

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**ADSORÇÃO DA γ -VALEROLACTONA UTILIZADA NA
CONVERSÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS EM
BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

LUISA GIUSTI COELHO

TOLEDO – PR – BRASIL

2018

LUISA GIUSTI COELHO

**ADSORÇÃO DA γ -VALEROLACTONA UTILIZADA NA
CONVERSÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS EM
BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Processos Químicos e Bioquímicos**

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva
Co-orientadores: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
Prof. Dr. Valter Nunes Trindade Júnior

**TOLEDO – PR – BRASIL
2018**

LUISA GIUSTI COELHO

Adsorção da γ -valerolactona utilizada na conversão de compostos lignocelulósicos em batelada e coluna de leito fixo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



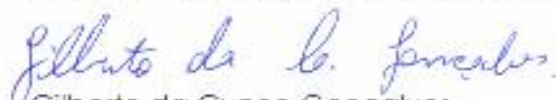
Edson Antonio Alves do Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Fernando Palu

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Gilberto da Cunha Gonçalves

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)

Toledo, 4 de abril de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família e amigos pelo apoio emocional e que sempre acreditaram na minha formação.

Ao professor Dr. Edson Antônio da Silva pela dedicação como orientador e servindo como exemplo para a minha formação.

Aos professores, Dr. Carlos Eduardo Borba, Dr. Fernando Palú e Dr. Gilberto Gonçalves pelas sugestões que contribuíram a este trabalho.

Ao professor Dr. Valter Trindade Junior pelo tempo dedicado à coorientação e auxílio no projeto.

Aos colegas de Laboratório LPS pelo convívio, companheirismo e ajuda na realização da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO	5
1.1 OBJETIVOS	7
1.1.1 Objetivo Geral.....	7
1.1.2 Objetivos Específicos	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	8
2.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	9
2.3 HIDRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	10
2.4 γ -VALEROLACTONA (GVL)	11
2.5 ADSORÇÃO	11
2.5.1 Adsorventes.....	13
2.5.1.1 Argila Organofílica	14
2.5.1.2 Carvão Ativado	14
2.5.1.3 Resina Amberlite® XAD16	15
2.5.1.4 Resina Sepabeads ® SP825L	16
2.5.1.5 Resina Sepabeads ® SP850.....	16
2.5.1.6 Resina Dowex Optipore L-493	17
2.5.2 Equilíbrio de Adsorção.....	19
2.5.3 Cinética de Adsorção.....	21
2.5.3.1 Modelos Cinéticos de Adsorção	23
2.5.4 Adsorção em coluna de leito fixo	26
2.5.4.1 Curva de Ruptura	27
2.5.4.2 Zona de Transferência de Massa (ZTM)	28
2.5.4.3 Modelos Matemáticos.....	31
2.5.4.4 Balanço de Massa na Fase Líquida	33
2.5.4.5 Balanço de massa no adsorvente	34

2.6	APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DO GVL	35
3	METODOLOGIA.....	36
3.1	MATERIAIS	36
3.2	MÉTODOS.....	36
3.2.1	Teste para seleção do adsorvente.....	37
3.2.2	Caracterização do adsorvente	38
3.2.2.1	Umidade	38
3.2.2.2	Picnometria de gás Helio.....	38
3.2.2.3	Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	38
3.2.3	Cinética de adsorção em batelada	39
3.2.4	Equilíbrio de adsorção em batelada	40
3.2.5	Determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio	41
3.2.6	Adsorção em Coluna de leito fixo	41
3.2.6.1	Cálculo da eficiência da coluna	43
3.2.6.2	Porosidade do Leito.....	43
3.2.6.3	Modelagem matemática da coluna de leito fixo.....	43
3.2.7	Quantificação de GVL e GL por Cromatografia Líquida	44
4	RESULTADOS PARCIAIS	45
4.1	SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	45
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO.....	46
4.2.1	Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}).....	47
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	48
4.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	49
4.5	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	53
4.5.1	Efeito da concentração de alimentação.....	60
4.5.2	Efeito da altura do leito fixo	61
4.5.3	Efeito da vazão de alimentação.....	63
5	CONCLUSÃO	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Classificação dos biocombustíveis.	8
Figura 2.2 – Representação esquemática da conversão da biomassa em etanol.	10
Figura 2.3 – Estrutura química do GVL.	11
Figura 2.4 – Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção.....	19
Figura 2.5 – Processo macroscópico do mecanismo de transferência de massa no adsorvente.....	22
Figura 2.6 – Representação dinâmica da curva de ruptura da adsorção em leito fixo.....	27
Figura 2.7 – Representação da área que compreende a ZTM	29
Figura 3.1 – Fluxograma das metodologias empregadas.....	37
Figura 3.2 – Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo.	42
Figura 4.1 – Capacidade de adsorção de GVL e GL de cada adsorvente nas concentrações: [A] 24 g/L de GVL e 66g/L de GL; [B] 12 g/L de GVL e 33g/L de GL;	45
Figura 4.2 – Ponto de carga zero da resina L-493	47
Figura 4.3 – Cinética de adsorção do GVL: dados experimentais e as curvas dos modelos cinéticos de PPO, PSO e difusão intrapartícula (pH 4; 25°C; 100 rpm; $C_{0GVL}=5$, g/L).	48
Figura 4.4 – Dados de equilíbrio experimentais e modelos ajustados de isotermas em (A) pH 2, (B) pH 4 e (C) pH 6.	50
Figura 4.7 – Resultados experimentais de equilíbrio ajustados a isoterma de Langmuir nos valores de pH 2, pH 4 e pH 6.....	52
Figura 4.8 – Adsorção da glicose na coluna J	54
Figura 4.7 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (AD) $C_{0GVL}=18,19$ g/L, $H_L=19,1$ cm, $Q=1,7$ mL/min;	55
Figura 4.8 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (B) $C_{0GVL}=27,74$ g/L, $H_L=19,5$ cm, $Q=1,7$ mL/min;.....	55
Figura 4.9 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (C) $C_{0GVL}=22,77$ g/L, $H_L=19,5$ cm, $Q=1,7$ mL/min;	56
Figura 4.10 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (E) $C_{0GVL}=13,67$ g/L, $H_L=19,7$ cm, $Q=1,7$ mL/min;	56

Figura 4.11 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (F) $C_{0GV L}=9,15$ g/L, $H_L=18,7$ cm, $Q=1,7$ mL/min;.....	56
Figura 4.12 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (G) $C_{0GV L}=18,18$ g/L, $H_L=10,0$ cm, $Q=1,7$ mL/min;.....	57
Figura 4.13 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (H) $C_{0GV L}=17,99$ g/L, $H_L=15,0$ cm, $Q=1,7$ mL/min;.....	57
Figura 4.14 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (I) $C_{0GV L}=17,98$ g/L, $H_L=19,0$ cm, $Q=2,7$ mL/min;	57
Figura 4.15 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (J) $C_{0GV L}=18,23$ g/L, $H_L=19,0$ cm, $Q=3,7$ mL/min;.....	58
Figura 4.16 – Avaliação da concentração nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (B) $C_{0GV L}=27,74$ g/L, (C) $C_{0GV L}=22,77$ g/L, (AD) $C_{0GV L}=18,19$ g/L, (E) $C_{0GV L}=13,67$ g/L e (F) $C_{0GV L}=9,15$ g/L.....	60
Figura 4.17 – Avaliação da altura do leito nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (AD) 20 cm, (G) 10 cm, (H) 15 cm.	62
Figura 4.18 – Tempo de ruptura em função da altura do leito fixo	63
Figura 4.19 – Avaliação da vazão nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (AD) 1,7 mL/min, (I) 2,7 mL/min, (J) 3,7 mL/min.	64
Figura 4.20 – Tempo de ruptura em função da vazão de entrada.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades da Resina Amberlite® XAD16.....	15
Tabela 2.2 – Propriedades da Resina Sepabeads ® SP825L.	16
Tabela 2.3 – Propriedades da Resina Sepabeads ® SP850.	17
Tabela 2.4 – Propriedades da Resina Dowex Optipore L-493.	17
Tabela 2.5 – Modelos das Isotermas de equilíbrio de adsorção.	20
Tabela 3.1 – Modelos cinéticos testados e seus parâmetros.....	39
Tabela 3.2 – Modelos de isotermas de adsorção e seus parâmetros.	40
Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais das colunas de leito fixo.	42
Tabela 4.1 – Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos PPO, PSO e difusão intrapartícula.....	49
Tabela 4.2 – Resultado dos parâmetros ajustados das isotermas de equilíbrio e os valores de correlação dos modelos.	51
Tabela 4.3 – Parâmatros e condições operacionais de cada coluna de leito fixo	53
Tabela 4.4 – Resultado do parâmetro k_s e a função objetivo dos ensaios	58
Tabela 4.5 – Resultados de cálculos efetuados para os ensaios	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

GL	Glicose
GVL	γ -Valerolactona
L-493	Resina Dowex Optipore L-493
LDF	Modelo Linear Driving Force
PPO	Pseudo-Primeira Ordem
PSO	Pseudo-Segunda Ordem
ZPC	Ponto de Carga Zero
ZTM	Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ_l	Densidade do leite (g/cm ³)
ε	Porosidade do leite
b	Constante da Isoterma de Langmuir (L/mg)
BRP	Constante de Redlich-Peterson (L/mg)
BS	Constante de SIPS (L/mg)
C_{GL}	Concentração de glicose (g/L)
C_{GVL}	Concentração de GVL (g/L)
C	Concentração do adsorvato na fase fluida (g/cm ³)
C_0	Concentração inicial na fase fluida (g/L)
C_{eq}	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (g/L)
$C _{z=L}$	Concentração da solução na saída da coluna (g/L)
D	Difusividade intrapartícula (cm ² .min ⁻¹)
K_F	Capacidade de Adsorção de Freundlich (mg/g)
K_H	Constante de Henry (mg/g)
k_1	Constante cinética de adsorção do modelo de pseudo primeira ordem (min ⁻¹)
k_2	Constante cinética de adsorção do modelo de pseudo segunda ordem (g/mg*min)
k_f	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (min ⁻¹)
k_s	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida (min ⁻¹)
q_{eq}	Concentração do adsorvente na resina no equilíbrio (mg/g _{adsorvente})
q_m	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção na Isoterma de Langmuir (mg/g)

q_t	Capacidade de adsorção em determinado tempo (mg/g _{adsorvente})
H_L	Altura do leito (cm)
Q	Vazão (cm ³ /min)
KT	Constante da isoterma de Toth (mg/L)
V	Volume da solução (L)
m	Massa da resina utilizada (g _{adsorvente})
nF	Parâmetro empírico de Freundlich
nRP	Constante de Redlich-Peterson
nS	Constante de SIPS
nT	Constante da isoterma de Toth
q	Concentração de adsorvato no adsorvente (mg/g _{adsorvente})
q_U	Quantidade de GVL adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura (g _{gvl} /g _{adsorvente})
$qmRP$	Capacidade de Adsorção de Redlich-Peterson (mg/g)
qmS	Capacidade de Adsorção do modelo de SIPS (mg/g)
qmT	Capacidade de Adsorção da isoterma de Toth (mg/g)
q_t	Quantidade de GVL adsorvida por unidade de massa de adsorvente, até o tempo total de (g _{gvl} /g _{adsorvente})
r	Raio da partícula (cm)
t	Tempo (min)
t_e	Tempo até o ponto de exaustão (min)
t_r	Tempo até o ponto de ruptura (min)
t_t	Tempo total (min)
t_u	Tempo útil (min)

ADSORÇÃO DA γ -VALEROLACTONA UTILIZADA NA CONVERSÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO

AUTOR: LUISA GIUSTI COELHO

ORIENTADOR: PROF. DR. EDSON ANTÔNIO DA SILVA

CO-ORIENTADORES: PROF. DR. REGINALDO GUIRALDELLO

PROF. DR. VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil,. 97 p.

RESUMO

Tendo em vista o alto consumo de energia atualmente, os biocombustíveis são uma alternativa aos combustíveis fósseis tradicionais, principalmente por serem renováveis. A biomassa lignocelulósica é um produto de baixo custo e alta disponibilidade, com capacidade de produção de etanol. A sua conversão para açúcares fermentáveis utiliza o solvente orgânico biodegradável, γ -valerolactona (GVL), para acelerar as taxas de conversão para os açúcares, porém, a presença deste composto na etapa de fermentação é prejudicial para os microrganismos, desta forma é necessária sua remoção. O processo de separação por adsorção tem se mostrado promissor na remoção do GVL. Este processo tem o intuito de retirar o GVL da solução, mantendo a mesma concentração de glicose (GL) e água. O objetivo deste trabalho é avaliar o processo de separação por adsorção para o GVL, consequentemente melhorando o processo de obtenção de etanol lignocelulósico. Um estudo preliminar de adsorção em batelada foi realizado com seis adsorventes diferentes, sendo: quatro resinas sintéticas (Amberlite XAD16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP850, Sepabeads SP825L), carvão ativado e argila organofílica tipo bofe, e determinou que a resina Dowex Optipore L-493 foi a

mais eficiente na remoção do GVL em uma solução aquosa de GL, com uma capacidade de adsorção média de 359,24 mg_{GVL}/g_{adsorvente}. A resina foi caracterizada com análises de picnometria a gás hélio (densidade aparente de 1,14 g/cm³), ponto de carga zero (pH 4) e umidade (4,3%). Quanto a cinética, foram testados os modelos de Pseudo-primeira ordem (PPO), Pseudo-segunda ordem (PSO) e o de difusividade intrapartícula, que foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, bem como, apresentou uma cinética rápida, atingindo o equilíbrio em 30 min. Os modelos matemáticos testados para o equilíbrio de adsorção foram Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson e Toth. Todos os modelos de isoterma representaram bem os dados experimentais de equilíbrio, com isso, a aplicação em coluna foi utilizada a isoterma de Langmuir, que obteve capacidade máxima de adsorção de 414,75 mg/g em pH 4 à 25 °C. Nos experimentos em coluna de leito fixo avaliou-se o efeito da concentração do GVL, da altura do leito e vazão da solução e foi testado o modelo *Linear Driving Force* aos dados experimentais. O efeito da concentração é constatado na curva de ruptura, que quanto mais perpendicular, maior é a concentração da solução. O tempo de ruptura é diretamente proporcional à altura do leito, e inversamente proporcional a vazão. De forma geral, o trabalho conseguiu identificar uma alta capacidade de remoção do GVL utilizando a resina L-493, apresentando resultados satisfatórios na aplicação em coluna de leito fixo, bem como determinou ser uma adsorção monocomponente. Com isso, é possível a aplicação do método em larga escala para melhorar a obtenção do etanol lignocelulósico.

Palavras-chave: Etanol; Biomassa Lignocelulósica; γ -valerolactona; Adsorção; Leito Fixo; Batelada.

ADSORPTION OF γ -VALEROLACTONE USED IN THE CONVERSION OF LIGNOCELLULOSIC COMPOUNDS IN BATCH AND FIXED-BED COLUMN

AUTHORESS: LUISA GIUSTI COELHO

SUPERVISOR: PROF. DR. EDSON ANTÔNIO DA SILVA

CO-SUPERVISOR: PROF. DR. REGINALDO GUIRALDELLO

PROF. DR. VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Parana State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil,. 97 p.

ABSTRACT

Given today's high energy consumption, biofuels are an alternative to traditional fossil fuels, mainly because they are renewable. Lignocellulosic biomass is a low cost and high availability product, with ethanol production capacity. The conversion to fermentable sugars uses the biodegradable organic solvent, γ -valerolactone (GVL), to accelerate the conversion rates for sugars, but the presence of this compound in the fermentation stage is harmful to the microorganisms, so its removal is necessary. The adsorption separation process has shown to be promising in the removal of GVL. This process intends to remove the GVL from the solution, maintaining the same concentration of glucose (GL) and water. The goal of this work is to evaluate the adsorption separation process for GVL, consequently improving the process of obtaining lignocellulosic ethanol. A preliminary batch adsorption study with six different adsorbents, namely: four synthetic resins (Amberlite XAD16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP850, Sepabeads SP825L), activated carbon and clay bofe, and determined that Dowex Optipore L-493 resin was the most efficient in removing GVL in an aqueous solution of GL, with an average adsorption capacity of 359,24 mg_{GVL}/g_{adsorbente}. The resin was characterized with helium gas pycnometry (apparent density of 1,14 g/cm³), zero point charge (pH 4) and humidity (4.3%). Regarding the kinetics, the models of Pseudo-first order (PPO), Pseudo-second order (PSO), and intraparticle diffusivity were tested, and the latest was the

best fit to the experimental data, as well as, showed fast kinetics, reaching equilibrium in 30 min. The mathematic models tested for the adsorption equilibrium were Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson and Toth. All the isothermal models well represented the equilibrium experimental data, so the Langmuir isotherm was applied in the column system which obtained a maximum adsorption capacity of 414,75 mg/g at pH 4 at 25 °C. In the fixed bed column experiments the effect of GVL concentration, bed height and solution flow was evaluated and the Linear Driving Force model was tested in the experimental data. The effect of the concentration is verified in the rupture curve, that the more perpendicular, the greater the concentration of the solution. The breakthrough time is directly proportional to the bed height, and inversely proportional to the flow rate. In general, the work was able to identify a high GVL removal capacity using the L-493 resin, presenting satisfactory results in the fixed bed column application, as well as determined to be a monocomponent adsorption. Thus, it is possible to apply the method on a large scale to improve the production of lignocellulosic ethanol.

Key-words: Ethanol; Lignocelulosic Biomass; γ -valerolactona; Adsorption; Fixed-bed; Batch.

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia aumentou consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da população, e a fonte mais utilizada, o petróleo, é natural e não renovável, sendo uma preocupação eminente para gerações futuras. Os bicomcombustíveis são uma alternativa aos combustíveis fósseis uma vez que são produzidos por fontes renováveis, como: cana-de-açúcar, milho, resíduos agrícolas e algas (JAHNAVI *et al.*, 2017; LIMA; NATALENSE, 2012).

Os biocombustíveis são classificados de acordo com sua fonte e uso, divididos em primários (naturais) e secundários (modificados). Os secundários são classificados como biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração (NIGAM; SINGH, 2011). Dos mais comuns e bem sucedidos biocombustíveis, o bioetanol e o biodiesel são os principais, e visam substituir os combustíveis fósseis convencionais, como a gasolina e o diesel (JOHN *et al.*, 2011).

Os materiais lignocelulósicos são uma fonte em potencial na biotransformação de produtos de valor agregado como o bioetanol, por sua grande disponibilidade e baixo custo (BILAL *et al.*, 2017). A biomassa lignocelulósica é composta por celulose, hemicelulose e lignina, variando a quantidade dos componentes conforme a fonte (SUN; CHENG, 2002). A conversão da biomassa em etanol tem quatro passos importantes: o pré-tratamento, a hidrólise, a fermentação e a recuperação do produto (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007).

A celulose e a hemicelulose podem ser convertidas em glicose a partir da hidrólise química ou enzimática. Para a conversão química da biomassa, a utilização de solventes orgânicos apresenta benefícios quando aplicados no processo de hidrólise ácida (MELLMER *et al.*, 2014). Dentre os solventes orgânicos, encontra-se a γ -valerolactona (GVL), um solvente renovável derivado da biomassa, que se mostrou eficiente na conversão de celulose e hemicelulose em açúcares fermentáveis (ALONSO *et al.*, 2013).

O GVL possui propriedades químicas vantajosas para a hidrólise ácida da biomassa (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013). Embora o GVL auxilie na conversão da biomassa, em altas concentrações inibe as leveduras responsáveis pelo processo de fermentação (HAN *et al.*, 2015). Sendo assim, para aprimorar o processo faz-se necessário à sua recuperação e posterior reutilização.

A recuperação do GVL é um processo primordial para a etapa de fermentação. Ele pode ser facilmente recuperado por extração por CO₂, porém há uma concentração de GVL residual (TRINDADE-JUNIOR, 2015). Sendo assim, necessária a adição de um outro processo de separação.

A adsorção é um processo de separação que pode ser aplicado na recuperação do GVL. Para analisar a viabilidade do processo é necessário, inicialmente, definir o adsorvente e obter os dados experimentais da cinética e equilíbrio, essenciais para o projeto e operação em escala industrial.

Diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes, por exemplo: carvão ativado, argilas, zeólitas e resinas poliméricas (SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, 2011). Para a adsorção do GVL necessita-se de um adsorvente hidrofóbico e com capacidade de adsorver compostos orgânicos.

A aplicação do processo de adsorção é complexa e exige uma série de testes experimentais, devido as variáveis envolvidas no processo. Com isso, a aplicação de modelos matemáticos facilita o desenvolvimento do estudo sem comprometer a confiabilidade dos resultados, auxiliando na previsão das variáveis do processo (GUTSCHE; BUNKE, 2008).

