



MODELAGEM MATEMÁTICA DA REMOÇÃO DA LACTOSE EM COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO

A. L. Balieiro¹, G. R. Oliveira¹, M.S. Leite¹, L. S. Freitas², O. L. S. de Alsina¹, A. S. Lima¹, C. M. F. Soares¹

1- Instituto de Tecnologia e Pesquisa - Universidade Tiradentes Av. Murilo Dantas 300 – CEP: 49032-490 – Aracaju- SE – Brasil
Telefone: (79) 3218-2190 – Fax: (79) 3218-2190 – Email: odelsia@uol.com.br
2- Departamento de Química - Universidade Federal de Sergipe - Rod.Marechal Randon, s/n – Jardim Rosa Elze - São Cristóvão – SE – Brasil CEP 49100-000
Telefone: (79) 2105-6897

RESUMO: A dinâmica da remoção de lactose no leite mediante processo de adsorção em leito fixo de polímero impresso molecularmente (PIM), foi estudada através da aplicação do modelo de Bohart-Adams. As curvas de ruptura foram obtidas para várias condições de operação: temperatura, vazão, granulometria e altura do leito de adsorvente. O modelo simples utilizado, com força impulsora linear e isoterma irreversível, descreveu corretamente a maioria das curvas de ruptura no intervalo estudado, salvo em alguns casos que apresentaram curva de ruptura incomum. A constante de adsorção, determinada a partir do ajuste numérico, apresenta tendência crescente com a temperatura e a vazão. A partir da análise estatística foi verificado que a capacidade de adsorção do leito é favorecida pelo aumento da temperatura e da vazão e a capacidade adsorptiva do polímero impresso molecularmente foi maior que a encontrada quando se utilizou a matriz polimérica pura, apontando para a vantagem de utilização do PIM.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção de lactose; polímero impresso molecularmente; modelagem das curvas de ruptura.

ABSTRACT: The dynamic behavior of the lactose in milk removal by adsorption in a fixed bed of molecularly imprinted polymer (MIP) was studied by means of the Bohart -Adams model. The breakthrough curves were obtained at various operating conditions: temperature and flow rate and height of the adsorbent bed. The simple model, with linear driving force and irreversible isotherm, correctly described almost all the experimental curves in the studied range, except in some cases with unusual breakthrough curves. The adsorption constant, obtained by numerical fit, shows increasing trend with the increase in temperature and flow rate. The statistical analysis shown that the adsorption capacity of the bed is favored by increasing the temperature and flow rate whereas the adsorption capacity of the molecularly imprinted polymer was greater than found when using the polymer matrix, pointing to the advantage of using the MIP adsorbent.

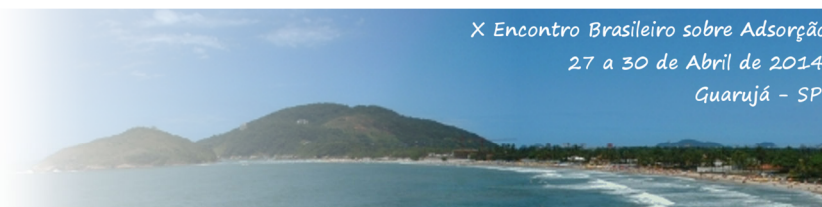
KEYWORDS: lactose adsorption; molecularly imprinted polymer; breakthrough curves modeling.

1. INTRODUÇÃO.

Os processos de separação de lactose utilizando tecnologia de membranas em laticínios é

um dos maiores campos de aplicação dos sistemas de membrana (HABERT *et al.*, 2006).

A redução de lactose por tecnologias de membrana ou processos cromatográficos resultou em problemas com as autoridades reguladoras no



Brasil. As autoridades de saúde consideraram a redução dos valores crioscópicos como adulteração no leite para alguns processos de separação de lactose por membrana (BRASIL, 2002).

Baseando-se recentemente em vários novos processos ou combinações para a separação de lactose foram desenvolvidas com objetivo de atender os parâmetros da Instrução Normativa nº 51/2002 e de outros países (BRASIL, 2002; JELEN & TOSSAVAINEN, 2003; HARJU, 2004). Dentre as várias combinações pode-se citar a filtração por membrana e hidrólise enzimática (WO 2009/043356, US 2010/0055289); e o uso processo cromatográfico (MCSWEENEY e FOX, 2009). O processo cromatográfico consiste na separação da lactose com elevada eficiência a partir do leite e soro de leite por resinas de troca catiônica (MCSWEENEY e FOX, 2009; HARJU *et al.*, 2012).

