

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DA PERFORMANCE DE ZEÓLITAS MODIFICADAS NA ADSORÇÃO
SELETIVA E SEPARAÇÃO DA MISTURA GLICOSE-FRUTOSE**

Ana Luísa Saavedra Martinelli

Eng^a Química, UEM/1993

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo
Fernandes Machado

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Gisella Maria Zanin

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como parte
dos requisitos necessários à obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

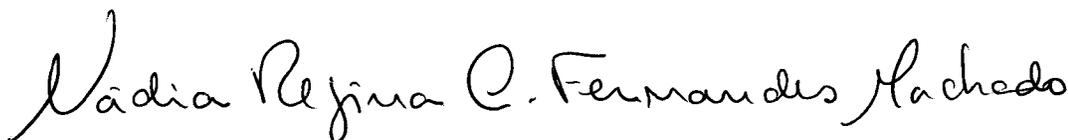
Maringá - PR – Brasil

Agosto de 2000

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Ana Luísa Saavedra Martinelli perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 03 de agosto de 2000.

COMISSÃO JULGADORA

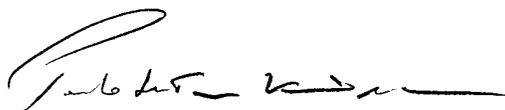


Profª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, D.Sc.

Orientadora



Profª Gisella Maria Zanin, Dr. Eng.
Co-orientadora



Paulo de Tarso Vieira e Rosa, Dr. Eng.

Membro



Prof. Pedro Augusto Arroyo, D.Sc.

Membro

MARTINELLI, ANA LUÍSA SAAVEDRA

Análise da Performance de Zeólitas Modificadas na Adsorção
Seletiva e Separação da Mistura Glicose-Frutose [Paraná] 2000

XVI, 95 p. 29,7 (PEQ/UEM, M.Sc., Engenharia Química, 2000)

Dissertação - Universidade Estadual de Maringá-DEQ

1- Frutose

2- Zeólitas

I. PEQ/UEM II. Título (série)

Aos meus pais
Euza e Luis Alberto

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por sua infinita bondade.

À professora Nádia Regina Camargo Fernandes Machado pela orientação, apoio e dedicação na orientação desse trabalho.

À professora Gisella Maria Zanin por sua atenção e apoio.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química pela valorosa contribuição em todas as etapas do meu desenvolvimento profissional.

Ao meu irmão Sérgio Henrique pelo apoio constante e pela ajuda técnica valiosa em todos os momentos.

A todos os engenheiros e técnicos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial os engenheiros Lauro Mitsuki Kambera, Luisa Pedrina V. Calsavara e Valmir Calsavara.

À amiga Clarice pela ajuda nas análises de absorção atômica.

Aos amigos especiais Alessandra, Cláudia, Elenice, Élide, Edson, Ernandes, Fábio, Gilmar, Gilberto, Ivan, João, Magda, Marcos, Milton, Paulinho, Roni, Rosa, Sylvania por todos os bons momentos.

As amigas Larissa e Karla pela amizade incondicional e presenças constantes.

À CAPES pela concessão da bolsa.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ANÁLISE DA PERFORMANCE DE ZEÓLITAS MODIFICADAS NA ADSORÇÃO SELETIVA E SEPARAÇÃO DA MISTURA GLICOSE-FRUTOSE

AUTOR: ANA LUÍSA SAAVEDRA MARTINELLI

ORIENTADORA: PROF.^a NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO, D.Sc.

CO-ORIENTADORA: PROF.^a GISELLA MARIA ZANIN, Dr. Eng.

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bl E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brasil, defendida em 3 de agosto de 2000, 95 p.

RESUMO

A frutose é um dos mais importantes açúcares naturais, encontrada principalmente nas frutas e no mel. Ela é um dos produtos da hidrólise da sacarose juntamente com seu isômero, a glicose. Numa escala de doçura ela é 1,3 – 1,8 vezes mais doce que a sacarose e 2,4 vezes mais doce que a glicose. Devido às suas propriedades organolépticas e técnicas, a frutose pode ser utilizada como substituto da sacarose em geléias, chocolates, glacês e cremes, biscoitos, misturas para bolos dietéticos, gelatinas, pudins, balas dietéticas e convencionais, gomas e refrigerantes dietéticos. O uso da frutose começou a se expandir nos Estados Unidos devido a avanços tecnológicos nos processos de isomerização enzimática da glicose proveniente inicialmente da hidrólise do amido de milho, obtendo como produto o xarope com alto teor de frutose (high-fructose syrups, HFS). No Brasil o método de obtenção economicamente mais viável do HFS é a partir da inversão enzimática da sacarose. Em ambos os métodos a solução final será constituída basicamente de frutose e glicose. Diversos trabalhos e algumas patentes têm proposto a separação da mistura glicose-frutose utilizando zeólitas nas formas cálcica e bária.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia das zeólitas A e X trocadas com íons de cálcio, bário e potássio na adsorção seletiva da frutose e separação da mistura

glicose-frutose. As trocas iônicas foram realizadas em reator batelada sob agitação por um período de 24 horas e temperatura de 75°C. As isothermas de adsorção de frutose foram determinadas para as zeólitas A e X na forma sódica e para zeólitas trocadas com os íons cálcio, bário e potássio. Para as zeólitas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção de frutose e menor valor de K_d foram determinadas isothermas de adsorção de glicose. Observou-se que todas as isothermas se comportaram como isothermas de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção de frutose foi menor para as zeólitas de partida Na-A (110 mg de frutose/g de zeólita) e Na-X (134 mg de frutose/g de zeólita). Dentre as zeólitas estudadas, a zeólita Ca-X apresentou a maior capacidade de adsorção de frutose (791 mg de frutose/g de zeólita) e a menor capacidade de adsorção de glicose (192 mg de glicose/g de zeólita) além de um valor de K_d relativamente baixo em relação às zeólitas trocadas. Por esse motivo, esta zeólita foi utilizada na separação da mistura sintética glicose-frutose em coluna. Duas colunas, com diferentes quantidades de massa zeolítica, foram testadas. A separação cromatográfica foi feita utilizando a injeção do tipo degrau. A partir das curvas de adsorção das soluções puras de frutose e glicose, obtidas em ambas as colunas, foram determinados os tempos de residência médios, as constantes de equilíbrio de adsorção de frutose e glicose e o grau de separação da mistura. Os resultados obtidos foram próximos aos obtidos em trabalhos anteriores por outros pesquisadores. Em ambas as colunas constatou-se a seletividade da zeólita em relação à frutose. O grau de separação da mistura foi maior na coluna 2 (40 g de zeólitas) o que evidencia uma maior seletividade da zeólita em relação à frutose, porém a capacidade de adsorção de frutose foi maior na coluna 1 (23 g de zeólitas) o que pode ser explicado pela baixa fração de vazios no leito (0,2). Devido ao alto grau de separação obtido pela coluna 2 (1,52), esta coluna foi utilizada para efetuar a separação da mistura equimolar glicose-frutose. Nos testes de separação da mistura, o gráfico das curvas de adsorção e dessorção comprovaram a separação da mistura, porém em menor grau que os teste de adsorção de glicose e frutose feitos isoladamente, devido, provavelmente, ao efeito sinérgico entre as moléculas dos dois açúcares.

**ANALISE OF THE PERFORMANCE OF MODIFIED ZEOLITES IN THE
SELEKTIVE ADSORPTION AND SEPARATION OF THE GLUCOSE-FRUCTOSE
MIXTURE**

AUTHOR: ANA LUÍSA SAAVEDRA MARTINELLI

ADVISOR: PROF.^a NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO, D.Sc.

CO-ADVISOR: PROF.^a GISELLA MARIA ZANIN, Dr. Eng.

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, BL E-46 – 09; CEP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented August 3rd, 2000. 95 p.

ABSTRACT

Fructose is one of the most important natural sugar found mainly in fruit and honey. It is one of the products of the sucrose hydrolysis together with its isomeric, the glucose. In a scale of sweetness it is 1,3 – 1,8 times sweeter than sucrose and 2,4 times sweeter than glucose. Because of its organoleptic and technical qualities, fructose can be used as a sucrose substitute in jams, chocolates, glacé silks and creams, biscuits, mixture for diet cakes, jellies, puddings, diet and usual candies, gums and diet soft drinks. The use of fructose started to expand as syrup with high meaning of fructose (high-fructose syrups, HFS), produced through enzymatic isomerization of glucose deriving initially from hydrolysis of corn starch. In Brazil, the most economically feasible method to produce fructose is from enzymatic inversion of sucrose. In both methods the final solution will be constituted basically of fructose and glucose. Several works and patents have proposed the separation of the glucose-fructose mixture using zeolite in the calcic and baric forms.

The goal of this work was to evaluate the efficacy of the A and X zeolite exchanged with ions of calcium, barium and potassium in the selective adsorption of the fructose and separation of glucose-fructose mixture. The ionic exchanges were carried out in batch reactor under agitation for a 24 hours period. The adsorption isotherms of fructose

were determined to the A and X zeolites in the sodic form and to exchange zeolite with calcium, barium and potassium ions. For the zeolite that showed the highest capacities of fructose adsorption and lower values of K_d , it was also determined the adsorption isotherms of glucose. It was observed that all the isotherms behaved like Langmuir isotherms. The maximum capacity of adsorption of fructose was lower to the zeolite of starting Na-A (110 mg fructose/g of zeolite) and Na-X (134 mg fructose/g of zeolite). Among the studied zeolite, the zeolite Ca-X showed the highest fructose adsorption capacity (791 mg de fructose/g de zeólita) and the lower glucose adsorption capacity (192 mg de fructose/g de zeólita), besides the value of K_d was relatively low compared to exchanged zeolite. Because of that, this zeolite was used in the separation of the synthetic mixture of glucose-fructose in column. Two columns, with different quantities of zeolite were tried. The chromatographic separation was made using the step type injection. From the adsorption curves of pure solutions of fructose and glucose, for both columns, were determined the medium residence times, the adsorption equilibrium constants of glucose and fructose and the degree of separation of the mixture. The results obtained were close to the ones obtained in previous works by other researchers. In both columns it was verified the selectivity in relation to the fructose. The degree of separation of the mixture was bigger in the column 2 (40 g) what evidences a higher selectivity of zeolite in relation to the fructose, but the capacity of fructose adsorption was higher in the column 1 (23 g) what can be explained by of the lower bed porosity. Because of the high degree of separation obtained by column 2, this column was used to carried out the separation of the fructose-glucose equimolar mixture. The mixture separation tests (adsorption and desorption), proved the separation of the mixture, however in a lower degree than the glucose and fructose adsorption test made in boat-load, probably, because of the synergistic effects between the molecules of the two sugar.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
<u>2.1 - Sacarose.....</u>	3
<u>2.2 – Frutose</u>	4
2.2.1- Propriedades da Frutose	6
<u>2.3 - Xaropes com Alto Teor de Frutose.....</u>	8
2.3.1 - Técnicas mais Utilizadas para o Enriquecimento do Xarope de Frutose.....	9
2.3.1.1 - Reações Químicas.....	9
2.3.1.2 – Métodos Cromatográficos.....	9
2.3.2 - Xaropes com Alto Teor de Frutose Obtidos a Partir da Hidrólise do Amido de Milho	9
2.3.3 - Xaropes com Alto Teor de Frutose Obtidos pela Hidrólise da Sacarose	11
2.3.3.1- Inversão Química	12
2.3.3.2- Inversão Enzimática	12
<u>2.4 - Zeólitas</u>	13
2.4.1 - Estrutura das Zeólitas.....	14
2.4.2 - Troca Iônica.....	18
2.4.3 - Relação Si/Al.....	19
2.4.4 - Utilização das Zeólitas.....	20
<u>2.5 - Isotermas de Adsorção.....</u>	20
2.5.1 - Isotermas de Langmuir	22
<u>2.6 - Cromatografia.....</u>	23
2.6.1 - Classificação da Cromatografia.....	24
2.6.2 - Características da Cromatografia Líquido-Sólido.....	27
2.6.3 - Fase Móvel.....	28
<u>2.7 - Separação da Mistura Glicose-Frutose</u>	28
<u>2.8 - Aspectos Dinâmicos da Coluna de Adsorção</u>	33
2.8.1 - Modelo Matemático de uma Coluna de Adsorção	34
2.8.1.2- Pratos Teóricos da Cromatografia	42

2.8.2 - Seletividade.....	43
2.8.3 – Capacidade de Adsorção da Coluna	44
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	48
<u>3.1 - Zeólitas de Partida</u>	48
<u>3.2 - Caracterização das Zeólitas.....</u>	48
3.2.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	48
3.2.2 - Espectroscopia ao Infravermelho	49
3.2.3 - Medida da Área Superficial	50
<u>3.3 - Troca Iônica</u>	51
<u>3.4 - Isotermas de Adsorção.....</u>	52
3.4.1 - Determinação dos Açúcares Redutores - Método DNS - Berkeley - Modificado	53
3.4.1.2 - Preparo do Reagente DNS (1000 ml)	53
3.4.1.3 – Curvas Pradrões de Glicose e Frutose.....	54
<u>3.5 - Cinética de Adsorção de Frutose.....</u>	55
<u>3.6 - Testes de Adsorção de Frutose e Glicose em Coluna Empacotada com Zeólita Ca-X</u>	55
3.6.1 - Coluna de Adsorção	56
3.6.2 – Preparação das Zeólitas.....	57
3.6.3 - Empacotamento da Coluna.....	57
3.6.4 – Curvas de Adsorção das Soluções Puras de Frutose e Glicose.....	57
<u>3.7 – Curva de Separação da Mistura Glicose-Frutose em Coluna Empacotada com Zeólita Ca-X.....</u>	58
<u>3.8 – Análise das Soluções de Frutose e Glicose e da Mistura para Obtenção das Curvas de Adsorção e Dessorção na Coluna.....</u>	58
3.8.1 - Preparo da Fase Móvel.....	59
3.8.2 - Curva de Calibração	59
3.8.3 - Preparo e Quantificação das Amostras	60
4 - Resultados e Discussão.....	61
<u>4.1 – Caracterização das Zeólitas de Partida</u>	61
<u>4.2 – Troca Iônica.....</u>	62
<u>4.3 – Isotermas de Adsorção</u>	64
<u>4.4 – Cinética de Adsorção.....</u>	67
<u>4.5 – Curvas de adsorção (ruptura) de frutose e glicose em coluna empacotada ...</u>	69

4.5.1.Cálculo da Altura Equivalente de Pratos Teóricos	75
4.5.2- Cálculo da Capacidade da Coluna.....	75
4.5.3- Curva de Separação da Mistura Glicose-Frutose	76
5 - Conclusões e Sugestões.....	78
<u>5.1 – Conclusões</u>	78
<u>5.2 - Sugestões</u>	80
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICES.....	84
APÊNDICE A	85
APÊNDICE B	90
APÊNDICE C	93
APÊNDICE D	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Formas tautoméricas da D-frutose em solução (SCHNEIDER, 1996).....	5
Figura 2.2: Comparação entre os perfis de intensidade de doçura (HANOVER E WHITE, 1993).....	7
Figura 2.3: Processo de obtenção do HFS e da frutose cristalina a partir da hidrólise do amido de milho (HANOVER e WHITE, 1993).....	11
Figura 2.4: Unidades de construção secundárias “SBU's” (BRECK, 1984).....	15
Figura 2.5: Estrutura das Zeólitas A e X (GIANNETTO, 1990).	17
Figura 2.6: Classificação das isotermas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).	21
Figura 2.7: Esquema dos mecanismos cromatográficos (a: adsorção; b: partição; c: troca iônica; d: bioafinidade e e: exclusão) (COLLINS e outros, 1993).	27
Figura 2.8: Frutose e glicose em meio aquoso (CHENG e LEE, 1992).	33
Figura 2.9: Elemento do leito empacotado (RUTHVEN, 1984).	35
Figura 2.10: (a) Isotermas de equilíbrio e (b) diagrama de equilíbrio mostrando as isotermas favorável, linear e não-favorável (RUTHVEN, 1984).....	36
Figura 2.11: Curva de ruptura para uma sistema de adsorção em leito fixo (RUPP, 1996).	46
Figura 2.12: Curva de C/Co em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993).	46
Figura 3.1: Módulo da unidade de adsorção	56
Figura 4.1: Cinética de Adsorção de Frutose pela Zeólita Ca-X.....	68
Figura 4.2: Cinética de Adsorção de Glicose pela Zeólita Ca-X.	68
Figura 4.3: Curvas de adsorção de frutose e glicose na coluna 1.....	69
Figura 4.4: Curvas de adsorção de frutose e glicose na coluna 2.....	70
Figura 4.5: Curva de adsorção da mistura equimolar glicose-frutose pela zeólita Ca-X.	77
Figura A.1: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita de Partida Na-A ($q_m = 109,97$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 71,01$ mg de frutose/ml de solução).....	85
Figura A.2: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-A Trocada com Cálcio ($q_m = 577,68$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 469,22$ mg de frutose/ml de solução).....	85
Figura A.3: Isoterma de Adsorção da Zeólita Na-A Trocada com Bário ($q_m = 537,48$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 451,33$ mg de frutose/ml de solução).....	86

Figura A.4: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-A Trocada com Potássio ($q_m = 435,50$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 379,15$ mg de frutose/ml de solução).....	86
Figura A.5: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita de Partida Na-X ($q_m = 134,12$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 118,17$ mg de frutose/ml de solução).....	87
Figura A.6: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com Cálcio ($q_m = 790,73$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 464,35$ mg de frutose/ml de solução).....	87
Figura A.7: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com Potássio ($q_m = 559,10$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 480,19$ mg de frutose/ml de solução).....	88
Figura A.8: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com bário ($q_m = 349,41$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 182,18$ mg de frutose/mg de solução)...	88
Figura A.9: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-A Trocada com Cálcio ($q_m = 359,19$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 336,76$ g de glicose/L de solução).....	89
Figura A.10: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-A Trocada com Bário ($q_m = 222,55$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 78,32$ g de glicose/L de solução).	89
Figura A.11: Isoterma de Adsoção de Glicose pela Zeólita Na-X Trocada com Bário ($q_m = 318,56$ mg de glicose/g de solução; $K_d = 168,64$ g de glicose/L de solução).	90
Figura A.12: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-X Trocada com Cálcio ($q_m = 191,97$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 39,90$ g de glicose/L de solução).....	90
Figura D1: Gráfico de C/C_0 em função do tempo para a solução de frutose na coluna 2	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Porcentagem de glicose e frutose em alguns alimentos (SCHNEIDER, 1996).....	4
Tabela 2.2: Doçura de alguns adoçantes em relação à sacarose (HANOVER e WHITE, 1993).....	6
Tabela 2.3: Classificação das zeólitas com relação ao seu tamanho de poro (GIANNETO, 1990).....	18
Tabela 3.1: Zeólitas obtidas na troca iônica.....	52
Tabela 3.2 – Condições operacionais das colunas de adsorção de leito fixo.	56
Tabela 3.3: Condições de injeção das amostras.....	59
Tabela 4.1: Composição das zeólitas de partida.	61
Tabela 4.2: Relação Si/Al das zeólitas de partida, determinadas pelos métodos de Espectrofotometria de Absorção Atômica e Espectroscopia ao Infravermelho, e área superficial BET, S_g.	61
Tabela 4.3: Porcentagens de sódio trocado (PST), relação Si/Al das zeólitas trocadas e as das área superficiais, S_g, das zeólitas trocadas.....	63
Tabela 4.4: Constantes de Langmuir das isotermas de adsorção de frutose.	65
Tabela 4.5: Constantes de Langmuir das isotermas de adsorção de glicose.....	66
Tabela 4.6: Valores das constantes de velocidade de reação, k, e ordem de reação (n) das soluções de frutose e glicose em zeólita Ca-X.	68
Tabela 4.7: Tempos médios de residência de frutose e glicose, respectivamente, \bar{t}_F e \bar{t}_G, e as variâncias S_F^2 e S_G^2, nas colunas 1 e 2.....	71
Tabela 4.8: Valores da fração de vazios, e, constantes de equilíbrio de adsorção de glicose e de frutose, respectivamente, K_F e K_G, e fatores de separação, a, obtidos nas colunas 1 e 2.	72
Tabela 4.9: Comparação entre as constantes de equilíbrio de adsorção e fatores de separação (CHING e outros, 1987b).	74
Tabela 4.10: Variâncias de frutose e glicose, S_F^2 e S_G^2, respectivamente e altura equivalentes dos pratos teóricos para as soluções de frutose e glicose, H_F e H_G, nas colunas de adsorção 1 e 2.....	75
Tabela 4.11: Parâmetro de capacidade da coluna.....	76

Tabela B1: Valores de concentração e tempo referentes à cinética de adsorção da frutose pela zeólita Ca-X	91
Tabela B2: Valores de concentração em função do tempo referentes à cinética de adsorção da glicose pela zeólita Ca-X	92
Tabela C.1: Valores de Concentração de Glicose e Frutose pelo Tempo na Coluna 1.	93
Tabela C.2: Tabela de Concentração de Glicose e Frutose pelo Tempo na Coluna 2.	94
Tabela D1: Valores de C/Co em função do tempo, para a Solução de Frutose na Coluna 2	95

NOMENCLATURA

c	Concentração do adsorvato na fase líquida
c_o^*	Concentração inicial ($t < 0$) do componente i na fase líquida
c_o	Concentração final ($t \geq 0$) do componente i na fase líquida
C	Concentração do adsorvato num dado tempo, $t = t$
C_o	Concentração do adsorvato no tempo inicial, $t = 0$
C^*	Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução
D_L	Coefficiente de dispersão axial
D_p	Difusividade no poro
D_c	Difusividade intracristalina
E	Distribuição do tempo de residência do fluido
F	Derivada da curva de resposta da injeção tipo degrau
FRX	Fluorescência de raios $-X$
H	Altura equivalente de um prato teórico
H_B	Altura útil do leito
H_T	Altura total do leito
H_{UNB}	Altura do leito não usada
K_d	Razão entre a constante de dessorção e adsorção
k	Coefficiente global de transferência de massa
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_f	Coefficiente de transferência de massa do fluido no filme externo
K_c	Constante de equilíbrio de adsorção baseado no volume do adsorvente
L	Altura do leito zeolítico
L	Altura do elemento de mistura
N	Número de pratos teóricos para qual a coluna é equivalente
N_{Al}	Número de alumínio por célula unitária da zeólita
N_{Si}	Número de silício por célula unitária da zeólita
PST	Porcentagem de sódio trocado
q	Concentração do componente i adsorvido
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q^*	Concentração do componente i adsorvido no equilíbrio

\bar{q}	Concentração média do adsorbato no adsorvente
q_o^*	Concentração inicial do componente i adsorvido
q_o	Concentração final do componente i adsorvido
r	Coefficiente de correlação
R_p	Raio da partícula (pellet) do adsorvente
r_c	Raio da micropartícula ou do cristal
S_g	Área superficial
\bar{t}	Tempo de residência médio
t_u	Tempo gasto para atingir a capacidade útil da coluna
t_b	Tempo no qual a concentração do efluente alcança um valor igual a 5% da concentração de alimentação (ponto de ruptura)
t_t	Tempo gasto para atingir a capacidade total
t_u/t_t	Fração da capacidade útil do leito
v	Velocidade intersticial do fluido
v_s	Velocidade superficial do fluido
V_s	Volume de sólidos no leito
V_t	Volume total do leito
w	Velocidade de propagação do distúrbio
α	Fator de separação
ϵ	Fração de vazios do leito
e_p	Porosidade da partícula do adsorvente
μ	Tempo médio de retenção do fluido
s^2	Variança dos tempos de residência em relação ao tempo médio

1- INTRODUÇÃO

A sacarose, açúcar comum, é produzida a partir da cana-de-açúcar (20% de sacarose) ou da beterraba (17% de sacarose). Sua produção a partir da cana-de-açúcar é mais difundida em países de clima tropical, como no Brasil, constituindo-se num importante produto de exportação. Tem como função principal fornecer palatabilidade aos alimentos devido ao seu razoável poder adoçante. Ela contribui para a melhoria de aspectos como a aparência e vida de prateleira dos alimentos, além de ser uma importante fonte energética para o ser humano. Todos esses fatores, aliados ao alto grau de desenvolvimento tecnológico dos métodos de produção e baixo custo fazem com que a sacarose se torne uma das substâncias mais difíceis de serem substituídas.

Apesar dos aspectos positivos, a sacarose não preenche todos os requisitos desejáveis para um adoçante. Por exemplo, provocam cáries, seu uso não é apropriado para os diabéticos, a razão de seu poder adoçante pelo conteúdo energético é baixo. Tais fatores contribuíram para o desenvolvimento de outros adoçantes sintéticos, como a sacarina e ciclamatos que são adoçantes não calóricos, porém não são um substituto ideal para a sacarose pois provocam um *after-taste*, além de terem algumas doenças atribuídas ao seu uso.

Por hidrólise ácida ou enzimática a sacarose pode ser desdobrada em uma mistura equimolar de glicose e frutose. A frutose tem sido usada como adoçante em dietas especiais. Ela pode ser encontrada isolada nas frutas e vegetais, ou associada, como componente da sacarose. Possui o mesmo valor calórico que os outros açúcares naturais porém tem um poder adoçante 1,3-1,8 vezes maior do que a sacarose e, por isso, pode ser utilizada em menores quantidades. A frutose é menos cariogênica que a sacarose e é mais tolerada para os diabéticos pois ela não causa hiperglicemia. Além disso, em mistura com outros adoçantes, mascara o sabor amargo destes, melhora o sabor amargo do café de baixa qualidade e na produção de sorvete impede a cristalização da lactose.