Poucos estudos foram encontrados na literatura sobre a separação do solvente orgânico GVL de uma solução com glicose, com isso, torna-se necessário estudar adsorventes capazes de realizar esse processo de adsorção.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar o estudo do processo de separação por adsorção do GVL em uma solução de glicose em batelada e em coluna de leito fixo. Para alcançar o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar testes preliminares em seis diferentes adsorventes (Amberlite XAD 16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP825L, Sepabeads SP850, Carvão Ativado, Argila Bofe) para selecionar o que apresentar maior potencial de remoção do GVL;
- Caracterização química e estrutural do adsorvente selecionado;
- Avaliar o efeito do pH no equilíbrio da adsorção do GVL;
- Obter os dados experimentais da cinética de adsorção em batelada e realizar a modelagem matemática;
- Obter os dados experimentais do equilíbrio de adsorção e realizar a modelagem matemática;
- Descrever a dinâmica de remoção em coluna de leito fixo;
- Avaliar os efeitos da concentração de alimentação, da altura do leito e da vazão volumétrica na zona de transferência de massa;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

Uma das formas de reduzir os efeitos do impacto ambiental e a dependência dos combustíveis fósseis é a utilização de um biocombustível devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e baixa geração de gases de exaustão de qualidade aceitável. Os biocombustíveis são, predominantemente, combustíveis produzidos pela conversão de materiais lignocelulósicos e matérias-primas de triglicéridos e amiláceos (BHARATHIRAJA *et al.*, 2017; DERLE; PARIKH, 2014; GALBE; ZACCHI, 2002).

Os biocombustíveis são divididos em primários e secundários. Os primários são usados na forma não processada e geralmente são sólidos, por exemplo a madeira. Os secundários são produzidos pelo processamento de uma biomassa, por exemplo: etanol e biodiesel, e eles são divididos em 1ª, 2ª e 3ª geração baseado na matéria-prima e na tecnologia utilizada na sua produção (NIGAM; SINGH, 2011). Essa divisão pode ser observada na Figura 2.1.

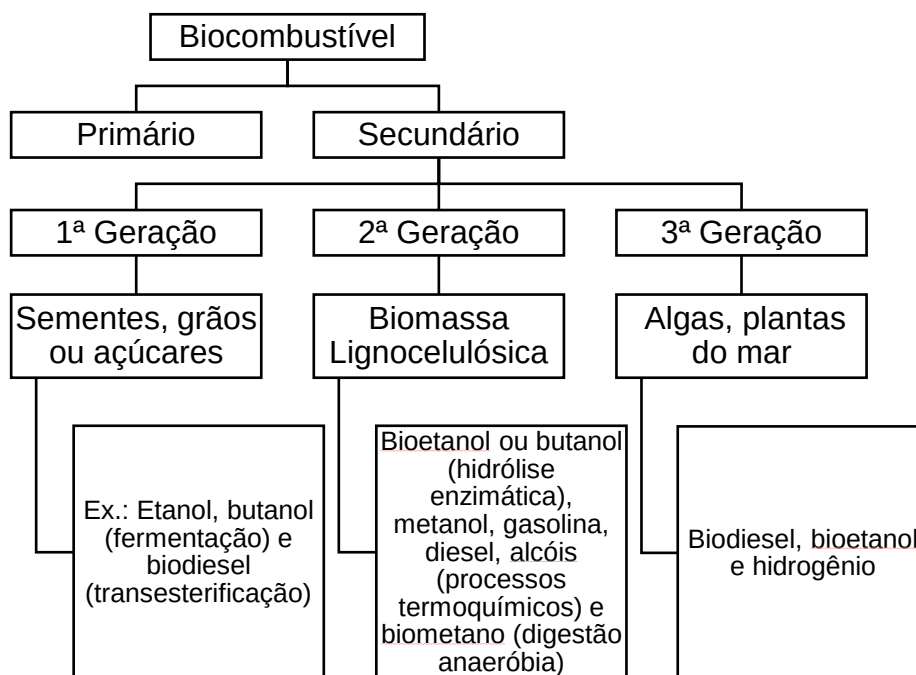


Figura 2.1 – Classificação dos biocombustíveis.

Fonte: Adaptado de Nigam & Singh (2011).

A obtenção do etanol é pela fermentação de açúcares simples (cana-de-açúcar), amiláceo (milho), ou biomassa lignocelulósica (resíduo agrícola ou florestal). O bioetanol obtido pela biomassa lignocelulósica é um biocombustível de segunda geração. Atualmente o bioetanol mais produzido via fermentação por leveduras ou bactérias de uma solução de açúcares extraídos do milho ou da cana-de-açúcar. A biomassa lignocelulósica tem despertado grande interesse como matéria-prima, devido sua grande disponibilidade e baixo custo e comparado as outras fontes não é um alimento (HAELSSIG; TREMBLAY; THIBAUT, 2008; ROEHR, 2001).

2.2 Biomassa Lignocelulósica

Os materiais lignocelulósicos são os recursos orgânicos renováveis mais numerosos, eles têm certa importância quanto a questões econômicas e ambientais (BILAL *et al.*, 2017; CHANDEL; SINGH, 2011). A biomassa lignocelulósica mais comum é derivada de resíduos agrícolas, como por exemplo: bagaço de cana e palha de milho, e elas podem ser ótimas matérias-primas para as biorefinarias, devido seu baixo custo e alta disponibilidade (ATTARD *et al.*, 2014).

Sua composição é celulose, hemicelulose e lignina, variando conforme a sua fonte (SUN; CHENG, 2002). A celulose é o polímero orgânico mais abundante na terra, é um homopolímero com seis átomos de carbono (CHANDEL; SINGH, 2011). A hemicelulose é um polímero ramificado, constituído, na sua maioria, de polissacarídeos de baixo peso molecular (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008). A lignina é uma macromolécula de caráter fenólico e o produto da desidratação de três alcoóis monoméricos (ROEHR, 2001).

Esses compostos podem gerar uma grande variedade de sub-produtos, como: enzimas, combustíveis, solventes, compósitos e biocombustíveis (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013; BILAL *et al.*, 2017).

A celulose e a hemicelulose possuem cadeias de moléculas de açúcares, que podem ser hidrolisadas para a formação de monômeros de açúcar, os quais podem ser fermentados (GALBE; ZACCHI, 2002).

2.3 Hidrólise da Biomassa Lignocelulósica

A conversão da biomassa em etanol é obtida a partir do pré-tratamento da matéria-prima, seguida por uma hidrólise química ou enzimática e a fermentação da glicose e finalmente a recuperação do etanol (GALBE; ZACCHI, 2002; SUN; CHENG, 2002).

O processo de produção de etanol requer que a biomassa seja hidrolizada para gerar açúcares monoméricos para a etapa da fermentação e este processo é que mais influencia no custo do produto. Um pré-tratamento eficiente da matéria prima pode reduzir substancialmente os custos da produção (ALMEIDA *et al.*, 2007; HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2006; ÖHGREN *et al.*, 2006). Uma representação esquemática da conversão da biomassa em bioetanol é observada na Figura 2.2.

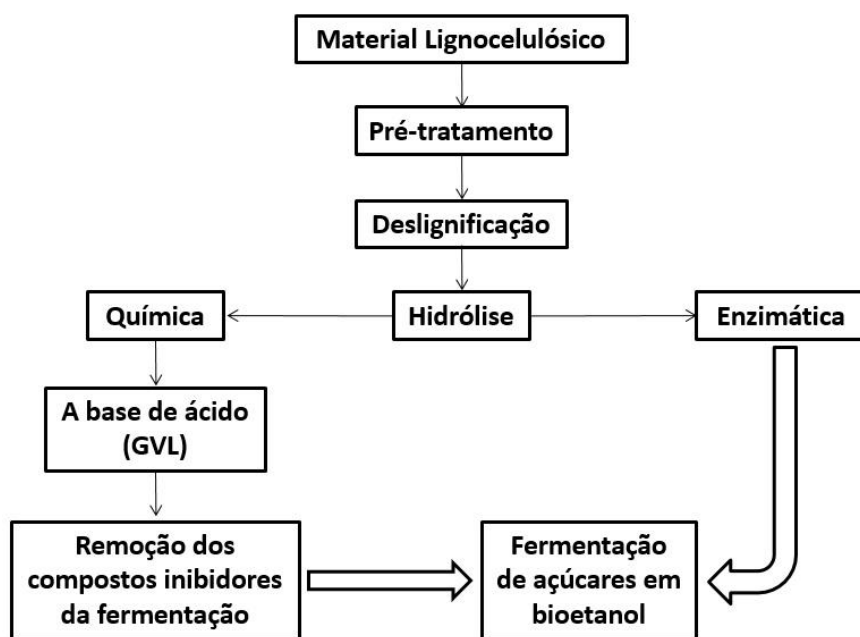


Figura 2.2 – Representação esquemática da conversão da biomassa em etanol.

Fonte: Adaptado de JAHNAVI *et al.* (2017)

O pré-tratamento do material lignocelulósico pode ser físico, químico ou físico-químico. Ele deve aumentar a formação de açúcares ou melhorar a habilidade de formar açúcares na hidrólise, evitar a degradação ou perda de carboidratos e a formação de subprodutos inibidores para a hidrólise e para a fermentação além de ter baixo custo (SUN; CHENG, 2002).

Embora a biomassa seja mais vantajosa ambientalmente que matérias-primas de 1ª geração, o processo para obtenção da glicose tem um custo mais elevado e requer mais etapas de preparo antes da fermentação, havendo assim a necessidade de melhorias nos processos para uma redução de custos.

2.4 γ -Valerolactona (GVL)

GVL é um solvente “verde” polar aprótico derivado da celulose e da hemicelulose da biomassa, tornando o processo altamente sustentável (HAN *et al.*, 2015; KONG *et al.*, 2016; MELLMER *et al.*, 2014). O ácido levulínico e o levulinato de etila podem ser hidrogenados em GVL (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013). É um ester cíclico de cinco carbonos, com peso molecular de 100,12 g/mol e densidade de 1,04 g/cm³ (BERECZKY *et al.*, 2014) e sua forma molecular é apresentada na Figura 2.3.

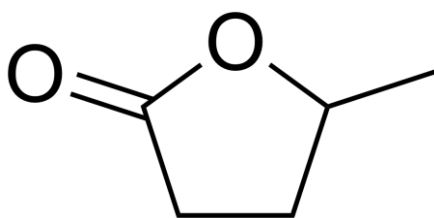


Figura 2.3 – Estrutura química do GVL.
Fonte: Bereczky e seus colaboradores (2014).

Luterbacher *et al.* (2014) empregaram GVL e água como solvente para uma hidrólise química, para potencializar a produção de açúcares fermentáveis de uma forma mais rentável. O GVL foi identificado como uma plataforma molecular sustentável para a produção de combustíveis e produtos químicos a base de carbonos. Devido a sua densidade de energia também é utilizada como aditivo de gasolina, diesel ou biodiesel (LI *et al.*, 2017).

2.5 Adsorção

Adsorção é uma versátil técnica de separação, que consiste na interação seletiva de um ou mais compostos da fase fluida (adsorvato) com a fase sólida (adsorvente), isto ocorre até o equilíbrio entre as concentrações do adsorvato na

solução e no adsorvente. É uma operação unitária que pode ser utilizada tanto na separação de um produto quanto na purificação de resíduos (QIU *et al.*, 2009; RUSSO *et al.*, 2017).

O processo de adsorção consiste na transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, onde o componente a ser adsorvido após atingir a superfície do sólido difunde-se para o interior da partícula (poros), e então ocorre a adsorção nos sítios ativos. A adsorção é considerada um fenômeno de superfície, com isso, há uma melhor transferência de massa se o material possuir uma maior área superficial (RUTHVEN, 1984).

As interações entre o adsorvato e o adsorvente na adsorção pode ser classificada de duas maneiras: quimissorção ou fisissorção, essa diferenciação depende da natureza das forças envolvidas. Na adsorção física é resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Já na adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando numa nova ligação química, sendo assim bem mais forte que no caso da fisissorção (GUPTA, V. K.; SUHAS, 2009; RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013).

A fisissorção é um processo rápido e reversível devido à baixa energia de interação com a superfície e que não ocorre a formação ou quebra de ligações. É um processo exotérmico com a entalpia de adsorção situada abaixo de 10 kcal/mol. Como ela ocorre em toda a superfície do adsorvente, ela é dita não localizada ou inespecífica e também é multicamadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

A quimissorção é altamente específica e só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada. O calor de adsorção é acima de 20 kcal/mol e é um processo endotérmico. A velocidade do processo pode variar, sendo lenta devido à alta energia de ativação e baixas temperaturas, e rápida com uma energia de ativação nula ou pequena (DĄBROWSKI, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Um processo de adsorção depende de diversos fatores, como as características do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais do processo. Para o adsorvente, uma característica importante é a capacidade de adsorção, que depende da área superficial, tamanho, volume e distribuição de

poros, entre outros fatores. Já para o adsorvato, depende-se de características como polaridade, solubilidade, tamanho e acidez ou basicidade da molécula. Nas condições operacionais tem influência o pH da solução, a temperatura e a natureza do solvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; RUSSO *et al.*, 2017).

Os adsorventes possuem uma estrutura porosa complexa, com poros de diferentes tamanhos e formas. A IUPAC classificou-os como microporos, mesoporos e macroporos, de acordo com o tamanho dos poros. Diâmetros dos poros com largura menor que 2 nm ou 20 Å, são apresentados como microporos. Poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm (20 a 500 Å) são denominados mesoporos. Já os que possuem diâmetro superior a 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011)

A aplicação de um adsorvente requer informações quanto ao estudo termodinâmico, que é a caracterização do sistema de adsorção no seu estado de equilíbrio; e a investigação cinética, que é a taxa que envolve o sistema até alcançar o equilíbrio (RUSSO *et al.*, 2017), ou seja os dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção são importantes para a aplicação do processo de adsorção.

2.5.1 Adsorventes

Para a melhor aplicação do processo de adsorção é de fundamental importância a escolha de um adsorvente que apresente o melhor desempenho em relação a capacidade de adsorção, regenerabilidade e baixo custo.

Entre as características mais procuradas nos sólidos adsorventes podemos destacar a capacidade de adsorção, a elevada área superficial, a seletividade, a cinética favorável, a baixa solubilidade, a resistência mecânica, o baixo custo, bem como a estabilidade térmica e química (RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013).

Inúmeros materiais são utilizados como adsorventes, dentre eles o mais comum é o carvão ativado (LIN; JUANG, 2009). Outros materiais também são utilizados como adsorventes: as resinas poliméricas, alumina, sílicas, argilas e zeólitas (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

As resinas poliméricas têm como principais características a seletividade e elevada faixa da área superficial e tamanho de poros. As zeólitas têm propriedades, como a de troca iônica e grande área superficial, tornando-a de grande interesse de estudo. A argila é uma potencial alternativa ao carvão ativado, que similarmente às zeólitas, tem grande área superficial e capacidade de troca (LIN; JUANG, 2009). A alumina é um gel cristalino poroso sintético que possui variados tamanhos de áreas superficiais e a bauxita é um exemplo de alumina cristalina porosa (GUPTA; SUHAS, 2009).

2.5.1.1 Argila Organofílica

A argila é um mineral filossilicato hidratado que devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar apresenta cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca iônica (ROSSETTO *et al.*, 2009). Por se tratar de um material hidrofílico foi utilizada uma argila organofílica nos experimentos, a qual, após um tratamento químico, torna-se hidrofóbica (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, elas podem ser utilizadas como materiais adsorventes pois possuem alta capacidade de remoção de contaminantes hidrofóbicos, sendo promissores para o controle ambiental (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Compostos como metais pesados, fenóis, tensoativos e micotoxinas tem sido alvo de estudos na adsorção com a argila organofílica (ANDINI *et al.*, 2006; LEMKE; GRANT; PHILLIPS, 1998; RODRÍGUEZ-SARMIENTO; PINZÓN-BELLO, 2001).

2.5.1.2 Carvão Ativado

O carvão ativado é um sólido amorfo essencialmente constituído de carbono, com uma estrutura altamente porosa que propicia uma elevada área superficial. Suas características dependem do tipo de matéria-prima, do processo, e do tempo de ativação (MESTRE *et al.*, 2007; RUTHVEN, 1984).

A superfície interna do carbono ativado é coberta com uma multiplicidade de grupos funcionais, sobre os quais os componentes podem ser adsorvidos pela quimiosorção (WEGMANN; SUÁREZ GARCÍA; KERKHOF, 2011).

A aplicação de carvão ativado no processo de adsorção é amplamente diversificada (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; GHAZY *et al.*, 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016; MARRUGO; SILGADO; PUELLO, 2015; MESTRE *et al.*, 2007). Como resultado das interações hidrofóbicas, a adsorção por carvão ativado remove de forma eficiente a maioria dos compostos orgânicos de baixo peso molecular, como fenóis (DĄBROWSKI *et al.*, 2005).

2.5.1.3 Resina Amberlite® XAD16

A Amberlite XAD 16 é uma resina que possui uma alta estabilidade química que favorece sua mudança química e superficial (AHMAD. *et al.*, 2015). As resinas Amberlite XAD produzem sorção geralmente por complexação de grupos funcionais que possuem e contêm nitrogênio e enxofre com metais traço (YENER *et al.*, 2017). As propriedades da resina informadas pelo fabricante estão resumidas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades da Resina Amberlite® XAD16.

Tipo	Aniônica
Matriz	Polímero reticulado alifático macrorreticular
Aparência	Esferas brancas translúcidas
Tamanho da partícula	0,56-0,71 mm
Área Superficial	>800 m ² /g
Retenção de Umidade	62-70%
Porosidade	>0,55mL/mL
Densidade Aparente	0,62 g/cm ³

Fonte: Adaptado de ROHM AND HAAS (2003).

Esta resina é um polímero não-iônico, hidrofóbico e reticulado. Atualmente, existe uma grande diversidade de resinas XAD no mercado, tendo como variante o grau de porosidade (ROHM AND HAAS, 2003).

A XAD 16 tem uma grande afinidade com compostos orgânicos, principalmente com os fenóis. Diversos estudos foram encontrados na literatura utilizando a XAD 16 no processo de adsorção (ABBURI, 2003; SOTO *et al.*, 2011; YENER *et al.*, 2017).

2.5.1.4 Resina Sepabeads® SP825L

A resina SP825L é adsorvente estirênico altamente poroso e oferece maior capacidade para pequenas moléculas. Essa resina é recomendada para adsorção, dessalinização e descoloração (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010a). As propriedades da resina, fabricada pela Mitsubishi Chemical Corporation, estão resumidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Propriedades da Resina Sepabeads® SP825L.

Tipo	Aniônica
Matriz	Poliestireno
Área Superficial	930 m ² /g
Retenção de Umidade	52-62%
Volume de Poros	1,4 mL/g
Densidade Aparente	1,01 g/mL

Fonte: Adaptado de (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010a).

Na literatura há estudos da resina SP825L na recuperação e separação de compostos fenólicos (IPEK; KABAY; YÜKSEL, 2017; RUSANOV *et al.*, 2014), que são compostos orgânicos com similaridade ao GVL.

2.5.1.5 Resina Sepabeads® SP850

A resina Sepabeads® SP850 é um polímero não-iônico, hidrofóbico e reticulado. Atualmente, existe uma grande diversidade de resinas XAD no mercado, tendo como variante o grau de porosidade (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010b).

Este adsorvente é fabricado pela Mitsubishi Chemical Corporation, e suas propriedades estão resumidas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades da Resina Sepabeads® SP850.

Tipo	Aniônica
Matriz	Poliestireno
Área Superficial	930 m ² /g
Retenção de Umidade	52-62%
Volume de Poros	1,1 mL/g
Densidade Aparente	1,01 g/mL

Fonte: Adaptado de (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010b).

Estudos de processos de adsorção com a resina SP850 foram encontrados para diversos adsorvatos (CHOUNG *et al.*, 2001; SOYLAK; TUZEN, 2006; SOYLAK; YILMAZ, 2010), bem como na adsorção de GVL (TRINDADE-JUNIOR, 2015).

2.5.1.6 Resina Dowex Optipore L-493

A resina Dowex Optipore L-493 (L-493) é fabricada pela empresa The Dow Chemical Company, é uma resina de troca iônica e de elevada área superficial. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Propriedades da Resina Dowex Optipore L-493.

Tipo	Troca Iônica
Matriz	Polímero estirênico macroporoso
Aparência	Esferas de laranja a marrom
Tamanho da partícula	20-50 mesh
Área Superficial	1100 m ² /g
Retenção de Umidade	50-65%
Porosidade	1,16 cm ³ /g
Diâmetro Médio de Poros	46 Å
Densidade Aparente	0,62 g/cm ³

Fonte: Adaptado de The Dow Chemical Company (2011).

Diversos estudos foram encontrados utilizando a resina Dowex Optipore L-493 como adsorvente, principalmente com a remoção de orgânicos (IPEK; KABAY; YÜKSEL, 2017).

É uma resina ótima para remoção de orgânicos de soluções aquosas e devido a sua distribuição de poros tem boas características de dessorção. Por se tratar de uma resina apolar, ela não adsorve as moléculas polares de GL, sendo assim, a perda de açúcar devido à adsorção é insignificante (IJZER et al., 2016; THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2011). A L-493 tem alta hidrofobicidade e grande área específica comparado a outras resinas testadas por Ramaswamy, Huang & Ramarao (2013).