Alguns trabalhos relatam também o uso de coluna em leito fixo utilizando diversos adsorventes para a remoção de biomoléculas derivadas do leite. FERREIRA (2007) usou argila bentonítica sódica para a adsorção de lactose no tratamento terciário dos efluentes da indústria de laticínios e verificou-se a capacidade de adsorção da argila de 50% para a adsorção de lactose. CONRADO *et al.* (2005), descrevem os parâmetros de operação relacionados com o uso de uma resina hidrofóbica (Streamline® Phenyl) de alta densidade, para a recuperação de α -lactalbumina a partir de soro de leite de vaca, em um modo de adsorção de leito expandido de operação e o eluído mostrou que uma pureza de 79% foi obtida por α -lactalbumina.

O uso de polímeros impressos molecularmente como leito fixo foi descrito na literatura, por exemplo, LIU *et al.* (2012) empregaram o método da polimerização da precipitação da destilação no preparado do polímero impresso molecularmente tendo como molécula molde a uridina, com isto investigaram o comportamento e o equilíbrio cinético da adsorção para o uridina.

Um das estratégias é o uso da técnica de impressão molecular para a obtenção de adsorventes altamente seletivos para a separação da lactose do leite mediante processos adsorptivos.

Com objetivo de avaliar o desempenho e compreender a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, vários modelos encontram-se disponíveis na literatura. Para efeitos de otimização e *scale-up* é desejável que estes

modelos sejam simples e que não envolvam um grande número de parâmetros. Por outro lado, deve se conseguir uma boa qualidade de ajuste aos dados experimentais representando adequadamente as curvas de ruptura.

O modelo matemático no qual a taxa de adsorção é descrita utilizando um modelo de força motriz linear tem sido utilizado com sucesso para representar a dinâmica de adsorção de metais em colunas de leito fixo utilizando diferentes adsorventes (OTERO *et al.*, 2005; BORBA, 2006; SILVA *et al.*, 2002). Dentre os modelos com força impulsora linear, o de Bohart-Adams, também conhecido como modelo BDST (*Bed Depth-Service Time*), é aplicado para sistemas com isoterma irreversível. Trata-se de um modelo de resolução não complexa e que proporciona uma avaliação rápida do rendimento da adsorção em coluna.

No presente trabalho foi utilizado o modelo de Bohart-Adams para representar a dinâmica de adsorção de lactose em coluna de leito fixo de polímero impresso molecularmente determinando os parâmetros do modelo mediante ajuste das curvas de ruptura experimentais.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação do adsorvente

O polímero impresso molecularmente (PIM) foi preparado empregando-se o precursor tetraetilortossilicato (TEOS) o qual, por ser altamente higroscópico foi manipulado, durante a pesagem e preparação das soluções (diluição), em ambiente de atmosfera controlada, neste caso atmosfera inerte de nitrogênio. Foi adicionado em balão de 3 bocas uma solução pré-hidrolisante de HCl sob agitação por 90 min, em seguida adicionou-se a solução hidrolisante, hidróxido de amônia, para a policondensação completa do polímero impresso molecularmente (PIM) seguindo com as etapas de lavagem e secagem. A metodologia de preparo do polímero impresso molecularmente fundamentou-se no procedimento descrito por SOARES *et al.* (2007). O controle foi a matriz pura (MP), adsorvente obtido sem a impressão molecular da molécula de lactose.



2.2. Equipamento e procedimento experimental

A Figura 1 apresenta a unidade experimental de teste de adsorção da lactose no leite no PIM e MP. Nesta unidade experimental foi estudado o efeito da temperatura, vazão, altura do leito e granulometria. Foi utilizada uma coluna de vidro encamisada, com dimensões de 2,5 cm de diâmetro e 20 cm de altura. Na base da coluna foi utilizada lã de vidro sinterizada para impedir que as pequenas partículas de adsorvente passem para o restante da unidade experimental.