O uso da frutose começou a se expandir a partir da década de 40 nos Estados Unidos, na forma de xarope com alto teor de frutose (high-fructose syrups, HFS) produzido a partir da isomerização enzimática da glicose proveniente da hidrólise do

amido de milho. Os processos industriais mais comuns na produção do HFS utilizam como matéria prima o amido de milho ou o açúcar invertido. No Brasil, a alternativa mais viável para a produção de xarope com alto teor de frutose é a partir da inversão da sacarose.

Vários trabalhos têm sido publicados à respeito da separação da mistura glicose e frutose utilizando resinas de troca iônica e, principalmente, zeólitas.

O objetivo deste trabalho é estudar o desempenho das zeólitas A e X na forma sódica e zeólitas trocadas com íons de cálcio, bário e potássio, na adsorção seletiva da frutose e separação da mistura glicose-frutose. Justifica-se este trabalho pelo crescente aumento do consumo do xarope de alto teor de frutose como substituto do açúcar comum devido às suas características organolépticas, à sua tolerância pelos diabéticos e à vantagem da utilização da zeólitas como substituto de resinas sintéticas nos processos de separação e concentração do xarope por adsorção seletiva da frutose.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Sacarose

A sacarose, açúcar comum, é um dissacarídeo não redutor encontrado com muita frequência na natureza. Suas principais fontes são a cana de açúcar e a beterraba, porém ela também está presente em todas as plantas que sofrem o processo de fotossíntese. É facilmente hidrolisada por soluções diluídas de ácidos minerais ou por enzimas com formação de moléculas de D-glicose e D-frutose (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996)

A sacarose é, sem dúvida, o mais importante dos açúcares devido a fatores como aceitabilidade, palatabilidade, alta disponibilidade e baixo custo de produção. O consumo médio diário de açúcar por pessoa é de aproximadamente 100 a 180 g. Devido às suas características nutritivas, químicas e físicas, é o carboidrato mais empregado na indústria de alimentos, e bebidas. Além disso, sua alta solubilidade permite que suas soluções sejam utilizadas com corantes, enzimas, flavorizantes e outros micro-ingredientes atuando também como conservante na cura da carne e na elaboração de produtos cárneos (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

Desde 1925, o consumo de açúcar de cana e beterraba permaneceu estável, declinando a partir dos anos 70 com o aumento do consumo dos xaropes de milho de alto teor de frutose e dos edulcorantes artificiais. A queda mais acentuada ocorreu no período de 1982 a 1986. A principal razão para esta queda foi a expansão da disponibilidade de alimentos e bebidas de alto teor calórico ou de carboidratos, contribuindo para o aparecimento de sérias complicações fisiológicas como, por exemplo, a obesidade. A ingestão de açúcar não representa relação simples e direta com a obesidade porém contribui para o acúmulo excessivo de energia, responsável pela obesidade, e como consequência, poderiam ocorrer doenças como: diabetes melito, hipertensão, insuficiência renal, hiperlipidemias, doenças cardiovasculares, doenças e cálculos biliares, arteriosclerose, doenças degenerativas das articulações, catarata e hiperatividade infantil (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

2.2 – Frutose

A frutose é um monossacarídeo encontrado em grande quantidade nas frutas e no mel. Porém, de maneira geral, ela está presente em uma grande variedade de vegetais, como pode ser observado pela Tabela 2.1.

No estado cristalino a frutose encontra-se na forma de β -D-frutopiranosose. Quando dissolvida em soluções ou em sistemas alimentícios, a frutose apresenta um fenômeno de mutarrotação resultando em uma mistura complexa de isômeros em equilíbrio, como a-D-frutopiranosose, β -D-frutopiranosose, a-D-frutofuranose e β -D-frutofuranose. O fenômeno de mutarrotação da molécula está representado na Figura 2.1:

Tabela 2.1: Porcentagem de glicose e frutose em alguns alimentos (SCHNEIDER, 1996).

	Glicose (%)	Frutose (%)
Maçã	1,1-1,7	6,0-6,1
Banana	5,8	3,8
Amora preta	2,5-3,3	2,2-2,9
Uva	6,8-8,8	7,2-7,8
Pêra	1,0-2,4	6,7-7,0
Cereja (doce)	4,7-6,5	7,2-7,4
Tomate	1,1	1,3
Cenoura	0,25	0,46
Alface	0,85	0,85

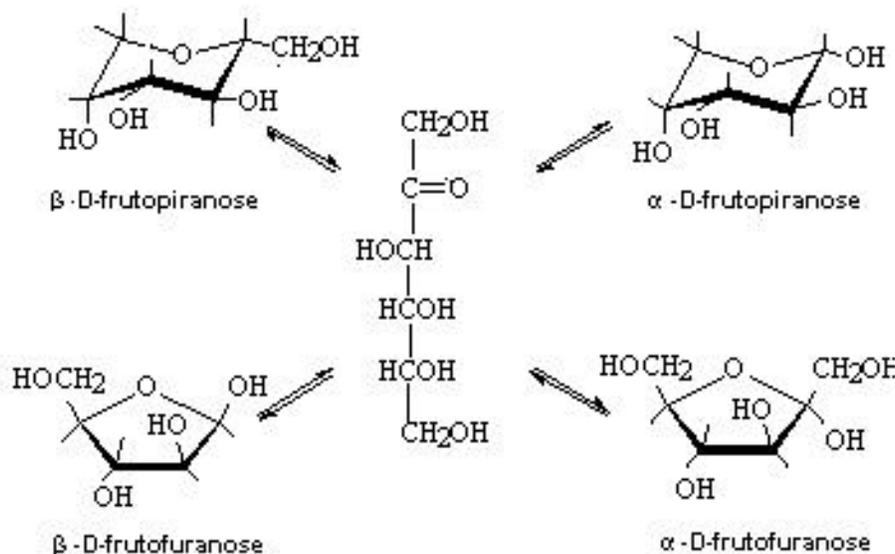


Figura 2.1: Formas tautoméricas da D-frutose em solução (SCHNEIDER, 1996).

A doçura do sistema descrito na Figura 2.1 é determinada pela concentração relativa da molécula β-D-frutopiranosose, que é a mais doce, podendo ainda variar com o decréscimo da temperatura e pH da solução (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

Quando metabolizada pelo organismo humano, a frutose apresenta vantagens em relação aos outros açúcares como a melhora da performance por prevenir a hipoglicemia, ajuda a produzir sensação de saciedade e retarda o esvaziamento gástrico. Quando ingeridas em altas doses não produz efeitos tóxicos, no entanto, doses instantâneas não devem ultrapassar de 60 a 80 g pois podem causar efeito adverso no metabolismo lipídico, estando relacionada com a elevação dos níveis de triacilgliceróis no sangue (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

Quando ingerida por pessoas portadoras de diabetes não causa alterações bruscas na glicemia pois seu metabolismo independe da insulina produzida pelo pâncreas. Por isso, é amplamente usada em produtos alimentícios para diabéticos desde que não ultrapasse a dose de 0,5 a 1 g/dia (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

2.2.1- Propriedades da Frutose

A frutose é o mais doce dos açúcares naturais. Pela Tabela 2.2 observa-se que a frutose apresenta doçura igual a 117 em uma escala em que o grau de doçura da glicose e da sacarose são, respectivamente, 67 e 100.

Tabela 2.2: Doçura de alguns adoçantes em relação à sacarose (HANOVER e WHITE, 1993).

Adoçante	Doçura relativa
50% frutose + 50% sacarose	128
Frutose	117
Açúcar invertido	109
HFS-90*	106
Sacarose	100
HFS-55	99
HFS-42	92
Glicose	67
Xarope com 95% de glicose	63
Xarope com 63% de glicose	45

* HFS- 90: Xarope com alto de frutose (em torno de 90%).

O elevado poder edulcorante da frutose permite que ela seja consumida em menores quantidades que outros monossacarídeos. Além disso, sua doçura é rapidamente percebida. A Figura 2.2 demonstra graficamente a relação entre o tempo de percepção e intensidade de doçura para a sacarose, frutose e glicose. Observa-se que a frutose é percebida mais intensamente e por um curto período de tempo. A sacarose, ao contrário, demonstra menos intensidade de doçura, porém mais duradoura. O perfil de intensidade de doçura apresentado pela frutose permite um aumento do sabor do sistema. A sensação da doçura da frutose é dissipada em um menor tempo, por isso, é possível sentir mais claramente o sabor de frutas, temperos e ácidos (HANOVER e WHITE, 1993).

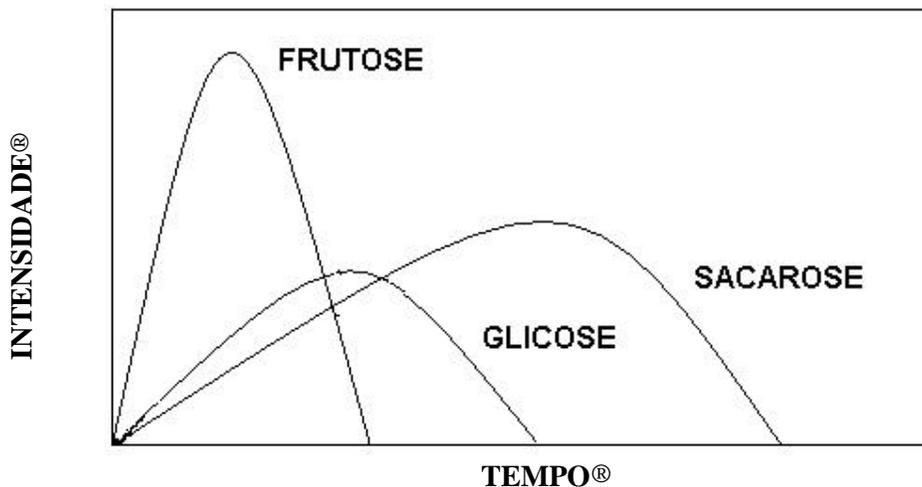


Figura 2.2: Comparação entre os perfis de intensidade de doçura (HANOVER E WHITE, 1993).

A frutose apresenta efeito sinérgico quando misturada com outros adoçantes permitindo a obtenção de produtos com maior doçura e menor custo devido à redução da quantidade de adoçante utilizado. Numa mistura com a sacarose (50:50), por exemplo, sua doçura relativa aumenta de 117 para 128. O grau de sinergismo é ainda maior quando ela é misturada com adoçantes como o ciclamato e a sacarina, ampliando ainda mais seu uso em alimentos dietéticos. Além de provocar efeitos sinérgicos as misturas da frutose com outros edulcorantes são feitas com o objetivo de mascarar sabores residuais dos adoçantes sintéticos, como a sacarina, e ainda fornecer corpo e sensação tátil bucal (“mouthful”) a alimentos de baixas calorias (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

Do ponto de vista tecnológico, além do elevado grau de doçura, as propriedades mais importantes da frutose são: alta solubilidade em água e a alta higroscopicidade. A alta solubilidade dificulta sua cristalização em sistemas em que ela está muito concentrada e sua alta higroscopicidade favorece a retenção da umidade do alimento por um período maior, melhorando a qualidade, textura e vida de prateleira do alimento (HANOVER e WHITE, 1993).

O baixo peso molecular da frutose contribui para a diminuição do ponto de congelamento dos alimentos impedindo a formação de cristais de gelo tornando seu uso vantajoso em alimentos onde a presença de cristais é indesejável, como sorvetes. Além

disso, a presença da frutose reduz a atividade da água (teor de água livre) impedindo com isso o crescimento de microorganismos e conseqüentemente a deterioração do alimento (HANOVER e WHITE, 1993).

Devido a todas as suas propriedades organolépticas e técnicas, a frutose pode ser utilizada como substituto do açúcar comum numa grande variedade de produtos como refrigerantes, geléias, chocolates, glacês, cremes, biscoitos, misturas para bolos dietéticos, gelatinas, pudins, balas dietéticas e convencionais, gomas, preparado para atletas, adoçantes de mesa, sobremesas geladas, sorvetes, iogurtes, etc (CÂNDIDO e CAMPOS, 1996).

Comercialmente, a frutose pode ser encontrada na forma cristalina e na forma de xarope concentrado (high-fructose syrup, HFS). Na indústria alimentícia o aumento da utilização da frutose cristalina deve-se ao desenvolvimento das tecnologias de cristalização que permitiram sua comercialização em larga escala e a custos menores do que nas décadas passadas. No entanto, o HFS é, sem dúvida, o principal produto comercial obtido a partir da frutose (HANOVER e WHITE, 1993).

2.3- Xaropes com Alto Teor de Frutose

Os métodos de produção do xarope de frutose que mais alcançaram sucesso comercial foram os derivados da inversão da sacarose e da hidrólise enzimática do amido de milho devido aos seus altos rendimentos. Em ambos os processos a frutose se apresenta em solução juntamente com sua isômera, a glicose. A concentração máxima de frutose obtida nesses processos é de 50% no caso da inversão de sacarose e 42% quando obtida a partir da hidrólise de materiais amiláceos, sendo necessário um posterior enriquecimento.

2.3.1 - Técnicas mais Utilizadas para o Enriquecimento do Xarope de Frutose

2.3.1.1 - Reações Químicas

O aumento do teor de frutose pode ser feito por meio de reações de isomerização da glicose, onde há transformação enzimática da glicose em sua isômera, a frutose; e de reações de fermentação seletiva de glicose em etanol com posterior conservação do teor de frutose (BERGAMASCO, 1989).

2.3.1.2 – Métodos Cromatográficos

Nos métodos cromatográficos ocorre a separação do xarope glicose-frutose em duas frações que pode ser de duas maneiras: adsorção não-iônica, também denominada partição cromatográfica, baseada na diferença de solubilidade dos açúcares em solventes distintos, originando forças de adsorção diferentes para estes açúcares, e adsorção seletiva: baseada na diferença de forças de adsorção de íons complexantes de açúcares (BERGAMASCO, 1989)

2.3.2- Xaropes com Alto Teor de Frutose Obtidos a Partir da Hidrólise do Amido de Milho

No exterior, principalmente nos EUA, o milho é a principal matéria-prima para a produção do xarope de frutose devido ao seu baixo custo.

Em 1938, começaram a ser comercializados xaropes produzidos a partir da hidrólise ácida do amido de milho, denominados xaropes de milho, constituídos de 56 – 58 % de glicose. O acentuado sabor amargo, proveniente das substâncias ácidas utilizadas na sua fabricação, e a baixa doçura da glicose em relação à sacarose (apenas 70 – 75% da doçura da sacarose) incentivaram o desenvolvimento dos processos enzimáticos. No início da década de 40, começou a ser produzido o HFCS (high-fructose corn syrup), obtido pela

hidrólise enzimática do amido de milho. Eram definidos como xaropes de milho onde o teor de frutose excedia 10% (BERGAMASCO,1989).

A partir de 1970, começaram a ser produzidos em escala industrial o HFS (higher-fructose syrup) ou EFCS (enriched-fructose corn syrup) com teor de frutose entre 50-95%. Segundo HANOVER e WHITE (1993), o processo de obtenção do HFS consistia nas seguintes etapas:

- Extração do amido do milho: consistia na separação do amido de milho dos demais componentes como óleo, fibras e proteínas, por meio das operações de moagem, imersão com água e centrifugação.

- Refinação: este processo é feito pela hidrólise do amido obtido da etapa de extração por ácido ou enzimas como a α e β -amilase, ocorrendo quebra da molécula do amido e originando oligossacarídeos e pequenas quantidades de polissacarídeos de baixa e média massa molecular. A hidrólise completa é obtida pela enzima amiloglicosidase produzindo principalmente glicose. O produto desta última hidrólise é utilizado como substrato da reação de isomerização da glicose em frutose. A reação de isomerização é realizada pela enzima glicose isomerase imobilizada produzindo um xarope com 42 % de frutose, denominado HFS-42. O xarope com 90 % de frutose pode ser obtido por um processo de separação cromatográfica do HFS-42. A Figura 2.3 apresenta as etapas do processo de conversão do amido de milho e da obtenção da frutose cristalina.

O consumo de HFS tem aumentado em cerca de 1,5 milhões de toneladas por ano. Entre os anos de 1975 e 1995 o consumo cresceu de 0,7 milhões para 10,2 milhões de toneladas e estima-se ainda que o consumo de frutose no ano 2000 alcance 13,6 milhões de toneladas. O potencial de crescimento do consumo de HFS é maior em países onde as indústrias de refrigerantes estão em plena expansão. Estas indústrias consomem cerca de 75% da produção de HFS. Além de apresentar o segundo maior consumo per capita de refrigerantes do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, o México apresenta um grande potencial de crescimento do consumo de HFS devido às suas condições climáticas, à pobre qualidade de água potável e a uma população extremamente jovem (VUILLEUMIER, 1997).

Na América do Sul, somente a Argentina e o Uruguai produzem o HFS, sendo que o Uruguai possui apenas uma pequena planta de produção de HFS capaz de suprir parte da demanda de HFS. A Argentina apresenta um potencial de crescimento do consumo de HFS devido ao aumento do consumo de refrigerantes (VUILLEUMIER, 1993).

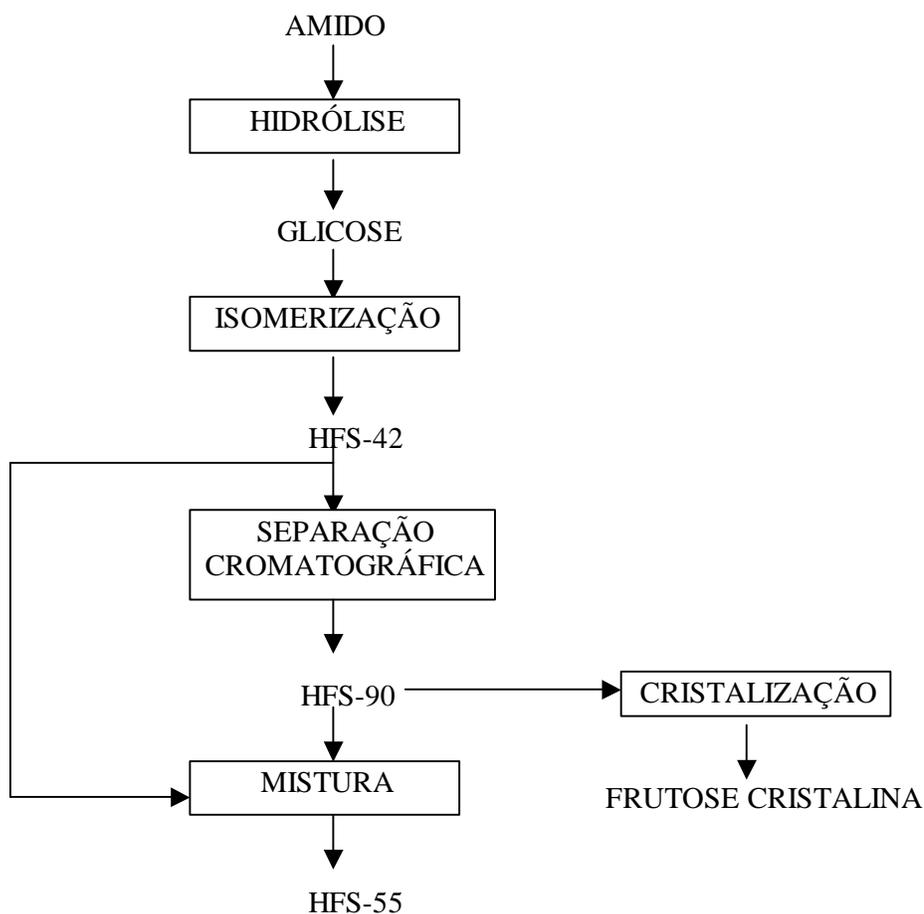


Figura 2.3: Processo de obtenção do HFS e da frutose cristalina a partir da hidrólise do amido de milho (HANOVER e WHITE, 1993).

2.3.3- Xaropes com Alto Teor de Frutose Obtidos pela Hidrólise da Sacarose

Industrialmente a inversão da sacarose pode ser realizada por dois métodos: inversão química e inversão biológica. Em ambos os métodos o produto final é uma solução constituída pelos monossacarídeos glicose e frutose.

2.3.3.1- Inversão Química

Geralmente o ácido empregado é o ácido sulfúrico diluído a 1:5. A proporção de solução ácida utilizada é de 1 litro para 1.000 litros de xarope a 60° Brix. A mistura é submetida à agitação durante 1 hora na temperatura de 85°C. Em seguida é colocada em cristalizadores sob suave agitação e temperatura de 75°C. O processo de inversão demora de 20 a 24 horas. O processo de obtenção do xarope por inversão química é relativamente simples, não necessitando de mão de obra qualificada para sua realização, porém o emprego de agente corrosivo acarreta sérios inconvenientes, tanto para a segurança dos operários como para a manutenção dos equipamentos (BERGAMASCO, 1989)

2.3.3.2- Inversão Enzimática

No processo de inversão enzimática o desdobramento da sacarose ocorre pela ação da enzima invertase e da levedura *Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus*. A quantidade de levedura utilizada é de aproximadamente 200 g para 1.000 litros de xarope a 55°Brix, podendo variar conforme a concentração de sacarose no xarope. O produto da inversão de uma solução de sacarose a 50 % produz um xarope contendo 50 % de sacarose, 25 % de glicose e 25 % de frutose, denominado açúcar invertido (BERGAMASCO, 1989).

O açúcar invertido é utilizado em confeitos, produtos à base de gelatina, pasta de frutas, geléias e em produtos de panificação.

Industrialmente, o xarope de alto teor de frutose a partir da inversão enzimática da sacarose é obtido por processos de separação cromatográfica utilizando resinas de troca iônica, ou zeólitas.

2.4- Zeólitas

O termo zeólita provém do grego e significa “pedras que fervem”, devido à sua propriedade de, quando submetidas ao aquecimento, se assemelharem a uma substância em processo de ebulição. Durante o aquecimento, a água contida nos canais da zeólita desprende-se fácil e continuamente preservando, na maioria das vezes, a estrutura química da zeólita. Diferente do que acontece com outros compostos hidratados, nos quais as moléculas de água desempenham um papel estrutural, onde uma desidratação completa produz o colapso da estrutura (RUPP, 1996).

Segundo WEIGEL e STEINHOFF (1925), o termo peneira molecular foi dado por Mc Bain em 1932, devido aos trabalhos desenvolvidos por pesquisadores da época, nos quais foi determinada a seletividade da chabazita em adsorver moléculas orgânicas pequenas e rejeitar moléculas maiores.

Todas as zeólitas são consideradas peneiras moleculares, mas nem todas as peneiras moleculares são zeólitas. Assim, sílica gel, alumina, carvão ativo e argilas ativadas são também peneiras moleculares.

O aumento no uso das zeólitas naturais ou minerais ocorreu devido à sua disponibilidade em depósitos minerais. O começo da era das zeólitas comerciais naturais foi em 1950 com a descoberta de depósitos minerais contendo zeólitas com purezas significativa, e baixo custo. Devido ao fato de processos de tratamento de efluentes não exigirem uma alta pureza, quando comparados a processos catalíticos, as zeólitas minerais foram amplamente utilizadas nessa área.

Dentre 40 espécies de zeólitas minerais identificadas, apenas 7 (mordenita, chabazita, erionita, analcima, clinoptilolita, ferrierita e phillipsita) têm encontrado aplicações práticas, posto que são relativamente abundantes e com um grau de pureza tal que justifica suas explorações comerciais (RUPP, 1996).

As zeólitas possuem a capacidade de permutar íons. O termo troca iônica ou troca de cátion é o processo no qual os íons de uma solução, passando através dos canais zeolíticos, são trocados pelos íons de compensação estrutural (RUPP, 1996).

Thompson e Way em 1850 (citados por RUPP, 1996), constataram o fenômeno de troca iônica, onde relataram que alguns solos, quando em meio amoniacal, retiravam a maior parte da amônia do meio, e liberavam uma certa quantidade de íon cálcio de sua estrutura. Lemberg, em 1870, e posteriormente Wiegner mostraram que silicatos hidratados, zeólitas e argilas, encontradas nestes solos, eram os responsáveis por este processo (RUPP, 1996).

2.4.1 - Estrutura das Zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO_4 e AlO_4^- tetraédricos, unidos entre si por átomos de oxigênio (RUPP, 1996).

A distribuição dos tetraedros não é totalmente aleatória em aluminosilicatos cristalinos ou amorfos. A ligação dos tetraedros de sílica e dos tetraedros e octaedros de alumina segue as seguintes regras, conhecidas como Regras de Loewenstein: (BRECK, 1984)

- Sempre que dois tetraedros são ligados por um oxigênio e o centro de um dos tetraedros é ocupado por alumínio, o centro do outro tetraedro deve ser ocupado por silício ou por outro cátion de eletrovalência igual ou superior a 4, tal como o fósforo.

- Sempre que dois átomos de Al são vizinhos do mesmo átomo de oxigênio, ao menos um deles deve ter um número de coordenação maior do que 4, isto é, 5 ou 6, em relação ao oxigênio.