Na remoção de nitrato e pesticida a resina L-493 ajustada a isoterma de Freundlich, não teve boa adsorção quando comparado a outra resina e uma membrana (TEPUŠ; SIMONIČ; PETRINIĆ, 2009).

A resina L-493 exibiu maior afinidade de adsorção para Bisfenol A, mostrando uma capacidade de adsorção de 1,35 mmol/g, enquanto possuía menor afinidade de adsorção com fenol com uma capacidade de 0,84 mmol/g. De acordo com os teste cinéticos, a resina L-493, teve melhores taxas de adsorção que as outras estudadas (IPEK; KABAY; YÜKSEL, 2017).

De acordo com Wiehn e seus colaboradores (2014) a recuperação de butanol foi eficiente utilizando a resina L-493 e é adequada para aplicação em adsorção com leite fluidizado. Outros pesquisadores também mostraram que a L-493 é capaz de adsorver butanol (NIELSEN; PRATHER, 2009; XUE *et al.*, 2016).

Lee (2017) estudou o processo de adsorção do hidroximetilfurfural (HMF), um componente orgânico também derivado da biomassa lignocelulósica, em resina L-493, em batelada e coluna de leito fixo.

Ijzer e seus colaboradores (2015), compararam a remoção de HMF em diversas resinas, sendo que a L-493 apresentou resultados eficientes. Em outro estudo de Ijzer e seus colaboradores (2016) pesquisaram a remoção de HMF com o processo de adsorção em coluna de leito fixo em resina L-493 e relataram ser um adsorvente muito promissor para a extração do HMF, devido a rápida cinética e alta capacidade de adsorção da substância.

2.5.2 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para a obtenção de informações relevantes para um processo de separação por adsorção. A maioria dos dados sobre o sistema de adsorção são determinados pelas isotermas, que é a quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular em uma determinada temperatura fixa, representando uma relação de equilíbrio entre a concentração do componente na fase fluida e nas partículas do adsorvente (HO, 2004).

Os dados de equilíbrio são obtidos experimentalmente numa temperatura constante e para cada temperatura uma isoterma diferente é formada. Elas podem apresentar comportamentos diferentes dependendo da característica de adsorção, como ilustra a Figura 2.4.

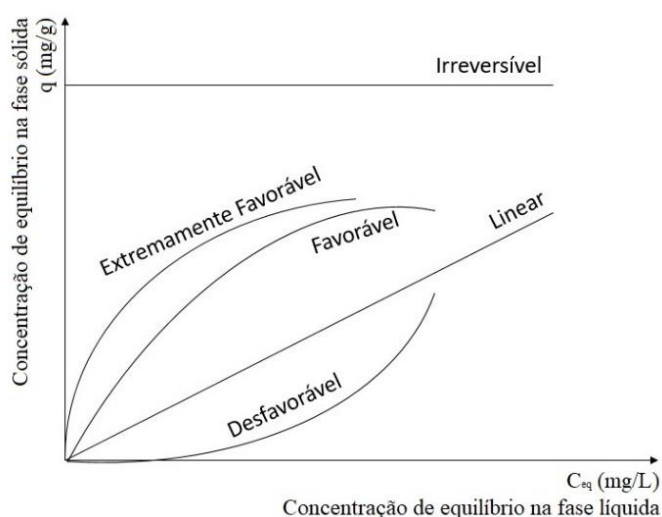


Figura 2.4 – Diferentes comportamentos das isotermas de adsorção.

Fonte: Adaptado de McCabe, Smith & Harriot (1993).

As isotermas convexas para cima são consideradas favoráveis porque uma quantidade relativamente alta de sólido pode ser obtida a baixas concentrações, sendo assim as isotermas côncavas para cima são desfavoráveis. A isoterma linear indica uma mesma concentração do fluido e da quantidade adsorvida, não sendo possível a identificação da capacidade máxima de adsorção. A adsorção irreversível é um caso limitante de uma isoterma extremamente favorável, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Embora os pesquisadores tenham desenvolvido vários modelos de isotermas nas últimas décadas, nenhum deles se encaixa em todas as situações e, portanto, é preciso determinar o modelo de isoterma que mais se adequa em cada caso. O método mais utilizado para determinar uma isoterma é em sistema batelada (XU; CAI; PAN, 2013).

O comportamento das isotermas de adsorção pode ser explicado pela aplicação de modelos matemáticos específicos a fim de descrever com mais clareza os fenômenos envolvidos no processo de adsorção. Muitos destes modelos se destacam na descrição dos dados experimentais do equilíbrio de adsorção, dentre eles: Langmuir (1916) – Equação (2.1), Freundlich (1907) – Equação (2.2), SIPS (1948) – Equação (2.3), Toth (1971) – Equação (2.4), Redlich e Peterson (1959) – Equação (2.5), e Henry – Equação (2.6). As equações referentes a cada modelo estão representadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Modelos das Isotermas de equilíbrio de adsorção.

Isoterma	Modelo	Equação
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	(2.1)
Freundlich	$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F}$	(2.2)
SIPS	$q_{eq} = q_m S \frac{(B S C_{eq})^{1/n_S}}{1 + (B S C_{eq})^{1/n_S}}$	(2.3)
Toth	$q_{eq} = \frac{q_m T C_{eq} K T}{(1 + (K T C_{eq})^{n_T})^{1/n_T}}$	(2.4)
Redlich-Peterson	$q_{eq} = \frac{q_m R P C_{eq}}{1 + B R P C_{eq}^{n_{RP}}}$	(2.5)
Henry	$q_{eq} = K_H C_{eq}$	(2.6)

Fonte: Adaptado de Foo & Hameed (2010).

O modelo descrito por Langmuir (1916) é a isoterma de adsorção mais comumente utilizada, a equação descreve o equilíbrio de adsorventes homogêneos e assume que o processo de adsorção é monocamada e localizada, ou seja, as moléculas são adsorvidas nos sítios ativos livres (VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015).

A isoterma de Freundlich (1907) é a primeira equação empírica que considera a existência de uma adsorção multicamadas desenvolvida para modelagem dos dados de equilíbrio. Ela pode ser utilizada para descrever processos de adsorção com adsorventes heterogêneos numa grande concentração de adsorvato. A heterogeneidade decorre da presença de diferentes grupos funcionais na superfície e das várias interações adsorvente-adsorvente (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008; RUSSO *et al.*, 2017; VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015).

As isotermas de Langmuir e Freundlich serviram como base para alguns modelos, tais como: SIPS (1948), Redlich e Peterson (1959) e Toth (1971). A Isoterma Sips também é conhecida como Langmuir-Freundlich, porque ela unifica esses modelos (GAO *et al.*, 2017; MONTE BLANCO *et al.*, 2017; RUSSO *et al.*, 2017).

Sips (1948) foi o primeiro modelo que coincidiu as isotermas de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentração de adsorvato o melhor modelo é Freundlich, mas quando aumenta a concentração, este modelo tem limitações, e condiz com uma adsorção monocamada como Langmuir (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

Toth (1971) assim como Freundlich, descreve processos de adsorção com adsorventes heterogêneos numa grande concentração de adsorvato.

O modelo de Redlich e Peterson (1959) tem uma dependência linear na concentração no numerador e uma função exponencial no denominador. Esse modelo pode ser utilizado para representar equilíbrios de adsorção em uma ampla faixa de concentração (FOO; HAMEED, 2010; PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

A isoterma de Henry prevê uma relação linear nas concentrações do adsorvato na fase fluida e sólida, geralmente representa o comportamento em baixas concentrações (FOO; HAMEED, 2010; TRINDADE-JUNIOR, 2015).

2.5.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é de grande importância para avaliar o desempenho do adsorvente e obter informações para aplicação em colunas de leito fixo (QIU *et*

al., 2009). O desenvolvimento do estudo da cinética é limitado pela complexidade teórica dos mecanismos de adsorção (TAN; HAMEED, 2017).

Diversos fatores podem afetar a velocidade de adsorção, dentre eles estão: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (PLAZINSKI; RUDZINSKI, 2010; REGTI *et al.*, 2017; RUSSO *et al.*, 2017).

A base para o estudo da cinética é a verificação experimental da quantidade adsorvida em diferentes tempos de contato. Com o estudo cinético é possível determinar o tempo necessário para concluir a adsorção. A taxa de adsorção de soluto é definida por uma determinada massa num certo período de tempo (QIU *et al.*, 2009; TAN; HAMEED, 2017).

O mecanismo da adsorção é dividido em três etapas e cada uma dessas etapas apresenta uma resistência ao adsorvato, sendo que a taxa de adsorção é baseada na soma das resistências (HO; MCKAY, 2000; LARGITTE; PASQUIER, 2016; TAN; HAMEED, 2017). Cada um destes fenômenos de transporte está relacionado ao mecanismo de transferência de massa, representado na Figura 2.5.

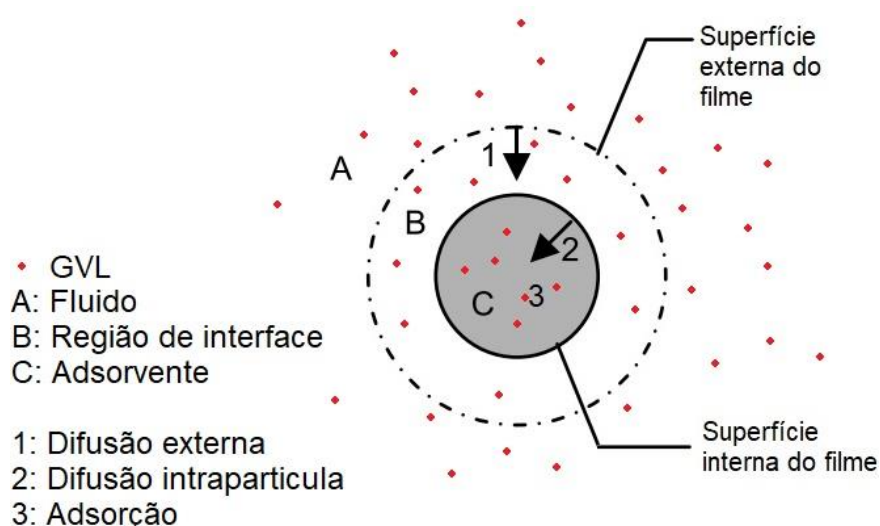


Figura 2.5 – Processo macroscópico do mecanismo de transferência de massa no adsorvente

Fonte: Adaptado de Xu, Cai e Pan (2013).

De acordo com Russo e seus colaboradores (2017), as três etapas que envolvem os fenômenos de transporte da adsorção são:

- Difusão externa: difusão do soluto no filme líquido que envolve a partícula.
- Difusão intrapartícula: difusão do soluto da superfície externa para o centro da partícula através dos poros.
- Difusão superficial: adsorção no sítio ativo. Representa a migração na superfície sólida das moléculas já adsorvidas.

Nos modelos matemáticos de cinética de adsorção, geralmente assume-se que apenas a etapa mais lenta controla a taxa de adsorção, podendo ser tanto a etapa de difusão quanto a de adsorção. Os modelos de difusão são divididos em difusão externa e intrapartícula (LARGITTE; PASQUIER, 2016; TAN; HAMEED, 2017).

2.5.3.1 Modelos Cinéticos de Adsorção

Vários modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para compreender a cinética de adsorção e a etapa limitante. Estes modelos incluem, Pseudo Primeira Ordem (PPO), Pseudo Segunda Ordem (PSO), Elovich, Langmuir, Crank e Weber-Morris (FEBRIANTO *et al.*, 2009; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Os modelos PPO, PSO, Elovich e Langmuir assumem que a etapa limitante é a de adsorção.

PPO é a equação proposta por Lagergren em 1898, provavelmente é o modelo mais antigo que descreve a taxa de adsorção (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). O modelo PPO é descrito conforme a Equação Diferencial (2.7).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (2.7)$$

Integrando a Equação (2.7), com as condições iniciais: $t = 0$, tem-se a Equação (2.8) na forma não linear.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.8)$$

Em que: q_t é a capacidade de adsorção em um certo tempo (mg/g_{adsorvente}), t é o tempo (min) e k_1 é velocidade específica de adsorção PPO (min⁻¹). Em muitos casos a equação de Lagergren não se ajusta bem por todo tempo e é aplicável apenas para os estágios iniciais da adsorção (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; TAN; HAMEED, 2017).

Na equação PSO, proposta por Ho & McKay (1999), a constante é um fator que diminui com o aumento da concentração (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; TAN; HAMEED, 2017). O modelo PSO é descrito pela Equação Diferencial 2.9.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2.9)$$

Integrando a Equação (2.9) e aplicando as condições iniciais de $t = 0$, tem-se a Equação (2.10).

$$q_t = \frac{t q_e^2 k_2}{1 + t k_2 q_e} \quad (2.10)$$

Em que: k_2 é a constante PSO (g/mg.min), q_t é a capacidade de adsorção (mg/g_{adsorvente}) e t é o tempo (min). A constante é um fator que diminui com o aumento da concentração. Neste caso k_2 e q_e podem ser obtidos pelo gráfico q_t em função de t (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; TAN; HAMEED, 2017).

Elovich assume que a superfície do sólido é energeticamente heterogênea e a velocidade da reação não é afetada pela dessorção ou pela interação entre as espécies adsorvidas numa baixa cobertura da superfície (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). A Equação (2.11) corresponde a equação de Elovich.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (2.11)$$

Integrando a Equação (2.11) tem-se a Equação (2.12).

$$q(t) = \frac{\ln(t \alpha \beta + 1)}{\beta} \quad (2.12)$$

Sendo α a taxa inicial de adsorção (mg/g.min), β é relacionado a extensão da superfície de cobertura e ativação de energia por quimissorção (g/mg) (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011).

O modelo cinético proposto por Langmuir foi o primeiro modelo a descrever a cinética de adsorção dos gases em superfícies sólidas, posteriormente adaptado para adsorção sólido-líquido (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Observa-se o modelo na Equação (2.13).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a c (q_m - q) - k_d q \quad (2.13)$$

No equilíbrio, em que $dq/dt = 0$, a partir dessa consideração obtém-se a soterma de Langmuir (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

Quando a etapa limitante está na difusão no filme líquido (difusão externa) ou na difusão pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula) os modelos de Crank, Weber-Morris e segunda lei de Fick são utilizados para descrever estas etapas (TAN; HAMEED, 2017).

A segunda lei de Fick, também conhecida como modelo de difusão na superfície homogênea (HDSM), é um típico modelo difusivo intrapartícula, que também é a difusão que ocorre nos poros (RUSSO *et al.*, 2017; TAN; HAMEED, 2017). A transferência de massa que representa o modelo difusivo nos poros está expressa na Equação (2.14)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.14)$$

Em que D é a difusividade intrapartícula (cm^2/min), r é a coordenada radial da partícula e a quantidade adsorvida q está em função do tempo e do raio. Ao contrário dos outros modelos, este assume que a adsorção é muito rápida e não é a limitante do processo (RUSSO *et al.*, 2017; WEGMANN; SUÁREZ GARCÍA; KERKHOF, 2011)

Para adsorventes porosos, a difusão intrapartícula das moléculas adsorventes ou íons aos poros é levada em conta para o modelo cinético do processo. Os modelos de Crank e Weber-Morris são adotados para esta etapa (LARGITTE; PASQUIER, 2016; SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

O modelo de Crank é uma solução analítica para a segunda lei de Fick em coordenadas esféricas (RUSSO *et al.*, 2017; TAN; HAMEED, 2017). O modelo é representado pela Equação (2.15).

$$\frac{\bar{q}}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (2.15)$$

Em que D indica a difusividade intrapartícula (cm²/min) e r a distância radial (cm) do centro da partícula (QIU *et al.*, 2009; TAN; HAMEED, 2017).

2.5.4 Adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo é muito aplicada devido sua alta eficiência e fácil operação. A coluna tem uma certa vantagem em relação ao sistema em batelada, pois ela mantém contato com uma solução nova. É uma técnica altamente seletiva e que pode remover as mais baixas concentrações de diversos componentes em grandes volumes de soluções (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011; XU; CAI; PAN, 2013). O processo consiste na passagem do fluido contendo o adsorvato por uma coluna que contém o adsorvente empacotado no leito, com vazão mássica constante (GEANKOPLIS, 1993).

As dimensões do leito sólido e o fluxo de entrada são importantes para a dinâmica do fluido que passa pela coluna. A dispersão axial pode ser ignorada num experimento em coluna de leito fixo quando seu comprimento é bem superior ao seu diâmetro, pois a curva de ruptura só apresenta mudanças significativas quando este parâmetro varia numa ordem de 10³. A vazão diminuirá a espessura e resistência do filme líquido, enquanto o empacotamento do adsorvente pode gerar uma maior resistência ao fluido (DA SILVA *et al.*, 2002; VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015). Esse fluxo de alimentação do fluido pode ser ascendente ou descendente. Geralmente é utilizado um fluxo ascendente para minimizar os efeitos dos caminhos preferenciais e um fluxo descendente pode causar a compactação do leito (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011).

Em uma coluna de leito fixo, a medida que o tempo passa aumenta a concentração do adsorvato na saída da coluna. O gráfico da concentração de adsorbato na saída da coluna em função do tempo é denominado curva de ruptura, e a partir dela pode-se obter informações do ponto de ruptura e saturação da coluna (RUSSO *et al.*, 2017; TAN; HAMEED, 2017; VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015). As curvas de ruptura oferecem informações sobre o equilíbrio e a dinâmica

da adsorção de leito fixo e permitem um bom projeto e operação das colunas (SOTO *et al.*, 2011).

As informações obtidas nos processos cinéticos e de equilíbrio são essenciais para a otimização de uma coluna de leito fixo, bem como na análise e interpretação dos dados experimentais e controle do processo, prevendo respostas às mudanças dos parâmetros sem experimentação extensiva (SHAFEEYAN; WANDAUD; SHAMIRI, 2014; VOLESKY, 2001).

2.5.4.1 Curva de Ruptura

A curva de ruptura pode ser obtida experimentalmente ou por modelagem matemática. De maneira geral, prever a curva de ruptura requer resolver um conjunto de equações diferenciais parciais que consistem em uma equação macroscópica de conservação de massa, equação cinética de adsorção e modelo de equilíbrio. Com isso, a escolha da isoterma de adsorção é um pré-requisito para a modelagem da adsorção em coluna (XU; CAI; PAN, 2013). A Figura 2.6 demonstra a saturação do leito em função do tempo de alimentação (GEANKOPLIS, 1993).

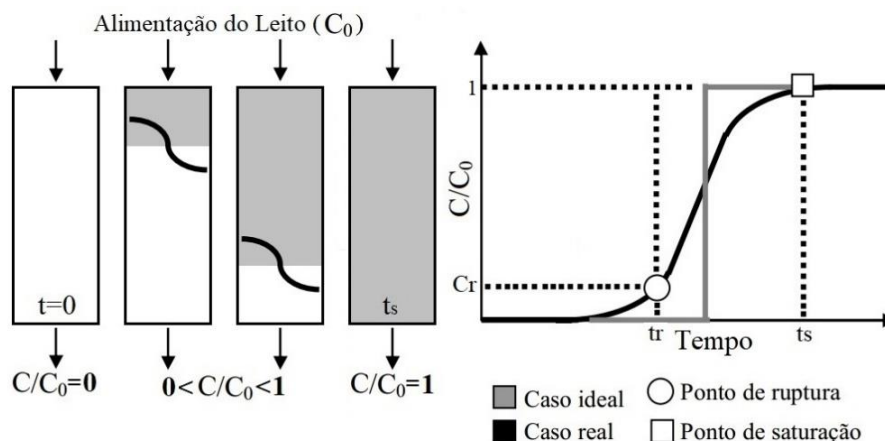


Figura 2.6 – Representação dinâmica da curva de ruptura da adsorção em leito fixo.

Fonte: Adaptado de Borba (2009) e Tan & Hameed (2017).

O ponto de ruptura é definido como o instante em que a razão entre a concentração da solução na saída da coluna (C) e a concentração inicial (C_0) é

equivalente a 0,05, ponto referente a intersecção da concentração de ruptura (C_r) e do tempo de ruptura (t_r), ponto que indica o início da saturação do leito fixo, e o ponto de saturação é definido pela concentração de saturação (C_s) e pelo tempo de saturação (t_s) (GEANKOPLIS, 1993). Na situação ideal, em que as resistências à transferência de massa são desprezíveis, a curva de ruptura obtida tem o ponto de ruptura num mesmo tempo que o ponto de saturação.

O processo de adsorção pode dividir a coluna em três zonas: a zona saturada (adsorvente saturado de adsorvato), a zona de adsorção (onde está ocorrendo este processo) e zona limpa (onde ainda não ocorreu adsorção) (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011; TAN; HAMEED, 2017). Conforme ocorre o processo de adsorção, o tamanho e a localização dessas zonas mudam.

A curva de ruptura, bem como os pontos de ruptura e saturação da coluna, dependem da isoterma de adsorção, a concentração do soluto, o pH, mecanismo que limita a taxa de adsorção, das condições de equilíbrio, tamanho da partícula, tamanho do leito e velocidade do fluxo (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011).

