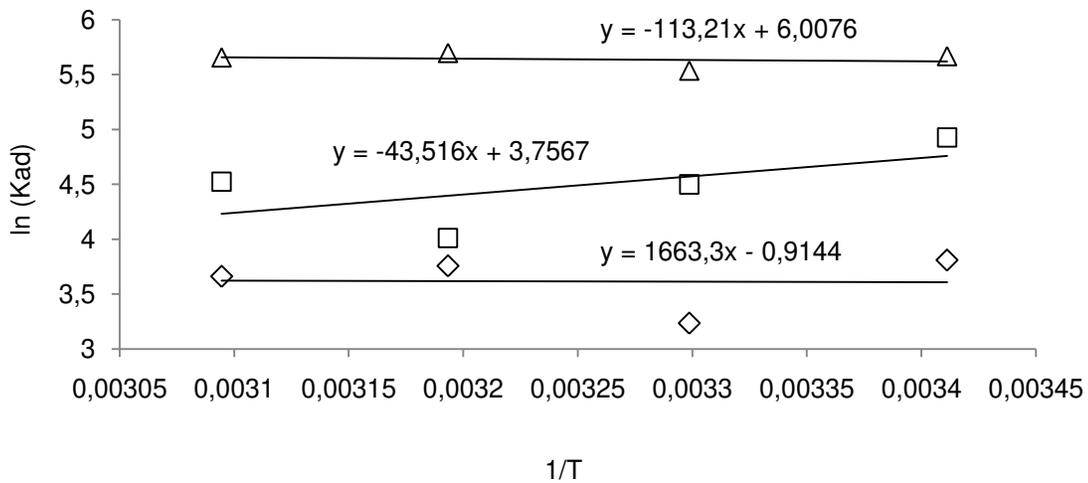


Gráfico de  $\ln(K_{\text{ad}})$  versus  $1/T$  para estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ácidos acético ( $\diamond$ ), propiônico ( $\square$ ) e butírico ( $\triangle$ ) em carvão CM119.

$$\frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} = -2,6462 \rightarrow \Delta S_{\text{ads}} = -2,6462 \times 8,314 = -22,0 \text{ J/molK}$$

A energia livre de Gibbs foi então calculado através relação termodinâmica

$$\Delta G = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}}$$

Para o exemplo acima com ácido acético, a 20°C

$$\Delta G = -22489,4 - 293,15 \times (-22,0) = -16152,5 \text{ J/mol}$$

## Anexo 7

### Isotermas de adsorção dos sistemas simples dos ácidos acético, butírico e propiônico em resina PLA133

Temperatura (°C)	Acético		Propiônico		Butírico	
	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)
20	0,03	23,26	0	0	0,02	22,37
	0,11	91,59	0,02	23,66	0,08	92,76
	0,81	203,79	0,1	92,98	0,47	223,11
	4,55	257,52	0,6	222,93	2,79	349,07
	14,01	278,17	3,81	311,1	11,17	414,40
	23,43	294,21	12,37	379,46	20,37	453,40
	32,98	294,36	21,47	419,53	29,71	485,48
	42,27	317,57	31,03	452,73	39,16	505,30
30	0,21	88,62	0,20	15,03	0,02	23,59
	1,03	191,34	0,42	28,25	0,08	94,64
	4,79	249,95	3,29	83,45	0,78	205,45
	14,13	274,87	8,06	97,61	3,05	342,02
	23,43	295,92	17,27	138,51	11,22	426,63
	33,10	300,18	27,17	143,14	20,07	471,21
	43,03	292,54	36,51	175,61	29,37	497,71
			46,48	177,46	39,16	500,16
40	0,03	22,55	0,22	14,21	0,03	23,15
	0,18	85,92	1,13	43,86	0,10	92,96
	1,18	186,44	3,32	85,20	0,70	210,95
	4,69	255,66	7,62	118,63	3,46	317,60
	13,75	290,35	16,67	166,41	12,21	373,70
	22,41	346,59	26,02	196,34	23,70	292,04
	32,59	321,25	35,57	223,43	31,60	388,76
	42,02	338,82	44,86	250,60	39,94	463,46
50	0,02	22,76	0,24	13,03	0,01	24,44
	0,28	82,46	0,84	58,25	0,13	93,62
	1,31	180,34	3,37	80,75	0,79	208,04
	4,83	244,34	8,25	86,81	3,66	318,50
	13,48	302,03	17,68	118,13	12,03	394,45
	22,94	320,36	27,28	139,10	20,47	471,11
	33,00	304,01	37,39	131,49	29,44	521,49
	41,86	349,97			39,85	500,06