Portanto a relação Si/Al em uma zeólita nunca é menor que 1, isto é, fica impedida a formação de seqüências Al-O-Al nas zeólitas. Entretanto para a zeólita A, em várias sínteses, análises químicas apresentam uma razão Si/Al ligeiramente menor que 1. Este fato pode ser explicado em função da adsorção de NaAlO_2 , durante o processo de síntese, nas cavidades internas (BRECK, 1984).

Os elementos estruturais básicos das zeólitas são os tetraedros TO_4 , denominados unidades de construção primária da zeólita. Cada átomo T (Si ou Al) está localizado no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio no vértice dos tetraedros. Estes estão ligados entre si por átomos de oxigênio. Os tetraedros combinados formam as “SBU’s”, unidades de construção secundária. As unidades de construção secundária mais simples são o anel de quatro tetraedros (4-ring) e de seis tetraedros (6-ring). A Figura 2.4 apresenta as diversas formas de “SBU’s”, onde os vértices das estruturas representam os átomos “T’s” e o ponto médio das arestas representa átomos de oxigênio.

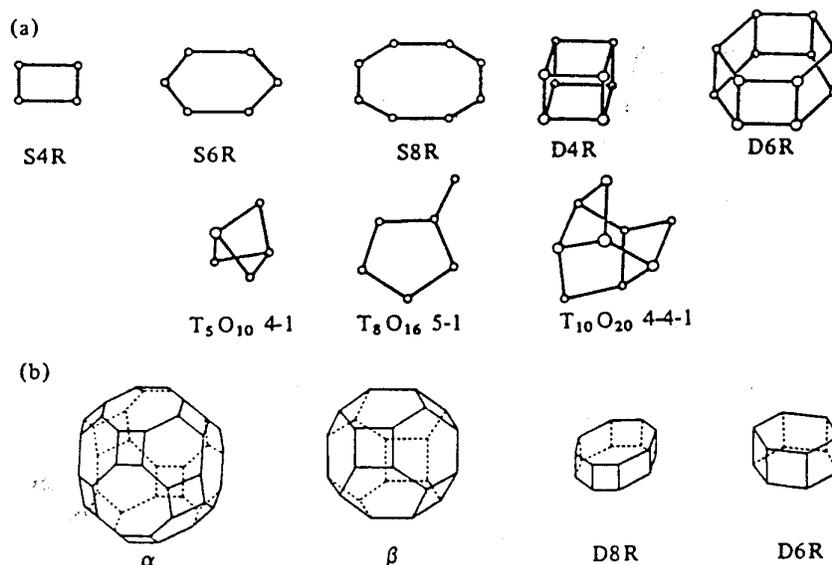
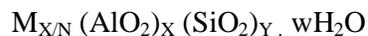


Figura 2.4: Unidades de construção secundárias “SBU's” (BRECK, 1984).

Segundo BRECK (1984), a estrutura da zeólita pode ser representada pela fórmula:



Onde:

M é o cátion de compensação que geralmente é um íon do grupo IA ou IIA;

N é a carga do cátion passível de troca;

(x+y) é o n° total de tetraedros por cela unitária.

A célula unitária da zeólita é definida como sendo a menor estrutura capaz de representar a zeólita, ou seja, a estrutura básica que se repete ao longo do cristal. O número total de tetraedros na célula unitária da zeólita A e X é 192. O número de alumínio por célula unitária pode ser obtido pela equação 2.1:

$$N_{Al} = \frac{192}{1 + R}, \quad \text{onde } R = \frac{N_{Al}}{N_{Si}} \quad (2.1)$$

O valor de R da zeólita X varia de 1 a 1,5, enquanto na zeólita A é aproximadamente igual a 1.

A célula unitária da zeólita X possui forma cúbica e é caracterizada por oito octaedros truncados, denominados sodalita ou cavidade beta, apresentando 16 prismas hexagonais conectados pelas faces hexagonais destes octaedros, formando uma grande cavidade com aproximadamente 13,7 Å de diâmetro, denominada super-cavidade ou cavidade alfa, *a-cage* (BRECK, 1984).

As zeólitas A possuem dois tipos de poliedros na sua estrutura: um apresenta a forma de um arranjo cúbico de oito tetraedros denominados “D4R” (*double 4-ring*) e o outro é um octaedro truncado de 24 tetraedros ou *β-cages*. Ambos estão ligados por intermédio de estruturas “D4R”. Os octaedros ocupam cada vértice da estrutura cúbica formando no interior uma cavidade com diâmetro livre de 11,4 Å (BRECK, 1984).

A zeólita A é sintetizada geralmente na forma sódica, porém outras formas podem ser obtidas pelo processo de troca iônica. O cátion introduzido na troca pode provocar alterações no tamanho dos poros da zeólita. Por isso a zeólita A pode ser classificada de acordo com seus cátions de compensação em 3A, 4A e 5A que apresentam como cátion de compensação, respectivamente, potássio, sódio e cálcio e diâmetros de 3,2 Å, 4,2 Å e 5,2 Å. O diâmetro livre das cavidades *β-cages* é de 6,6 Å (BRECK, 1984). As estruturas das zeólitas A e X estão representadas na Figura 2.5.

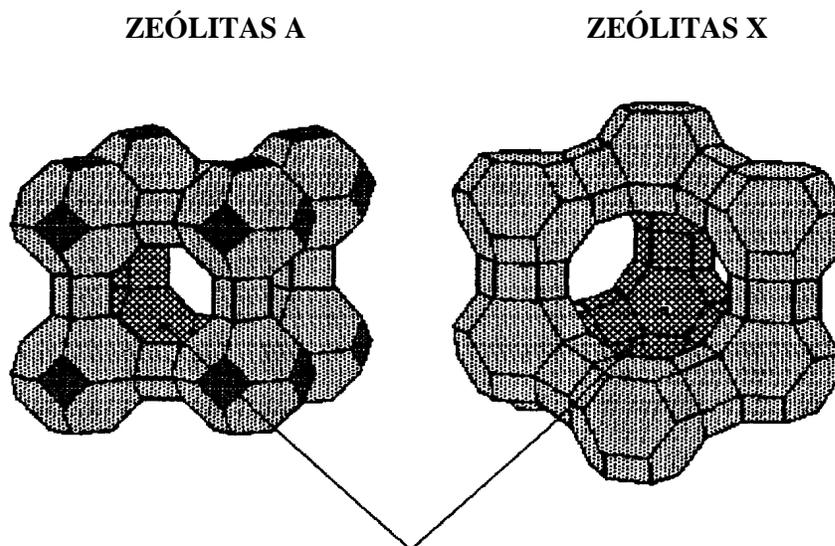


Figura 2.5: Estrutura das Zeólitas A e X (GIANNETTO, 1990).

A estrutura zeolítica tem como principal característica a uniformidade do tamanho de seus poros, devido ao elevado grau de cristalinidade. Os materiais trocadores de íons geralmente empregados, como por exemplo alumina, sílica gel, carvão ativo possuem uma estrutura com poros de diâmetro variável (BRECK, 1984).

As estruturas das zeólitas se dividem em dois grupos: o primeiro proporciona um sistema de poros contendo vazios interconectados e o segundo proporciona um sistema de canais uniformes. Esses canais podem ser unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais (pela interseção com canais similares). Os canais bi e tridimensionais proporcionam rápida difusão intracristalina. Sua estrutura é responsável pelas seguintes propriedades das zeólitas: adsorção seletiva de gases e vapores, canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados, propriedades catalíticas, propriedades de troca iônica, alto grau de hidratação, alta estabilidade da estrutura cristalina mesmo quando desidratada, baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada (BRECK, 1984).

O processo de adsorção é seletivo e depende da estrutura de cada zeólita e do tamanho das partículas a serem adsorvidas, por isso as zeólitas recebem o nome de peneiras moleculares devido à capacidade de adsorver moléculas suficientemente pequenas para ocuparem os interstícios, não atuando, entretanto, sobre as moléculas grandes demais

para os mesmos interstícios. Portanto, a transferência de massa entre a zeólita e o meio é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita (GIANNETTO, 1990). A Tabela 2.3 apresenta a classificação das zeólitas de acordo com seu tamanho de poro.

Tabela 2.3: Classificação das zeólitas com relação ao seu tamanho de poro (GIANNETTO, 1990).

Zeólita	Átomos de Oxigênio que formam a abertura	Diâmetro do poro (A)
Poro extra grande	18	$\phi > 9$
Poro grande	12	$6 < \phi < 9$
Poro médio	10	$5 < \phi < 6$
Poro pequeno	8	$3 < \phi < 5$

2.4.2 - Troca Iônica

O processo de troca iônica consiste na substituição direta dos cátions de compensação, que neutralizam as cargas negativas dos íons de alumínio da estrutura zeolítica, pelos cátions da solução. Este cátion introduzido confere diversas propriedades às zeólitas.

A troca iônica pode ser acompanhada de significativas alterações na estabilidade térmica, na capacidade de sorção, na seletividade, na atividade catalítica e em outras importantes propriedades físicas, como por exemplo, na densidade da partícula e na abertura disponível dos canais devido a uma variação da população catiônica e/ou uma redistribuição da localização dos cátions.

Segundo BRECK (1984), o equilíbrio do processo de troca pode ser representado pela equação (2.2).



Onde Z_A e Z_B são as cargas dos cátions A e B envolvidos na troca e z e s são respectivamente a zeólita e a solução utilizada. Observa-se que o mecanismo de troca proposto é essencialmente reversível. No entanto, essa troca somente ocorre se os cátions alocados nos sítios de troca forem facilmente acessados pelos cátions utilizados no processo.

A distribuição dos cátions no interior da estrutura zeolítica pode ser limitada por fatores como:

- O tamanho do cátion introduzido, que pode ser maior que a abertura dos canais e cavidades da zeólita;
- O tamanho do cátion hidratado que pode retardar ou influenciar consideravelmente a troca.
- A distribuição das cargas na zeólita que pode ser desfavorável para o tipo de cátion.

A facilidade de ocorrência dos processos de troca iônica e as diversas propriedades conferidas têm motivado, cada vez mais, o uso das zeólitas modificadas em processos industriais.

2.4.3 - Relação Si/Al

Assim como os cátions de compensação, a relação Si/Al também influencia em algumas importantes propriedades físico-químicas das zeólitas, tais como a adsorção, a hidrofília, a capacidade de troca iônica e a estabilidade térmica.

Zeólitas sintetizadas com diferentes valores de razão Si/Al possuem capacidades de adsorção distintas. Em alguns processos de separação de determinados componentes de uma mistura é possível sintetizar zeólitas com uma razão Si/Al apropriada a fim de aumentar a eficiência e seletividade do processo (RUTHVEN, 1984).

2.4.4 - Utilização das Zeólitas

A primeira utilização prática das zeólitas foi em 1905, no processo de abrandamento de águas, onde os cátions de metais alcalinos-terrosos, em particular íons cálcio e magnésio, foram removidos da água. Foi utilizada uma zeólita sódica preparada industrialmente por Harm e Rumpler (RUPP, 1996).

Polímeros sintéticos de elevado peso molecular com propriedades de resinas de troca iônica e com desempenho superior ao das zeólitas foram descobertos por Adams e Holmes, na década de 30, e isso provocou o abandono da utilização comercial das zeólitas. Os fatores que determinavam desempenho superior eram a maior capacidade de regeneração das resinas orgânicas e a instabilidade das zeólitas quando, por períodos prolongados, eram submetidas a condições de pH fora da faixa ideal, que se situa entre 5 e 10 (RUPP, 1996).

Devido aos trabalhos desenvolvidos por Barrer e Breck na década de 50, o desenvolvimento do estudo das propriedades das zeólitas aumentou. Estes trabalhos incluem estudos quantitativos de adsorção, o conhecimento de vários tipos de zeólitas e a utilização da troca iônica para modificar as propriedades das zeólitas (RUPP, 1996).

O crescente interesse levou Milton e Breck a sintetizarem zeólitas comercialmente importantes. Em 1954 a zeólita Linde A foi produzida industrialmente. E a partir de então, a Union Carbide comercializou as zeólitas sintéticas A, X, e Y para processos de separação, purificação e secagem (RUPP, 1996). Dentre os adsorventes sólidos mais aplicados em processos industriais de separação estão os carbonos ativados, resinas na forma sódica, sílica gel, e em muitos casos zeólitas A, X, e Y sintetizadas com diferentes tipos de cátions de compensação (MAZZOTTI, 1997).

2.5 - Isotermas de Adsorção

A adsorção é um processo no qual as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um adsorvente microcristalino ou resinoso, fixando-se nestes

locais em virtude da ação de forças físicas, adsorção física, ou ligações químicas, adsorção química. A adsorção física é realizada por meio de ligações secundárias, tais como interação dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio e forças de van der Waals. A adsorção química ocorre por ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, por meio de transferências de elétrons e acompanhada por variações em sua energia livre (CIOLA, 1981).

A forma das isotermas fornece informações importantes sobre o mecanismo dos processo de adsorção. Segundo FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987), as isotermas de adsorção de gases em sólidos se classificam em seis tipos (Figura 2.6):

- Isoterma do tipo I: são características dos sólidos com superfícies externas relativamente pequenas e sólidos microporosos como, por exemplo, as zeólitas.
- Isotermas do tipo II e III: ocorre em sólidos não microporosos ou macroporosos.
- Isotermas do tipo IV e V: podem ser obtidas em sólidos que apresentam mesoporos. A isoterma do tipo IV ocorre essencialmente em superfícies uniformes de sólidos não porosos.

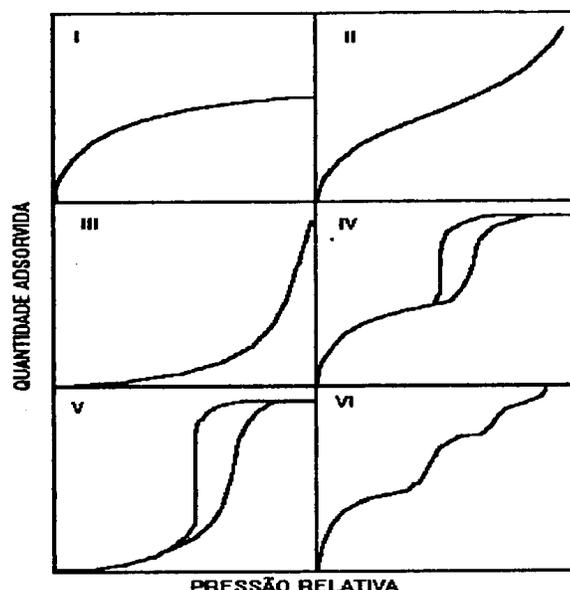


Figura 2.6: Classificação das isotermas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

- Isotermas do tipo VI ocorrem em superfícies uniformes e não porosas. Essas isotermas representam uma adsorção camada a camada, onde a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

2.5.1 - Isotermas de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir considera que as forças que atuam na adsorção são similares, em natureza, àquelas que envolvem combinações químicas e estão baseadas nos seguintes princípios:

- Sistema ideal;
- As moléculas adsorvidas aderem à superfície do adsorvente, em sítios definidos e localizados, formando uma monocamada na superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma para todos os sítios da superfície, não ocorrendo interações entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Langmuir é um modelo bastante teórico, por isso falha em muitos casos devido, principalmente, à heterogeneidade da superfície de adsorção. Na adsorção química, por exemplo, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos apresentam diferentes capacidades de adsorção para determinados compostos. Pode haver ainda, interações entre as moléculas adsorvidas, dificultando novas adsorções no sítio.

A equações (2.3) e (2.4) definem as taxas de adsorção e dessorção:

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot c (q_m - q) \quad (2.3)$$

$$r_{des} = k_{des} \cdot q \quad (2.4)$$

Onde :

c = concentração do adsorbato na fase líquida;

k_{ads} = constante de velocidade da adsorção;

k_{des} = constante de velocidade da dessorção;

q_m = número de sítios de adsorção disponíveis;

q = número de sítios de adsorção ocupados pelo adsorbato;

$q_m - q$ = número de sítios livres.

No equilíbrio tem-se:

$$r_{ads} = r_{des} \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.3) e (2.4) em (2.5) e considerando a razão k_{des}/k_{ads} igual a K_d , obtém-se a equação da isoterma de Langmuir expressa em função de q :

$$q = \frac{q_m \cdot c}{K_d + c} \quad (2.6)$$

Os valores de q e q_m são expressos, respectivamente, em concentração de adsorbato no adsorbente no equilíbrio e concentração máxima de adsorbato que pode ser adsorvida. A relação das constantes de dessorção e adsorção, K_d , varia de acordo com o deslocamento da reação. Um alto valor de K_d favorece o deslocamento da reação de dessorção e um baixo valor favorece a reação de adsorção.

2.6 - Cromatografia

A cromatografia é um método moderno de análise que se destina a separar, identificar e quantificar as espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais.

Segundo COLLINS e outros (1993), a cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra passa através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retirado pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais desses componentes.

2.6.1 - Classificação da Cromatografia

As diferentes modalidades de cromatografia podem ser classificadas de acordo com vários critérios:

- Quanto à forma do sistema: a fase estacionária pode ser colocada em um tubo cilíndrico, cromatografia de coluna, ou sobre uma superfície plana, cromatografia planar.

- Quanto ao estado físico da fase móvel: distingue-se a cromatografia gasosa, onde a fase móvel é um gás pressurizado, a cromatografia líquida onde a fase móvel é um líquido, e a cromatografia supercrítica onde usa-se como fase móvel um gás pressurizado em temperatura acima de sua temperatura crítica. A cromatografia líquida divide-se ainda em cromatografia clássica, que é feita em colunas de vidro, sob pressão atmosférica; e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) feita em colunas metálicas e pressões de fase móvel elevadas, obtidas com uma bomba de alta pressão que pode empurrar a fase móvel com vazão mais rápida.

- Quanto ao estado físico da fase estacionária: pode ser sólido ou líquido, espalhado sobre um suporte sólido ou imobilizado sobre este. Esta imobilização pode envolver ligações químicas entre o líquido e o suporte ou somente entre as cadeias do próprio líquido.

- Quanto à polaridade relativa das fases: na cromatografia gasosa a fase móvel é inerte, a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária, no entanto na cromatografia líquida a polaridade de ambas as fases deve ser levada em consideração. Quando a fase estacionária é mais polar que a fase móvel denomina-se

cromatografia líquida de fase normal; e cromatografia líquida de fase reversa quando se tem o inverso, ou seja, a fase móvel é mais polar que a fase estacionária.

- Quanto ao método de introdução da amostra: a injeção da amostra pode ser feita pelo método da eluição, onde a introdução da amostra é feita em uma única aplicação e seu desenvolvimento com uma fase móvel pura que arrasta a amostra ao longo da coluna; e pelo método do deslocamento, onde os componentes da amostra são arrastados ao longo da coluna, como uma fase móvel com o auxílio de um deslocador que é mais atraído pela fase estacionária. Também é muito utilizada industrialmente a análise frontal, onde a amostra é continuamente aplicada à coluna, sendo o componente menos retido o único que sai na forma pura.

Porém, o critério mais importante de classificação é baseado no mecanismo de separação da mistura que pode ser por processos mecânicos, químicos e físicos.

- Processos Mecânicos: onde a fase estacionária é uma matriz de composição inerte, com partículas de forma, tamanho e porosidade uniformes. A separação das moléculas da amostra ocorre devido à facilidade com que as moléculas menores penetram nos poros da fase estacionária, enquanto as moléculas maiores são excluídas passando entre os grânulos e acompanhando a fase móvel.

- Processos Químicos: distinguem-se dois tipos:

-Cromatografia de troca iônica: a fase estacionária é constituída de uma matriz onde são adicionados grupos funcionais ionizáveis obtendo assim os trocadores aniônicos, carregados positivamente, retendo ânions; e os trocadores catiônicos, carregados negativamente, retendo cátions. A fase móvel é constituída por uma solução iônica compatível com o tipo de trocador iônico usado. A fase estacionária retém o cátion contido na fase móvel.

- Cromatografia por bioafinidade: utiliza grupos com especificidade biológica ligados à matrizes, que podem ser antígenos, enzimas ou lecitina. Estes grupos retiram da fase móvel somente os grupos complementares, como os anticorpos, proteínas ou açúcares, respectivamente, deixando passar as outras substâncias da amostra.

- Processos Físicos: são baseados em forças eletrostáticas ou dipolares (forças de van der Waals), incluindo a formação de pontes de hidrogênio. São classificados como processos físicos, a cromatografia por absorção (ou partição) e a cromatografia por adsorção.

- Cromatografia de partição (absorção): a fase estacionária é um líquido espalhado sobre a superfície de um suporte sólido e inerte ou nas paredes do tubo cromatográfico; o processo de absorção do soluto é intrafacial e se baseia nas diferentes solubilidades dos componentes da amostra na fase estacionária. A volta do soluto à fase móvel depende da sua volatilidade, se a fase móvel for gasosa, ou de sua solubilidade, se a fase móvel for líquida. Este mecanismo é encontrado na cromatografia em papel (CP), na cromatografia gás-líquido (CGL) e na cromatografia líquido-líquido (CLL).

- Cromatografia por adsorção: a fase estacionária é um sólido, como sílica ou alumina, e a adsorção do soluto ocorre na interface entre o sólido e a fase móvel, devido à presença de grupos ativos na sua superfície. A dessorção consiste na volta do soluto para a fase móvel. Encontra-se esse mecanismo na cromatografia em camada delgada (CCD), cromatografia gás-sólido (CGS), cromatografia líquido-sólido (CLS) e cromatografia supercrítica com fase estacionária sólida (CSS).

A Figura 2.8 mostra o mecanismo de separação cromatográfica por adsorção partição, troca iônica e exclusão.

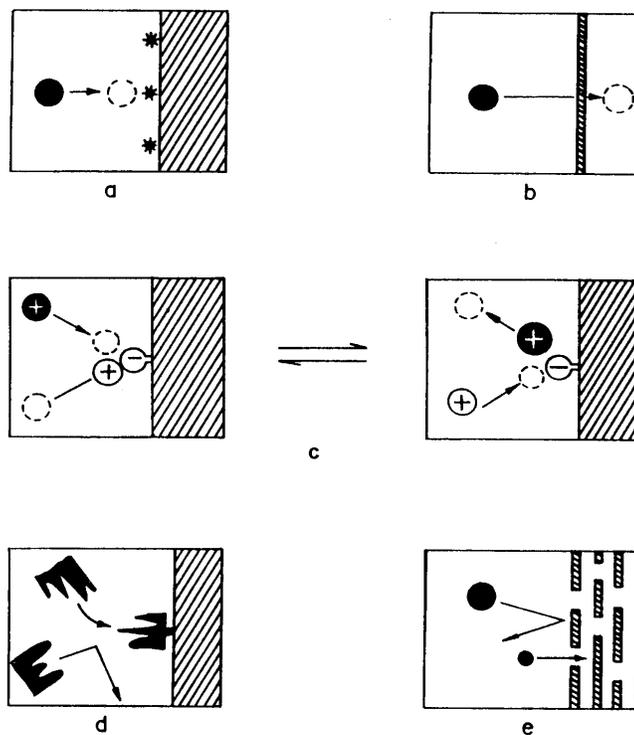
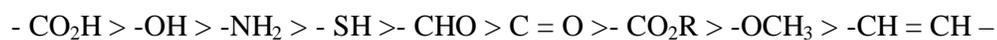


Figura 2.7: Esquema dos mecanismos cromatográficos (a: adsorção; b: partição; c: troca iônica; d: bioafinidade e e: exclusão) (COLLINS e outros, 1993).

2.6.2 - Características da Cromatografia Líquido-Sólido

Nos métodos cromatográficos líquido-sólido (adsorção) utiliza-se uma coluna recheada com um sólido, fase estacionária, e uma solução contendo a mistura, fase móvel. Devido às forças de adsorção há uma concentração do material entre as superfícies das fases móvel e estacionária. Nestes processos deve-se considerar a atividade do adsorvente empregado, ou seja, as forças de adsorção envolvidas, ou às vezes, a área da superfície ativa do sólido onde ocorre a adsorção (COLLINS e outros, 1993).

A atividade cromatográfica dos sólidos contendo grupos polares aumenta sobre substâncias polares na seguinte ordem:



2.6.3 - Fase Móvel

Na cromatografia por adsorção as fases móveis exercem funções de solvente no qual deve ser levada em consideração além da solubilidade da mistura a ser separada o poder eluente, ou seja, a habilidade de dissolver ou adsorver as substâncias fixadas no adsorvente. Na maioria das vezes a dessorção é facilitada quando se usa um eluente polar. A fase móvel arrasta consigo os componentes da amostra ao longo da coluna cromatográfica. A velocidade do deslocamento de um componente depende da intensidade com que é adsorvido pela fase estacionária. Quanto mais fracamente adsorvida, mais rápido é seu deslocamento na coluna, e vice-versa. Logo, quanto maior a diferença entre os coeficientes de adsorção dos componentes da mistura, maior será a separação do composto.

Para ocorrer uma completa separação, a fase móvel deve ser facilmente adsorvida pela fase estacionária e não ser afetado quimicamente tanto pela fase estacionária como pela mistura (COLLINS e outros, 1993)

2.7 - Separação da Mistura Glicose-Frutose

Muitos estudos já foram realizados com relação à separação da mistura sintética glicose-frutose utilizando processos cromatográficos. Além de resinas para o empacotamento da coluna foram pesquisadas também as condições operacionais dos sistemas.