A cinética de adsorção está relacionada à resistência de transferência de massa e a isoterma de equilíbrio. Uma cinética rápida e uma isoterma favorável resultam em uma curva de ruptura acentuada, enquanto uma cinética lenta ou uma isoterma desfavorável resultam numa curva de ruptura distendida, e uma cinética favorável é muito importante para a seleção de um adsorvente (RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013), bem como, pode-se estimar a eficiência do processo de adsorção pelo formato da curva de ruptura (BORBA, C.E. *et al.*, 2006).

Como regra geral, aumenta-se o tempo de ruptura pela diminuição do tamanho de partícula adsorvente, a concentração de soluto na alimentação, o pH da solução de alimentação, o fluxo de alimentação ou o aumento do tamanho do leito (EL-NAAS; ALHAIJA, 2011).

2.5.4.2 Zona de Transferência de Massa (ZTM)

A zona da transferência de massa (ZTM) é a região do leito onde ocorre o aumento mais acentuado na concentração do adsorvato (TAN; HAMEED, 2017). Nos casos que a ZTM é estreita, a curva de ruptura é muito íngreme e a maior

capacidade do leito é utilizada no ponto de ruptura (GEANKOPLIS, 1993; RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013).

De acordo com Borba (2009), uma maior eficiência corresponde ao menor comprimento da ZTM, pois o sistema se aproxima da idealidade. A ZTM corresponde à uma parte do leito onde não ocorre efetivamente a adsorção, definida como uma altura de leito não utilizável (RAMASWAMY; HUANG; RAMARAO, 2013). A ZTM é a área superior à curva de ruptura experimental compreendida entre o ponto de ruptura e de saturação (GEANKOPLIS, 1993) representada pela Figura 2.7.

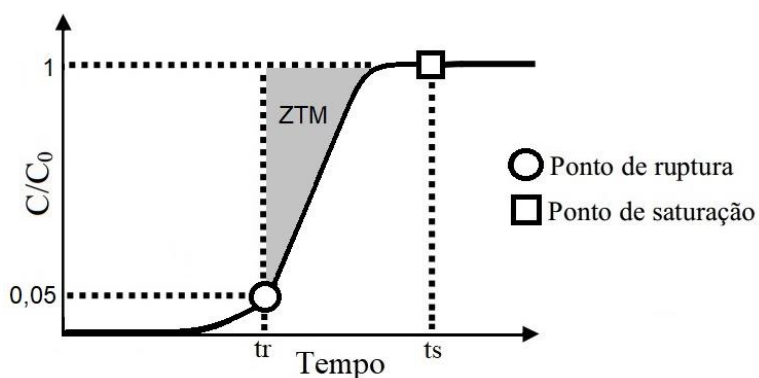


Figura 2.7 – Representação da área que compreende a ZTM

Fonte: Autor

No início do processo de adsorção o adsorvente é atingido com uma alta concentração do adsorvato, onde em uma situação ideal desencadearia uma imediata elevação na concentração do adsorvato. Contudo, em um sistema real, temos a resistência à transferência por difusão, resultando em uma dependência da vazão volumétrica, do diâmetro de partícula, da altura do leito, da concentração inicial da solução, entre outros fatores, nos coeficientes de transferência de massa e a ZTM (GEANKOPLIS, 1993; NAJA; VOLESKY, 2006).

O comprimento da ZTM é o parâmetro mais importante no projeto de uma coluna de adsorção, porque afeta diretamente a viabilidade do processo, pois determina a utilização do leito fixo. A curva de ruptura é proporcional à capacidade do adsorvente, enquanto inversamente relacionado ao valor do comprimento da ZTM (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015).

Pequenos comprimentos de ZTM são originados por isotermas favoráveis e quando a coluna opera com mínimas resistências difusionais. Quanto mais aberto é o formato da curva, ou seja, maiores comprimentos de ZTM, maior é a resistência à transferência de massa. À medida que o comprimento da coluna aumenta, o comprimento da ZTM fica estabilizado a baixas taxas de fluxo (GEANKOPLIS, 1993; NAJA; VOLESKY, 2006).

No cálculo do comprimento da ZTM é necessário calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (tu) e o tempo de saturação (ts). A partir do cálculo dos tempos tu e ts podemos calcular as capacidades adsorptivas capacidade de remoção do adsorvato até o ponto de ruptura (qU) e até a saturação (qt), que são obtidas pelo balanço de massa na coluna usando os seus dados de saturação (ARAUJO *et al.*, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

O tempo de ruptura é determinado pelo instante em que a razão C/C_0 é equivalente a 0,05. Considerando o ponto de ruptura como (tr , Cr) e realizando um balanço de massa na coluna, tu pode ser calculado conforme Equação (2.16).

$$tu = \int_0^{tr} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.16)$$

Agora considerando o ponto de saturação como (ts , Cs), o tempo equivalente a capacidade estequiométrica da coluna (tt) pode ser calculado pela Equação Integral (2.17) (GEANKOPLIS, 1993).

$$tt = \int_0^{te} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.17)$$

Em que: tu é o tempo útil (min); tt é o tempo total (min); tr é o tempo até o ponto de ruptura (min); te é o tempo até o ponto de exaustão (min); $C|_{z=L}$ é a concentração da solução na saída da coluna (g/L) e C_0 é a concentração inicial de alimentação (g/L).

A partir do cálculo dos tempos tu e tt podemos calcular as capacidades adsorptivas úteis e totais. As Equações (2.18) e (2.19) correspondem, respectivamente, a capacidade de remoção do adsorbato até o ponto de ruptura (qU) e até a saturação (qt), que foram obtidas pelo balanço de massa na coluna usando os seus dados de saturação (ARAUJO *et al.*, 2011; GEANKOPLIS, 1993).

$$qU = \frac{C_0 Q}{1000 m} tu \quad (2.18)$$

$$qt = \frac{C_0 Q}{1000 m} tt \quad (2.19)$$

Em que: qU é quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura ($\text{g/g}_{\text{adsorvente}}$) e qt é quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, até o tempo total de ($\text{g/g}_{\text{adsorvente}}$); m é a massa seca da resina (g); C_0 é a concentração inicial do soluto na fase líquida (g/L); C é a concentração de saída da coluna (g/L); Q a vazão volumétrica da solução (mL/min) e t é o tempo de remoção (min);

Após o cálculo das capacidades adsorptivas, conforme McCabe, Smith e Harriot (1993), determinamos a altura útil da coluna (H_u) pela Equação (2.20) e a ZTM (cm) pela Equação (2.21).

$$H_u = \frac{tu}{tt} H_t \quad (2.20)$$

$$\text{ZTM} = H_L - H_u \quad (2.21)$$

Em que: H_u é a altura útil do leito (cm) e H_L a altura total do leito (cm).

2.5.4.3 Modelos Matemáticos

Os modelos matemáticos da coluna leito fixo são necessários para prever o desempenho da adsorção. A simulação matemática de uma coluna de leito fixo que considere todos os fenômenos de transporte relevantes é necessária para obter uma melhor compreensão do comportamento do adsorvente para fins de otimização (SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

Para a melhoria do processo de uma adsorção em coluna é de grande importância otimizar as condições operacionais, pois um processo de adsorção pode ser muito lento e de alto custo. Um modelo matemático ideal deve ser capaz de dar uma estimativa exata do comportamento da curva de ruptura e avaliar o efeito de cada uma das variáveis (XU; CAI; PAN, 2013).

Para modelar uma coluna de adsorção, deve-se saber a dinâmica dos fluidos do sistema, o mecanismo de transferência de massa, o equilíbrio de

adsorção e as condições de contorno (VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015; XU; CAI; PAN, 2013).

Em geral, os modelos matemáticos podem ser classificados como: modelos de parâmetros distribuídos e modelos de parâmetros concentrados (em relação a concentração do adsorbato nas partículas) e modelos com solução analítica ou solução numérica (BORBA, CARLOS EDUARDO, 2006; TRINDADE-JUNIOR, 2015).

Os modelos com parâmetros distribuídos representam as variações no comportamento ponto a ponto dentro de um sistema. Nos sistemas que as variações são relativamente pequenas elas podem ser ignoradas e então o sistema pode ser considerado concentrado (HIMMELBLAU e BISCHOFF, 1967).

O uso dos parâmetros distribuídos na análise de um sistema de leito fixo acrescenta mais detalhes ao modelo matemático, com isso ele pode representar mais detalhadamente um sistema, porém torna-se mais difícil a solução matemática (HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968)

Devido a complexidade destes modelos juntamente com a dificuldade de determinação de alguns parâmetros empregados, modelos simplificados são mais desejados (SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014). Uma das simplificações mais comum evita a complexidade da resolução das equações diferenciais para difusão intrapartícula considerando a aproximação de força motriz à transferência de massa linear. Outra simplificação comum é a consideração do equilíbrio local, eliminando a necessidade de considerar a cinética de adsorção (CHU, 2004).

Nos modelos de parâmetros concentrados as variações espaciais são ignoradas e as variáveis dependentes do sistema podem ser consideradas homogêneas dentro de todo o sistema (HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968)

Em coluna de leito fixo, estes modelos não consideram o perfil de concentração no adsorvente, o que facilita as soluções matemáticas, pois não necessita da obtenção da concentração de cada partícula. Os modelos de parâmetros concentrados representam a concentração da partícula, desse modo, conforme os modelos de parâmetros distribuídos, a concentração nas fases sólida e fluida variam apenas com a altura do leito e com o tempo (BORBA, CARLOS EDUARDO, 2006).

A modelagem de adsorção em colunas de leito fixo considerando o modelo de parâmetro distribuído na partícula de adsorvente é necessário conhecimento da geometria do adsorvente, o que nem sempre é possível (BORBA, CARLOS EDUARDO, 2006). A modelagem de um sistema com parâmetros concentrados é mais simplificada que sistemas com parâmetros distribuídos.

O mecanismo de transporte de massa em colunas de leito fixo empacotadas com adsorventes porosos é geralmente determinado pela resistência no filme externo, no poro ou na difusão na superfície do adsorvente (KO; PORTER; MCKAY, 2003).

Alguns sistemas podem incorporar duas ou mais resistências a transferência de massa. Os modelos matemáticos podem prever o comportamento das curvas de ruptura, entretanto necessitam de dados de entrada confiáveis quanto às condições de alimentação, aos parâmetros associados com a resistência a transferência de massa, em especial o coeficiente de transferência de massa no filme líquido (k_f), e a difusividade efetiva na superfície do adsorvente (D_{ef}). Estes parâmetros são determinados por correlações e por estudos cinéticos em sistema batelada respectivamente (KO; PORTER; MCKAY, 2003; WEBER; LIU, 1980).

Um dos modelos mais utilizados foi proposto por Bohart e Adams (1920) e ele é considerado um dos modelos mais simples para a representação das curvas de ruptura. Neste modelo, a taxa de adsorção é proporcional à concentração das espécies adsorvidas e a capacidade do adsorvente residual (TRINDADE-JUNIOR, 2015; XU; CAI; PAN, 2013).

Outro modelo muito utilizado para descrever o comportamento de adsorção em colunas de leito fixo é o modelo de força motriz linear ou *Linear Driving Force* (LDF), proposto primeiramente por Glueckauf & Coates (1947), que é uma aproximação da segunda Lei de Fick, e que foi simplificado por diversos pesquisadores (BORBA *et al.*, 2006; OTERO; ZABKOVA; RODRIGUES, 2005; WEGMANN; SUÁREZ GARCÍA; KERKHOF, 2011).

2.5.4.4 Balanço de Massa na Fase Líquida

Todo modelo de adsorção para a previsão de curvas de ruptura é baseado no balanço de massa do adsorvato. Este balanço de massa depende da dinâmica

do fluido do sistema, do mecanismo de transferência de massa do adsorvente da fase líquida à superfície sólida, do modelo do equilíbrio de adsorção e as condições iniciais e de contorno (VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015; XU; CAI; PAN, 2013).

A dinâmica dos fluidos depende fortemente das dimensões do leito sólido e do fluxo de entrada. Como nos experimentos de leito fixo, em sua maioria, possuem um leito com comprimento superior ao seu diâmetro, pode-se dizer que o fluxo de entrada permanece constante e com isso a dispersão axial é considerada desprezível, tendo apenas duas variáveis independentes: tempo e comprimento do leito (BORBA, CARLOS EDUARDO, 2009; VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015). Com essas considerações, o balanço de massa na fase líquida é representado pela Equação (2.22).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.22)$$

Em que: C é a concentração do adsorbato na solução (mg/L), t é o tempo (min), ρ é a densidade do leito, ε é a porosidade do leito, q é a concentração do adsorbato na fase sólida (mg/g_{adsorvente}), u_0 é a velocidade intersticial da solução no leito (cm/min) e z é o comprimento do leito (cm).

Para as equações diferenciais que descrevem o balanço de massa na fase líquida, foram associadas as seguintes condições iniciais e de contorno:

- Condição inicial: $C(0, z) = 0$;
- Condição de contorno: $C = C_F(0)$ em $z = 0$

2.5.4.5 Balanço de massa no adsorvente

O modelo LDF trata-se de um modelo de parâmetros concentrados para representar a taxa de difusão intrapartícula. Este modelo se baseia num modelo de transferência de massa do adsorbato na partícula adsorvente e assume empiricamente que a força motriz para a transferência de massa do adsorbato é dada pela diferença entre a concentração dessa espécie na superfície externa da partícula (capacidade de adsorção no equilíbrio) e sua concentração média do adsorbato na partícula (capacidade de adsorção) (SHAFEEYAN; WAN DAUD;

SHAMIRI, 2014; SIRCAR, 2018; VALENCIANO; AYLÓN; IZQUIERDO, 2015; XU; CAI; PAN, 2013). A equação (2.23) representa a transferência de massa na fase sólida.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_s(q - q^*) \quad (2.23)$$

Em que: q é a concentração de adsorvato no adsorvente na fase sólida (g/g_{adsorvente}), t é o tempo (min), k_s é o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min⁻¹) e q^* é a concentração de equilíbrio na fase sólida (g/g), a concentração de equilíbrio é calculada a partir da isoterma de adsorção que apresenta melhor ajuste. A condição inicial e de contorno aplicada para o modelo é:

- $q(0) = 0$

2.6 Aplicação do processo de adsorção para remoção do GVL

A adsorção é um processo de separação amplamente utilizado na remoção de fármacos (KYZAS *et al.*, 2015), de metais (BORBA, C.E. *et al.*, 2006), de compostos fenólicos (LIN; JUANG, 2009), no tratamento de resíduos (YAGUB *et al.*, 2014). Entretanto, existem poucos trabalhos relacionados a adsorção de GVL, bem como a determinação dos parâmetros cinético e de equilíbrio para esse adsorvato.

No trabalho de Trindade-Junior e seus colaboradores (2015) foi estudado a remoção da GL com a resina Amberlite XAD 4, onde teve baixa eficiência na separação, mas foi eficaz para o GVL. Ajustaram as isotermas nos modelos de Langmuir, Freudlich e Toth, tendo um melhor ajuste com a isoterma de Toth, indicando uma adsorção multicamada.

Trindade-Junior (2015) estudou a adsorção do GVL em argila, carvão ativado e em 2 resinas comerciais, tendo uma melhor eficiência para a resina SP850, se ajustando a isoterma de Henry.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Nos testes de avaliação da capacidade de remoção do GVL foram utilizadas quatro resinas comerciais (Amberlite XAD16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP850 e Sepabeads SP825L), carvão ativado e argila organofílica (Spectrogel C). Para os experimentos de adsorção foram preparadas soluções com glicose (Sigma Ardrich) e γ -Valerolactona (Sigma Aldrich) com 99% de pureza.

Foi utilizada a concentração de GL de 66 g/L, pois esta é a concentração após a conversão da biomassa lignocelulósica com o solvente GVL de acordo com Trindade-Junior (2015).

Os materiais informativos fornecidos pelos fabricantes das resinas comerciais se encontram nas Tabelas 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

As resinas utilizadas foram pré-tratadas para remoção de impurezas. Em papel filtro, lavou-se as resinas com etanol, seguido por 3 lavagens com água destilada. Após as lavagens, elas foram filtradas à vácuo e secas em estufa a 80°C por 48h. Posteriormente armazenadas em frascos (ZHANG *et al.*, 2006).

3.2 Métodos

As atividades realizadas durante a etapa experimental, de acordo com os objetivos propostos, estão apresentadas de forma simplificada no fluxograma da Figura 3.1 a seguir.

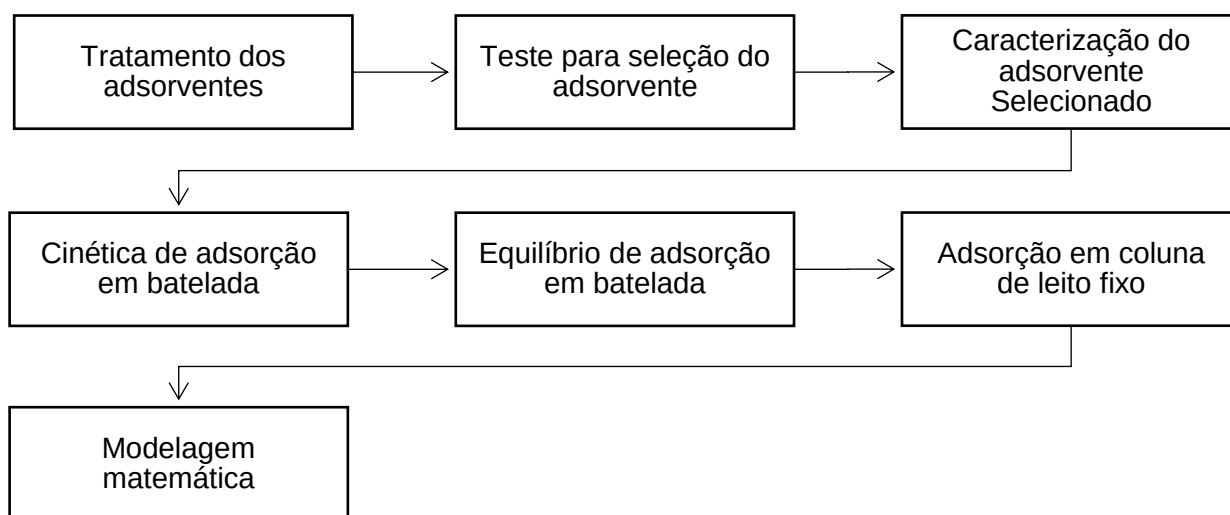


Figura 3.1 – Fluxograma das metodologias empregadas.

3.2.1 Teste para seleção do adsorvente

Testes preliminares da adsorção do GVL em batelada foram realizados para seleção dos adsorventes. Foram preparadas duas soluções aquosas a fim de determinar a capacidade de adsorção para cada adsorvente, denominadas [A] e [B]. A composição das soluções eram: [A] 24 g/L de GVL e 66g/L de GL; [B] 12 g/L de GVL e 33g/L de GL. Em frasco erlenmeyer pesou-se 0,5 g de cada um dos adsorventes e adicionou-se 25 mL da solução. Os adsorventes testados foram: Amberlite XAD16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP850, Sepabeads SP825L, carvão ativado comercial e argila organofílica tipo Bofe. Posteriormente todos os frascos foram colocados em incubadora refrigerada com agitação (TECNAL) e mantidos sob agitação de 100 rpm a 25 °C por 24h. O experimento foi realizado em duplicata.

A capacidade de adsorção de GVL após 24h nas resinas foram determinadas pela Equação (3.1).

$$q = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad (3.1)$$

Em que: q é a capacidade de adsorção (mg/g_{adsorvente}), C_0 é a concentração inicial da solução (g/L), C é a concentração do GVL (g/L), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizado (g). A concentração do GVL foi

determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. O adsorvente que obteve o melhor resultado foi escolhido para a realização de um estudo mais detalhado

3.2.2 Caracterização do adsorvente

A fim de caracterizar química e fisicamente o adsorvente selecionado, foram realizadas as seguintes análises: determinação de umidade, picnometria de gás hélio e ponto de carga zero.

3.2.2.1 Umidade

A determinação de umidade foi feita em duplicata, onde uma amostra de 1g da resina foi colocada em estufa e deixou por 48h a 70°C. Pesou-se a amostra e retornou a estufa até estabilidade da massa. O cálculo para determinação da umidade esta representado na Equação (3.2).

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Em que: o percentual de umidade em base seca ($U(\%)$) é dado pela massa inicial previamente úmida (m_i) e a massa final após secagem (m_f).

3.2.2.2 Picnometria de gás Helio

A densidade real da resina foi determinada por um picnômetro a gás da marca Micromeritics®, modelo AccuPyc II 1340 pertencente ao Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LAPA/FEQ/UNICAMP). Uma massa de 2,4907 g da resina foi introduzida no equipamento com as seguintes condições: pressão de 19,5 psig, temperatura 26,5 °C, volume da célula 11,78 cm³ e taxa de equilíbrio de 0,05 psig min⁻¹.

3.2.2.3 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A avaliação do ponto de cara zero (pH_{pcz}) da resina foi realizada conforme metodologia citada por Park & Regalbuto (1995). O método constitui em colocar 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L, preparadas com pH Inicial variando de

1 a 11, em frasco Erlenmeyer e 0,2 g da resina. As soluções de NaCl preparadas foram ajustadas com soluções de NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L, com o auxílio de um pHmetro (Gehaka, PG1800). Os frascos foram mantidos sob agitação por 24h a 100 rpm. O experimento ocorreu em duplicata para cada pH. Após as 24h o pH foi medido com auxílio de um pHmetro e registrado como pH final. O valor do pH_{pcz} é estimado a partir de um gráfico entre pH final e pH inicial.