## Isotermas de adsorção dos sistemas simples dos ácidos acético, butírico e propiônico em carvão CM119

Temperatura (°C)	Acético		Propiônico		Butírico	
	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)	C <sub>eq</sub> (g/L)	Q (g/kg)
20	0,11	18,63	0,03	22,77	0,02	23,86
	1,02	46,19	0,53	73,69	0,30	85,47
	3,44	72,98	2,61	120,26	2,21	136,92
	8,15	82,51	7,03	149,83	6,20	178,16
	17,32	112,49	16,32	186,52	15,30	219,43
	27,25	105,14	26,64	171,33	25,19	215,03
	36,16	148,34	36,3	191,16	34,83	228,89
	46,34	128,22	46,69	172,36	44,27	248,80
30	1,29	32,79	0,03	23,03	0,02	23,85
	3,46	70,94	0,73	65,73	0,32	81,98
	7,89	95,98	3,75	111,84	2,23	135,28
	16,93	131,85	7,50	125,00	6,28	177,76
	26,48	143,14	17,41	128,50	14,86	241,37
	36,16	147,87	27,73	113,81	24,68	244,10
	45,84	152,48	37,84	122,85	34,56	240,81
			47,88	109,05	45,24	198,48
40	0,12	18,54	0,04	22,86	0,02	23,53
	1,05	44,97	0,64	67,35	0,29	83,03
	3,51	68,38	2,67	116,85	1,93	151,28
	7,58	108,13	6,54	172,75	6,27	177,73
	16,50	152,70	15,59	219,72	15,80	194,89
	25,62	183,92	25,40	230,16	25,31	210,86
	35,15	194,44	35,22	238,07	35,37	199,05
	45,08	190,43	45,22	239,29	45,06	206,25
50	0,14	17,37	0,05	22,41	0,02	24,17
	1,10	42,82	0,74	63,19	0,30	84,80
	3,62	62,26	2,85	108,97	2,01	148,23
	7,78	100,02	7,33	133,68	6,37	179,70
	16,90	133,09	16,72	166,47	15,44	226,20
	26,16	157,28	26,61	170,56	25,49	222,25
	35,95	157,58	36,46	177,08	35,54	219,67
	45,84	152,49	46,49	175,83	44,16	288,10

## Anexo 8

### Isotermas de adsorção dos sistemas binários dos ácidos acético, butírico e propiônico em carvão e resina

**Resina PLA133**

Butírico		Propiônico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	23,3	0,1	21,7
0,2	88,9	0,2	91,1
2,1	142,8	1,6	166,6
6,9	152,7	5,9	204,7
16,5	164,0	14,9	240,6
26,5	165,7	24,6	258,6
36,7	152,8	34,6	254,6
46,1	178,6	43,9	285,6

**Carvão CM119**

Butírico		Propiônico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,2	14,6	0,1	17,9
1,1	42,6	0,6	72,2
3,8	56,9	2,5	121,7
9,0	43,8	6,9	151,5
19,2	33,1	16,7	157,6
29,4	16,6	26,9	146,6
39,5	7,7	37,1	131,6
48,8	38,1	46,4	165,0

Acético		Butírico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	20,9	0,0	24,9
0,2	91,8	0,1	97,4
6,1	197,4	7,2	150,5
15,5	231,9	17,5	148,3
25,2	255,2	27,7	152,5
34,9	272,0	37,7	160,0
44,6	296,2	47,5	185,4

Acético		Butírico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	20,8	0,1	21,3
0,4	79,2	1,5	28,7
2,3	136,7	4,6	25,8
6,6	175,5	9,9	18,7
16,3	195,2	20,3	10,3
26,4	195,1	30,5	8,1
36,5	192,9	40,7	10,4
46,0	220,9	50,7	25,2

Acético		Propiônico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	23,4	0,0	24,2
0,3	85,1	0,1	92,1
2,1	143,1	2,0	146,0
6,8	161,2	6,8	158,0
16,2	186,7	16,6	164,7
26,4	174,4	27,1	140,6
36,1	188,3	36,9	148,1
45,3	226,7	46,2	184,6

Acético		Propiônico	
$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)	$C_{eq}$ (g/L)	Q (g/kg)
0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	19,8	0,1	19,4
0,9	55,3	1,4	30,2
3,2	87,4	4,3	32,0
7,7	107,5	9,4	29,3
17,4	116,8	19,7	11,5
27,3	113,8	29,7	8,5
37,2	108,7	39,7	6,7
47,1	111,3	49,6	9,9