HASHIMOTO e colaboradores (1983) utilizaram um leito móvel simulado, empacotado com zeólitas Ca-Y para efetuar a separação da mistura sintética glicose-frutose. O sistema era composto por um conjunto de colunas de adsorção com duas correntes de entrada, uma de adsorbato e outra da mistura glicose-frutose, e duas correntes de saída, uma corrente rica em frutose e outra rica em glicose. Foram propostos dois modelos matemáticos para resolver o sistema e para possibilitar o cálculo do perfil de concentração no leito: um modelo de leito móvel intermitente, no qual cada coluna era considerada um leito fixo exceto no momento de rotação da coluna; e um modelo de leito móvel contínuo baseado na hipótese de que as partículas de adsorventes moviam-se continuamente entre as colunas. O modelo de leito móvel intermitente mostrou resultados

mais satisfatórios para sistemas não estacionários, já o modelo de leito móvel contínuo mostrou ser melhor para sistemas estacionários.

Em 1985, Barker e Ganetsos pesquisaram a separação cromatográfica de mistura contendo 42% de frutose, 52% de glicose e 6% de maltose e oligossacarídeos em coluna empacotadas com resina na forma cálcica, denominada KORELAVO+C. Eles observaram que a frutose era adsorvida com mais força, formando um complexo químico livre com íons de cálcio. A glicose, juntamente com a maltose e os outros oligossacarídeos eram retidos com menos força pela resina, eluindo facilmente com a fase móvel. Em seguida, a desorção da frutose era feita com alto fluxo de água deionizada. As soluções obtidas continham até 7% de impurezas no xarope rico em glicose e até 90% do xarope rico em frutose (SILVA, 1995).

CHING e colaboradores (1986) pesquisaram a aplicação de um perfil de temperatura para um sistema de separação da mistura glicose-frutose no qual a concentração de frutose do produto pôde ser aumentada até um máximo de concentração alcançada em condições isotérmicas. Para obter o perfil de temperatura exigido, 12 colunas idênticas empacotadas com resina Duolite na forma cálcica foram conectadas em séries. Cada coluna era envolvida por uma jaqueta de água, por onde, algumas dessas colunas eram resfriadas e outras aquecidas. As amostras do produto eram retiradas por meio de uma seringa a cada par de colunas e a cada intervalo de tempo. As concentrações eram medidas por HPLC. Os testes para determinação dos tempos médios de residência e das constantes de equilíbrio de adsorção de frutose e glicose, respectivamente, K_F e K_G , foram feitas pela injeção tipo degrau das soluções puras em duas colunas representativas, isoladas do resto do sistema. Os resultados obtidos mostraram que a constante de equilíbrio de adsorção de glicose, K_G , independe da temperatura, indicando que esta espécie não era significativamente adsorvida mas simplesmente ocupava os poros da resina. A constante de equilíbrio de adsorção de frutose, K_F , aumentou com o aumento de temperatura. Foram feitos testes no sistema de colunas utilizando a mistura composta por 5 e 25 % de frutose e glicose. A diferença de temperatura entre as colunas quentes e frias era de, aproximadamente, 35°C. O açúcar mais fortemente adsorvido foi a frutose e pode ser obtido com alta pureza e concentração. Nos testes feitos utilizando solução de alimentação composta por 25% em peso de cada açúcar, o produto extraído continha 28% de frutose e aproximadamente 1 % de glicose.

CHING e colaboradores et al., (1987a) estudaram a separação da mistura sintética glicose-frutose em sistema contra corrente, constituído por 12 colunas empacotadas com zeólita Ca-Y e resina de troca iônica Duolite. As condições operacionais foram similares às utilizadas nos processos industriais, com concentração total de açúcar de 50% m/v e temperatura entre 55 e 60°C. A solução foi introduzida na coluna por meio de injeção tipo pulso e a concentração final determinada por HPLC, utilizando coluna "Sugarpak". Para ambos os adsorventes, as isotermas de equilíbrio de glicose e frutose tiveram um comportamento linear somente para baixas concentrações do soluto. Foram obtidas separações eficientes para ambos os adsorventes. Com a resina Duolite foi possível obter maior concentração de frutose no produto extraído porém a transferência de massa, a cinética e custo favorecem a utilização da zeólita Ca-Y.

CHING e colaboradores (1987b) pesquisaram a constante de equilíbrio da separação de glicose e frutose e a transferência de massa em um sistema contra-corrente, utilizando um sistema com colunas empacotada com zeólitas Ca-Y, Ca-X e resinas de troca iônica. As soluções puras de glicose e frutose foram introduzidas nas colunas por injeção tipo degrau e tipo pulso. A partir das curvas de adsorção obtidas foram determinados: os tempos de residência médios, \bar{t} , as constantes de equilíbrio de adsorção de frutose e de glicose baseadas na porosidade do leito, respectivamente, K_F e K_G e as constantes de equilíbrio de adsorção de frutose, K'_F , baseada na porosidade da partícula de adsorvente. Os dados obtidos pelo método da injeção degrau mostrou serem mais seguros e reprodutíveis do que os obtidos com a injeção pulso. A zeólita Ca-Y apresentou maior seletividade à frutose do que a zeólita Ca-X. A resina Zerolit Ca⁺² apresentou maior seletividade à frutose do que a zeólita Ca-Y, porém as zeólitas apresentaram uma resistência à transferência de massa consideravelmente menor. Neste trabalho foi calculada também a altura equivalente para o prato teórico na coluna cromatográfica, H, e analisado seu comportamento em várias velocidades de fluidos, em diferentes temperaturas e diferentes tamanhos de partículas. Observou-se que, para todos os adsorventes, a altura do prato cromatográfico teve um aumento quase linear com o aumento da velocidade do fluido o que permitiu concluir, com base na equação de H, que a resistência à transferência de massa é predominante em todos os adsorventes analisados. Após uma detalhada análise constatou-se também que a resistência à transferência de massa exercida pelo macroporo era predominante nas zeólitas, porém a resistência à transferência de massa exercida pelo

microporo era predominante nas resinas de troca iônica. Observou-se ainda que houve uma diminuição da altura equivalente dos pratos teóricos com o aumento de temperatura e aumento do tamanho de partícula. A performance de separação de ambos os adsorventes pode ser idêntica se forem utilizadas diferentes vazões para cada adsorvente. Neste caso, a escolha do adsorvente se restringe apenas ao custo e à durabilidade.

CHING e RUTHVEN (1988) estudaram a adsorção e efeitos difusionais da glicose e frutose em zeólitas Na-X e K-X utilizando a cromatografia líquida. Os testes foram feitos em uma coluna empacotada com as zeólitas de tamanho de partícula igual a 50 μ m. O tamanho reduzido das partículas de adsorvente foi utilizado a fim de minimizar os efeitos da resistência entre as partículas e maximizar as resistências difusionais intracristalina e com isso facilitar sua determinação. Para a determinação dos tempos de residência médios foram utilizadas injeções tipo pulso de soluções de glicose e frutose na coluna e água como dessorvente. Foi constatada a linearidade das isotermas de equilíbrio e a estabilidade dos valores de difusividade utilizando soluções com concentração de 0-25% m/v. Sob estas condições também foi observado que a difusividade intracristalina não pode ser calculada quando as constantes de equilíbrio são muito pequenas ($\sim 0,1$). Foi encontrado uma constante de equilíbrio, K, para ambos os adsorventes na ordem de 0,5 e valores de difusividade intracristalina, D_c de 0,75-2,5 x 10⁻⁹ cm² s⁻¹ a uma faixa de temperatura de 274-335 K. As diferenças entre as constantes de equilíbrio das soluções, para ambos os adsorventes, foram maiores que as diferenças entre as constantes cinéticas. A maior seletividade na separação foi apresentada pela zeólita KX.

LEE e LEE (1992) estudaram a separação da mistura aquosa glicose-frutose a altas concentrações (até 500 g/L), utilizando o refino cromatográfico semi-contínuo (SCCR). Para efetuar a separação da mistura foram utilizadas 12 colunas empacotadas com resina de troca iônica DOWEX 50W 12X, na forma cálcica, com diâmetro médio de partícula de 59 μ m. A solução de alimentação possuía uma concentração acima de 500 g/L de glicose e frutose. A eluição foi feita com água destilada a 85°C. O sistema era provido de duas purgas para as soluções concentradas de glicose e frutose. A concentração de glicose e frutose foi analisada em HPLC utilizando uma coluna Aminex 87. Sob essas condições, os tempos de retenção para os picos de frutose e glicose foram de 5,5 e 4,3 minutos, respectivamente. As corridas cromatográficas foram feitas à temperatura de 50°C na unidade SCCR. Os coeficientes de distribuição foram calculados a partir de testes

utilizando injeção tipo degrau. A altas concentrações, as isothermas de equilíbrio puderam ser representadas em termos de uma expressão quadrática, indicando a não-linearidade do modelo. Foram investigados fatores como concentração de alimentação, taxa de purga e número total de colunas. A altas concentrações, os coeficientes de distribuição para a frutose e glicose são dependentes da concentração. Uma boa separação poderia ser obtida com algumas modificações nas condições do fluxo que contribuíram para uma limitação na constante de equilíbrio. Na unidade de SCCR, considerando que cada coluna de adsorção seria um leito fixo, exceto no momento da movimentação da purga, eluente e alimentação da coluna, a concentração final poderia ser representada por um modelo de reator tubular de fluxo empistonado com efeitos de resistência à transferência de massa.

Em 1992, Viard e Lameloise desenvolveram uma metodologia para processos de separação cromatográfica para a indústria de alimentos. Foram construídas isothermas de adsorção de frutose em resinas de troca iônica tipo gel à base de Ca^{+2} . Os resultados mostraram que a altas temperaturas a frutose era pouco retida. Os testes foram feitos em várias resinas com diferentes tamanho de partícula e os resultados experimentais obtidos apresentaram concordância com as curvas simuladas (SILVA, 1995).

CHENG e LEE (1992) estudaram a separação da mistura sintética glicose-frutose em coluna empacotada com zeólita Y nas formas sódica, cálcica, bária e potássica. As constantes de equilíbrio e os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio de testes cromatográficos do tipo pulso. A faixa de temperatura dos testes variou entre 25 e 60°C, sendo que os melhores resultados foram obtidos a 40°C. Constatou-se que em temperaturas superiores a 50°C a mistura adquiria uma cor marrom devido a mudanças estruturais na molécula, dificultando com isso a adsorção. Com relação à vazão de dessorvente utilizada, os melhores resultados foram obtidos em baixas vazões. Os cátions de compensação influíram na separação da mistura. A melhor separação ocorreu com a zeólita Ba-Y seguido das zeólitas Ca-Y, K-Y e Na-Y. Em todos os teste a frutose ficava mais tempo retida na coluna que a glicose. Os pesquisadores concluíram que a menor interação entre a molécula de glicose e a zeólita poderia ser devido à sua configuração estrutural. A Figura 2.7 mostra a configuração química da molécula de frutose e glicose em meio aquoso. A molécula de glicose apresenta um grupo aldeído no topo de sua estrutura enquanto a frutose um grupo cetona. O dipolo da cetona é maior que o dipolo do aldeído, justificando

a maior atração da frutose pela zeólita. Em meio aquoso a frutose e a glicose se apresentam na forma α -D-frutofuranose, β -D-frutofuranose, α -D-glicopiranoose e β -D-glicopiranoose, respectivamente. As formas pirano da glicose apresentam estruturas esféricas mais estáveis e compactas do que as formas furano da frutose. A combinação dos efeitos de atração da frutose pela zeólita, e o tamanho pequeno e compacto da molécula de glicose possibilitam a rápida eluição da glicose da coluna.

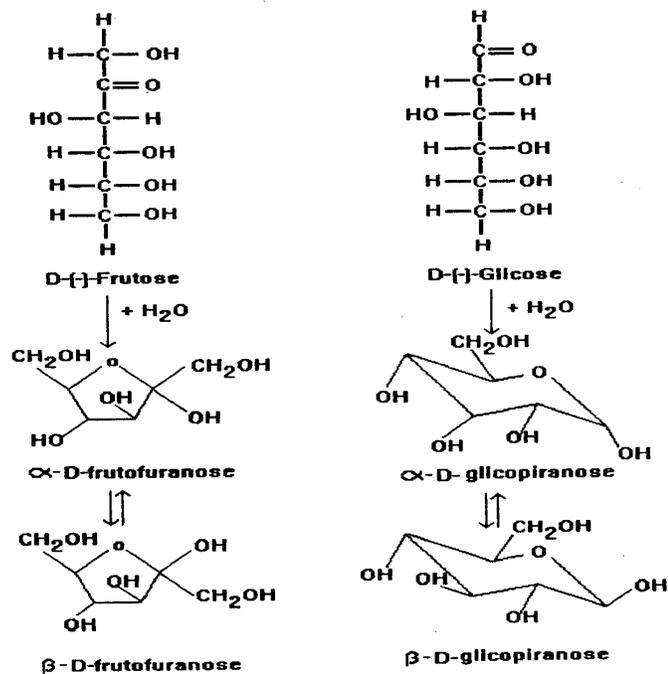


Figura 2.8: Frutose e glicose em meio aquoso (CHENG e LEE, 1992).

2.8- Aspectos Dinâmicos da Coluna de Adsorção

Considere um reator tubular ideal operando em um sistema onde não haja resistência à transferência de massa. Neste caso a concentração de saída deverá ser uma réplica da concentração de entrada e a diferença de tempo entre a entrada e saída do fluxo deverá ser proporcional apenas ao 'hold-up' da coluna. Num sistema real, porém, onde opera uma coluna de adsorção de leito fixo, a análise do tempo de residência de uma espécie de adsorvato deverá ser não só proporcional ao 'hold-up' da coluna, mas também resultado da combinação de efeitos de dispersão axial e resistência à transferência de

massa. O tempo de residência médio fornecerá, portanto, informações sobre o equilíbrio de adsorção, enquanto o registro das concentrações de entrada e saída fornecerá ferramentas úteis para o estudo da cinética de adsorção e grau de mistura axial. Para obter essas informações utiliza-se técnicas experimentais que podem ser classificadas como técnicas de estímulo e resposta. Nessas técnicas perturba-se o sistema e verifica-se como ele responde ao estímulo. O estímulo é uma entrada de traçador no fluido que entra no recipiente, enquanto a resposta é um registro de tempo do traçador que deixa o recipiente. Podem ser usadas tanto a injeção tipo pulso quanto a injeção tipo degrau. A escolha destes dois tipos de injeção irá depender mais da conveniência prática do que de considerações teóricas já que ambos os testes fornecem exatamente as mesmas informações (RUTHVEN, 1984).

2.8.1-Modelo Matemático de uma Coluna de Adsorção

O balanço diferencial de massa para um elemento da coluna de adsorção e para uma partícula de adsorvente é o início para o desenvolvimento do modelo matemático usado para descrever o comportamento dinâmico do sistema. Considere um elemento do leito (Figura 2.9), através do qual passa um fluido contendo concentração $c(z,t)$ de uma determinada espécie de adsorvato (RUTHVEN,1984). O balanço de massa para a fase fluida pode ser descrito pela equação (2.7):

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-e}{e} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

Onde:

c = concentração do adsorvato na fase líquida;

D_L = coeficiente de dispersão axial;

\bar{q} = concentração média do adsorvato no adsorvente;

v = velocidade intersticial do fluido;

e = fração de vazios do leito.

O balanço de massa para a partícula de adsorvente produz a expressão da taxa de adsorção, que está descrita pela equação (2.8):

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, c) \quad (2.8)$$

Embora escrito aqui como uma equação simples, a expressão da taxa de transferência de massa é comumente representada por uma ou mais equações de difusão associadas às suas respectivas condições limites. A resposta dinâmica da coluna é dada pela solução $[c(z, t), \bar{q}(z, t)]$ para as equações (2.7) e (2.8). A resposta para a perturbação na composição da alimentação induz a uma zona de transferência de massa, a qual propaga-se através da coluna com velocidade característica, determinada pela isoterma de equilíbrio.

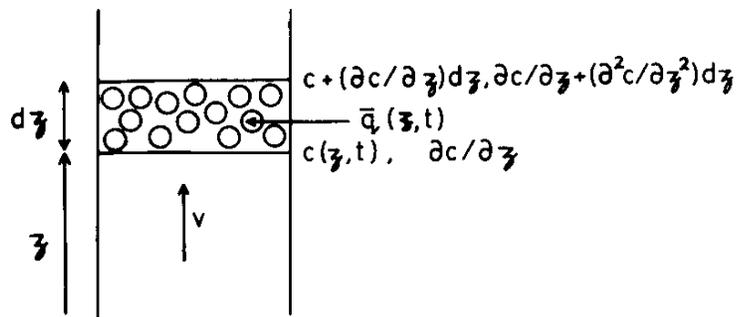


Figura 2.9: Elemento do leito empacotado (RUTHVEN, 1984).

Para o estudo dos fenômenos ocorridos na zona de transferência de massa deve-se considerar as formas das isotermas de equilíbrio. Três casos gerais podem ser distinguidos:

$$\text{Isoterma Favorável: } \left(\frac{q^* - q_o^*}{q_o - q_o^*} \right) > \left(\frac{c - c_o^*}{c_o - c_o^*} \right) \quad (2.9)$$

$$\text{Isoterma Linear: } \left(\frac{q^* - q_o^*}{q_o - q_o^*} \right) = \left(\frac{c - c_o^*}{c_o - c_o^*} \right) \quad (2.10)$$

$$\text{Isoterma não-favorável: } \left(\frac{q^* - q_o^*}{q_o - q_o^*} \right) < \left(\frac{c - c_o^*}{c_o - c_o^*} \right) \quad (2.11)$$

Onde:

c = concentração do componente i na fase líquida;

c_o = concentração final ($t \geq 0$) do componente i na fase líquida;

c_o^* = concentração inicial ($t < 0$) do componente i na fase líquida;

q^* = concentração do componente i adsorvido no equilíbrio;

q_o = concentração final do componente i adsorvido;

q_o^* = concentração inicial do componente i adsorvido.

A Figura 2.10 mostra a representação gráfica de cada uma destas isotermas de equilíbrio e um diagrama X-Y que consiste numa representação não dimensional da relação de equilíbrio, expressa em termos de variáveis reduzidas $(q^* - q_o^*)/(q_o - q_o^*)$ e $(c - c_o^*)/(c_o - c_o^*)$, onde $q_o - q_o^*$ e $c_o - c_o^*$ representam diferenças na concentração do componente i no adsorvente e na fase líquida, respectivamente, através da zona de transferência de massa no elemento considerado.

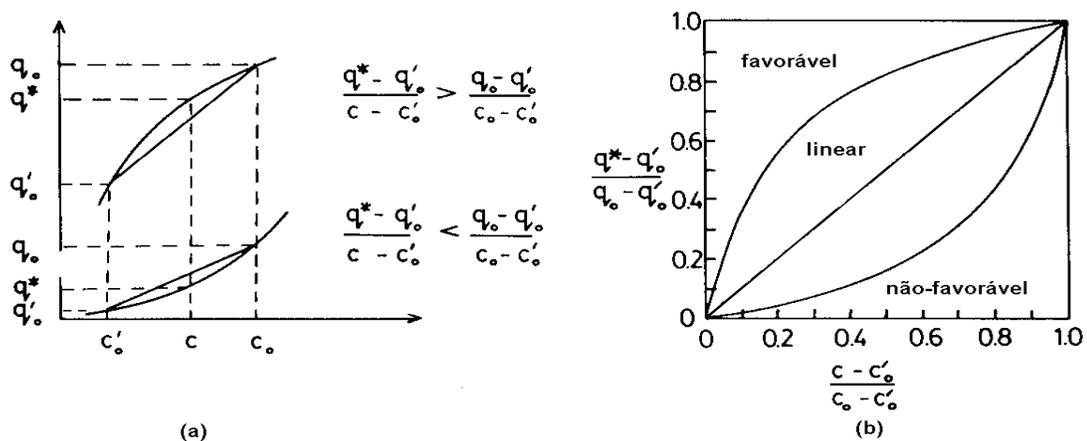


Figura 2.10: (a) Isotermas de equilíbrio e (b) diagrama de equilíbrio mostrando as isotermas favorável, linear e não-favorável (RUTHVEN, 1984).

RUTHVEN (1984) classifica os sistemas de transição considerando parâmetros importantes como o tipo da isoterma de equilíbrio de adsorção, perfil de temperatura do sistema, concentração de adsorvato, tipo de escoamento e modelo cinético. Partindo da

suposição que o sistema deste trabalho se aproxima da classificação mais simples feita por Ruthven pode-se descrevê-lo como:

- Em relação ao tipo de isoterma de equilíbrio: o sistema apresenta isoterma linear.
- Em relação à temperatura do sistema: reator tubular isotérmico onde a resistência à transferência de calor pode ser considerada desprezível. A propagação da dispersão da concentração de adsorvato é devida inteiramente à dispersão axial e à resistência a transferência de massa. Esta consideração é válida em sistemas cromatográficos onde o adsorvato está presente a baixas concentrações no eluente.
- Concentração do adsorvato: o adsorvato está presente em traços, ou seja, em baixas concentrações no eluente. Variações de velocidade do fluido através da zona de transferência de massa são consideradas desprezíveis.
- Tipo de escoamento: fluxo empistonado onde a dispersão axial é considerada desprezível e o termo $-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ desaparece, reduzindo a equação do balanço de massa a uma equação hiperbólica de primeira ordem.
- Modelo cinético: resistência à transferência de massa desprezível. O equilíbrio é atingido instantaneamente em todos os pontos da coluna.

Portanto, pode-se considerar o sistema em estudo como um reator tubular isotérmico de escoamento empistonado no qual é injetada uma determinada espécie de adsorvato à baixa concentração, num sistema no qual a resistência à transferência de massa por difusão em relação a transferência de massa convectiva seja desprezível. Embora esta classificação seja hipotética, não se verificando na prática, ela fornece informações úteis mesmo para os problemas mais complexos.

Para este sistema, a equação (2.7) do balanço de massa se reduz a:

$$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-e}{e} \right) \left(\frac{d\bar{q}}{dt} \right) = 0 \quad (2.12)$$

A isoterma de equilíbrio de adsorção é representada pela equação (2.13):

$$q^* = f(c) \quad (2.13)$$

Assumindo um equilíbrio de transferência de massa dado por:

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial q^*}{\partial t}\right)_z = \frac{dq^*}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z \quad (2.14)$$

Substituindo o termo $\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_z$ da equação 2.12 por $\frac{dq^*}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z$ e rearranjando a equação tem-se:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z + \frac{v}{\left[1 + \left(\frac{1-e}{e}\right) \left(\frac{dq^*}{dc}\right)\right]} \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t = 0 \quad (2.15)$$

A equação (2.15) tem a forma da equação cinemática da onda. A velocidade de propagação do distúrbio, w , através da coluna é dada pela equação (2.16):

$$w(c) = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_c = - \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z}{\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t} = \frac{v}{\left[1 + \left(\frac{1-e}{e}\right) \left(\frac{dq^*}{dc}\right)\right]} \quad (2.16)$$

O tempo de residência médio, \bar{t} , na coluna pode ser calculado pela equação (2.17):

$$\bar{t} = \frac{L}{w} \quad (2.17)$$

Onde L é a altura do leito.

Substituindo (2.16) em (2.17) tem-se:

$$\bar{t} = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-e}{e} \right) \frac{dq^*}{dc} \right] \quad (2.18)$$

A equação (2.18) mostra como o comportamento de um sistema cromatográfico depende da forma da isoterma de equilíbrio. Se a isoterma for não-favorável, $\frac{dq^*}{dc}$ é uma função continuamente crescente da concentração e a velocidade de propagação é maior no estado final do que no estado inicial; se a isoterma é favorável ocorre o inverso, a velocidade de propagação do estado inicial é maior que no estado final; se a isoterma é linear não haverá dispersões e a velocidade de propagação é constante ao longo da coluna, ou seja, $\frac{dq^*}{dc}$ é constante. Uma isoterma linear pode ser representada pela equação (2.19):

$$q = K c \quad (2.19)$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação também chamada de constante de Henry.

Portanto, para um sistema linear, a equação (2.18) se reduz a:

$$\bar{t} = \frac{L}{v} \left[1 + \left(\frac{1-e}{e} \right) K \right] \quad (2.20)$$

A constante de equilíbrio de adsorção, K, está definida pela equação (2.21):

$$K = e_p + (1 - e_p) K_c \quad (2.21)$$

Onde:

K_c = constante de equilíbrio de adsorção baseada no volume do adsorvente;

e_p = porosidade da partícula de zeólita.

Segundo GEANKOPLIS (1993), a velocidade intersticial do fluido, v , pode ser calculada pela equação (2.22)

$$v = \frac{v_s}{e} \quad (2.22)$$

Onde v_s é a velocidade superficial do fluido.

A fração de vazios do leito, ϵ , pode ser calculada pela equação (2.23):

$$e = 1 - \frac{V_s}{V_t} \quad (2.23)$$

Onde:

V_t = volume total do leito;

V_s = volume de sólidos no leito.