3.2.3 Cinética de adsorção em batelada

Em frascos erlenmeyer, pesou-se 0,5 g do adsorvente selecionado e adicionou-se 25 mL de uma solução aquosa de 5 g/L de GVL e 66 g/L de GL. De acordo com Trindade-Junior (2015) a concentração de GL em solução após a conversão da biomassa lignocelulósica com o solvente GVL é 66 g/L. Foi realizado um ajuste para pH 4 na solução preparada. Posteriormente, os frascos foram colocados em incubadora refrigerada com agitação (TECNAL) e mantidos sob agitação de 100 rpm a 25 °C e retirados em tempos determinados

A capacidade de adsorção de GVL em cada tempo na resina foram determinadas pelo balanço de massa da Equação (3.3)

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

Em que: $q(t)$ é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g_{adsorvente}), C_0 é a concentração inicial de GVL (g/L), $C(t)$ é a concentração do GVL no tempo t (g/L), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente utilizado (g). A concentração do GVL foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência.

Para descrever a cinética de adsorção foram testados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Modelos cinéticos testados e seus parâmetros.

Modelo	Equação	Parâmetros	
PPO	(2.8)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)
PSO	(2.10)	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)
Difusão	(2.15)	D (cm ² /min)	

A modelagem dos dados experimentais foi realizada a partir do software Maple 18 e otimizados pela função objetivo, apresentada no item 3.2.6, e pelo coeficiente de determinação.

3.2.4 Equilíbrio de adsorção em batelada

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada. Foram avaliados o efeito do pH 2, 4 e 6 na adsorção do GVL. Num frasco Erlenmeyer pesou-se o adsorvente a ser utilizado e foi colocado em contato com 25 mL da solução com concentração de 66 g/L de GL e variando a concentração de GVL. Os frascos foram colocados em incubadora refrigerada com agitação e mantidos sob agitação de 100 rpm a 25 °C por 24 h. A Equação (3.1) também foi utilizada para determinar a capacidade de adsorção de equilíbrio das isotermas.

Os modelos de isotermas apresentados na Tabela 3.2 foram utilizados para representar os dados de equilíbrio.

Tabela 3.2 – Modelos de isotermas de adsorção e seus parâmetros.

Isoterma	Equação	Parâmetros		
Langmuir	(2.1)	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	
Freundlich	(2.2)	K_F (mg/g)	nF	
SIPS	(2.3)	qmS (mg/g)	BS (L/mg)	nS
Redlich-Peterson	(2.4)	$qmRP$ (mg/g)	BRP (L/mg)	nRP
Toth	(2.5)	qmT (mg/g)	KT (mg/L)	nT

Para análise estatística do modelo que melhor descreveu o comportamento de equilíbrio, foram usados o coeficiente de determinação, função objetivo e erro médio absoluto. Utilizou-se do software Maple 18 para a simulação dos modelos matemáticos.

A Equação (3.4) apresenta o ADD que é o erro percentual entre os dados experimentais e os simulados pelo modelo.

$$ADD = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{|(q_{exp} - q_{calc})|}{q_{exp}}}{N} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Em que: N é o número de experimentos, q_{exp} é a capacidade de adsorção obtida experimentalmente, q_{calc} é a capacidade de adsorção simulada pelo modelo.

3.2.5 Determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A função objetivo (f), representada pela Equação (3.5), foi utilizada para a otimização dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio. O método de otimização Simplex downhill (Nelder & Mead, 1965) foi empregado na estimação dos parâmetros.

$$f = \sum_{i=1}^N (y_{calc} - y_{exp})^2 \quad (3.5)$$

Em que: y_{calc} é o valor dado pelo modelo e y_{exp} é o valor obtido experimentalmente e N é o número de experimentos. Para a cinética utiliza-se a concentração do adsorbato no adsorvente e para o equilíbrio utiliza-se a capacidade de adsorção.

3.2.6 Adsorção em Coluna de leito fixo

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em colunas de vidro encamisada com 20 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro interno. A coluna foi acoplada a um banho termostático (Marconi) e a uma bomba peristáltica para alimentação da solução. O adsorvente tratado e previamente seco foi adicionado a coluna com água destilada. A coluna foi alimentada com uma solução contendo água, GL e GVL num fluxo ascendente. Um esquema do módulo experimental utilizado nos experimentos é apresentado na Figura 3.2.

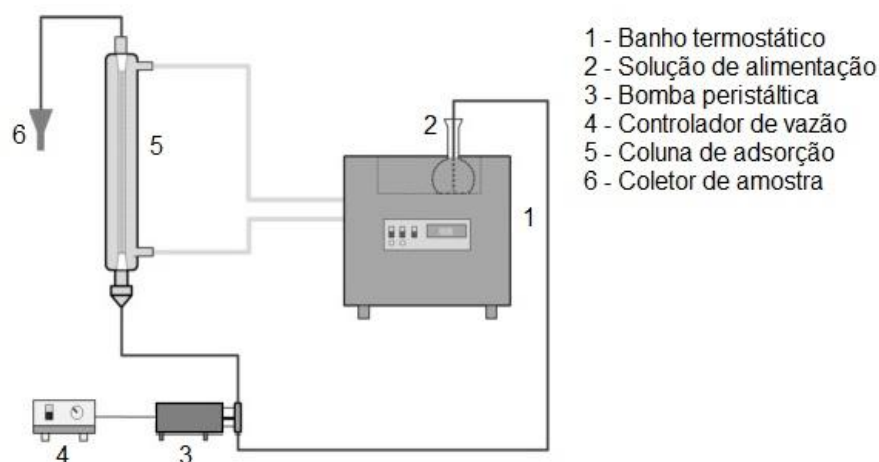


Figura 3.2 – Módulo experimental de adsorção em coluna de leito fixo.
Fonte: Adaptado de Trindade-Junior (2015).

Os experimentos de adsorção do GVL em coluna foram realizados com o intuito de avaliar os efeitos da concentração de entrada do GVL, a altura da coluna e a vazão da solução na curva de ruptura. Foram realizados na temperatura de 25°C e a solução com pH 4, natural da solução. Na Tabela 3.3 são apresentadas as condições avaliadas nos experimentos em coluna de leito fixo.

Tabela 3.3 – Parâmetros operacionais das colunas de leito fixo.

Ensaio	C_{GVL} (g/L)	C_{GL} (g/L)	H_L (cm)	Q (cm ³ /min)
A	20	66	20	1,7
B	30	66	20	1,7
C	25	66	20	1,7
D	20	66	20	1,7
E	15	66	20	1,7
F	10	66	20	1,7
G	20	66	10	1,7
H	20	66	15	1,7
I	20	66	20	2,7
J	20	66	20	3,7

Os experimentos A e D foram realizadas nas mesmas condições, com o intuito de avaliar o erro experimental.

Para avaliar o desempenho da coluna foram calculados os seguintes parâmetros operacionais: tempo de ruptura – Equação (2.16), tempo de exaustão – Equação (2.17), quantidade removida na ruptura – Equação (2.18) e na saturação

– Equação (2.19), altura útil da coluna – Equação (2.20), zona de transferência de massa – Equação (2.21) e eficiência, descrita no item 3.2.7.1.

3.2.6.1 Cálculo da eficiência da coluna

A eficiência da coluna (Ef) é determinada pela relação entre a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura (qU) – Equação (2.18) e a quantidade adsorvida até o tempo de saturação (qt) – Equação (2.19), representada pela Equação (3.6).

$$Ef(\%) = \frac{qU}{qt} 100 \quad (3.6)$$

Em que: qU é quantidade de GVL adsorvida por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura ($g_{gvl}/g_{adsorvente}$) e qt é quantidade de GVL adsorvida por unidade de massa de adsorvente, até o tempo total de ($g_{gvl}/g_{adsorvente}$).

3.2.6.2 Porosidade do Leito

O volume de água utilizado para preenchimento da coluna é denominado porosidade do leito. O volume dos vazios é determinado a partir da coluna empacotada e o volume de água necessário para preenchimento do leito. Após o preparo da coluna, retira-se toda a água que foi utilizada para o empacotamento e aguarda 2h para secagem da coluna, então, com auxílio da bomba peristáltica, a partir de um volume conhecido, preencheu-se de água destilada todo o leito. A diferença de volume na alimentação da coluna determina-se a porosidade do leito a partir da Equação (3.7).

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_t} \quad (3.7)$$

Em que: ε é a porosidade, V_v é o volume dos vazios do leito e V_t é o volume total do leito

3.2.6.3 Modelagem matemática da coluna de leito fixo

O modelo matemático fenomenológico, discutido na sessão 2.5.4.3, foi utilizado para descrever a dinâmica de remoção do GVL. O modelo é constituído

das equações (2.22) e (2.23) e foi utilizado o método das linhas para sua resolução empregando o software Maple 18. O modelo de equilíbrio utilizado na modelagem da coluna foi a isoterma de Langmuir. O parâmetro ajustável do modelo foi o coeficiente de transferência de massa no sólido (k_s). No ajuste desse parâmetro foi utilizado o método de otimização de Nelder & Mead (1965) e a função objetivo dada pela Equação 3.8.

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{out}}{C_0} |_{exp} - \frac{C_{out}}{C_0} |_{mod} \right)^2 \quad (3.8)$$

Em que: $\frac{C_{out}}{C_0} |_{exp}$ é o valor da concentração de GVL da saída da coluna obtido experimentalmente e $\frac{C_{out}}{C_0} |_{mod}$ é o valor da concentração de GVL da saída calculada pelo modelo e N é o número de dados experimentais.

3.2.7 Quantificação de GVL e GL por Cromatografia Líquida

A quantificação do GVL e da GL nas amostras tanto no sistema em batelada quanto na coluna de leito fixo foram determinadas por Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC) no laboratório LRAC em Campinas – SP. O equipamento utilizado é da marca Thermo Scientific, modelo Dionex Ultimate 3000, coluna Aminex HPX-87H e detector RI-101 (Shodex).

As condições de operação da análise foram as seguintes: Fase móvel: solução aquosa de ácido sulfúrico 5 mMol/L; Volume de injeção: 20 µL; Vazão FM: 0,7 mL/min; Temperatura da amostra: 15 °C; Temperatura do forno da coluna: 50 °C; Temperatura do detector: 35 °C.

4 RESULTADOS PARCIAIS

4.1 Seleção do adsorvente

O experimento para seleção do adsorvente tem o intuito de obter o adsorvente mais eficiente na remoção do GVL sem alterar as concentrações propostas de glicose. Os resultados da capacidade de adsorção de cada um dos adsorventes avaliados nas duas concentrações são apresentados na Figura 4.1.

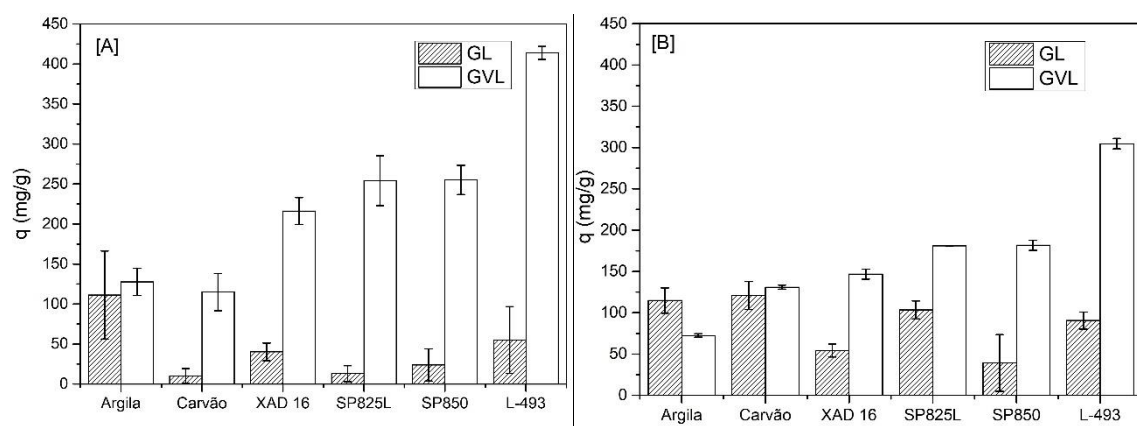


Figura 4.1 – Capacidade de adsorção de GVL e GL de cada adsorvente nas concentrações: [A] 24 g/L de GVL e 66g/L de GL; [B] 12 g/L de GVL e 33g/L de GL;

Observa-se na Figura 4.1 que o adsorvente que obteve o melhor resultado de capacidade de adsorção do GVL nas duas concentrações foi a resina Dowex Optipore L-493. Esta resina teve também uma baixa adsorção de glicose, sendo assim, uma escolha favorável para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio.

A resina L-493 teve uma média de remoção de 3,48% de glicose nas soluções [A] e [B] e 39,92% de média de remoção de GVL, enquanto que para a resina SP850 teve uma média de remoção de 24,19% de GVL.

De acordo com Ijzer e seus colaboradores (2016) a presença de glicose não interfere no processo de adsorção para a resina L-493 devido a polaridades opostas com o adsorvato hidroximetilfurfural, um composto também derivado da biomassa lignocelulósica.

De acordo com os relatórios fornecidos pelos fabricantes, as resinas comerciais, XAD 16 (ROHM AND HAAS, 2003) , SP825L (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010a), SP850 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, 2010b) e L-493 (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2011), possuem áreas superficiais diferentes. Sendo que, a que possui a maior delas, a resina L-493, teve a maior capacidade de adsorção, ou seja, infere-se que com uma maior área superficial, ocorre uma maior adsorção de GVL.

A argila bofe e o carvão ativado mesmo com as características hidrofóbicas tiveram uma alta adsorção da glicose quando comparado aos outros adsorventes, o que tornou inviável a sua utilização, devido o interesse em manter as concentrações de GL na solução e principalmente pela baixa capacidade de remoção do GVL.

Neste estudo a média da capacidade máxima de adsorção para 24h de contato foi de 413, 78 $\text{mg}_{\text{GVL}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ para solução [A] e 304,71 $\text{mg}_{\text{GVL}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ para solução [B]. Em outro estudo de adsorção de GVL, realizado por Trindade-Junior (2015), no qual selecionou um adsorvente pelo sistema batelada, foi encontrado uma capacidade máxima de adsorção equivalente a 205,6 $\text{mg}_{\text{GVL}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ para 15 minutos de contato e uma capacidade máxima de adsorção em batelada de 252,8 $\text{mg}_{\text{GVL}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ para 24 h de contato com a resina Sepabeads SP850, sendo esse o melhor resultado encontrado.

A resina L-493 demonstrou uma melhor eficiência, sendo assim foi selecionada para estudos mais detalhados quanto a cinética, equilíbrio de adsorção e aplicação em coluna de leito fixo.

4.2 Caracterização do adsorvente selecionado

A umidade da resina L-493 foi determinada após o tratamento do adsorvente em triplicata e apresentou uma umidade de 4,3%. A umidade do ambiente pode ser um fator que contribuiu com essa diferença, bem como o tratamento realizado para retirar as impurezas. Na literatura não foram encontrados trabalhos que determinaram a umidade da resina L-493.

Com a análise de picnometria, pode-se determinar a densidade do produto, juntamente com o volume de poros. A resina obteve uma densidade aparente de 1,14 g/cm³ e o fornecido pela empresa de 0,68 g/cm³.

4.2.1 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

De acordo com Park & Regalbuto (1995) o pH_{pcz} é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Segundo Abia & Asuquo (2006) existe uma relação entre o pH_{pcz} e a capacidade de adsorção de um adsorvente. O melhor pH para operação do processo de adsorção é resultado de cargas opostas entre o adsorvente e o adsorvato, devido a atração gerada.

O pH_{pcz} da resina L-493 está representado em um gráfico entre a média do pH Final em função do pH Inicial, mostrado pela Figura 4.2. O maior desvio padrão encontrado foi de 0,01.

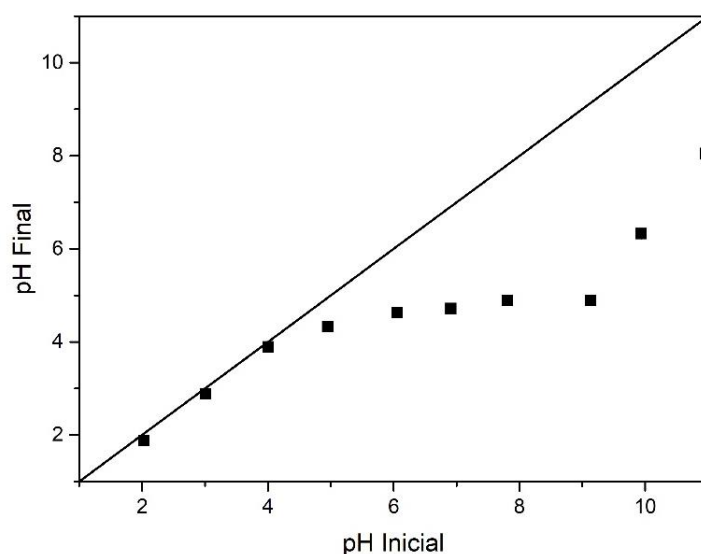


Figura 4.2 – Ponto de carga zero da resina L-493

Com base neste gráfico é possível observar que para todos os pontos estudados o pH Final foi menor que o pH Inicial. No intervalo de pH de 4 a 9 observa-se que o pH Final se manteve aproximadamente constante, o que indica o valor do pH_{pcz}

4.3 Cinética de Adsorção

O experimento para avaliação da cinética foi realizado em reator batelada com o tempo final de 360 min. Foram testados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e modelo difusivo intrapartícula. No modelo da difusão foi empregado o diâmetro médio de 0,568 mm, dado fornecido pelo fabricante. Os modelos cinéticos de PPO Equação (2.8), PSO Equação (2.10) e difusão intrapartícula (2.15) foram utilizados para representar a cinética de remoção do GVL e os resultados são apresentados na Figura 4.3.

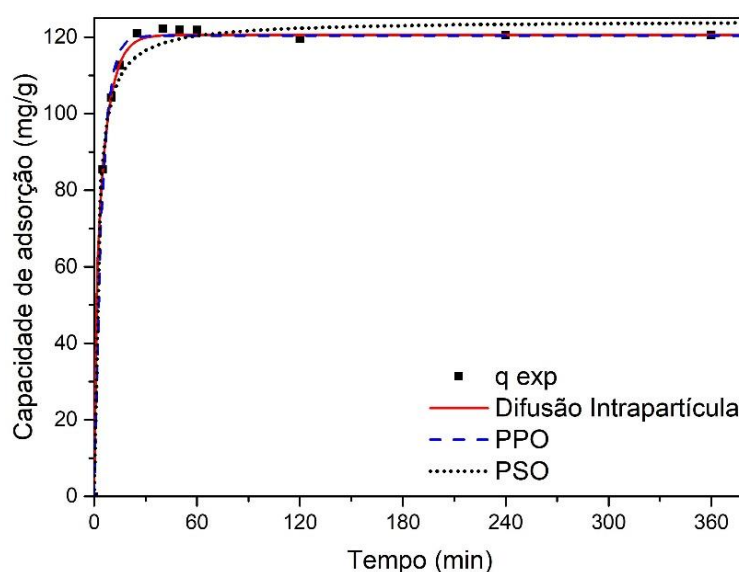


Figura 4.3 – Cinética de adsorção do GVL: dados experimentais e as curvas dos modelos cinéticos de PPO, PSO e difusão intrapartícula (pH 4; 25°C; 100 rpm; $C_{0\text{GVL}}=5$, g/L).

Observa-se na Figura 4.3 uma rápida taxa de adsorção do GVL e que em torno de 30 min o sistema alcançou o equilíbrio. Este valor foi bem menor que o obtido por IJzer *et al.* (2016) que utilizaram a resina L-493 na adsorção de hidroximetilfurfural, um também derivado da biomassa lignocelulósica, e alcançaram o equilíbrio em aproximadamente 5000 min.

Utilizou-se a função objetivo a fim de avaliar o melhor ajuste. Os valores da função objetivo e dos parâmetros dos modelos PPO, PSO e difusão intrapartícula são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros dos ajustes dos modelos cinéticos PPO, PSO e difusão intrapartícula.

PPO			
q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	Função objetivo	R ²
120,369	2226,23	51,162	0,981
PSO			
q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	Função objetivo	R ²
115,012	0,00398	67,859	0,981
Difusão intrapartícula			
D (m ² /s)	Função objetivo		R ²
8,28x10 ⁻¹¹	14,659		0,999

*T = 25 °C

Comparando os resultados da função objetivo, verifica-se que o modelo difusivo intrapartícula indicou melhor ajuste aos dados experimentais uma vez que o valor da função objetivo foi inferior aos obtidos por PPO e PSO e também teve uma maior correlação.