Segundo LEVENSPIEL (1974), o tempo de residência médio também pode ser calculado pela equação (2.24):

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE dt \quad (2.24)$$

Sendo a dispersão da distribuição, \mathbf{s}^2 , é calculada pela equação (2.25):

$$\mathbf{s}^2 = \int_0^{\infty} t^2 E dt - \bar{t}^2 \quad (2.25)$$

Onde E é a distribuição do tempo de residência do fluido e pode ser calculado a partir da derivada da curva de resposta da injeção tipo degrau, F , como mostrado nas equações (2.26) e (2.27):

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (2.26)$$

$$F = \frac{C}{C_o} \quad (2.27)$$

Onde:

C = concentração do adsorvato num dado tempo, $t = t$;

C_o = concentração do adsorvato no tempo inicial, $t = 0$.

Segundo RUTHVEN (1984), a variância, ou distribuição da dispersão, também pode ser calculada pela equação (2.28):

$$\frac{s^2}{2\bar{m}} = \frac{D_L}{vL} + \left(\frac{v}{L}\right) \left(\frac{e}{(1-e)}\right) \left(\frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15e_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c}\right) \left(1 + \frac{e}{(1-e)K}\right)^{-2} \quad (2.28)$$

Onde:

D_L = coeficiente de dispersão axial;

D_c = difusividade intracristalina;

D_p = difusividade no poro;

k_f = coeficiente de transferência de massa do fluido no filme externo;

R_p = raio da partícula do adsorvente;

r_c = raio da micropartícula ou do cristal;

e_p = porosidade da partícula do adsorvente;

$\bar{m} = \bar{t}$ = tempo de residência médio.

Rearranjando a equação 2.28 tem-se:

$$\frac{s^2}{2\bar{m}} = \frac{D_L}{vL} + \left(\frac{v}{L}\right) \left(\frac{e}{(1-e)}\right) \frac{1}{kK} \left(1 + \frac{e}{(1-e)K}\right)^{-2} \quad (2.29)$$

Onde:

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15e_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c}$$

Onde:

k = coeficiente global de transferência de massa;

K = constante de equilíbrio de adsorção.

Foram desenvolvidos vários métodos de análise de dados cromatográficos. O método mais simples consiste em analisar a expressão do tempo médio de residência e da variância, respectivamente, equações (2.20) e (2.29). A equação (2.20) fornece diretamente a constante de equilíbrio de adsorção, K , enquanto que a equação (2.29) fornece o coeficiente de dispersão axial, D_L , e o coeficiente global de resistência à transferência de massa, k . A facilidade com que podem ser determinados os parâmetros de transferência de massa individuais e o coeficiente de dispersão axial depende da magnitude relativa das várias resistências.

2.8.1.2- Pratos Teóricos da Cromatografia

Martin e Synge desenvolveram uma alternativa para a descrição matemática de um sistema dinâmico a partir de equações do balanço diferencial de massa. Essa aproximação consistiu em considerar a coluna de adsorção composta por um número finito de estágios hipotéticos bem misturados; o número de estágios seria uma medida direta de dispersão axial e resistência à transferência de massa no sistema. Este modelo, apesar de fisicamente pouco realista, tem dado resultados aproximados aos obtidos da teoria de reatores contínuos, proporcionando também uma correlação direta com a teoria de processos contra-corrente. Esta consideração é análoga para o modelo de tanques em séries (RUTHVEN, 1984).

Segundo RUTHVEN (1984), a expressão para a variância pode ser calculada segundo o teorema de der Laan's:

$$\frac{s^2}{2m^2} = \frac{1}{2N} + \frac{v}{Nl} \left(\frac{e}{1-e} \right) \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{e}{(1-e)K} \right]^{-2} \quad (2.30)$$

As equações (2.29) e (2.30) são idênticas, desde que:

$$N = \frac{L}{l} = \frac{vL}{2D_L} \quad (2.31)$$

Onde:

L = altura do leito zeolítico;

l = altura do elemento de mistura;

N = número de pratos teóricos para qual a coluna é equivalente.

A definição da altura equivalente a um prato teórico, H , é expressa pela equação (2.32):

$$H = \frac{s^2}{m^2} L = 2 \frac{D_L}{v} + 2v \left(\frac{e}{1-e} \right) \frac{1}{kK} \left[1 + \frac{e}{(1-e)K} \right]^{-2} \quad (2.32)$$

2.8.2- Seletividade

O primeiro requisito para dar início a um processo de separação economicamente viável é a escolha de um adsorvente que tenha alta seletividade, capacidade de separação e durabilidade. A seletividade pode ser analisada a partir da diferença entre a cinética de adsorção ou a partir da razão entre as constantes de equilíbrio de adsorção de cada componente envolvido na separação. O fator de separação varia com a temperatura e a composição por isso o estudo das condições de operação é de maior importância para maximizar a separação (RUTHVEN, 1984). Para um sistema linear, o fator de separação (a), pode ser definido pela equação (2.33):

$$\mathbf{a} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2.33)$$

Onde:

K = constante de equilíbrio de adsorção;

i, j = componentes estudados na separação.

2.8.3 – Capacidade de Adsorção da Coluna

Segundo Michaels em 1952, a zona de transferência de massa é definida como o comprimento do leito através do qual a concentração de alimentação, afluenta, é reduzida das condições de entrada para as de saída, ou seja, uma medida da resistência do leito à transferência de massa (RUPP, 1996).

Segundo Baylith e Furlan em 1990 (citados por RUPP,1996), o comprimento da zona de transferência de massa depende de vários fatores, tais como:

- Velocidade superficial do fluido: o comprimento da zona de transferência de massa aumenta com a velocidade do fluido; altas taxas de escoamento requerem longas zonas de contato para o mesmo tempo, baixas taxas de escoamentos, entretanto, podem causar problemas de distribuição ou canalização do fluxo, principalmente em colunas com grandes diâmetros.
- Comprimento do leito: o comprimento da zona de transferência de massa aumenta com o comprimento do leito e alcança um valor constante após um determinado comprimento.
- Sistema adsorvato/adsorvente: refere-se principalmente à forma da isoterma de equilíbrio. A zona de transferência de massa diminui se houver alta afinidade entre o adsorvente e adsorvato porém a temperatura e o pH do sistema também podem influir no comprimento.

- Distribuição de micro e macroporos no leito: quanto menor o tamanho dos poros maior o comprimento da zona de transferência de massa.

- Tamanho da partícula do adsorvente: o aumento do diâmetro médio das partículas de adsorvente aumenta o comprimento da zona de transferência de massa. Na maioria das vezes uma redução do tamanho das partículas do adsorvente causa um aumento da taxa de transferência de massa, apesar do aumento da perda de carga.

A análise das amostras da solução, obtidas em vários pontos ao longo da coluna pode ser utilizada para determinar a distribuição da concentração. O acompanhamento da forma de frente de transferência de massa pode ser realizado também por meio da monitoração da concentração do componente adsorvido no efluente. O movimento progressivo das zonas de transferência de massa pode ser representado pelas chamadas curvas de adsorção ou curvas de ruptura, as quais relacionam a concentração do efluente (C) num determinado tempo (t) ou volume empregado (V) (Figura 2.11).

Segundo GEANKOPLIS (1993), a partir do gráfico de C/Co em função do tempo pode-se calcular a capacidade total ou estequiométrica do leito empacotado que será proporcional à área entre a curva C/Co e a linha onde C/Co for igual a 1, como mostra a Figura 2.12.

Como mostra a Figura 2.12, a área sombreada corresponde à capacidade total ou estequiométrica da coluna.

O tempo equivalente para alcançar a capacidade total e estequiométrica pode ser r calculado pela equação (2.34):

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.34)$$

O tempo gasto para atingir a capacidade útil da coluna ou o tempo no qual a concentração alcança o seu valor máximo, t_u , pode ser calculado pela equação 2.35:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (2.35)$$

Onde t_b é usualmente considerado quando a concentração do efluente alcança um valor igual a 5% da concentração de alimentação, dependendo do sistema.

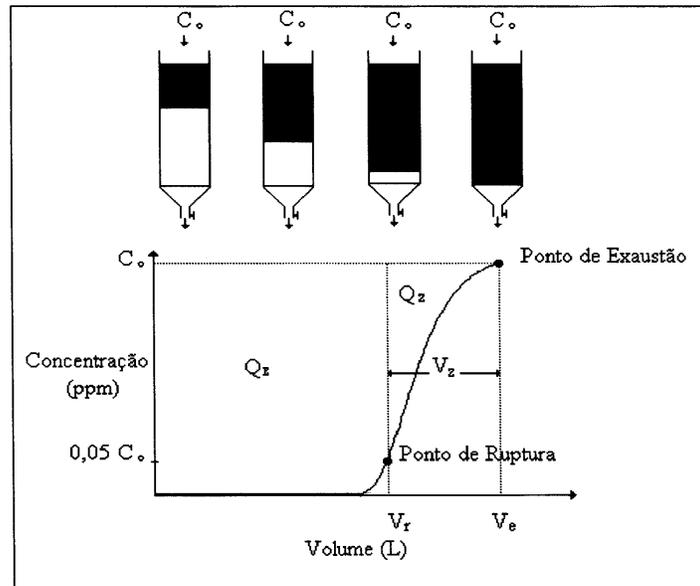


Figura 2.11: Curva de ruptura para uma sistema de adsorção em leito fixo (RUPP, 1996).

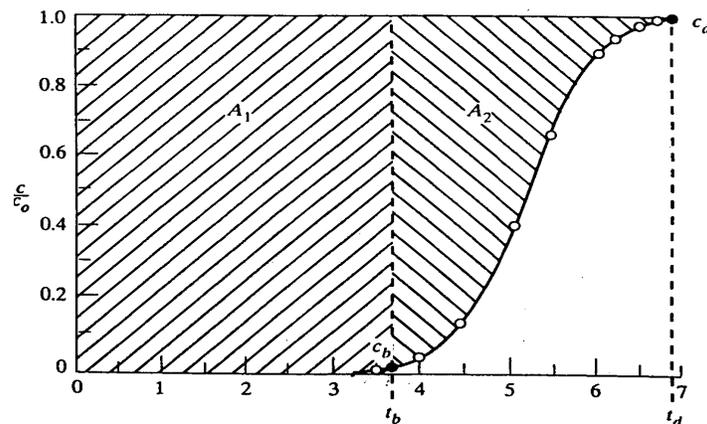


Figura 2.12: Curva de C/C_o em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993).

A razão t_u/t_i é a fração da capacidade total do leito. Então a altura útil do leito, H_B , pode ser calculada pela equação (2.36):

$$H_B = \frac{t_u}{t_i} H_T \quad (2.36)$$

Onde H_T é a altura total do leito.

A altura do leito não usada, H_{UNB} , pode também ser calculada em função da razão t_u/t_i e da altura total do leito, como mostra a equação (2.37):

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_i}\right) H_T \quad (2.37)$$

A altura total do leito, portanto, pode ser obtida pela equação (2.38):

$$H_T = H_{UNB} + H_B \quad (2.38)$$

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Zeólitas de Partida

As zeólitas de partida utilizadas foram a zeólita A, com nome comercial de BAYLITH SV-133 e a zeólita X, com nome comercial BAYLITH WE-894. Ambas fornecidas pela Bayer do Brasil S/A. A zeólita A se apresentava no forma de pó e a zeólita X na forma de esferas com diâmetro aproximado de 2,0 mm. Para promover uma melhor eficiência de troca iônica, essa zeólita foi submetida a um processo de trituração para redução do tamanho das partículas. As zeólitas possuíam inicialmente o sódio como cátion de compensação.

3.2 - Caracterização das Zeólitas

As zeólitas foram caracterizadas por espectrofotometria de absorção atômica, medida da área superficial (pelo método BET), e espectroscopia ao infravermelho. Para as zeólitas de partida, Na-A e Na-X, foram determinadas a composição química média (%Na₂O, % de SiO₂ e % de Al₂O₃), a relação Si/Al e a área superficial (S_g). Para as zeólitas obtidas do processo de troca iônica foram determinadas a porcentagem de íons sódio trocados, a medida da área superficial e as modificações estruturais provocadas pela troca do cátion de compensação.

3.2.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica.

A composição química média global (%Na₂O, % de SiO₂ e % de Al₂O₃) das zeólitas de partida, Na-A e Na-X, e a porcentagem de íons sódio trocados nas zeólitas que sofreram troca iônica foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Na espectrofotometria de absorção atômica ocorre a incidência de uma fonte contínua de radiações numa amostra previamente atomizada em chama. A solução é aspirada juntamente com o gás oxidante e o combustível e levada para a cabeça do

maçarico. A amostra é atomizada na chama recebendo as radiações. As fontes de radiações são provenientes de lâmpadas constituídas de cátodo oco que emitem radiações características de cada elemento da amostra. O cátodo possui a forma de copo e é formado pelo elemento especificado e o ânodo é apenas um filamento não específico. O cátodo, ao ser submetido à tensão, emite um espectro de radiação onde a mais intensa é absorvida pelo elemento em questão. A absorção é diretamente proporcional à quantidade de elemento analisado na amostra.

As análises foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica de chama da marca Varian modelo SpectrAA - 10 PLUS equipado com lâmpadas de cátodo oco específica para cada elemento analisado. Foi utilizado uma corrente de 4mA e estequiometria da chama oxidante produzida pela queima de combustível (acetileno) em um suporte (ar).

A metodologia de abertura das amostras utilizadas foi baseada na solubilização dos componentes da zeólita, sílica e alumina. Em um reator de teflon, foram colocados 0,250g de zeólitas e adicionados 30 ml de uma mistura de H₂O, HNO₃ e H₂F₂ na proporção de 2,5:1,0:2,5. Depois de fechado, o reator foi colocado em estufa por 24 horas a uma temperatura de 353K. As amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 100 ml para completar o volume. As amostras foram diluídas de modo a garantir que as concentrações estivessem sempre dentro da faixa de concentração das curvas padrões. Foram feitas as leituras de absorbância dos padrões e das amostras. As medidas obtidas relacionavam a concentração dos íons com a absorbância possibilitando a construção da curva padrão e a determinação das concentrações dos íons.

3.2.2 - Espectroscopia ao Infravermelho

Para a análise foram preparadas pastilhas contendo uma mistura de KBr e zeólita a 1%. A faixa de frequência varrida foi de 400 a 5000 cm⁻¹. Por meio da espectroscopia ao infravermelho foi possível obter informações sobre as modificações estruturais sofridas pelas zeólitas trocadas, a partir do cálculo da razão Si/Al.

O número de Al da rede (N_{Al}) foi calculado a partir da equação 3.1 proposta por SOHN e outros (1986):

$$N_{Al} = 1,007 (838,8 - \mu_2) \quad (3.1)$$

Onde μ_2 é o número de onda (cm^{-1}) da banda contida no intervalo 750-820 cm^{-1} do estiramento simétrico das vibrações externas.

A razão Sílicio/Alumínio, R, foi calculada pela equação 3.2:

$$R = (192/N_{Al}) - 1 \quad (3.2)$$

3.2.3 - Medida da Área Superficial

As medidas da área superficial foram feitas para as zeólitas trocadas e para as zeólitas de partida.

Foi utilizado um aparelho CG200 cujo princípio de funcionamento baseia-se no método B.E.T. Amostras de 0,1g de zeólitas foram pré-tratadas com um fluxo de N_2 a uma temperatura de 200°C durante 2 horas. A adsorção da mistura de N_2 -He, com 10% de nitrogênio, foi feita a baixas pressões e temperaturas. Um tubo em "U" contendo a amostra no fundo foi imerso em um recipiente contendo nitrogênio líquido a diversas pressões. Com a imersão do tubo ocorreu a adsorção do nitrogênio pela amostra. Na saída do tubo há um detector de condutividade térmica conectado a um integrador que registra um pico proporcional à quantidade de N_2 adsorvido pela amostra naquela pressão. A dessorção do nitrogênio contido na amostra foi feita imergindo o tubo em "U" em água à temperatura ambiente. Este procedimento foi repetido por várias vezes para diferentes razões de P/Po, onde P é a pressão do sistema e Po é a pressão de saturação do N_2 nas mesmas condições. Com a relação entre as áreas dos picos e os respectivos valores de P/Po foi possível determinar o valor da área superficial.

3.3- Troca Iônica

As trocas iônicas foram realizadas nas zeólitas de partida Na-A e Na-X. Os íons sódio foram trocados diretamente pelos íons cálcio, bário e potássio. As soluções utilizadas para as trocas foram CaCl_2 , BaCl_2 e KCl .

A troca iônica é um processo rápido, porém para garantir o equilíbrio entre os cátions, foi adotado um tempo de troca de 24 horas.

A metodologia do processo de troca iônica foi a mesma utilizada por SILVA e MACHADO (1994), com exceção do tempo de troca. A troca iônica foi realizada em reator tipo batelada sob agitação. O teor de sólidos no reator foi de 15% e a quantidade de íon trocada foi baseada no número de equivalentes-grama em Na_2O presentes na zeólita, tomando-se uma razão de íon trocado por íon de sódio igual a 2. A troca consistiu em colocar a zeólita com água em suspensão em um reator sob agitação por 1 hora com pH entre 5 e 6 ajustado com solução de HCl 6% m/m. O reator foi colocado em banho termostático a 75°C com agitação. Foi então adicionada a solução com o sal de troca. Após 24 horas a suspensão foi filtrada em funil de Büchner e lavada duas vezes; a primeira lavagem foi feita com a mesma quantidade de sal utilizado na troca em um volume de água deionizada igual ao volume da torta, a segunda foi realizada sem sal de troca em um volume de água deionizada duas vezes maior que o volume da torta. As lavagens da torta foram realizadas à mesma temperatura da troca. Em seguida, secou-se a torta em estufa a 120°C por 24 horas.

Foram realizadas 6 trocas iônicas e as zeólitas obtidas estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Zeólitas obtidas na troca iônica.

Zeólita de Partida	Cátion introduzido	Zeólita obtida
Na-A	Cálcio	Ca-A
	Bário	Ba-A
	Potássio	K-A
Na-X	Cálcio	Ca-X
	Bário	Ba-X
	Potássio	K-X

A percentagem de sódio trocado (PST) em cada zeólita foi determinada pela equação 3.3:

$$PST = \frac{\text{concentração de sódio inicial} - \text{concentração de sódio final}}{\text{concentração de sódio inicial}} \times 100 \quad (3.3)$$

As concentrações de sódio finais foram obtidas pela espectrofotometria de absorção atômica.

3.4 - Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção de frutose foram determinadas para os seis tipos de zeólitas obtidos na troca iônica e para as zeólita de partida Na-X e Na-A. Para as zeólitas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção de frutose foram determinadas também isotermas de glicose.

Para a obtenção das isotermas foram pesados em erlenmeyer 1 g de zeólita e adicionados 20 ml de solução de frutose ou glicose, a concentrações de 0 a 150 g/L. Os recipientes foram colocados em um banho termostático a 30°C com agitação pendular durante um período de 48 horas. As suspensões com as zeólitas foram filtradas e a concentração final do filtrado foi determinada pelo Método dos Açúcares Redutores

(Método DNS). Para se alcançar a concentração de açúcar compatível com a curva de calibração foi necessário a realização de grandes diluições nas amostras a serem analisadas.

3.4.1 - Determinação dos Açúcares Redutores - Método DNS - Berkeley - Modificado

O método do DNS baseia-se na redução do ácido 3,5-dinitro-salicílico a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico com oxidação do grupo aldeído do açúcar a grupo carboxílico, com o desenvolvimento de coloração avermelhada. A intensidade da cor é proporcional à concentração de açúcares redutores e é lida espectrofotometricamente em 540 nm.

O reagente DNS constitui na mistura dos seguintes compostos: ácido dinitrosalicílico, solução de tatarato de sódio e potássio (sal de Rochelle), fenol, bissulfito de sódio e hidróxido de sódio (MORAES e ZANIN, 1987).

3.4.1.2 - Preparo do Reagente DNS (1000 ml)

(i) Solução 1 - Dissolver 24 g de NaOH em aproximadamente 200 ml de água destilada e deixar esfriar à temperatura ambiente. A dissolução pode ser feita com auxílio de um agitador magnético, e o resfriamento pode ser acelerado colocando-se o béquer em um banho-maria contendo água à temperatura ambiente.

(ii) Solução 2 - Dissolver 8,0 g de DNS (ácido monohidratado ou sal monossódico) em aproximadamente 500 ml de água destilada. Dissolver o mais completamente possível.

(iii) Solução 3 - Pesar 5,0 g de fenol e dissolvê-lo em aproximadamente 80 ml de água. Usar banho-maria a 45°C para facilitar a dissolução.

(iv) Solução 4 - Adicionar, sob agitação magnética, 15 ml da solução 1 na solução 3.

(v) Solução 5 - Adicionar lentamente, o restante da solução 1 na solução 2 e misturar para dissolver.

(vi) Solução 6 - Adicionar 200 g de tartarato de sódio e potássio na solução 5 e misturar até completa dissolução e não mais se observe liberação de bolhas de gás.

(vii) Solução 7 - Adicionar 6,1 g de sulfito de sódio na solução de fenol e misturar até dissolver.

(viii) Solução 8 - Adicionar a solução 7 na solução 6 e misturar. Completar o volume para 1 litro de solução e misturar.

(ix) Filtrar a solução 8 em funil de vidro de fundo sinterizado de 100 ml. Adicionar ao filtrado 6,1 g de sulfito de sódio e misturar bem até dissolver.

(x) Guardar a solução de DNS em frasco inerte, escuro, em condições mínimas de luz até o uso. Pode-se envolver o frasco em papel alumínio.

Observação: Todas as transferências das soluções e reagentes devem ser quantitativas. Lavar o recipiente que as continha com pequenas porções de água destilada, cuidando para não ultrapassar o volume final de 1000 ml.

3.4.1.3 – Curvas Padrões de Glicose e Frutose

Para a construção das curvas padrões de glicose e frutose foram preparadas soluções de frutose e glicose cujas concentrações variavam de 0 a 1 g/L de solução. Foram colocados 0,5 mL de cada uma dessas soluções em tubos de ensaios e, com o auxílio de um dispensete, adicionados 2,5 mL da solução de DNS. Os tubos foram tampados e levados em banho de água fervente, tomando o cuidado de verificar o volume de água esteja acima do volume da amostra nos tubos. Deixou-se sob fervura durante exatamente 10 minutos. Em seguida os tubos foram colocados em um banho com água estabilizada à temperatura ambiente, e esfriados durante 3 a 5 minutos. Foram adicionados em cada tubo 3 mL de

água destilada. Após a adição da água a cor permanece estável durante 30 minutos. Agitou-se todos os tubos em agitador “vortex” e a absorbância foi lida a 540 nm em espectrofotômetro da marca Shimadzu e modelo UV-1203. Foi construído um gráfico de absorbância em função da concentração de glicose ou frutose (mg/mL). As soluções das amostras, submetidas ao teste de adsorção, foram preparadas pela mesma metodologia utilizada nas soluções padrões, e pela absorbância e com o auxílio da curva padrão foram determinadas as concentrações finais das soluções de glicose e frutose.

3.5 - Cinética de Adsorção de Frutose

Os testes cinéticos de adsorção de frutose e glicose foram feitos para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio cinético. Ele foi realizado em um reator com agitação magnética a uma temperatura de 30°C onde 6g de zeólita Ca-X foram adicionados a 120 mL de solução de frutose, a uma concentração de 100 g de frutose/L. Alíquotas de 0,5 mL foram coletadas em intervalos de tempo que variavam de 30 segundos, inicialmente, até 3 minutos. As amostras foram filtradas em filtros de membrana com porosidade de 0,45µm, acoplados em seringa. Depois de filtradas, as amostras foram diluídas e a concentração final foi obtida por HPLC (High Performance Liquid Chromatography). A mesma metodologia foi feita para o teste cinético de adsorção de glicose. As constantes da reação foram obtidas pelo do ajuste matemático do gráfico de concentração em função do tempo.

3.6 - Testes de Adsorção de Frutose e Glicose em Coluna Empacotada com Zeólita Ca-X

Os testes de adsorção de frutose e glicose em coluna empacotada foram feitos utilizando a zeólita Ca-X, a qual apresentou os resultados mais favoráveis para a separação da mistura glicose-frutose nos testes em batelada. A partir das curvas de adsorção foram determinados os valores das constantes de equilíbrio de adsorção de frutose e glicose, e o grau de separação da mistura a partir dos parâmetros dinâmicos da coluna.

3.6.1 - Coluna de Adsorção

A unidade de adsorção (Figura 3.1) consiste basicamente de dois recipientes de 500 ml conectados em uma bomba peristáltica que impulsiona o fluido para uma coluna de vidro vertical preenchida com zeólita Ca-X compactada. Para todos os testes foi adotado fluxo ascendente a fim de aumentar o contato do fluido com o leito zeolítico e impedir que o fluido escoasse por canais preferenciais entre as zeólitas. O desempenho da zeólita Ca-X na separação da mistura foi analisada em duas colunas cujas especificações e condições operacionais estão descritas na Tabela 3.2.