Wegmann & Kerkhof (2011), na adsorção da acetonitrila para a mesma resina utilizada (L-493), obtiveram um coeficiente de difusão intrapartícula de 4,6x10⁻¹⁰ m²/s a 20 °C, sendo este valor superior ao encontrado neste estudo. A acetonitrila tem tamanho molecular menor que o GVL, o que explica uma maior difusão intrapartícula para a resina L-493.

4.4 Equilíbrio de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada e avaliou-se o efeito do pH na adsorção do GVL. A quantidade removida de GVL por unidade de massa de adsorvente (q) foi avaliada pelas isotermas de adsorção. Com as isotermas é possível identificar a quantidade que o adsorvente retira da fase líquida por uma determinada massa do adsorvente, ou seja, saber a quantidade de massa necessária para a retirar o GVL da solução. Na Figura 4.4 estão representados os dados experimentais de equilíbrio juntamente com aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS, Toth e Redlich-Peterson (R-P) nos diferentes pH e ajustados pela diferença dos mínimos quadrados.

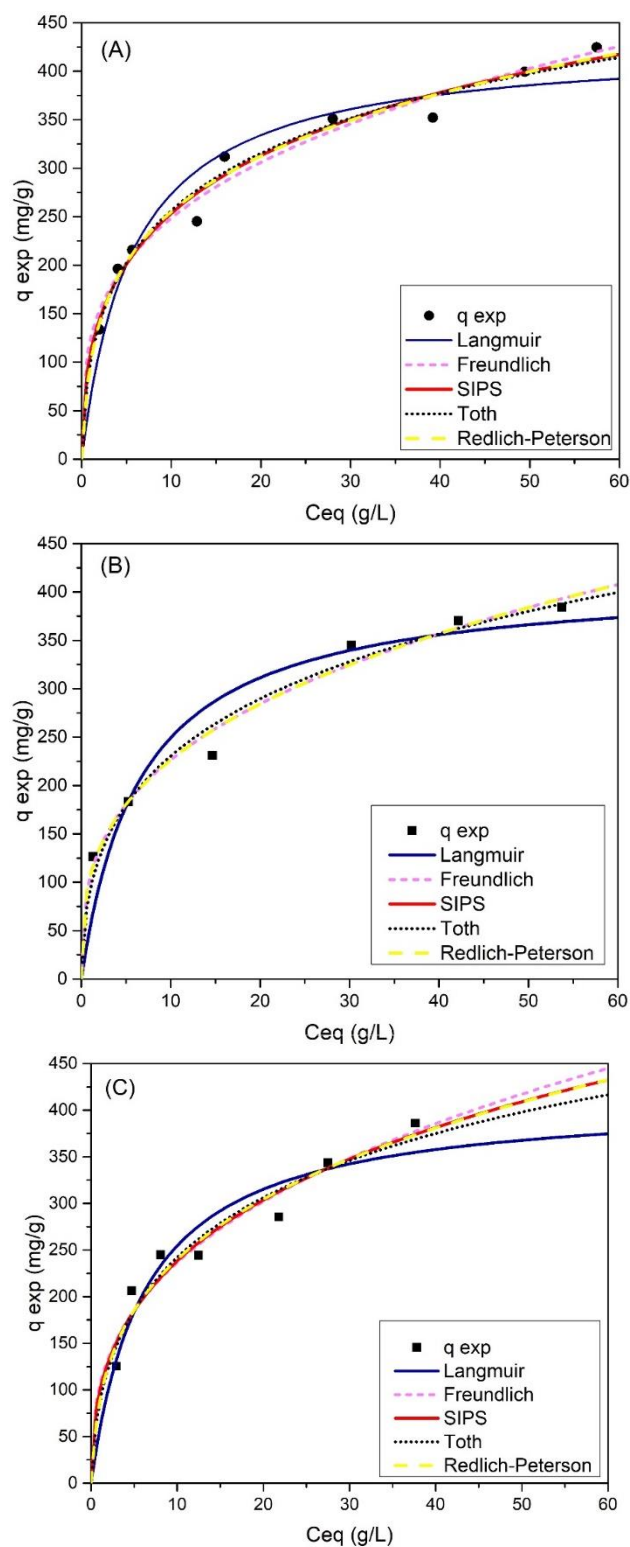


Figura 4.4 – Dados de equilíbrio experimentais e modelos ajustados de isotermas em (A) pH 2, (B) pH 4 e (C) pH 6.

Uma das formas de verificar quais modelos matemáticos se ajustaram de forma mais eficiente aos dados experimentais pode ser feito pela análise dos valores de correlação (R^2), juntamente com a menor função objetivo e ADD.

Na Tabela 4.2 encontra-se os parâmetros dos modelos que foram ajustados, bem como o coeficiente de correlação da curva (R^2), função objetivo e ADD para cada um dos modelos.

Tabela 4.2 – Resultado dos parâmetros ajustados das isotermas de equilíbrio e os valores de correlação dos modelos.

Parâmetros	pH 2	pH 4	pH 6
Langmuir			
$q_{\max}$ (mg/g)	429,622	414,754	413,694
b (L/mg)	0,174	0,150	0,159
R^2	0,971	0,953	0,951
Função objetivo	4681,50	6744,48	4252,49
ADD	7,309	13,034	8,432
Freundlich			
K_F (mg/g)	124,525	106,544	105,054
n_F	0,300	0,327	0,352
R^2	0,987	0,989	0,966
Função objetivo	1991,05	1277,89	2939,19
ADD	5,075	4,848	8,878
SIPS			
q_{mS} (mg/g)	866,8	2191,16	1525,42
BS (L/mg)	0,145	0,049	0,069
n_S	0,452	0,369	0,425
R^2	0,988	0,988	0,966
Função objetivo	1740,62	1379,15	2963,81
ADD	4,496	5,231	8,868
Toth			
q_{mT} (mg/g)	153,024	106,544	127,948
KT (mg/L)	0,830	0	0,855
n_T	1,331	1,487	1,427
R^2	0,989	0,989	0,968
Função objetivo	1603,05	1277,89	2811,05
ADD	4,496	5,231	8,868
Redlich-Peterson			
q_{mRP} (mg/g)	165,929	106,562	135,875
BRP (L/mg)	1,53042	5420,39	1,88
n_{RP}	0,767	0,672	0,710
R^2	0,989	0,989	0,967
Função objetivo	1629,20	1278,07	2861,79
ADD	4,068	4,849	8,661

Analisando os parâmetros estatísticos não é possível determinar o modelo de isoterma que teve o melhor ajuste aos dados experimentais e na literatura, não foram encontrados dados disponíveis sobre a isoterma de adsorção do GVL para a resina L-493.

Trindade-Junior (2015) obteve dados experimentais de equilíbrio em coluna da adsorção do GVL usando a resina XAD4, neste sistema o modelo de Henry foi que melhor representou o comportamento de equilíbrio da adsorção.

Wegmann, Suárez García & Kerkhof (2011) utilizaram a resina L-493 na adsorção de acetonitrila e ajustaram a isoterma de Langmuir, a qual obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 787,9 mg/g. A resina L-493 foi utilizada na adsorção de butanol, em que foi ajustada a isoterma de Langmuir e obteve uma capacidade máxima de adsorção de 0,36 g/g a 37 °C (XUE *et al.*, 2016).

Optou-se por utilizar o modelo de Langmuir devido sua simplicidade e eficiência. A fim de comparação da capacidade de adsorção nos diferentes pHs, a Figura 4.7 apresenta as isotermas de Langmuir e os resultados experimentais de equilíbrio.

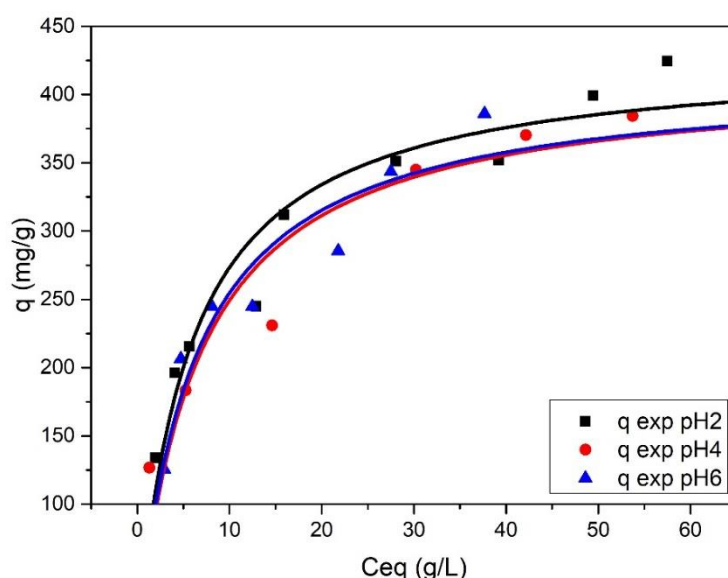


Figura 4.5 – Resultados experimentais de equilíbrio ajustados a isoterma de Langmuir nos valores de pH 2, pH 4 e pH 6.

Os resultados apresentados na Figura 4.7 mostram que em pH 2, a capacidade de adsorção teve um pequeno aumento quando comparado aos pHs 4

e 6. Como o pH natural de uma solução aquosa de GVL e GL é 4, optou-se por não fazer alterações no pH, devido este pH estar na faixa do pH_{pcz} , bem como não ter diferença significativa a 5% pelo teste de Tukey entre os valores de pH.

O pH afeta a adsorção quando o adsorvato e/ou o adsorvente possuem íons que possam se dissociar. Esteres, como o GVL, são altamente estáveis e não tendem a se dissociar, ou seja, o pH não tem grande efeito na sua adsorção.

4.5 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados utilizando a resina L-493 em dez experimentos variando a concentração inicial de GVL, a vazão da alimentação e a quantidade de resina.

Os valores da concentração de GVL e GL na alimentação, assim como a massa da resina (m_{resina}), a altura da coluna (H_L) utilizadas em cada experimento, entre outras condições que cada coluna foi operada estão apresentados na Tabela 4.3. Todas as colunas operaram a temperatura constante de 25 °C e alimentadas com uma solução de pH 4.

Tabela 4.3 – Parâmetros e condições operacionais de cada coluna de leito fixo

Ensaio	C_{GVL} (g/L)	C_{GL} (g/L)	H_L (cm)	m_{resina} (g)	Q (cm ³ /min)	ε
A	18,27	66,86	19,0	3,2654	1,7	0,27
B	27,74	67,59	19,5	3,3771	1,7	0,23
C	22,77	64,56	19,5	3,3499	1,7	0,24
D	18,11	64,74	19,3	3,3035	1,7	0,23
E	13,67	64,84	19,7	3,3891	1,7	0,28
F	9,15	60,44	18,7	3,2628	1,7	0,31
G	18,18	62,89	10,0	1,7004	1,7	0,28
H	17,99	64,41	15,0	2,5749	1,7	0,18
I	17,98	62,39	19,0	3,3848	2,7	0,28
J	18,23	61,91	19,0	3,2237	3,7	0,26

Estes parâmetros foram utilizados no cálculo das curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Os ensaios A e D foram realizados nas mesmas condições, indicando uma duplicidade, com isso fez-se uma média aritmética dos

resultados experimentais para simulação da curva de ruptura, denominada (AD), e o maior desvio-padrão de C/C0 dos dados experimentais foi de $\sigma = 0,056$.

A porosidade calculada da coluna apresentou valores entre 0,18 e 0,31, resultados coerente de acordo com Trindade-Junior (2015) que encontrou uma porosidade média de 0,22 e Wu et al. (2014) encontraram uma porosidade de 0,45 para uma resina Hiper-Cross-Linked que é o caso da L-493. A porosidade média calculada foi equivalente a 0,25, que é um valor intermediário entre a literatura referenciada, por isso pode-se afirmar que apresentou um resultado consistente.

Por se tratar de uma solução contendo GL e GVL, dois compostos orgânicos, houve a preocupação na competição de adsorção das espécies e para verificar se realmente não possui uma adsorção competitiva, avaliou-se a concentração de GL na coluna durante os ensaios. Na Figura 4.8 pode ser observado a adsorção de GL da Coluna J.

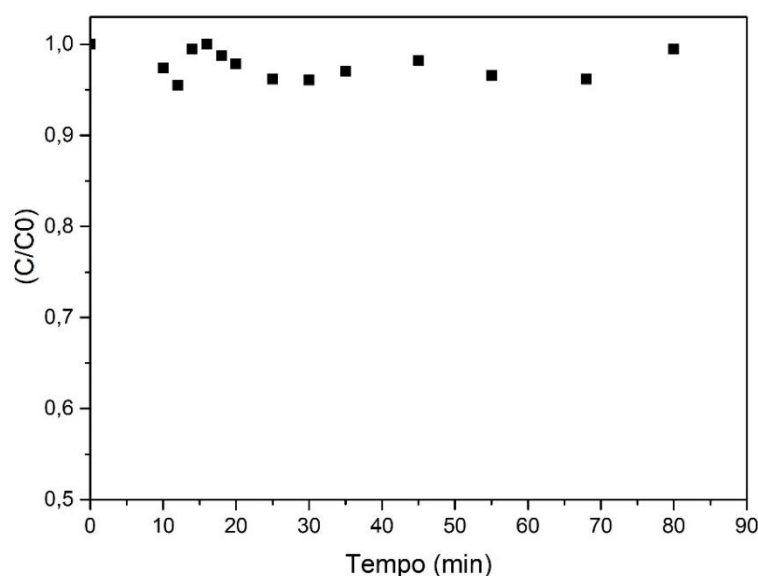


Figura 4.6 – Adsorção da glicose na coluna J

Em estudos com dois ou mais adsorbatos em solução é frequente a ocorrência de adsorção competitiva. Este comportamento já foi estudado por diversos pesquisadores, entre eles estão os trabalhos de Issa et. al. (2017), Lin et. al. (2015), Kleinübing et. al. (2012). No ensaio estudado não observada uma competição de adsorção significativa e com isso todos os ensaios para a modelagem matemática foi considerada uma adsorção monocomponente do GVL.

Trindade-Junior (2015) também estudou a adsorção da glicose em coluna de leito fixo para a resina XAD4 e mostrou ser uma adsorção monocomponente de GVL. Para as resinas L-493 e XAD4 a adsorção não demonstrou ser competitiva, porém para outros adsorventes são necessárias mais informações.

Os dados experimentais e as curvas de ruptura simuladas estão apresentados nas Figura 4.7. a Figura 4.15. No modelo foi utilizado a isoterma de Langmuir e os valores dos parâmetros utilizados foram: $q_{max} = 414,754$ (mg/g); $b = 0,150641$ (L/mg). Condições fixas: T=25 °C, pH 4;

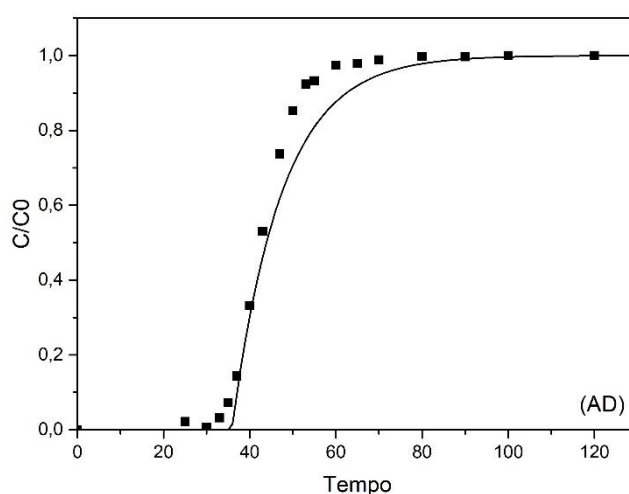


Figura 4.7 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (AD) $C_{0GVL}=18,19$ g/L, $H_L=19,1$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

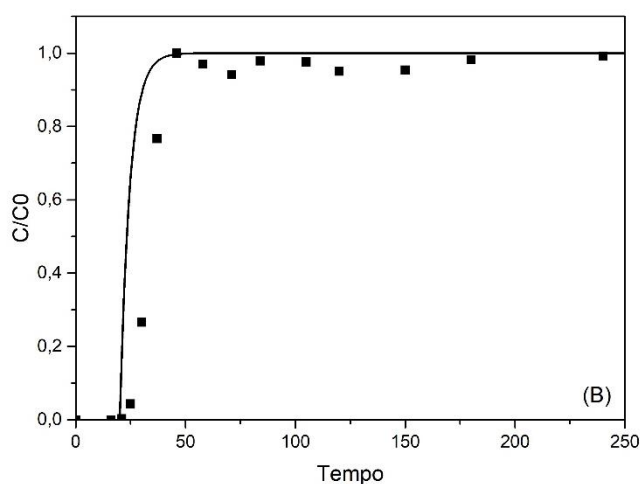


Figura 4.8 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (B) $C_{0GVL}=27,74$ g/L, $H_L=19,5$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

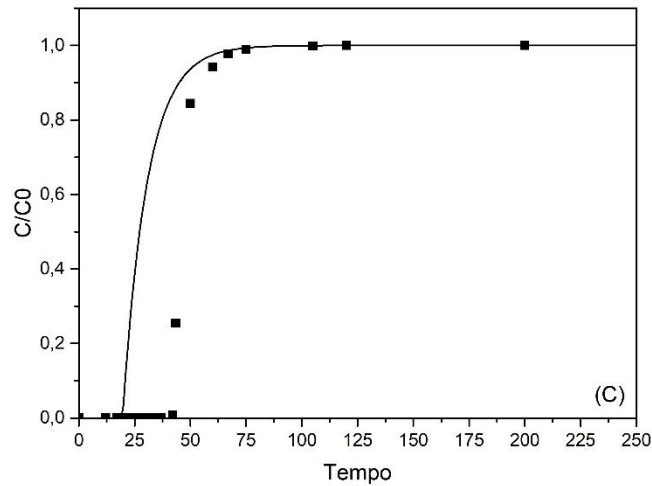


Figura 4.9 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (C) $C_{0GVL}=22,77$ g/L, $H_L=19,5$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

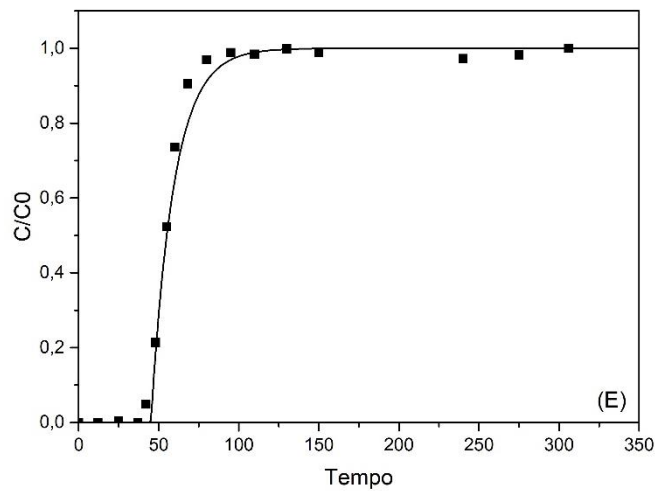


Figura 4.10 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (E) $C_{0GVL}=13,67$ g/L, $H_L=19,7$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

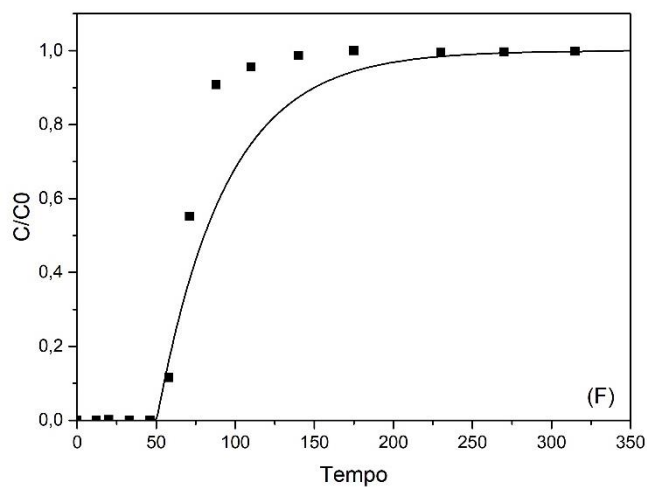


Figura 4.11 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (F) $C_{0GVL}=9,15$ g/L, $H_L=18,7$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

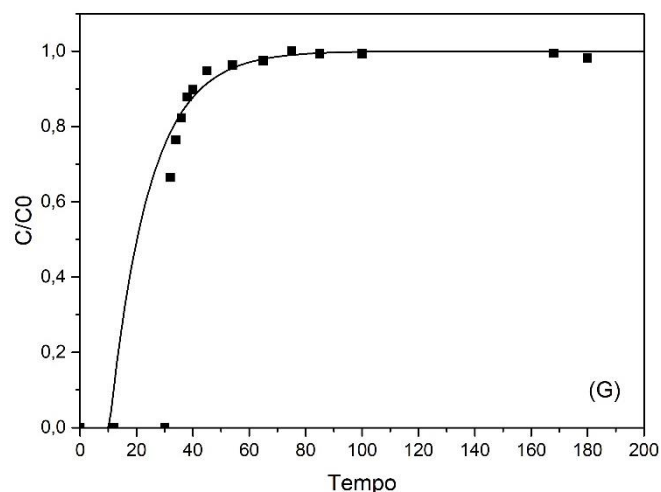


Figura 4.12 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (G) $C_{0GV L}=18,18$ g/L, $H_L=10,0$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

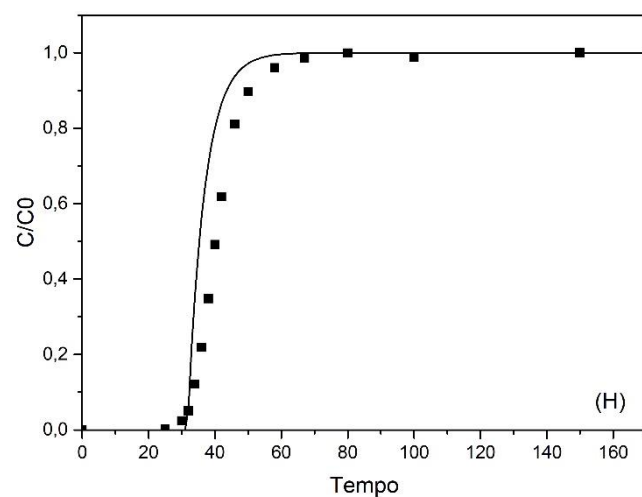


Figura 4.13 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (H) $C_{0GV L}=17,99$ g/L, $H_L=15,0$ cm, $Q=1,7$ mL/min;

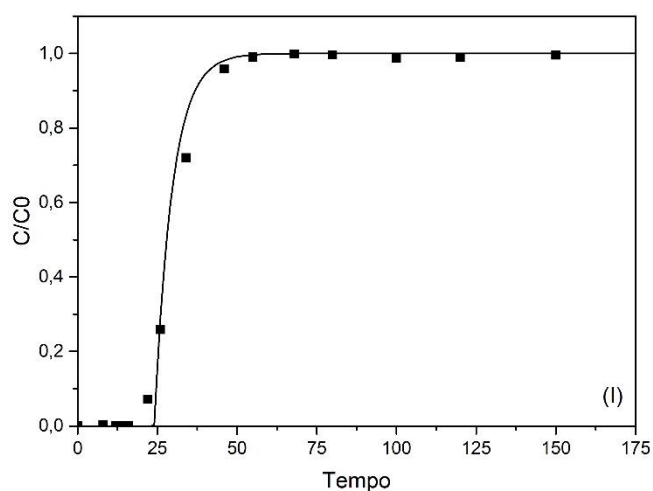


Figura 4.14 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (I) $C_{0GV L}=17,98$ g/L, $H_L=19,0$ cm, $Q=2,7$ mL/min;

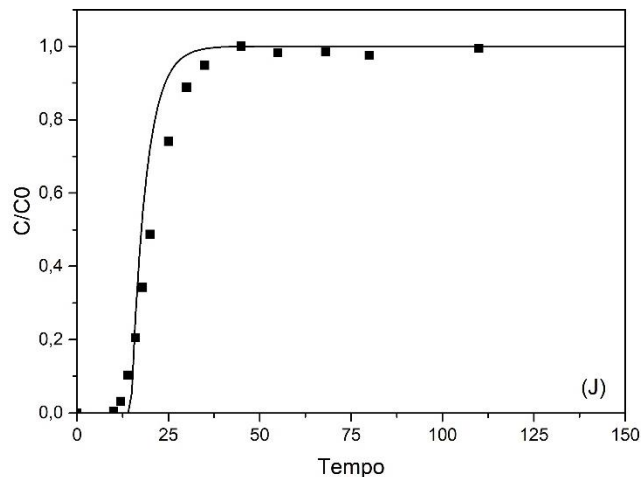


Figura 4.15 – Curva de ruptura experimental e simulada pelo modelo LDF do ensaio (J) $C_{0GV L}=18,23$ g/L, $H_L=19,0$ cm, $Q=3,7$ mL/min;

Como a curva de ruptura na coluna não é realizado em duplicata, pode-se confiar no resultado devido à similaridade com a curva de ruptura simulada, indicando uma possível reprodutibilidade do experimento (IJZER *et al.*, 2016). As simulações apresentaram resultados satisfatórios aos dados experimentais.

A Tabela 4.4 apresenta os valores do parâmetro da transferência de massa no filme sólido (k_s), bem como sua função objetivo, dada pelo erro médio absoluto, dos ensaios realizados.

Tabela 4.4 – Resultado do parâmetro k_s e a função objetivo dos ensaios

Ensaio	$C_{GV L}$ (g/L)	k_s (min^{-1})	f
AD	18,19	0,0866	0,103
B	27,74	0,2229	0,855
C	22,77	0,0908	3,002
E	13,67	0,0699	0,028
F	9,15	0,0231	0,198
G	18,18	0,0709	0,595
H	17,99	0,1947	0,488
I	17,98	0,1809	0,020
J	18,23	0,2462	0,156

O menor valor da função objetivo indica a curva de ruptura que melhor descreveu os dados experimentais, sendo esta a coluna I, que foi realizada nas condições: $C_{0GV L}=17,98$ g/L, $H_L=19,0$ cm, $Q=2,7$ mL/min.

Analisando o coeficiente de transferência de massa no filme sólido com dados obtidos por Trindade-Junior (2015), que considerou as mesmas condições operacionais ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $Q=1,7\text{ cm}^3/\text{min}$) em concentrações iniciais de GVL e resina diferente, temos: $k_s = 0,2472$ para $C_0=25,0815\text{ g/L}$; $k_s = 0,1310$ para $C_0=25,7318\text{ g/L}$; $k_s = 0,2723$ para $C_0=16,7708\text{ g/L}$. De acordo com a literatura, maior coeficiente de difusão intrapartícula geram curvas de ruptura mais inclinadas, com menor ZTM (BORBA, CARLOS EDUARDO, 2006; RUSSO *et al.*, 2017; SIRCAR, 2018).

Na Tabela 4.5 temos os resultados dos cálculos da capacidade de adsorção útil (qU) e total ou de saturação (qt), a eficiência, altura útil (H_u) e a ZTM dos ensaios das colunas de leito fixo.

Tabela 4.5 – Resultados de cálculos efetuados para os ensaios

Ensaio	qU (g/g)	qt (g/g)	Eficiência (%)	H_u (cm)	ZTM (cm)
AD	0,1885	0,2434	77,43	14,94	4,35
B	0,1429	0,1927	74,17	14,46	5,04
C	0,2472	0,3139	78,76	15,36	4,14
E	0,2399	0,3237	74,10	14,59	5,10
F	0,2820	0,4054	69,57	13,01	5,69
G	0,0873	0,0986	88,51	8,85	1,15
H	0,1390	0,1813	76,69	11,50	3,49
I	0,1822	0,2865	63,60	12,08	6,91
J	0,1481	0,2582	57,36	10,89	8,10

A menor ZTM encontrada (1,15 cm) foi da coluna G ($C_{0\text{GVL}}=18,18\text{ g/L}$, $H_L=10,0\text{ cm}$, $Q=1,7\text{ mL/min}$; $k_s=0,0709$), sendo assim, este ensaio indica uma menor resistência à difusão, que é originada por uma isoterma favorável, comprovada pela maior eficiência calculada (88,51%). Já o ensaio J ($C_{0\text{GVL}}=18,23\text{ g/L}$, $H_L=19,0\text{ cm}$, $Q=3,7\text{ mL/min}$; $k_s=0,24621$) foi o que obteve a maior ZTM e teve uma eficiência de 57,36%, o menor dos valores encontrados. Ou seja, a ZTM é inversamente proporcional a eficiência da adsorção, quanto maior a ZTM, menor é a eficiência da coluna.

A ZTM tem alterações significativas conforme a variação da concentração do GVL, da altura do leito fixo e da vazão da solução, com isso analisamos graficamente os seus efeitos.

4.5.1 Efeito da concentração de alimentação

A concentração de alimentação foi variada de 9,15 a 27,74 g/L para avaliar o efeito nas curvas de ruptura. Manteve-se fixa a vazão de alimentação (1,7 mL/min) e altura do leito (20 cm). As curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF podem ser observadas na Figura 4.16.

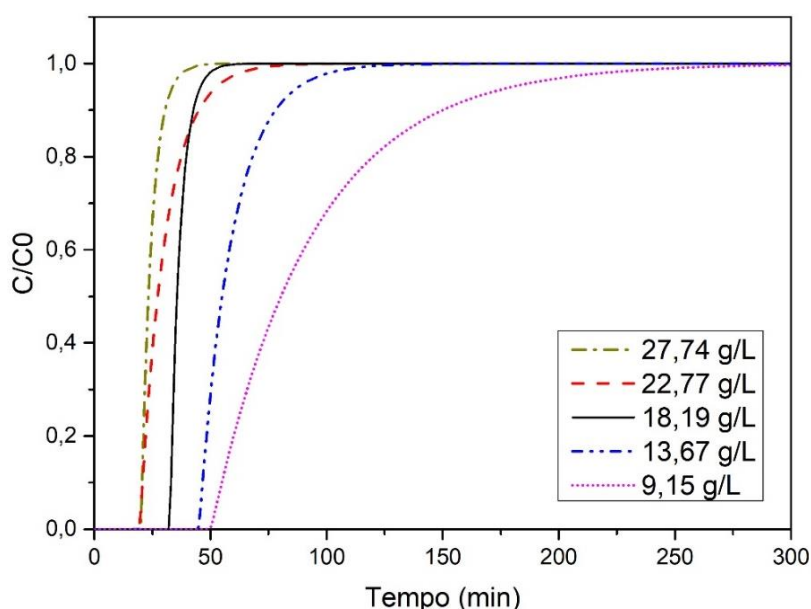


Figura 4.16 – Avaliação da concentração nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (B) $C_{0GVL}=27,74$ g/L, (C) $C_{0GVL}=22,77$ g/L, (AD) $C_{0GVL}=18,19$ g/L, (E) $C_{0GVL}=13,67$ g/L e (F) $C_{0GVL}=9,15$ g/L.

Observando os dados da Tabela 4.5 e da Figura 4.16, verifica-se que com a redução da concentração de alimentação de GVL na coluna de leito fixo temos uma curva menos inclinada, ou seja, maiores comprimentos de ZTM. Porém não é isto que ocorre, a menor ZTM pertence a coluna C (4,14 cm) a qual possui a maior eficiência (78,76%), pois menores ZTM se dá por menores resistência difusional.

O efeito causado pela concentração é uma distensão do tempo de operação até a saturação do leito, quanto menor a concentração mais tempo de

operação será necessário. Ghorai & Pant (2004) relataram que a maior concentração estudada gerou uma curva de ruptura mais íngreme.

Lin e seus colaboradores (2017) estudaram o comportamento das curvas de ruptura na adsorção de ácido levulínico em resina SY-01 e encontraram menores ZTM (4,92 cm) para maiores concentrações (10 g/L).

A medida que aumenta a concentração, as curvas de ruptura se tornam mais íngremes e menor é o tempo até a saturação do leito. Isso demonstra que a mudança de gradiente de concentração afeta a taxa de saturação e o tempo de ruptura, ou seja, o processo de difusão depende da concentração (AHMAD; HAMEED, 2010).

Analisando apenas os dados do ensaio de maior concentração (B) e o de menor concentração (F), quando reduz a concentração diminui a resistência a transferência de massa, diminuindo a ZTM e aumentando a eficiência. Observando o coeficiente de transferência de massa no filme sólido (k_s) ele é maior para a coluna B (0,2223 min⁻¹) e menor para a coluna F (0,0211 min⁻¹). Pode-se assim dizer que o k_s tem efeito significativo sob a concentração de alimentação.

Matta e seus colaboradores (2008) estudaram a adsorção em leito fixo de corante em carvão ativado de babaçu, e notaram que o coeficiente de transferência de massa (k_s) é muito sensível a mudança da concentração, levando a variações visíveis na modelagem da curva de ruptura.

4.5.2 Efeito da altura do leito fixo

Variou-se a altura do leito fixo em 10, 15 e 20 cm nas condições fixas de concentração (18 g/L) e vazão de alimentação (1,7 mL/min). O efeito da altura do leito nas curvas de ruptura é observado na Figura 4.17.

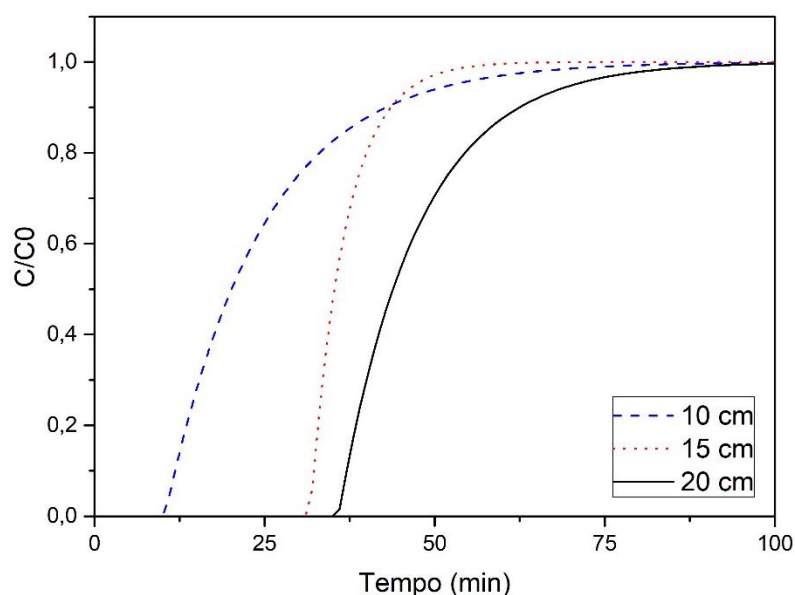


Figura 4.17 – Avaliação da altura do leito nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (AD) 20 cm, (G) 10 cm, (H) 15 cm.

O menor comprimento de ZTM foi encontrada na menor altura de leito fixo (coluna G) e indicou uma maior eficiência (88,51%), com a menor quantidade adsorvida de GVL até o ponto de ruptura (qU) e até a saturação (qt) conforme os dados na Tabela 4.4. A alta capacidade de adsorção foi observada na maior altura do leito (coluna AD) devido ao aumento da massa do adsorvente, que proporcionou mais sítios ativos para a adsorção, bem como um maior tempo de contato da solução com a resina.

Quanto aumenta-se o tamanho do leito, ocorre um aumento do tempo de operação até a saturação (AHMAD; HAMEED, 2010). A inclinação da curva de ruptura diminuiu com o aumento da altura do leito, resultando em uma maior ZTM.

Lin e seus colaboradores (2017) analisaram o efeito causado pela altura do leito e também constataram que é diretamente proporcional a ZTM.

Entre os ensaios AD e H, 20 e 15 cm respectivamente, não houve diferença significativa na simulação dos dados experimentais, porem entre os coeficientes de transferência de massa, a coluna H teve um coeficiente menor e melhor ajuste aos dados experimentais.

O coeficiente de transferência de massa não deveria sofrer alterações com a variação da altura da coluna, indicando que o modelo não representa bem os

dados experimentais. O k_s é um parâmetro muito sensível, que com pequenas perturbações causam significativas mudanças nas curvas de ruptura (DA SILVA *et al.*, 2002).

Na Figura 4.18 podemos analisar o tempo de ruptura de acordo com a altura do leito.

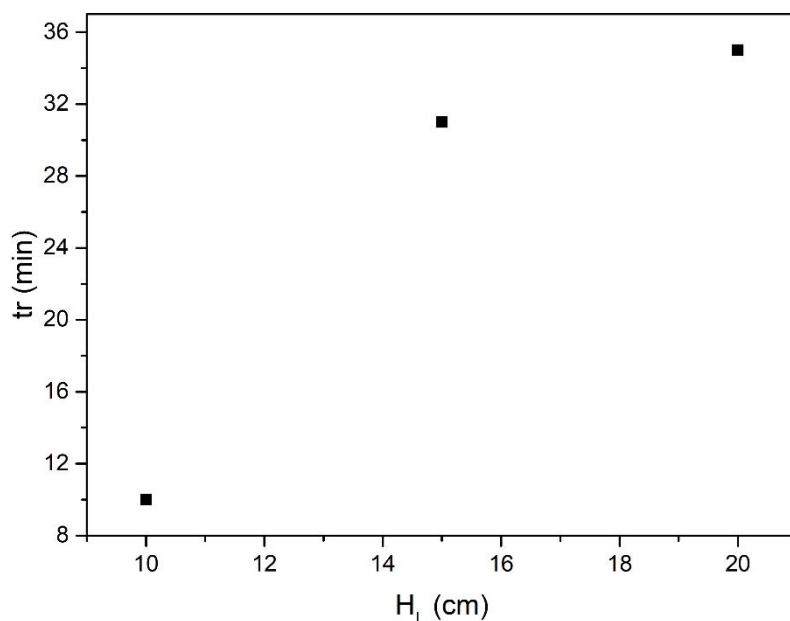


Figura 4.18 – Tempo de ruptura em função da altura do leito fixo

Na Figura 4.18 observamos uma tendência: com o aumento da altura do leito temos um aumento do tempo de ruptura da coluna de leito fixo. Embora maiores alturas de leito são desejáveis elas não devem ser muito altas, pois a vazão na saída da coluna fica instável (LIN *et al.*, 2017).

A altura do leito fixo é diretamente proporcional ao tempo de ruptura, considerando que um maior leito tem uma maior quantidade de resina, levará mais tempo para a saturação do leito.

4.5.3 Efeito da vazão de alimentação

A vazão teve variações de 1,7, 2,7 e 3,7 mL/min nos ensaios realizados. Como condições fixas a concentração de alimentação (18 g/L) e a altura do leito

(20 cm). Na Figura 4.19 observa-se as curvas de ruptura simuladas a fim de avaliação do efeito da vazão.

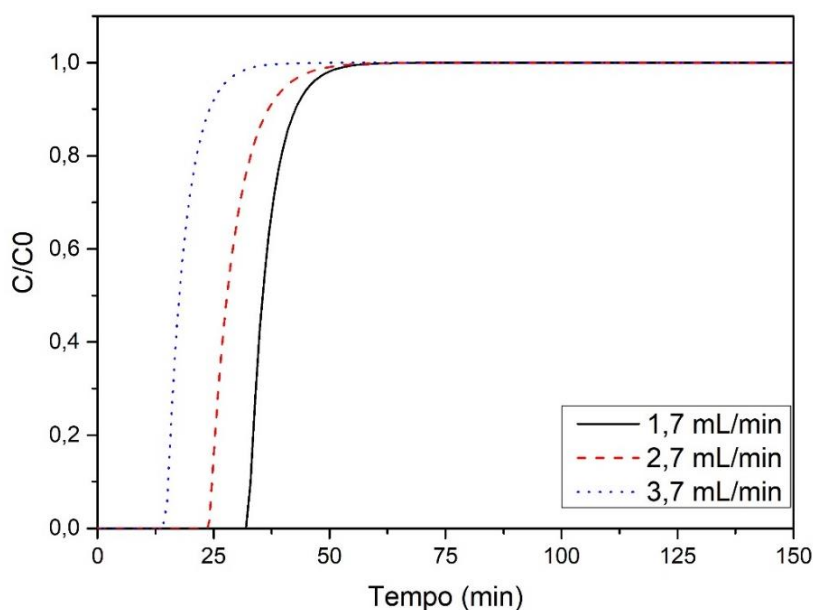


Figura 4.19 – Avaliação da vazão nas curvas de ruptura simuladas pelo modelo LDF. Ensaios: (AD) 1,7 mL/min, (I) 2,7 mL/min, (J) 3,7 mL/min.

O efeito da vazão é observado pela Figura 4.18, na qual as menores vazões tiveram menores tempos de ruptura. Mesmo com menores tempos de ruptura os três ensaios tiveram capacidade adsorvida útil semelhantes. O comportamento das curvas de ruptura tem semelhança, bem como o tempo que leva até saturação da coluna (de 9 a 12 min).

IJzer e seus colaboradores (2016) também estudaram o comportamento das curvas de ruptura mediante alteração na vazão, e relataram que devido o baixo efeito observado no gráfico, indica que a adsorção interna é muito eficiente e que a difusão do filme externo não afeta a sua adsorção. Já para este estudo, observa-se que a difusão no filme externo também é importante para a adsorção de GVL pois com o aumento da vazão a curva de ruptura gerou maior comprimento de ZTM (8,10 cm).

Assim como a altura, a vazão não é um parâmetro que afeta o k_s , porém também teve variações, confirmando o fato que o modelo não apresentou satisfatória correlação aos dados experimentais.

Em baixas vazões o tempo de residência na coluna é mais longo e a resina tem mais tempo para adsorver o GVL (IJZER *et al.*, 2016) devido à resistência difusional, porém resultam em elevados tempos de residência. Ghorai & Pant (2004) perceberam que com uma menor vazão, o tempo de adsorção foi muito eficiente. O efeito da vazão no tempo de ruptura é demonstrado na Figura 4.20.