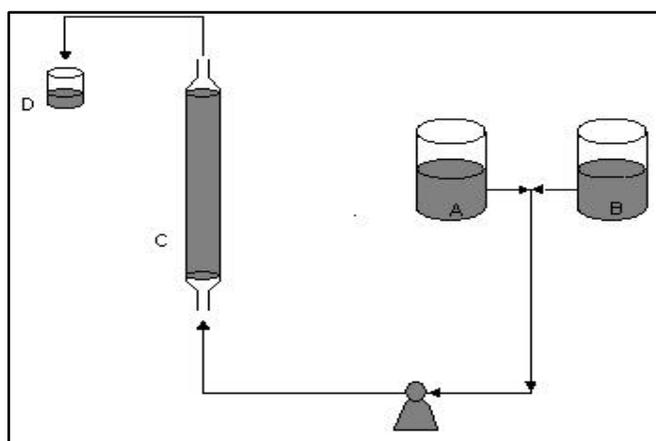


Figura 3.1: Módulo da unidade de adsorção

Tabela 3.2 – Condições operacionais das colunas de adsorção de leito fixo.

ESPECIFICAÇÃO DA COLUNA	COLUNA 1	COLUNA 2
Diâmetro interno da coluna	1,0 cm	1,2 cm
Altura do leito	35 cm	53,5 cm
Volume do leito	27,49 cm ³	60,51 cm ³
Massa zeolítica	23 g	40 g
Fração de vazios (ε)	0,203	0,370
ESPECIFICAÇÃO OPERACIONAL	COLUNA 1	COLUNA 2
Vazão de alimentação	1,0 cm ³ /min	1,0 cm ³ /min
Conc. de alimentação das soluções puras	20 g/L	20 g/L

3.6.2 – Preparação das Zeólitas

Para o empacotamento das colunas foram utilizadas zeólitas provenientes de um processo de troca iônica realizado em zeólitas de Na-X na forma de esferas com diâmetros de aproximadamente 3 mm, realizado especialmente para obtenção de partículas maiores de adsorventes. Durante esse processo houve redução do tamanho das partículas provocado pelas hélices do agitador. As zeólitas obtidas da troca iônica foram peneiradas para obter apenas partículas com diâmetros entre 0,25 mm a 1,0 mm, a fim de evitar a perda de massa pelo arraste das partículas menores e o entupimento da coluna.

3.6.3 - Empacotamento da Coluna

O leito zeolítico passou por um processo de fluidização onde água deionizada foi injetada continuamente na coluna até a obtenção de um efluente límpido, isento de partículas finas. O assentamento do leito para retirada de bolhas de ar retidas entre as partículas de zeólitas foi feito com a passagem de água na mesma vazão utilizada nos testes de adsorção acompanhado por vibração da coluna, a fim de obter uma melhor homogeneidade do recheio.

3.6.4 – Curvas de Adsorção das Soluções Puras de Frutose e Glicose

Os testes para determinação das curvas de adsorção de frutose e glicose em coluna empacotada com zeólita Ca-X foram feitos a temperatura ambiente utilizando soluções puras de glicose e frutose a uma concentração de 20 g/L.

A solução de frutose foi introduzida pela substituição do fluxo de água pura, à mesma vazão, pela base da coluna até que a concentração do açúcar na saída fosse idêntica à concentração na entrada, ou seja, até a saturação do leito zeolítico. As amostras do efluente foram coletadas em intervalos regulares de 30s e suas concentrações foram analisadas por HPLC. A dessorção da frutose, para regeneração do leito, foi feita utilizando como eluente água deionizada ultra pura na mesma vazão.

As curvas de adsorção de glicose foram obtidas utilizando a mesma metodologia.

A partir dos gráficos de concentração em função do tempo foram construídas as curvas de adsorção de frutose e glicose nas colunas 1 e 2. Os tempos médios de residência nas colunas foram calculados a partir das curvas de adsorção pela equação 2.24 e as constantes de equilíbrio de adsorção de frutose (K_F) e glicose (K_G) foram calculadas pela equação 2.20. O fator de separação (α), calculado pela equação 2.33, determinou o grau de seletividade da zeólita em relação à frutose e a capacidade de separação da mistura.

3.7 – Curva de Separação da Mistura Glicose-Frutose em Coluna Empacotada com Zeólita Ca-X

Os testes para obtenção da curva de separação da mistura glicose-frutose em leito empacotado com zeólita Ca-X foram realizados na coluna 2 a qual apresentou o melhor fator de separação (α), obtido a partir dos dados da curva de adsorção das soluções puras de glicose e frutose.

A curva de separação foi obtida por um processo de adsorção e dessorção da mistura equimolar no leito. A concentração total da mistura foi igual a 40 g/L e as condições operacionais foram as mesmas utilizadas na construção das curvas de adsorção.

3.8 – Análise das Soluções de Frutose e Glicose e da Mistura para Obtenção das Curvas de Adsorção e Dessorção na Coluna

As análises das concentrações das soluções puras de frutose e glicose para a determinação das curvas de adsorção e as análises da concentração da mistura equimolar glicose-frutose para a determinação da curva de separação foram realizadas por HPLC. O sistema de equipamentos era constituído por:

- Cromatógrafo líquido modelo CG-48C com injeção manual;
- Detector de índice de refração modelo CG 410;

- Software de processamento dos dados: Borwin V 1.21
- Coluna Lichrospher–NH₂, apropriada para a determinação de açúcares.

Na Tabela 3.3 estão mostradas as condições de injeção das amostras no HPLC.

Tabela 3.3: Condições de injeção das amostras.

Temperatura da fase móvel	25°C
Temperatura do forno	25°C
Temperatura do detector de índice de refração	30°C
Volume de injeção	20 µL
Vazão do eluente	0,20 mL/min
Tempo de corrida	20 min

3.8.1 - Preparo da Fase Móvel

O eluente utilizado foi acetonitrila a 85% preparada com água deionizada ultra-pura obtida pelo sistema de purificação compacto Milli-Q Plus. A solução de acetonitrila foi degaseificada durante meia hora num banho ultra-som Eurosonics modelo SX-20.

3.8.2 - Curva de Calibração

As curvas de calibração de frutose e glicose foram construídas utilizando soluções de concentrações 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 g/L. O solvente utilizado para o preparo das soluções foi acetonitrila.

3.8.3 - Preparo e Quantificação das Amostras

As amostras coletadas foram filtradas em membrana de 0,45 µm de abertura de poros e diluídas em acetonitrila, de modo que suas concentrações estivessem dentro dos limites da curva padrão.

Para a quantificação das amostras foi utilizado o software "Borwin" para a integração dos cromatogramas.

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização das Zeólitas de Partida

A composição química das zeólitas de partida foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (Tabela 4.1) e a relação Si/Al foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica e espectroscopia de infravermelho (Tabela 4.2).

Tabela 4.1: Composição das zeólitas de partida.

Zeólita	%Na ₂ O	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	Na/Al
Na-A	20,80	43,30	35,90	1,059
Na-X	16,89	29,93	53,18	0,963

Tabela 4.2: Relação Si/Al das zeólitas de partida, determinadas pelos métodos de Espectrofotometria de Absorção Atômica e Espectroscopia ao Infravermelho, e área superficial BET, Sg.

Zeólita	Si/Al ⁽¹⁾	Si/Al ⁽²⁾	Sg (m ² /g)
Na-A	1,02	3,16	5
Na-X	1,51	1,20	494

(1): Espectrofotometria de absorção atômica; (2): Espectroscopia no infravermelho.

Segundo RUTHVEN (1984), a razão Si/Al para a zeólita A é sempre próxima de 1,0 e para a zeólita X varia entre 1,0 e 1,5. Os resultados obtidos para a razão Si/Al, pelas análises de espectrofotometria de absorção atômica (Tabela 4.2), estão próximos aos resultados apresentados na literatura para ambas as zeólitas. Analisando os valores de Si/Al apresentados pela zeólita Na-X, observa-se que a análise feita por espectrofotometria de absorção atômica apresentou um valor maior que a análise por espectroscopia no infravermelho. A análise de espectrofotometria de absorção atômica determina o teor total

de Si e Al presentes na zeólita, enquanto o cálculo por espectroscopia no infravermelho determina somente o teor de Si e Al presentes na rede cristalina da zeólita, ou seja, o teor de Si e Al estrutural. Por isso o valor que excedeu a 1,2, detectado pela análise de espectroscopia no infravermelho na zeólita Na-X, provavelmente corresponda ao silício presente fora da estrutura cristalina, ocupando os canais e os poros desta zeólita. A análise de espectrofotometria de absorção atômica feita na zeólita Na-A apresentou uma razão Si/Al próxima a 1, portanto, coerente com os valores apresentados na literatura. Porém a análise de espectroscopia no infravermelho, feita nessa mesma zeólita, indicou um valor de 3,16, muito acima do esperado. Este alto valor pode ser explicado pela oclusão de NaAlO_2 dentro das β -cavidades da zeólita, segundo BRECK (1984). No entanto ao se analisar os valores de área superficial obtidos para as zeólitas, notamos um valor muito fora dos padrões para a zeólita Na-A, evidenciando que a amostra apresentou alguma alteração estrutural durante as análises. Os resultados são coerentes para a zeólita Na-X.

4.2 – Troca Iônica

No processo de troca iônica os íons de sódio das zeólitas de partida foram trocados por íons de cálcio, bário e potássio. A análise de espectrofotometria de absorção atômica feita nas zeólitas antes e após o processo de troca iônica possibilitou a determinação da quantidade de íons de sódio trocados. A eficiência do processo foi medida pelas porcentagens de sódio trocados (PST) calculadas pela equação 3.3 e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.3. Nas zeólitas trocadas foram determinados também a razão Si/Al, por espectroscopia no infravermelho, e as áreas superficiais pelo método BET.

De acordo com Tabela 4.3, as zeólitas apresentaram porcentagens de troca entre 79 e 86%, mostrando uma boa troca, uma vez que em zeólitas A e X não se atinge 100% de troca (BRECK, 1984).

SILVA (1998) analisou a influência do tempo de troca iônica na eficiência do processo. Nos testes foram feitas trocas iônicas nas zeólitas Na-A e Na-Y utilizando íons de cálcio e bário, durante um período de 5 minutos e 24 horas. Os resultados obtidos mostraram que a troca iônica é um processo relativamente rápido e o tempo de troca iônica

alterou muito pouco a quantidade de cátions trocados. No entanto, um maior tempo de troca possibilitou a obtenção de zeólitas com maiores capacidades de adsorção de frutose. Com base nesses resultados, adotou-se um tempo de troca de 24 horas para cada batelada de troca realizada.

Tabela 4.3: Porcentagens de sódio trocado (PST), relação Si/Al das zeólitas trocadas e as das área superficiais, Sg, das zeólitas trocadas.

Zeólita	PST	Si/Al	Sg (m ² /g)
Ca-A	85,81	1,32	355,00
Ba-A	80,93	1,39	7,40
K-A	86,02	1,91	10,20
Ca-X (1)	82,52	1,18	478,00
Ca-X (2)	84,04	1,24	509,00
Ba-X	83,64	1,05	327,00
K-X	79,17	1,14	396,00

* A zeólita Ca-X (1) foi utilizada para a determinação das isotermas de adsorção de frutose e glicose, já a zeólita Ca-X (2) foi utilizada para os testes de adsorção de frutose e glicose feitos nas colunas.

A troca do sódio pelo cálcio na zeólita X não provocou alterações significativas na área superficial (as variações estão dentro do erro experimental). O efeito do tamanho do íon é compensado pela aumento da carga na troca de Ca⁺² pelo Na⁺, pois apesar de um tamanho maior para o Ca⁺², cada entrada de um íon provoca a saída de dois íons Na⁺. A troca do sódio pelo bário porém acarretou em uma diminuição de, aproximadamente, 33% isso provavelmente deve-se ao maior tamanho do cátion Ba⁺² em relação ao cátion Ca⁺². A troca com K⁺ provocou uma redução de 20% na área superficial. Isso ocorre porque o íon K⁺ é maior que o íon Na⁺, e como possuem a mesma carga, a troca não altera o número de íons presentes na cavidade.

Os valores da razão Si/Al apresentados pela zeólita X, trocadas com cálcio, bário e potássio (Tabela 4.3), mantiveram-se bem próximos aos valores da razão Si/Al da zeólita de partida Na-X. Nas zeólitas Ca-A, Ba-A e K-A observou-se, porém, uma redução na

razão Si/Al estrutural, isso pode ter ocorrido devido a uma remoção dos alumínio da rede cristalina durante o processo de troca. Novamente os valores de área superficial específica não apresentam valores compatíveis com a zeólita A, com exceção da zeólita Ca-A. Mas o seu valor não pode ser explicado com base nos obtidos para Na-A, Ba-A, K-A.

4.3 – Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas a partir dos valores da concentração inicial e final das soluções de frutose e glicose, colocadas em contato com as zeólitas durante 48 horas. As concentrações das soluções foram determinadas pelo Método dos Açúcares Redutores (DNS), um método considerado, neste trabalho, menos preciso em relação ao HPLC, devido às diluições realizadas para se alcançar faixa de concentração da curva padrão. Por isso a análise das isotermas adquirirá um caráter mais qualitativo do que quantitativo, sendo mais relevante os valores relativos dos parâmetros do que os mesmos isolados.

A isoterma de adsorção que melhor se adaptou aos resultados obtidos foi a isoterma de Langmuir. Em alguns casos, para se obter o ajuste do modelo, foram desconsiderados os pontos com concentrações acima de 120 g/L pois, para estas concentrações, observou-se um aumento considerável da massa adsorvida provocando um desvio no modelo. Os coeficientes de regressão obtidos apresentam valores satisfatórios entre 0,980 e 0,999, próximos de 1. As isotermas de adsorção estão apresentadas no Apêndice A e os valores das constantes de Langmuir para as isotermas de frutose e glicose obtidos a partir da equação 2.6 estão mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente.

Comparando as zeólitas que sofreram troca iônica e as zeólitas de partida, sintetizadas na forma sódica, observou-se que as zeólitas de partida apresentaram as menores capacidades de adsorção de frutose, isso ocorre em função da sua maior afinidade com os sítios de adsorção das zeólitas trocadas.

Comparando-se os resultados obtidos entre as diferentes zeólitas (A e X) nota-se uma inversão na capacidade de adsorção das zeólitas na forma bária e potássica. Provavelmente, está havendo uma interferência de dois fatores: maior número de sítios de

adsorção da zeólita e facilidade de acesso do cátion no interior da estrutura zeolítica. Para as zeólitas na forma cálcica a maior afinidade com o cátion é associada ao melhor acesso ao cátion (maior abertura dos poros da zeólita Ca-X) na cavidade zeolítica.

Tabela 4.4: Constantes de Langmuir das isotermas de adsorção de frutose.

Zeólita	q_m^*	K_d^*	R
Na-A	109,97	71,01	0,9920
Ca-A	577,68	460,22	0,9889
Ba-A	537,48	451,33	0,9997
K-A	435,50	379,15	0,9978
Na-X	134,12	118,17	0,9800
Ca-X	790,73	464,35	0,9999
K-X	559,10	480,19	0,9974
Ba-X	349,41	182,18	0,9989

*valores de q_m (capacidade máxima de frutose adsorvida em mg de frutose/g de zeólita) e de K_d (relação entre as constantes de reação de dessorção e adsorção em mg de frutose/ml de solução).

Na zeólita X, a distribuição dos cátions de compensação nos sítios é complexa, porém, como na zeólita A, sua distribuição também dependerá da natureza e do número de cátions introduzidos. A zeólita Ca-X apresentou a maior capacidade de adsorção de frutose, de 791 mg de frutose/g de zeólita, (Tabela 4.4), isso evidencia um maior número de sítios de adsorção da zeólita na forma cálcica. Comparando os valores de capacidade máxima de adsorção de frutose nas zeólitas Ca-X e Ba-X, observa-se que a zeólita Ba-X apresentou uma menor capacidade de adsorção de frutose (349 mg de frutose/g de zeólita), isto pode ser explicado pelo efeito do raio iônico na cavidade zeolítica, e pela maior eletronegatividade do cálcio favorecendo a ligação desse íon com a molécula de frutose. A zeólita K-X apresentou maior capacidade de adsorção de frutose (559 mg de frutose/g de zeólita) que a zeólita Ba-X, devido provavelmente à maior área superficial apresentada por esta zeólita (Tabela 4.3).

O menor valor de K_d foi verificado para a zeólita Ba-X (182 mg de frutose/ml de

solução). Quanto menor for o valor de K_d maior será a afinidade de adsorção de frutose favorecendo com isso a utilização desta zeólita em processos contínuos.

As isotermas de glicose foram determinadas para as zeólitas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção de frutose (Ca-X, Ca-A, Ba-A) e para a zeólita Ba-X que apresentou um baixo valor de K_d . Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores das constantes de Langmuir para as isotermas de adsorção de glicose.

Tabela 4.5: Constantes de Langmuir das isotermas de adsorção de glicose.

Zeólita	q_m^*	K_d^*	R
Ca-A	359,19	336,76	0,9901
Ba-A	222,55	78,32	0,9821
Ba-X	318,56	168,63	0,9955
Ca-X	191,97	39,90	0,9988

*valores de q_m (capacidade máxima de adsorção de glicose em mg de glicose/g de zeólita) e K_d (relação entre as constantes de velocidade de dessorção e adsorção em mg de glicose/ml de solução).

Dentre as zeólitas analisadas (Tabela 4.5), a zeólita Ca-A apresentou a maior capacidade de adsorção de glicose (359 mg de glicose/g de zeólita). A utilização da zeólita Ba-X nos testes de separação da mistura glicose-frutose em processos contínuos foi descartada, pois essa zeólita apresentou valores próximos de capacidades de adsorção de frutose e glicose (Tabela 4.4 e 4.5). A baixa capacidade de adsorção de glicose (192 mg de glicose/g de zeólita) e a alta capacidade de adsorção de frutose (791 mg de frutose/g de zeólita), além de um valor de K_d relativamente baixo em relação às zeólitas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção de frutose, foram fatores determinantes para a escolha da zeólita Ca-X nos testes de separação da mistura glicose-frutose realizados nas colunas de adsorção.

4.4 – Cinética de Adsorção

Os testes cinéticos de adsorção de frutose e glicose foram feitos utilizando a zeólita Ca-X. A partir das concentrações medidas em cada intervalo de tempo, foram construídos os gráficos de concentração em função do tempo, cujos valores estão mostrados na Tabela B1 e B2 (Apêndice B). As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente os gráficos da cinética de adsorção de frutose e glicose. Os tempos de equilíbrio da zeólita Ca-X, tanto pela solução de frutose quanto pela solução de glicose, foram extremamente pequenos. Os testes feitos com solução de frutose mostraram um tempo de equilíbrio de cerca de 7,5 minutos (Figura 4.1). A saturação da zeólita Ca-X em solução de glicose foi um pouco mais rápida ocorrendo em cerca de 3,5 minutos (Figura 4.2). Pelas Figuras 4.1 e 4.2 observa-se ainda que nos primeiros segundos da reação, há um decaimento mais acentuado da concentração da solução de frutose do que de glicose.

Segundo LEVENSPIEL (1974), pode-se conhecer a expressão da taxa de uma determinada reação, ajustando-se os dados experimentais a uma equação de velocidade de ordem n segundo a equação 4.1:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad (4.1)$$

Aplicando logaritmo neperiano na equação 4.1 tem-se:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A \quad (4.3.2)$$

A partir do gráfico de $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) \times \ln C_A$ calcula-se o valor da constante de velocidade de reação, k e a ordem da reação, n.

Os valores das constantes de velocidade de reação, k e a ordem de reação para as soluções de frutose e glicose estão mostradas na Tabela 4.6.

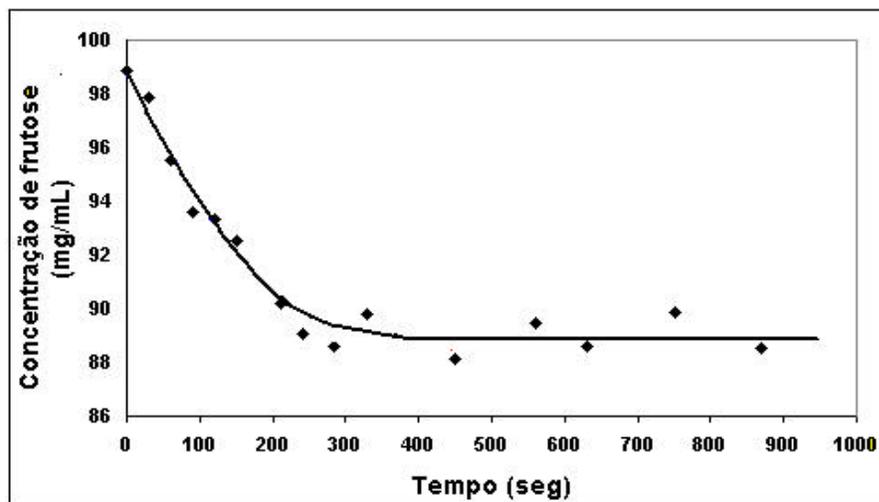


Figura 4.1: Cinética de Adsorção de Frutose pela Zeólita Ca-X.

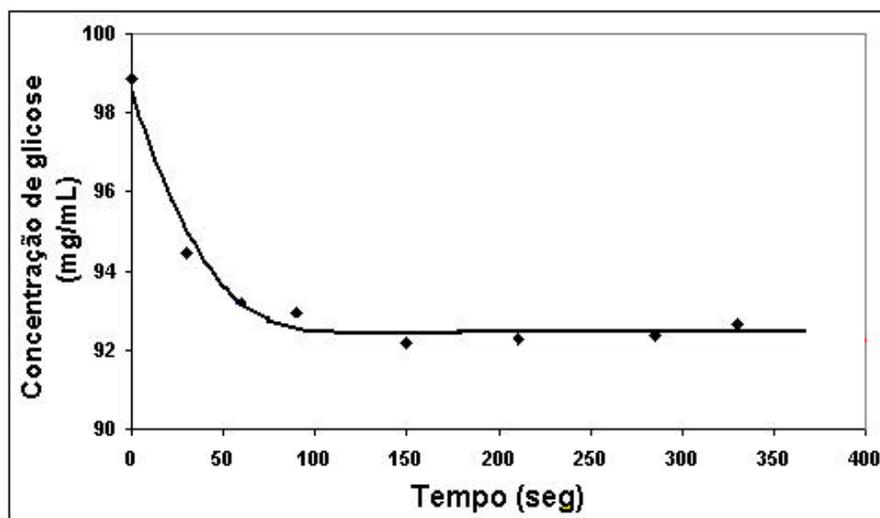


Figura 4.2: Cinética de Adsorção de Glicose pela Zeólita Ca-X.

Tabela 4.6: Valores das constantes de velocidade de reação, k , e ordem de reação (n) das soluções de frutose e glicose em zeólita Ca-X.

Solução	k	n	R
Frutose	0,697	0,129	0,983
Glicose	0,660	0,057	0,990

As velocidades específicas da reação, k , na temperatura de análise, foram praticamente iguais, para ambos os açúcares. A ordem da reação de adsorção de frutose, porém, é aproximadamente 2,27 vezes maior que a ordem de reação de adsorção de glicose na mesma zeólita. Dessa forma pode-se afirmar que, na temperatura ambiente, somente a concentração das espécies influi na seletividade da adsorção.

4.5 – Curvas de adsorção (ruptura) de frutose e glicose em coluna empacotada

A zeólita utilizada nas colunas de adsorção foi a zeólita Ca-X, escolhida com base na análise dos parâmetros de Langmuir obtidos nos testes de adsorção em batelada.

As curvas de adsorção foram obtidas pela de injeção tipo degrau das soluções puras de frutose e de glicose, à concentração de 20 g/L, nas colunas 1 e 2, cujas especificações estão mostradas na Tabela 3.2. Com base nos estudos feitos por CHENG e LEE (1992), que constataram que as melhores separações da misturas glicose-frutose ocorriam a baixas vazões, foi adotada para as duas colunas uma vazão de operação de 1,0 cm³/min. As curvas de adsorção de frutose e de glicose obtidas nas colunas 1 e 2 estão mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

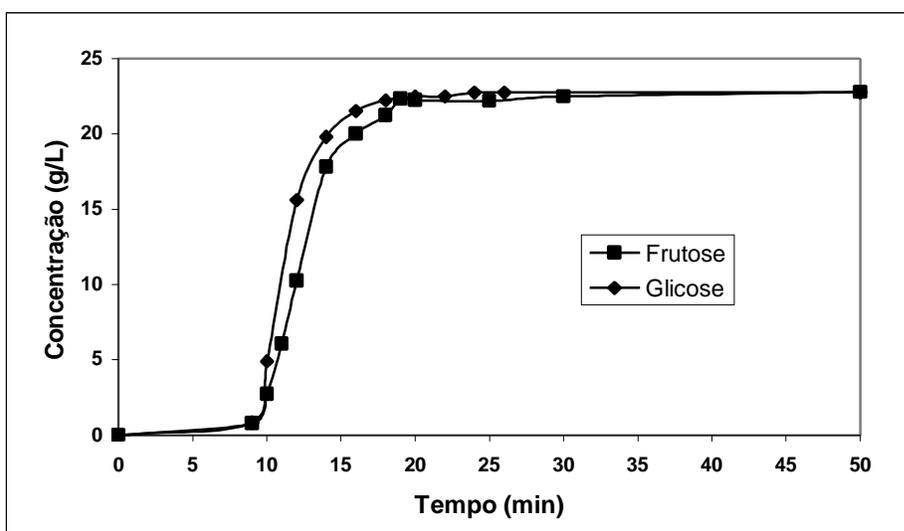


Figura 4.3: Curvas de adsorção de frutose e glicose na coluna 1.