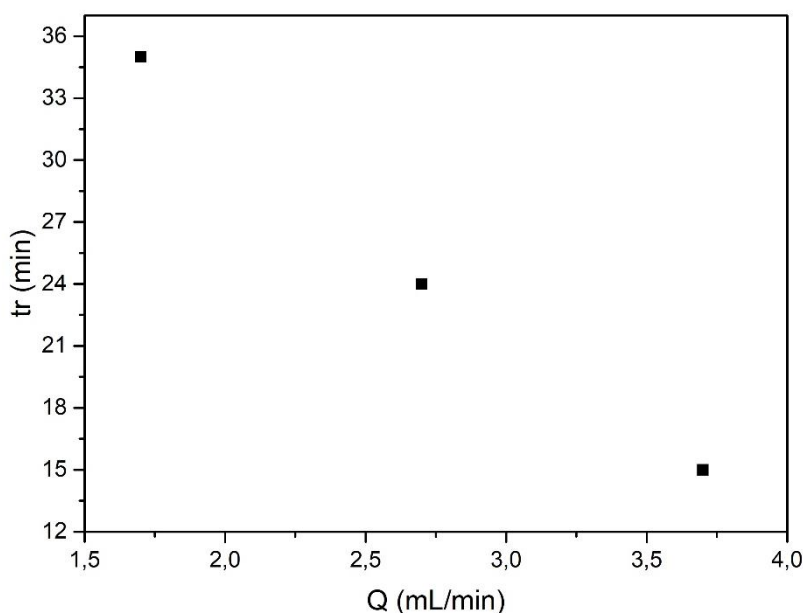


Figura 4.20 – Tempo de ruptura em função da vazão de entrada

O comportamento do tempo de ruptura é inversamente proporcional a vazão, ou seja, enquanto aumenta o tempo de ruptura a vazão reduz. Isso pode ser explicado devido ao fato de que com o aumento da vazão, aumenta-se a ZTM, pois há um aumento da resistência difusional (PAN *et al.*, 2005). Pode-se concluir que uma adsorção mais favorável se dá com uma menor ZTM.

Nos experimentos realizados uma melhor eficiência foi apresentada com a vazão 1,7 mL/min conforme demonstrado na Tabela 4.5. De acordo com Naja & Volesky (2006) uma vazão muito alta causaria um baixo tempo de ruptura, enquanto que uma baixa vazão pode não ser desejável para o processo.

5 CONCLUSÃO

O enfoque principal deste estudo está no processo de adsorção do GVL, que foi realizado em batelada para seleção do adsorvente e a determinação dos dados de equilíbrio e cinéticos e aplicados em coluna de leito fixo. No processo e adsorção do GVL em coluna de leito fixo foram avaliadas as variáveis: concentração de entrada, altura do leito e vazão volumétrica. As conclusões obtidas no trabalho foram as seguintes:

- Constatou na seleção dos adsorventes testados (Amberlite XAD16, Dowex Optipore L-493, Sepabeads SP850, Sepabeads SP825L, carvão ativado e argila organofílica), que a resina Dowex Optipore L-493 se mostrou mais eficiente que as demais, sendo utilizada para estudos mais detalhados quanto a cinética, equilíbrio de adsorção e aplicação em coluna de leito fixo.
- A adsorção é favorecida com pH mais ácido.
- Aplicando nos modelos cinéticos a resina obteve uma rápida taxa de adsorção, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 30 min com um melhor ajuste ao modelo pseudo primeira ordem.
- Dos modelos de equilíbrio de adsorção estudados, todos tiveram ajustes parecidos, sendo utilizada para aplicação em coluna a isoterma de Langmuir, com uma capacidade máxima de adsorção de 414,75 mg/g em pH 4 a 25 °C.
- O modelo LDF nos dados experimentais representou apropriadamente as curvas de ruptura experimentais.
- No experimento de coluna de leito fixo foi possível comprovar que não houve competição entre a GL e o GVL na resina L-493, o que facilitou a simulação e obtenção dos parâmetros, bem como a sua aplicação será eficiente em escalas maiores.
- Avaliando o efeito da concentração de alimentação na curva de ruptura obtida através da resolução dos modelos matemáticos pode-se perceber que todas as curvas de ruptura analisadas, o tempo de

saturação e o tempo de ruptura diminuem com o aumento da concentração de alimentação, e isso se deve ao gradiente de concentração

- O efeito da altura resulta num aumento proporcional do tempo de ruptura com a altura, devido aumento da massa do adsorvente.
- A vazão sofre alterações na difusão do filme externo, em que menores vazões geram maiores tempos de ruptura e menores ZTM.
- Em comparação aos coeficientes de transferência de massa no filme sólido observa-se que o modelo não é consistente aos dados experimentais, devido a sua alteração nas colunas que foram avaliadas a vazão da solução e altura do leito, porém foi possível avaliar as correlações dos efeitos de forma eficiente.

De forma geral, o estudo pôde selecionar um ótimo adsorvente com alta afinidade e capacidade de remoção do GVL de uma solução aquosa com glicose, com boa aplicação em coluna de leito fixo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuidade da pesquisa científica é de fundamental importância. Com isso, são recomendadas as seguintes sugestões:

- Estudar a dessorção da resina L-493 e avaliar o ciclo adsorção/dessorção;
- Estudar a maximização da eficiência do sistema em leito fixo;
- Realizar de estudos em diferentes temperaturas para verificar o efeito termodinâmico;
- Estudar o aumento de escala do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- ABBURI, K. **Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin.** *Journal of Hazardous Materials*, pH effect, v. 105, n. 1–3, p. 143–156, 2003.
- ABIA, A. A.; ASUQUO, E. D. **Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents.** *African Journal of Biotechnology*, v. 5, n. 16, p. 1475–1482, 2006.
- AHMAD, A. *et al.* **New generation Amberlite XAD resin for the removal of metal ions: A review.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 31, p. 104–123, 2015.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. **Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1–3, p. 298–303, 2010.
- ALMEIDA, J. R. *et al.* **Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82, n. 4, p. 340–349, 2007.
- ALONSO, D. M. *et al.* **Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts.** *Catal. Sci. Technol.*, v. 3, n. 4, p. 927–931, 2013.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. **Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass.** *Green Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 584, 2013.

ANDINI, S. *et al.* **Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite.** *Applied Clay Science*, v. 31, n. 1–2, p. 126–133, 2006.

ARAUJO, A. L. P. DE *et al.* **Avaliação da viabilidade de regeneração de colunas de argila bofe na adsorção de zinco.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011. Porto de Galinhas. *Anais...* p. 2737–2748

ATTARD, T. M. *et al.* **Biomass as a Feedstock.** 2. ed. In: *Introduction to Chemicals from Biomass*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. p. 31–52.

BERECZKY, Á. *et al.* **Effect of γ -Valerolactone Blending on Engine Performance, Combustion Characteristics and Exhaust Emissions in a Diesel Engine.** *Natural Resources*, v. 5, n. 5, p. 177–191, 2014.

BHARATHIRAJA, B. *et al.* **Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 68, p. 788–807, 2017.

BILAL, M. *et al.* **Biotransformation of lignocellulosic materials into value-added products—A review.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 98, p. 447–458, 2017.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, n. 3, p. 523–544, 1920.

BORBA, C. E. **Estudo Do Processo De Troca Iônica Do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando a Resina Amberlite Ir 120.** 2009. Campinas: Engenharia Química, Universidade Estadual de

Campinas, 2009. 179 f. Tese (Doutorado).

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Campinas: Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado).

BORBA, C. E. *et al.* **Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006.

CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, Ó. J. **Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities.** *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2415–2457, 2007.

CHANDEL, A. K.; SINGH, O. V. **Weedy lignocellulosic feedstock and microbial metabolic engineering: advancing the generation of “Biofuel”.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 89, n. 5, p. 1289–1303, 2011.

CHOUNG, J.-H. *et al.* **Adsorption Equilibria of Toluene on Polymeric Adsorbents.** *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, n. 4, p. 954–958, 2001.

CHU, K. . **Improved fixed bed models for metal biosorption.** *Chemical Engineering Journal*, v. 97, n. 2–3, p. 233–239, 2004.

DA SILVA, E. A. *et al.* **Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column.** *Process Biochemistry*, v. 38, n. 5, p. 791–799, 2002.

DĄBROWSKI, A. **Adsorption — from theory to practice.** *Advances in Colloid and Interface Science*, diffusion, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DĄBROWSKI, A. *et al.* **Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review.** *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.

DERLE, S. N.; PARIKH, P. A. **Hydrogenation of levulinic acid and γ -valerolactone: steps towards biofuels.** *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 4, n. 4, p. 293–299, 2014.

EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A. **Modelling of adsorption processes.** *Mathematical Modelling*. Qatar, Arab Emirates: Nova Publishers, Inc, 2011.

FEBRIANTO, J. *et al.* **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. **Über die Adsorption in Lösungen.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907.

GALBE, M.; ZACCHI, G. **A review of the production of ethanol from softwood.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 59, n. 6, p. 618–628, 2002.

GAO, X. *et al.* **Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 102, p. 142–150, 2017.

- GARCÍA-MATEOS, F. J. *et al.* **Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments.** *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 18–30, 2015.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations.** 3. ed. University of Minnesota: Prentice-Hall International, Inc., 1993.
- GHAZY, M. *et al.* **Adsorption isotherms and kinetics of activated carbon/Difluoroethane adsorption pair: Theory and experiments.** *International Journal of Refrigeration*, v. 70, p. 196–205, 2016.
- GHORAI, S.; PANT, K. K. **Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed.** *Chemical Engineering Journal*, v. 98, n. 1–2, p. 165–173, 2004.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.
- GUTSCHE, R.; BUNKE, G. **Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 16, p. 4203–4217, 2008.
- HAELSSIG, J. B.; TREMBLAY, A. Y.; THIBAUT, J. **Technical and Economic Considerations for Various Recovery Schemes in Ethanol Production by Fermentation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 16, p. 6185–6191, 2008.
- HAHN-HÄGERDAL, B. *et al.* **Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today.** *Trends in Biotechnology*, v. 24, n. 12, p. 549–556, 2006.

- HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. **Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1–3, p. 237–244, 2008.
- HAN, J. *et al.* **A lignocellulosic ethanol strategy via nonenzymatic sugar production: Process synthesis and analysis.** *Bioresource Technology*, v. 182, p. 258–266, 2015.
- HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B. **Process analysis and Simulation: Deterministic systems.** New York: John Wiley & Sons, INC, 1968.
- HO, Y. .; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.
- HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. **Kinetics Of Pollutant Sorption By Biosorbents: Review.** *Separation and Purification Methods*, v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000.
- HO, Y.-S. **Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant.** *Adsorption*, v. 10, p. 151–158, 2004.
- IJZER, A. C. *et al.* **Adsorption kinetics of Dowex TM Optipore TM L493 for the removal of the furan 5-hydroxymethylfurfural from sugar.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 91, n. 1, p. 96–104, 2016.
- IJZER, A. C. *et al.* **Performance analysis of aromatic adsorptive resins for the effective removal of furan derivatives from glucose.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 90, n. 1, p. 101–109, 2015.

- IPEK, I.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. **Separation of bisphenol A and phenol from water by polymer adsorbents: Equilibrium and kinetics studies.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 16, p. 206–211, 2017.
- ISSA, A. A. *et al.* **Application of Partial Least Squares-Kernel Calibration in Competitive Adsorption Studies Using an Effective Chemically Activated Biochar.** *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 45, n. 4, p. 1600333, 2017.
- JAHNAVI, G. *et al.* **Status of availability of lignocellulosic feed stocks in India: Biotechnological strategies involved in the production of Bioethanol.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 798–820, 2017.
- JOHN, R. P. *et al.* **Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol.** *Bioresource Technology*, v. 102, n. 1, p. 186–193, 2011.
- KLEINÜBING, S. J. *et al.* **Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*.** *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 16–22, 2012.
- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Mass transport model for the fixed bed sorption of metal ions on bone char.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 14, p. 3458–3469, 2003.
- KONG, X. *et al.* **Biobutanol production from sugarcane bagasse hydrolysate generated with the assistance of gamma-valerolactone.** *Process Biochemistry*, v. 51, n. 10, p. 1538–1543, 2016.

- KYZAS, G. Z. *et al.* **New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 209, p. 87–93, 2015.
- LANGMUIR, I. **The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids.** *Journal of the American Chemical Society*, p. 2221–2295, 1916.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. **A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 109, n. 6, p. 495–504, 2016.
- LEE, S. C. **Removal and recovery of acetic acid and two furans during sugar purification of simulated phenols-free biomass hydrolysates.** *Bioresource Technology*, v. 245, n. August, p. 116–122, 2017.
- LEMKE, S. L.; GRANT, P. G.; PHILLIPS, T. D. **Adsorption of Zearalenone by Organophilic Montmorillonite Clay.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, n. 9, p. 3789–3796, 1998.
- LI, C. *et al.* **Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts.** *Fuel*, v. 203, p. 23–31, 2017.
- LIMA, M. A. P.; NATALENSE, A. P. P. **Bioethanol.** Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- LIN, D.-R. *et al.* **Mechanisms of Competitive Adsorption Organic Pollutants on Hexylene-Bridged Polysilsesquioxane.** *Materials*, v. 8, n. 12, p. 5806–5817, 2015.

- LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. **Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 3, p. 1336–1349, 2009.
- LIN, X. *et al.* **Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin.** *Separation and Purification Technology*, ADD, v. 174, p. 222–231, 2017.
- LUTERBACHER, J. S. *et al.* **Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone.** *Science*, v. 343, n. 6168, p. 277–280, 2014.
- MARRUGO, G. D.; SILGADO, K. J.; PUELLO, J. **Adsorption of Cr (VI) by Activated Carbon from Oil Palm Endocarp : Adsorption Isotherm and Kinetic Analysis.** *Chemical Engineering Transactions*. v. 43, p. 613–618, 2015.
- MATTA, G. K. L. *et al.* **Dynamic isotherms of dye in activated carbon.** *Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 365–369, 2008.
- MCCABE, W.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** Singapura: McGraw-Hill, Inc, 1993. v. 5.
- MELLMER, M. A. *et al.* **Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides.** *Green Chem.*, v. 16, n. 11, p. 4659–4662, 2014.
- MESTRE, A. S. *et al.* **Activated carbons for the adsorption of ibuprofen.** *Carbon*, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007.

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION. **Sepabeads**® **SP825L**. Tokio, Japão, 2010a.

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION. **Sepabeads**® **SP850**. Tokio, Japão, 2010b.

MONTE BLANCO, S. P. D. *et al.* **Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 466–475, 2017.

NAJA, G.; VOLESKY, B. **Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column.** *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 12, p. 3996–4003, 2006.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção : Aspectos Teóricos E Aplicações Ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization.** *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

NIELSEN, D. R.; PRATHER, K. J. **In situ product recovery of n -butanol using polymeric resins.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 102, n. 3, p. 811–821, 2009.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. **Production of liquid biofuels from renewable resources.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 1, p. 52–68, 2011.

- ÖHGREN, K. *et al.* **Simultaneous saccharification and co-fermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fiber content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400.** *Journal of Biotechnology*, v. 126, n. 4, p. 488–498, 2006.
- OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. **Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins.** *Separation and Purification Technology*, v. 45, n. 2, p. 86–95, 2005.
- PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.
- PAN, B. *et al.* **Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 124, n. 1–3, p. 74–80, 2005.
- PARK, J.; REGALBUTO, J. R. **A simple, Accurate Determination of Oxide PCZ and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness.** *Journal Of Colloid And Interface Science*, v. 175, p. 239–252, 1995.
- PEREIRA JR., N.; COUTO, M.; SANTA ANNA, L. **Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery.** Rio de Janeiro: Escola de Química/UFRJ, 2008. v. 2.
- PÉREZ-MARÍN, A. B. *et al.* **Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 1, p. 122–131, 2007.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W. **A Novel Two-Resistance Model for Description of the Adsorption Kinetics onto Porous Particles.** *Langmuir*, v. 26, n. 2, p. 802–808, 2010.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. **Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1–2, p. 2–13, 2009.

QIU, H. *et al.* **Critical review in adsorption kinetic models.** *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAMASWAMY, S.; HUANG, H.-J.; RAMARAO, B. V. **Separation and Purification Technologies in Biorefineries.** Chichester, UK: Wiley, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A Useful Adsorption Isotherm.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.

REGTI, A. *et al.* **Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from Persea species.** *Microchemical Journal*, v. 130, p. 129–136, 2017.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZÓN-BELLO, J. A. **Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites.** *Applied Clay Science*, v. 18, n. 3–4, p. 173–181, 2001.

ROEHR, M. **The Biotechnology of Ethanol: Classical and Future Applications.** Wiley-Blackwell, 2001.

ROHM AND HAAS. **AMBERLITE® XAD16 Product Data Sheet**. Philadelphia, U.S.A, 2003.

ROSSETTO, E. *et al.* **Bentonites and diatomites clays characterization and application in adsorption**. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.

RUSANOV, K. *et al.* **Recovery of polyphenols from rose oil distillation wastewater using adsorption resins - A pilot study**. *Planta Medica*, v. 80, n. 17, p. 1657–1664, 2014.

RUSSO, V. *et al.* **Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling**. *Chemical Engineering & Technology*, v. 40, n. 5, p. 799–820, 2017.

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

SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011.

SHAFEEYAN, M. S.; WAN DAUD, W. M. A.; SHAMIRI, A. **A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 5, p. 961–988, 2014.

SIPS, R. J. **On the structure of a catalyst surface**. *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

- SIRCAR, S. **Adsorbate mass transfer into porous adsorbents – A practical viewpoint.** *Separation and Purification Technology*, v. 192, p. 383–400, 2018.
- SOTO, M. L. *et al.* **Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review.** *Journal of Food Engineering*, v. 105, n. 1, p. 1–27, 2011.
- SOYLAK, M.; TUZEN, M. **Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 3, p. 1496–1501, 2006.
- SOYLAK, M.; YILMAZ, E. **Sorbent extraction of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)–metal chelates on Diaion SP-850 adsorption resin in order to preconcentration/separation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1–3, p. 704–709, 2010.
- STAGGS, K. W. *et al.* **High Efficiency and Facile Butanol Recovery with Magnetically Responsive Micro/Mesoporous Carbon Adsorbents.** *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 1, p. 885–894, 2017.
- SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** *Bioresource Technology*, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. **Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 25–48, 2017.
- TEPUŠ, B.; SIMONIČ, M.; PETRINIĆ, I. **Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 1210–1217,

2009.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Dowex Optipore L493 and V493 Polymeric Adsorbents - Product Information.** USA, 2011.

TOTH, J. **State equations of the solid gas interface layer.** *Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, p. 311–317, 1971.

TRINDADE-JUNIOR, V. N. *et al.* **Adsorption of Water/Glucose Mixture onto Amberlite Resin.** *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 607–612, 2015.

TRINDADE-JUNIOR, V. N. **Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a Partir de Biomassa por Rota não Enzimática** Valter Nunes Trindade Júnior **Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a Partir de Biomassa por Rota não Enzimática.** Campinas: Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015. 206 f. Tese (Doutorado).

VALENCIANO, R.; AYLÓN, E.; IZQUIERDO, M. T. **A Critical Short Review of Equilibrium and Kinetic Adsorption Models for VOCs Breakthrough Curves Modelling.** *Adsorption Science & Technology*, v. 33, p. 851–869, 2015.

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** *Hydrometallurgy*, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.

WEBER, W. J.; LIU, K. T. **Determination Of Mass Transport Parameters For Fixed-Bed Adsorbers.** *Chemical Engineering Communications*, v. 6, n. 1–3, p. 49–60, 1980.

WEGMANN, C.; KERKHOF, P. J. A. M. **Activity Based Adsorption Isotherms for Adsorption From Mixed Solvents.** *2011 AiChe Annual Meeting*, 2011.

WEGMANN, C.; KERKHOF, P. J. A. M. **Application of the Mink and Myers Theory of Liquid Adsorption to Systems with Two Liquid Phases.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 21, p. 7340–7348, 2012.

WEGMANN, C.; SUÁREZ GARCÍA, E.; KERKHOF, P. J. A. M. **Kinetics of acrylonitrile adsorption from an aqueous solution using Dowex Optipore L-493.** *Separation and Purification Technology*, v. 81, n. 3, p. 429–434, 2011.

WIEHN, M. *et al.* **In situ butanol recovery from *Clostridium acetobutylicum* fermentations by expanded bed adsorption.** *Biotechnology Progress*, v. 30, n. 1, p. 68–78, 2014.

WU, J. *et al.* **Recovery of Acetoin from the Ethanol–Acetoin–Acetic Acid Ternary Mixture Based on Adsorption Methodology Using a Hyper-Cross-Linked Resin.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pre-tratamento resina, v. 53, n. 31, p. 12411–12419, 2014.

XU, Z.; CAI, J.-G.; PAN, B.-C. **Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems.** *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.

XUE, C. *et al.* **Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption.** *Bioresource Technology*, v. 219, p. 158–168, 2016.

YAGUB, M. T. *et al.* **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, NULL, v. 209, p. 172–184, 2014.

YENER, I. *et al.* **A new method for preconcentration of Th(IV) and Ce(III) by thermophilic *Anoxybacillus flavithermus* immobilized on Amberlite XAD-16 resin as a novel biosorbent.** *Ecological Engineering*, v. 103, p. 43–49, 2017.

ZHANG, X. *et al.* **Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution.** *Journal of Hazardous Materials*, pré-tratamento resina, v. 137, n. 2, p. 1115–1122, 2006.