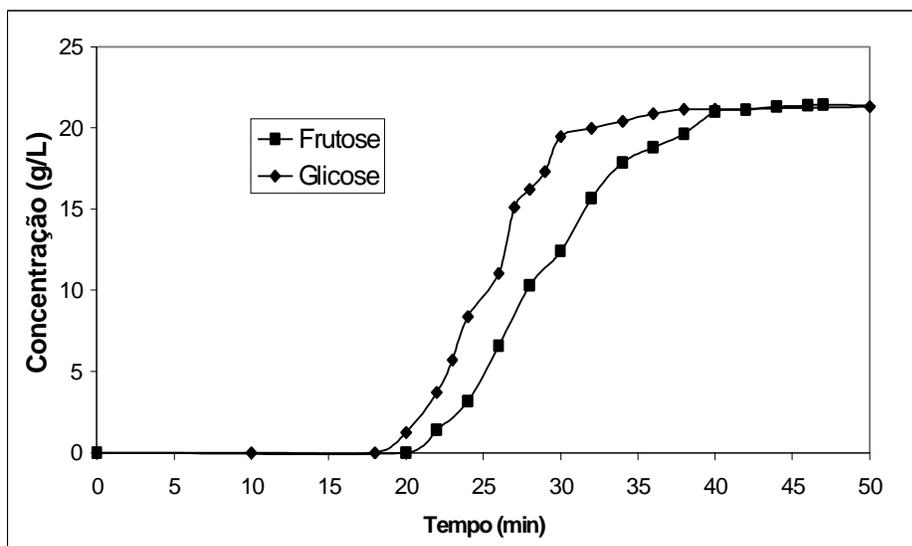


Figura 4.4: Curvas de adsorção de frutose e glicose na coluna 2.

Os testes para obtenção das curvas foram feitos nas mesmas condições de temperatura, concentração e vazão para ambas as soluções. A Tabela C.1 (Apêndice C) mostra que a saturação do leito da coluna 1 com a solução de glicose ocorreu em 18 minutos e a saturação do leito com a solução de frutose ocorreu em 19 minutos. A diferença entre os tempos de saturação do leito foi de apenas 1 minuto, porém esta pequena diferença já mostra a seletividade da zeólita em relação à frutose. A Tabela C.2 (Apêndice C) mostra que a saturação do leito da coluna 2 com a solução de glicose ocorreu em 38 minutos de corrida cromatográfica, já a saturação deste mesmo leito com a solução de frutose ocorreu em 44 minutos, a diferença foi de 6 minutos, evidenciado também a maior capacidade de adsorção de frutose e maior seletividade da zeólita em relação à frutose. A rápida saturação do leito da coluna 1 também pode ser observada pelas Figuras 4.3 e 4.4 onde nota-se a pouca inclinação das curvas de adsorção. A coluna 2 apresentou uma diferença no tempo de saturação das soluções de glicose e frutose 6 vezes maior que na coluna 1 isso mostra que nessa coluna ocorreu uma maior seletividade da zeólita em relação à frutose relacionada com um maior tempo de contato. Em ambos os testes, o tempo correspondente à saturação do leito foi considerado como sendo o tempo em que a concentração de saída se igualou à de entrada. Os valores de concentração acima da concentração de alimentação, detectados após a saturação do leito, provavelmente

correspondam à uma liberação lenta de glicose e frutose previamente adsorvida (Tabela C1 e C2).

Os tempos médios de residência e a variância foram calculados pelas equações 2.24 e 2.25, respectivamente. A distribuição do tempo de residência do fluido para os vários tempos, E_i , foi calculada pela derivada ponto a ponto das curvas de adsorção F em função do tempo (equação 2.26). Os valores dos tempos médios de residência, e variância estão mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Tempos médios de residência de frutose e glicose, respectivamente, \bar{t}_F e \bar{t}_G , e as variâncias S_F^2 e S_G^2 , nas colunas 1 e 2.

Coluna	V (cm ³)	\bar{t}_F (min)	\bar{t}_G (min)	σ_F^2	σ_G^2
1	27,49	15,25	14,21	41,29	17,26
2	60,51	28,40	23,95	31,50	14,95

Pela Tabela 4.7 observa-se que o volume de leito zeolítico da coluna 2 é aproximadamente 2,2 vezes maior que o leito da coluna 1. A diferença entre os tempos de residência da solução de frutose e de glicose na coluna 1 foi de 1,04 minutos e na coluna 2 a diferença foi igual a 4,45 minutos. Isso evidencia que a separação aumenta com o tamanho do leito (número de pratos teóricos).

As constantes de equilíbrio de adsorção de frutose (K_F) e glicose (K_G), baseadas nos parâmetros dinâmicos das colunas, foram calculadas pela equação 2.20, específica para processos isotérmicos de adsorção em recipientes fechados, onde não há ocorrência de difusões ou turbilhões. O termo (dq^*/dc) da equação 2.18 foi substituído pela constante de adsorção K , também chamada constante de Henry, devido à linearidade apresentada pela isoterma de adsorção na região onde a concentração de frutose e glicose apresentava o valor abaixo de 20 g/L (concentração utilizada nos testes de adsorção em coluna). Segundo CHING e outros (1987b), esta linearidade também foi verificada por Hashimoto e outros (1983b), em zeólitas Ca-Y em concentrações acima de 50% p/v de glicose e frutose.

Os fatores de separação foram calculados pela equação 2.33. Os valores das constantes de equilíbrio de adsorção de glicose e frutose e os fatores de separação da mistura estão mostrados na Tabela 4.4.2.

Tabela 4.8: Valores da fração de vazios, ϵ , constantes de equilíbrio de adsorção de glicose e de frutose, respectivamente, K_F e K_G , e fatores de separação, a , obtidos nas colunas 1 e 2.

Coluna	ϵ	K_F	K_G	α
1	0,203	0,581	0,524	1,124
2	0,370	0,370	0,242	1,525

* $a = K_F/K_G$

A maior fração de vazios foi obtida na coluna 2. Este valor está próximo ao obtido por CHING e outros (1987b) em análises feitas utilizando colunas de adsorção com dimensões semelhantes às empregadas neste trabalho e o mesmo tipo de zeólita. O fator de separação expressa o grau de seletividade da zeólita em relação à molécula de frutose. Um fator acima de 1 evidencia uma maior seletividade, e conseqüentemente, uma maior afinidade do adsorvente pela molécula de frutose; um fator abaixo de 1 evidencia maior afinidade pela glicose e um fator igual a 1 significa que não haverá uma separação eficiente pois ambos os componentes estão sendo igualmente adsorvidos, não havendo nenhuma seletividade em relação à frutose ou em relação à glicose.

Nos experimentos realizados foi obtido um maior fator de separação para os testes realizados na coluna 2. Os valores das constantes de adsorção, obtidos pelos experimentos na coluna 1, indicam uma maior capacidade de adsorção, tanto de frutose quanto de glicose, nesta coluna, isto pode ser explicado pela menor fração de vazios encontrados neste leito. Os valores das constantes de equilíbrio de adsorção estão próximos aos resultados obtidos por outros pesquisadores utilizando o mesmo tipo de zeólita. A Tabela 4.9 mostra valores da constante de equilíbrio de adsorção de frutose, K_F , e glicose, K_G , e fator de separação da mistura, a , encontrados por diversos pesquisadores, utilizando diferentes tipos de zeólitas e resinas de troca iônica.

A Tabela 4.9 mostra que os valores para as constantes de equilíbrio de adsorção de frutose e glicose e o fator de separação da mistura obtido por CHING e outros (1987b) para a zeólita Ca-X estão próximos aos valores encontrados neste trabalho e principalmente os valores obtidos nos testes feitos na coluna 1. O fator de separação obtido neste trabalho para a coluna 2 foi maior que o apresentado pelos pesquisadores.

Esse resultado poderia ser ainda melhor se as condições operacionais fossem otimizadas.

Tabela 4.9: Comparação entre as constantes de equilíbrio de adsorção e fatores de separação (CHING e outros, 1987b).

Adsorvente	R* (mm)	T(°C)	K _F	K _G	?	Di* (cm)	Referência
Zerolit SCR-14 na Forma cálcica	0,125	25	0,724	0,28	2,59	1,15	Ching, (1978)
		52	0,61	0,28	2,18		
	0,125	30	0,67	0,20		2,5	Barker e Thawant, (1984)
		60	0,49	0,20	2,45		
Dowex 50W X8(Ca ⁺²) X8(Sr ⁺²) X8(Zn ⁺²)	0,047	30	0,60	0,23	2,60		Ghim e Chang, (1982)
0,047	30	0,60	0,23	2,60			
0,047	30	0,23	0,15	1,53			
Amberlite IR120B(Ca ⁺²) IR120B(Mg ⁺²) S-07(Ca ⁺²) S-07(Mg ⁺²)			0,164	0,10	1,6		Hashimoto, et al. (1983)
			0,095	0,045	2,0		
			0,464	0,231	2,0		
			0,26	0,223	1,17		
	0,15	29	0,634	0,35	1,81		
Duolite (Ca ⁺²) Ca-X Ca-Y (trocada Por Linde NaY)		60	0,46	0,31	1,48	1,1	Ching e Outros, (1987b)
		28	0,66	0,36	1,83	5,5	
		60	0,41	0,29	1,41		
	0,5	29	0,58	0,51	1,14		
	0,75	29	0,78	0,38	2,02	1,1	
	0,35	29	0,79	0,512	1,59		
Ca-Y		60	0,767	0,515	1,49		Hashimoto, et al. (1983)
		60	0,743	0,518	1,43		
Ca-X	0,25-1,0	25	0,581	0,524	1,124	1,0	Martinelli, (2000)
	0,25-1,0	25	0,370	0,242	1,525	1,2	

*R: raio da partícula de adsorvente; Di.: diâmetro interno da coluna de adsorção.

4.5.1. Cálculo da Altura Equivalente de Pratos Teóricos

Pela equação 2.32 calculou-se a altura equivalente do prato teórico, H . Os resultados obtidos estão listados na Tabela 4.10, onde estão as alturas equivalentes dos pratos teóricos referentes à solução de frutose e de glicose, obtidos para a coluna 1 e 2. As maiores alturas foram obtidas para as soluções de frutose.

Tabela 4.10: Varianças de frutose e glicose, S_F^2 e S_G^2 , respectivamente e altura equivalentes dos pratos teóricos para as soluções de frutose e glicose, H_F e H_G , nas colunas de adsorção 1 e 2.

Coluna	σ_F^2 (cm)	σ_G^2 (cm)	H_F^* (cm)	H_G^* (cm)
1	17,26	14,05	2,60	2,59
2	41,29	31,50	2,73	1,39

* F: frutose; G: glicose.

O número de pratos teóricos numa coluna é considerado como sendo uma medida direta dos efeitos de dispersão axial e resistência à transferência de massa. Pela Tabela 4.10, as alturas equivalentes dos pratos teóricos foram maiores para os testes com solução de frutose em ambas as colunas. O maior valor de altura equivalente de pratos teóricos foi obtida para a coluna 2, para solução de frutose, indicando um menor número de pratos teóricos nessa coluna. Para a solução de glicose, porém, a coluna 2 apresentou a menor altura equivalente, indicando um maior número de pratos e conseqüentemente um maior efeito de dispersão axial e resistência à transferência de massa no sistema.

4.5.2- Cálculo da Capacidade da Coluna

Os cálculos da capacidade de adsorção da frutose na coluna foram feitos para a coluna 2, que apresentou o melhor fator de separação da mistura. A partir dos dados de concentração de frutose em função do tempo, mostrados na Tabela C.2 (Apêndice C), foi construído um gráfico de C/C_0 em função do tempo (onde C_0 é a concentração da solução

de frutose na alimentação), mostrado na Figura D.1 e a partir das equações 2.34 a 2.37 pôde-se calcular o tempo necessário para alcançar a capacidade total ou estequiométrica da coluna, t_t , o tempo gasto para atingir a capacidade útil da coluna ou o tempo no qual a concentração alcança o seu valor máximo, t_u , a altura útil do leito, H_B , a altura do leito não usada, H_{UNB} e a fração da capacidade total do leito. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Parâmetro de capacidade da coluna

Coluna	t_u (min)	t_t (min)	H_B (cm)	H_{UNB} (cm)	t_u/t_t
2	21,70	29,16	39,81	13,69	0,74

A fração útil da capacidade total do leito, como apresentado na Tabela 4.11, foi igual a 0,744, ou seja, 74,4% da altura do leito participou da adsorção da frutose. A soma das altura útil e altura não utilizada é igual à altura total do leito.

4.5.3- Curva de Separação da Mistura Glicose-Frutose

Devido ao melhor desempenho nos testes de adsorção feitos com as soluções puras de glicose e frutose, utilizou-se a coluna 2 para a separação da mistura sintética glicose-frutose. Para isto, ao invés das soluções puras, foi injetada uma mistura equimolar sintética de glicose e frutose. Este experimento foi realizado com a finalidade de observar o comportamento competitivo da adsorção das moléculas na separação dos dois solutos pelo leito zeolítico. Para obtenção das curvas mostradas na Figura 4.5 a solução da mistura glicose-frutose foi injetada na base da coluna por 50 minutos. Pela análise em HPLC foram determinadas as concentrações de saída a cada 2 minutos. Os tempos correspondentes aos picos das curvas foram os tempos onde se verificou a saturação da coluna, ou seja, onde a concentração de saída da mistura alcançou um valor igual à concentração de entrada. Em seguida foi injetado o eluente (água) para a dessorção da mistura. Pode-se notar que há uma diferença entre as duas curvas, mostrando que sempre há uma preferência na adsorção dos açúcares. Essa curva mostra a possibilidade real de separação cromatográfica dos

açúcares. Os cálculos de eficiência de separação nesse caso são mais complexos e deve-se levar em conta a competitividade da adsorção dos dois solutos. Os cálculos de capacidade de adsorção e do fator de separação da mistura na coluna com injeção da mistura sintética de glicose-frutose serão mais precisos se houver a otimização de todos os parâmetros operacionais que influenciam na seletividade da separação.

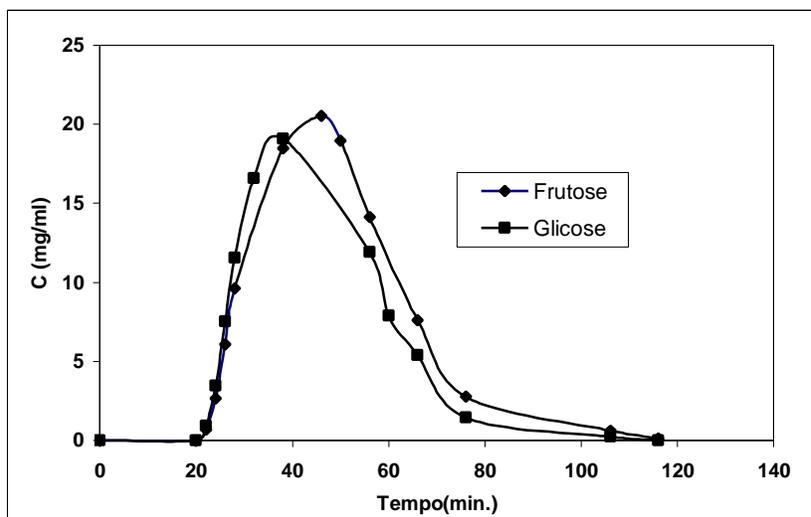


Figura 4.5: Curva de adsorção da mistura equimolar glicose-frutose pela zeólita Ca-X.

Pela Figura 4.5 observa-se que a saturação do leito zeolítico em relação à glicose ocorreu em aproximadamente 38 minutos. Em relação à frutose, a saturação ocorreu em aproximadamente 46 minutos, diferença pouco maior que a obtida pela adsorção das soluções puras (Figura 4.4) que foram de 40 e 44 minutos, respectivamente. Observa-se ainda um maior tempo de dessorção da mistura em relação à adsorção da mesma. A distância entre os picos e o comportamento das curvas evidenciam a possibilidade de separação da mistura. Porém, comparando-se com as curvas de adsorção obtidas pelas soluções puras de glicose e frutose (Figura 4.4), pode-se observar que houve uma diminuição da seletividade da adsorção da zeólita pela frutose quando estão presentes ambos os solutos o que pode ser explicado pelo efeito da sinergia entre os dois açúcares.

5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir de modo específico:

O tempo utilizado para a troca iônica nas zeólitas de partida Na-A e Na-X foi suficiente para o equilíbrio do processo ser alcançado, obtendo-se altos valores para as porcentagens de sódio trocados (PST), da ordem de 80%.

O processo de troca iônica não provocou alterações estruturais na zeólita Na-X, mantendo o valor da razão Si/Al das zeólitas trocadas próximos aos da zeólita de partida (da ordem de 1,0).

A isoterma de adsorção que melhor se adaptou aos resultados obtidos foi a isoterma de Langmuir, com coeficientes de correlação entre 0,980 e 0,999. Em alguns casos, porém, foram desconsiderados valores de concentração acima de 120 g/L para o ajuste do modelo. Isso porque pode ter havido uma possível mudança de comportamento da adsorção.

A troca iônica aumentou a capacidade de adsorção de frutose pelas zeólitas. As zeólitas trocadas com os íons de cálcio, bário e potássio, apresentaram maiores valores de capacidade máxima de adsorção de frutose, q_m , que as zeólitas de partida Na-A e Na-X.

Dentre as zeólitas trocadas, a que apresentou maior capacidade de adsorção de frutose foram as zeólitas na forma cálcica, evidenciando uma maior atividade dos sítios de adsorção. Dentre as zeólitas trocadas a que apresentou menor valor de K_d foi a zeólita Ba-X (182 mg de frutose/ml de solução).

Nos testes de adsorção em batelada, a zeólita Ca-X apresentou a menor capacidade de adsorção de glicose (318 mg de frutose/g de zeólita) e a maior capacidade de adsorção de frutose (791 mg de frutose/g de zeólita). Essa diferença entre as capacidades de adsorção dos dois açúcares pela zeólita indica uma seletividade em relação à molécula de frutose por esta zeólita

A maior diferença entre as capacidades de adsorção de frutose e glicose e o valor relativamente baixo de K_d , apresentado pela zeólita Ca-X favoreceram a escolha desta zeólita para os testes dinâmicos de separação da mistura glicose-frutose.

A cinética da reação demonstrou que a diferença de velocidades específicas da reação de adsorção de glicose e frutose é muito pequena. A ordem da reação de adsorção de frutose, porém, é 2,27 vezes maior que a velocidade de adsorção de glicose o que demonstra que a seletividade da adsorção de frutose pela zeólita Ca-X é influenciada apenas pela concentração das espécies na solução, para uma mesma temperatura.

As curvas de adsorção (ruptura) de frutose e glicose, obtidas nas duas colunas, evidenciaram uma maior seletividade na adsorção da frutose, porém em menor grau que nos testes de adsorção em batelada.

Os maiores valores de K_F (0,58) e K_G (0,52) foram obtidos para as curvas de adsorção obtidas na coluna 1, provavelmente pela baixa fração de vazios obtida no leito zeolítico (0,20). O fator de separação, α , obtido para essa coluna apresentou valor próximo aos obtidos por outros pesquisadores utilizando a mesma zeólita e condições semelhantes (1,12).

O maior valor do fator de separação, α , foi obtido para coluna 2 (1,52), com maior quantidade de massa zeolítica do leito (40 g). Esta coluna apresentou fração de capacidade máxima de adsorção de 0,74.

De um modo geral, pode-se concluir que o presente trabalho contribuiu para um melhor conhecimento da separação cromatográfica da mistura dos monossacarídeos glicose e frutose utilizando zeólitas modificadas por troca iônica. Foi verificado que o tipo de cátion, bem como a zeólita utilizada influi diretamente na capacidade de adsorção e na seletividade da zeólita. Foi observado a influência de fatores como aumento do número de sítios de adsorção em relação ao cátion de compensação, abertura do poro zeolítico e concentração da solução dos açúcares na seletividade de adsorção da zeólita em relação à molécula de frutose. Os teste feitos na coluna mostraram que há uma possibilidade real de separação da mistura frutose-glicose pela zeólita Ca-X, apesar do efeito sinérgico entre as duas moléculas dos açúcares, porém há necessidade de uma otimização dos parâmetros

operacionais da coluna como vazão, temperatura, concentração e quantidade de massa do leito zeolítico.

5.2 - Sugestões

Estudar o desempenho da adsorção de frutose e glicose na coluna pela zeólita Ba-A que também apresentou uma maior diferença entre as capacidades máximas de adsorção de glicose e frutose e um valor de K_d relativamente baixo.

Fazer os testes de adsorção variando o diâmetro das partículas da zeólita.

Calcular o coeficiente de dispersão axial, D_L e o coeficiente global de transferência de massa, k .

Otimizar as condições operacionais da coluna como: vazão, temperatura, concentrações das soluções de frutose e glicose.

Verificar as velocidades de avanços das moléculas na coluna.

Caracterizar as zeólitas por outras técnicas como: RMN e Raio X.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGAMASCO, R., 1989, “*Cinética da Hidrólise da Sacarose pela Invertase: Modelagem Matemática*”. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Estadual de Londrina, PR, Brasil.

BRECK, D. W., 1984, “Zeolite Molecular Sieves”. John Wiley & Sons Inc., New York, cap.2 e 7.

CÂNDIDO, L.M.B., CAMPOS, A. M., 1996, “Alimentos para Fins Especiais: Dietéticos”. Livraria Varela, São Paulo, pp. 137-144.

CHENG, Y.L., LEE, T.Y, 1992, “Separation of Fructose and Glucose Mixture by Zeolite Y”. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 40, pp. 498-504.

CHING, C.B., HO, C.; HIDAJAT, K; RUTHVEN, D.M., 1986, “An Improved Adsorption Process for the Production of High-Fructose Syrup”. *Al. Ch. E. Journal*, v. 32, n. 11.

CHING, C.B., HO, C.; HIDAJAT, K; RUTHVEN, D.M., 1987a, “Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System– V. Comparison of Resin and Zeolite Adsorbents at High Concentration”. *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 11, pp. 2547-2555.

CHING, C.B., HO, C.; HIDAJAT, K; RUTHVEN, D.M., 1987b, “A Comparative Study of Zeolite and Resin Adsorbents for the Separation of Fructose-Glucose Mixtures”. *Chemical Engineering Science*, v. 26, n. 7, pp. 1407-1412.

CHING, C.B.; RUTHVEN, D.M., 1988, “A Liquid Phase Chromatographic Study of Sorption and Diffusion of Glucose and Fructose in NaX and KX Zeolite Crystals”. *Zeolites*, v. 8, pp.68-73, January.

CIOLA, R., 1981, “Fundamentos da Catálise”. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, cap. 4.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.R., BONATO, P.S., 1993, “Introdução a Métodos Cromatográficos”. Editora da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, cap. 1, 4.

FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., 1987, “Catálise Heterogênea”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, cap. 4.

GEANKOPLIS, C.J., 1993, “Transport Processes and Unit Operations”. Prentice-Hall, Inc., United States of América, cap. 12 e 7.

GIANNETO, G. P., 1990, “Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales”. Editora Innovación Tecnológica, Caracas, cap. 2 e 3.

HANOVER, L.M., WHITE, J.S., 1993, “Manufacturing, Composition, and Application of Fructose”. *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 58, pp. 724 S-734 S.

HASHIMOTO, K, ADACHI, S., NOUJIMA, H., MARUYAMA, H., 1983, “Models for the Separation of Glucose/Fructose Mixture Using a Simulated Moving-bed Adsorber”. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 16, n.5, pp. 400-406.

LEE, W.K., LEE, K.N., 1992, “Model for the Separation of Glucose and Fructose at High Concentration Using a Semicontinuous Chromatographic Refiner”. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 25, n. 5.

LEVENSPIEL, O., 1974, “Engenharia das Reações Químicas”. Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, v. 1, cap. 1, 3 e 9.

MAZZOTTI, M., 1997, “Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Processes”. *Anais 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, v.1, pp. 45-53.

MORAES, F.F., ZANIN, G.M., 1987, “Tecnologia de Imobilização de Células e Enzimas Aplicadas à Produção de Álcool de Biomassa”. Maringá (relatório nº 2, DEQ/Universidade Estadual de Maringá).

RUPP, M.T.C., 1996, “*Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluente Inorgânicos*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, pp.218.

RUTHVEN, D.M., 1984, “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”. John Wiley & Sons, New York, cap. 1, 2, 8.

SCHNEIDER, A.L.S., 1996, “Estudo da Produção de Inulinase por *Kluyveromyces Marxianus* ATTC 36907”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

SILVA, C.F., 1998, “*Efeitos da Troca Iônica em Zeólitas na Adsorção da Frutose*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, pp. 96.

SILVA, C.F., MACHADO, N.R.C.F., 1994, “Estudo da Troca Iônica em Zeólita Y”. *Revista Unimar*, v. 16, n. 3, pp. 436-479.

SOHN, J.R., DECANIO, J., LUNSFORD, J.H. et. al., (1986), “Determination of Framework Aluminium Content in Dealuminated Y-Type Zeolites: A Comparison Based on Unit Cell Size and Wavenumber of I.R. Bands”. *Zeolites*, v. 6, pp. 225-227.

VIAR, V., LAMELOISE, M.L., 1992, “Modeling Glucose-Fructose Separation by Adsorption Chromatography on Ion Exchange Resins”, *Journal of Food Engineering*, v.17, pp. 29-48.

VILLEUMIER, S., 1997, “Propects for HFS and High Intensity Sweeteners”, *Interntional Sugar Journal*, n.01186, v. 99, pp. 504-512.

VILLEUMIER, S., 1993, “Worldwide Production of High-Fructose Syrup and Crystalline Fructose”, *American Journal of Clinical Nutrition*, v. 58, pp. 733S – 736S.

APÊNDICES

APÊNDICE A

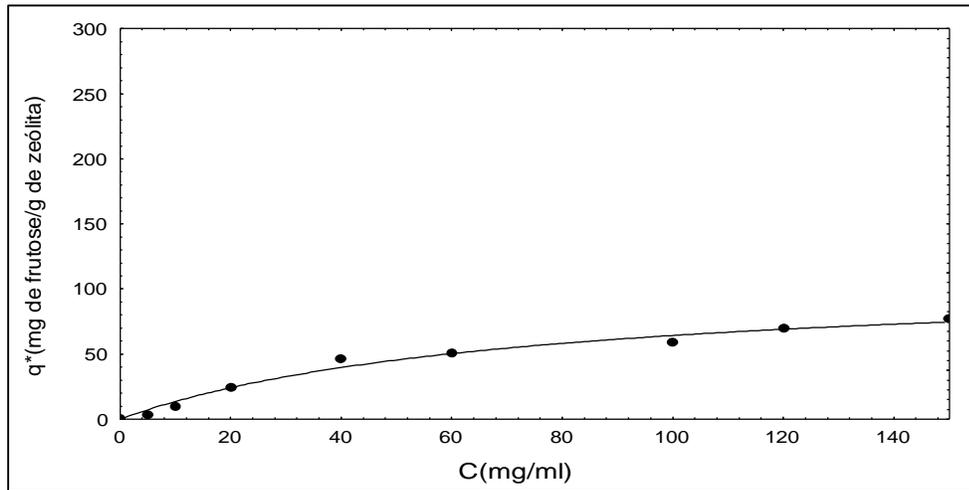


Figura A.1: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita de Partida Na-A ($q_m = 109,97$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 71,01$ mg de frutose/ml de solução).

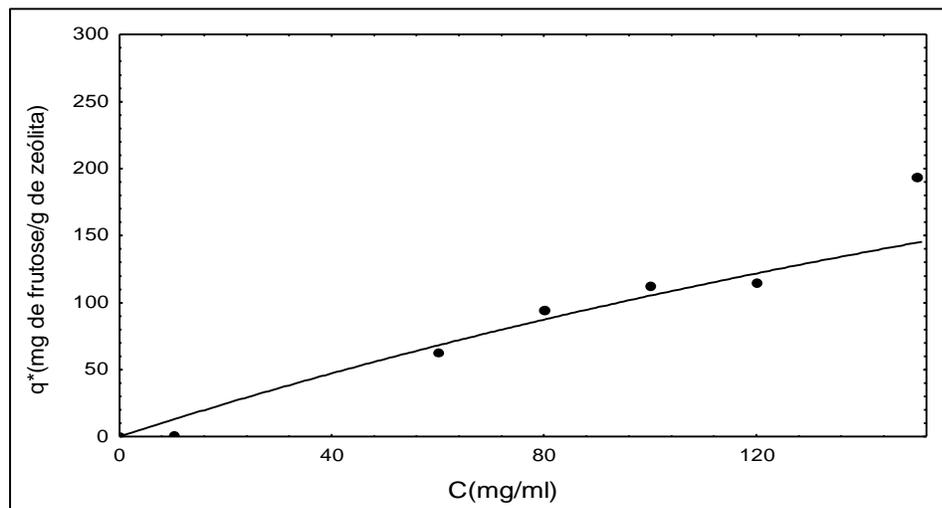


Figura A.2: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-A Trocada com Cálcio ($q_m = 577,68$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 469,22$ mg de frutose/ml de solução)

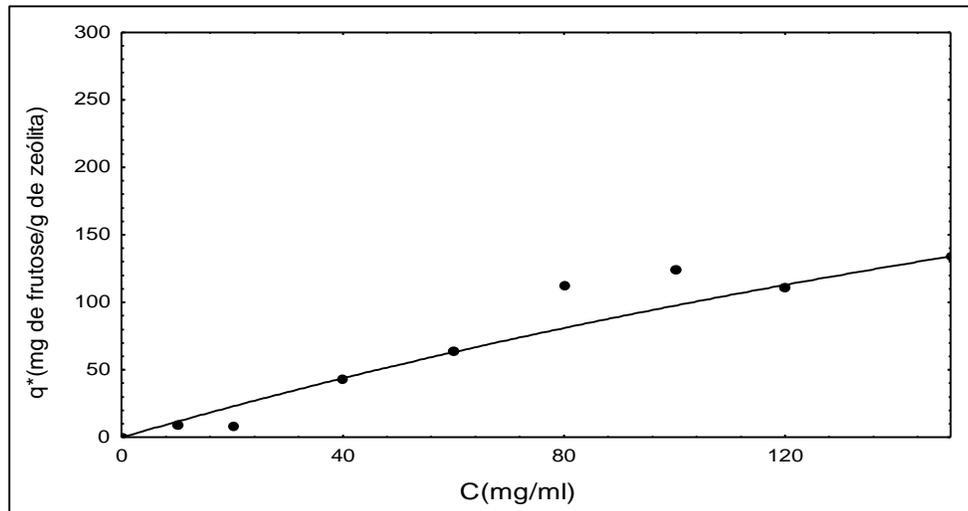


Figura A.3: Isoterma de Adsorção da Zeólita Na-A Trocada com Bário ($q_m = 537,48$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 451,33$ mg de frutose/ml de solução).

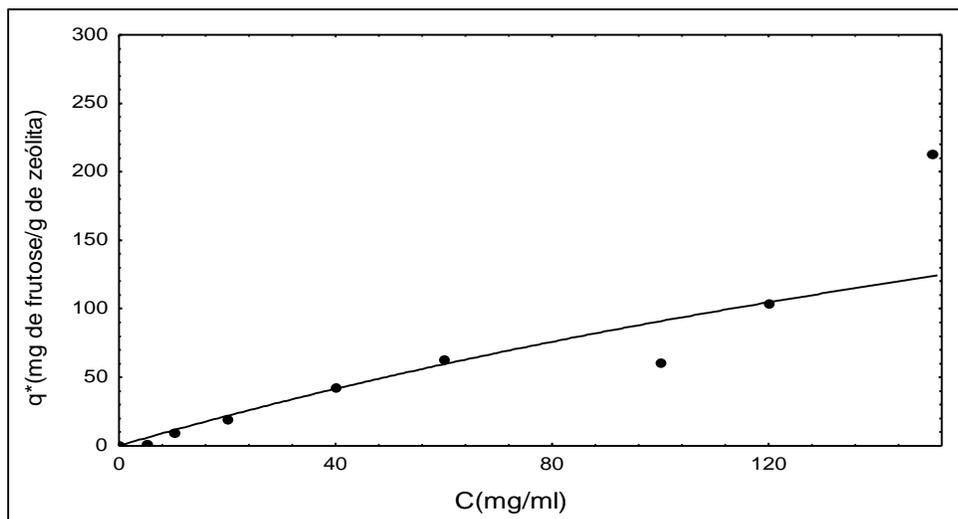


Figura A.4: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-A Trocada com Potássio ($q_m = 435,50$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 379,15$ mg de frutose/ml de solução).

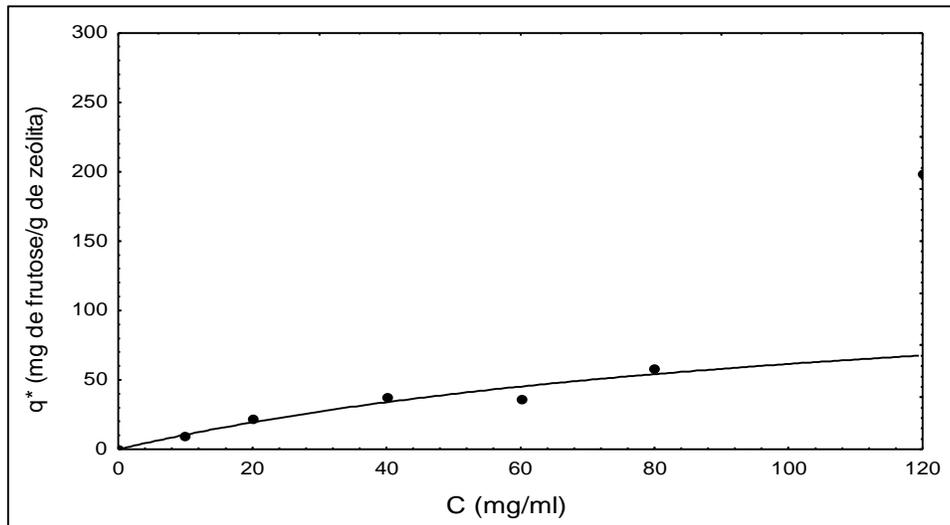


Figura A.5: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita de Partida Na-X ($q_m = 134,12$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 118,17$ mg de frutose/ml de solução).

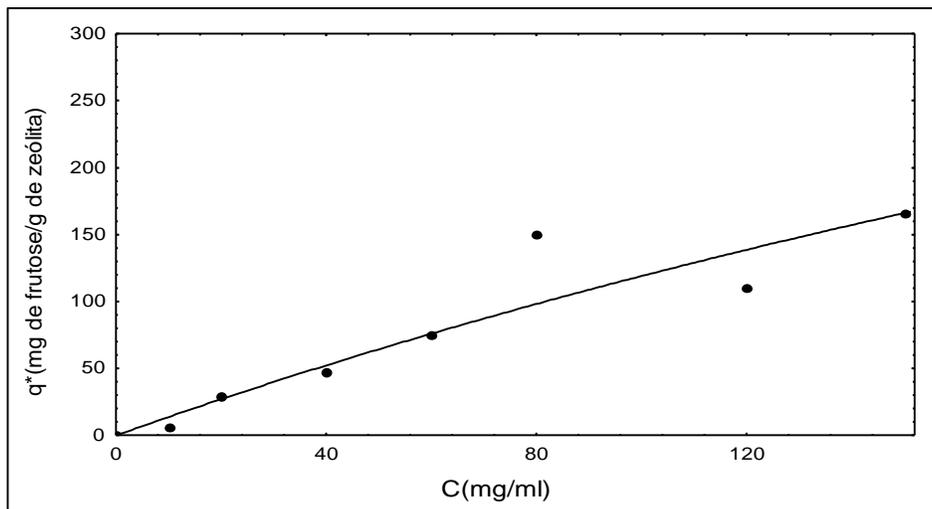


Figura A.6: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com Cálcio ($q_m = 790,73$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 464,35$ mg de frutose/ml de solução).

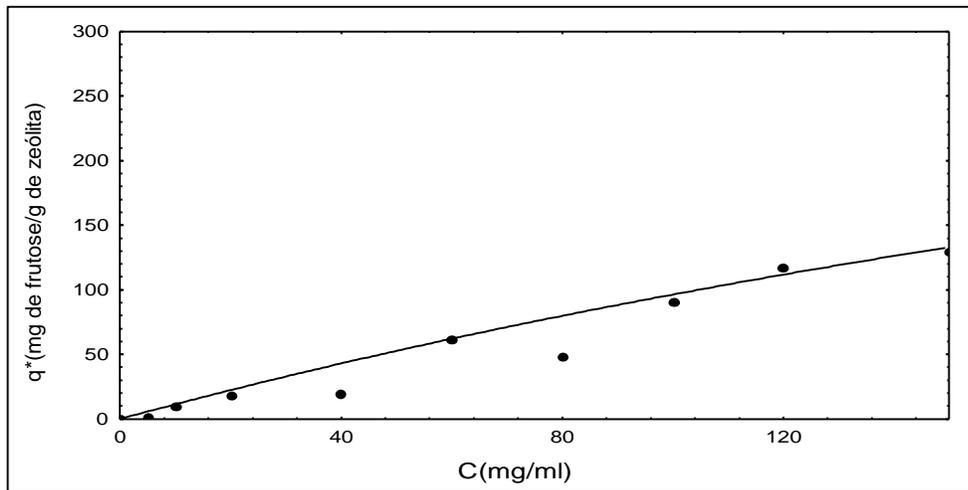


Figura A.7: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com Potássio ($q_m = 559,10$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 480,19$ mg de frutose/ml de solução).

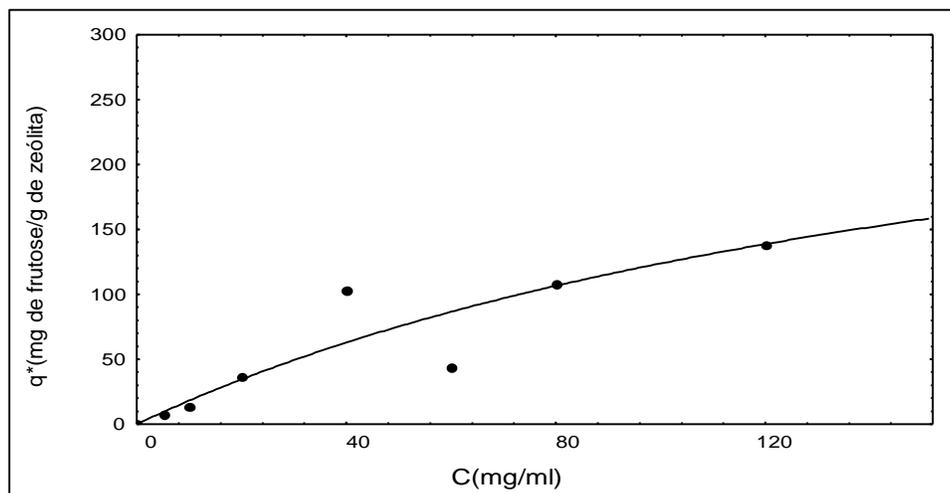


Figura A.8: Isoterma de Adsorção de Frutose pela Zeólita Na-X Trocada com bário ($q_m = 349,41$ mg de frutose/g de zeólita, $K_d = 182,18$ mg de frutose/mg de solução).

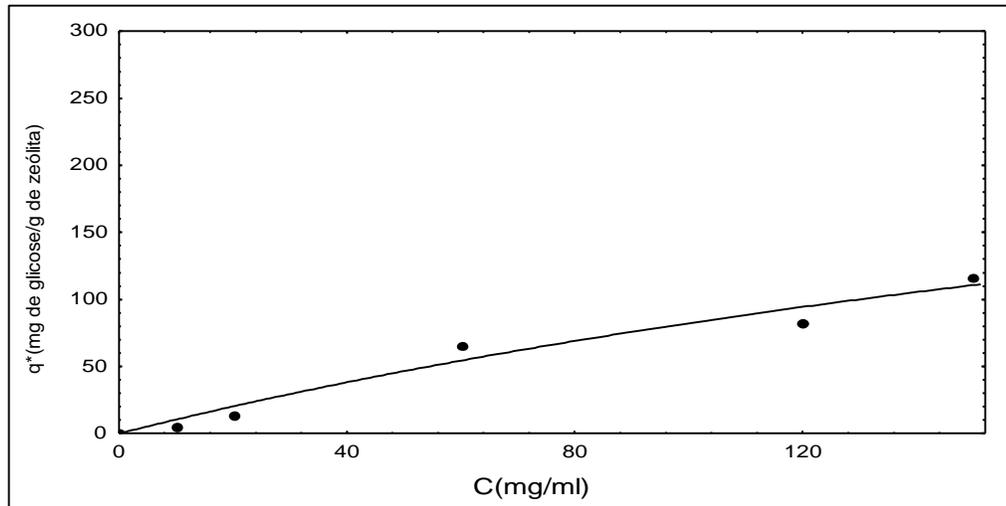


Figura A.9: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-A Trocada com Cálcio ($q_m = 359,19$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 336,76$ g de glicose/L de solução).

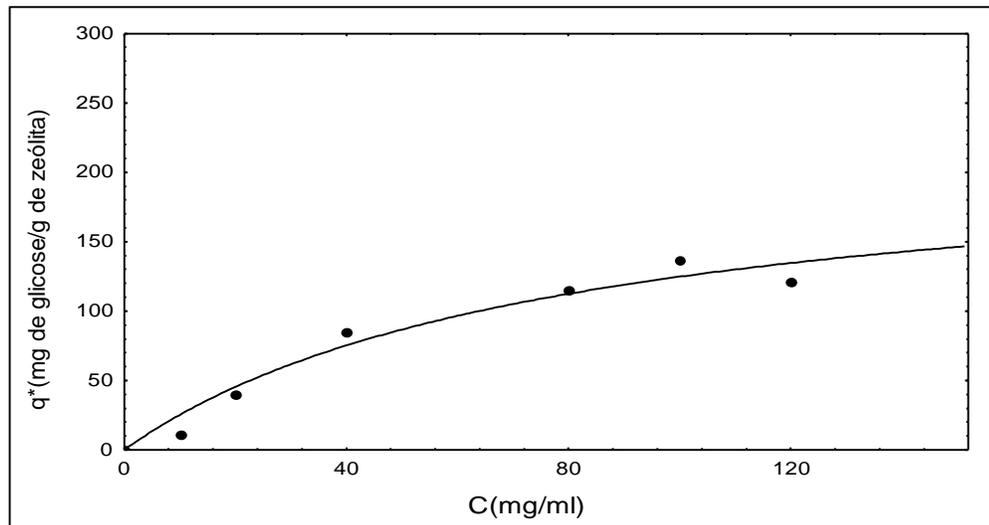


Figura A.10: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-A Trocada com Bário ($q_m = 222,55$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 78,32$ g de glicose/L de solução).

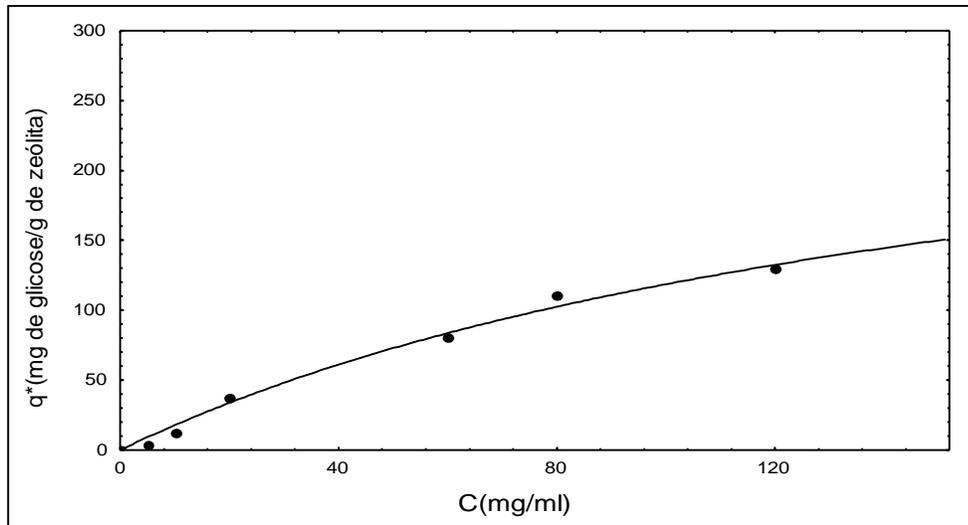


Figura A.11: Isoterma de Adsoção de Glicose pela Zeólita Na-X Trocada com Bário
 ($q_m = 318,56$ mg de glicose/g de solução; $K_d = 168,64$ g de glicose/L de solução).

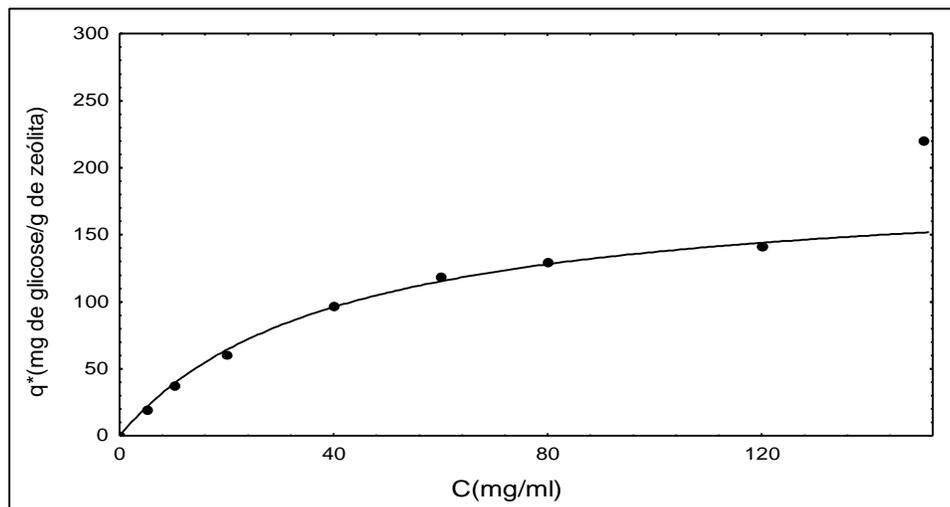


Figura A.12: Isoterma de Adsorção de Glicose pela Zeólita Na-X Trocada com Cálcio
 ($q_m = 191,97$ mg de glicose/g de zeólita; $K_d = 39,90$ g de glicose/L de solução).

APÊNDICE B

Tabela B1: Valores de concentração e tempo referentes à cinética de adsorção da frutose pela zeólita Ca-X

Tempo (seg)	C(mg/mL)
0	98,8513
30	97,8569
60	95,5269
90	93,6088
120	93,3188
150	92,5433
210	90,2083
240	89,0627
285	88,5917
330	89,7916
450	88,1558
560	89,4950
630	88,6144
750	89,8688
870	88,5006

Tabela B2: Valores de concentração em função do tempo referentes à cinética de adsorção da glicose pela zeólita Ca-X

Tempo (seg)	C (mg/mL)
0	98,8501
30	94,4335
60	93,1582
90	92,9355
150	92,1936
210	92,2747
285	92,3885
330	92,6381

APÊNDICE C

Tabela C.1: Valores de Concentração de Glicose e Frutose pelo Tempo na Coluna 1.

COLUNA 1			
GLICOSE		FRUTOSE	
Tempo (min.)	C (g/L)	Tempo (min.)	C (g/L)
0	0	0	0
9	0,8286	9	0,7765
10	4,8631	10	2,7178
12	15,4703	11	6,0690
14	19,6341	12	10,2305
16	21,3357	14	17,8136
18	22,0490	16	19,9997
20	22,2349	18	21,2216
22	22,2799	19	22,3221
24	22,8736	20	22,2520
26	22,5644	22	22,3709
50	22,5569	50	22,7860
Conc. de alimentação 21,9912 g/L		Conc. de alimentação 22,3528 g/L	

Tabela C.2: Tabela de Concentração de Glicose e Frutose pelo Tempo na Coluna 2

COLUNA 2			
GLICOSE		FRUTOSE	
Tempo (min)	Conc.(g/L)	Tempo (min)	Conc.(g/L)
0	0	0	0
18	0	20	0
20	1,2525	22	1,3852
22	3,6921	24	3,1599
23	5,7220	26	6,5466
24	8,3783	28	10,2787
26	11,0346	30	12,4070
27	15,1051	32	15,6428
28	16,2000	34	17,8639
29	17,2990	36	18,7852
30	19,4807	38	19,6188
32	19,9593	40	20,9787
34	20,4127	42	21,0914
36	20,8661	44	21,3026
38	21,1551	46	21,3084
40	21,1334	47	21,4341
50	21,3090	50	21,2393
Conc. de alimentação: 21,1876 g/L		Conc. de alimentação: 21,3532 g/L	

APÊNDICE D

Tabela D1: Valores de C/Co em função do tempo, para a Solução de Frutose na Coluna 2

COLUNA 2	
Tempo (min)	C/Co
20	0
21,7	0,0553
22	0,0650
24	0,1480
26	0,3070
28	0,4814
30	0,5810
32	0,7326
34	0,8366
36	0,8797
38	0,9187
40	0,9824
42	0,9877
44	0,9980

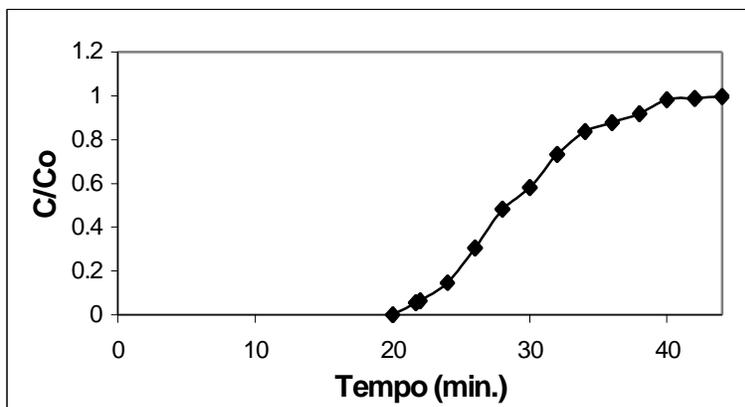


Figura D1: Gráfico de C/Co em função do tempo para a solução de frutose na coluna 2