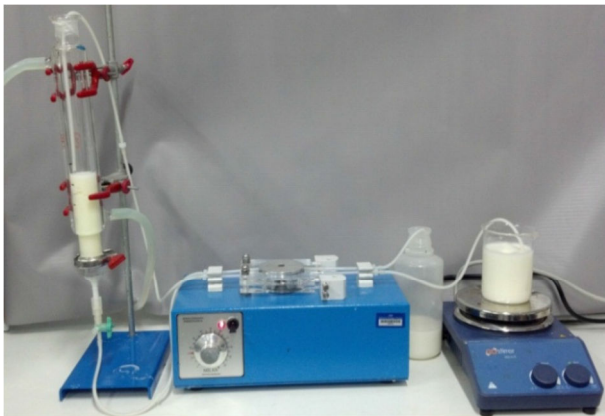


Figura 1. Unidade experimental de adsorção de lactose no leite.

Posteriormente, adicionou-se água deionizada na coluna a fim de hidratar o recheio. Após 30 min, a água de hidratação foi escoada, e a altura do leito foi trabalhada variando-se em 7,5 cm e 12,5 cm. Em seguida, o leite foi alimentado de forma descendente à coluna previamente lavada com água, por meio de uma bomba peristáltica nas vazões de 3, 6 e 9 mL/min. O banho termostático empregado garantiu as temperaturas estudadas e manteve a temperatura constante na coluna, em virtude da recirculação de água no sistema.

Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas na base da coluna em intervalos de tempo pré-estabelecidos, para se obter as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus t). As amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em relação às concentrações de lactose. A coleta de amostras foi realizada até que o equilíbrio fosse alcançado no sistema, ou seja, até que a concentração de lactose na fase fluida se mantivesse constante ao longo da coluna e igual à concentração de alimentação.

Foi avaliado o efeito das variáveis operacionais sobre a adsorção de lactose na coluna empacotada por um planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}), com quatro variáveis independentes (vazão, temperatura, tamanho de partícula e altura do leito) e capacidade de adsorção (q_0) como variável dependente. As condições experimentais utilizadas estão representadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Valores codificados e não codificados no processo de adsorção de lactose.

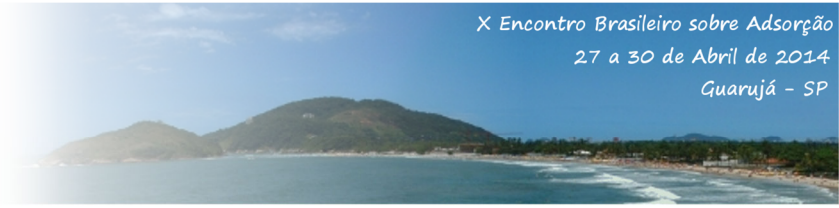
Variáveis de Operação	-1	0	1
X_1 (temperatura, °C)	34	42	60
X_2 (tamanho da partícula, μm)	250	355	500
X_3 (altura do leito, cm)	7,5	10	12,5
X_4 (vazão, mL/min)	3	6	9

O leite utilizado nos experimentos apresentou concentrações variadas, por isso a concentração inicial de lactose tornou-se uma variável não controlada, lembrando que a sazonalidade influencia na composição da matéria-prima. A média da concentração de lactose no leite foi de 20,5 mg/L.

Para efeitos comparativos foi realizado um experimento utilizando com adsorvente na coluna a matriz polimérica sem impressão molecular.

2.3. Modelagem Fenomenológica

As equações fundamentais que descrevem a relação entre a concentração normalizada, C/C_0 , e o tempo, para um sistema com fluxo contínuo, foram estabelecidos por Bohart e Adams (1920) apud Ruthven (1984), para força impulsora linear e isoterma irreversível. Este modelo assume que os efeitos de transferência de massa devido à dispersão axial e radial são negligenciáveis e que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas.



No modelo ainda é considerado que a velocidade do fluido e a capacidade de retenção do leito são constantes ao longo da coluna. Não leva em conta as resistências de transferência externa e interna, e despreza o efeito da dispersão axial e supõe que o adsorvato se adsorve diretamente na superfície do sólido.

As curvas de ruptura obtidas através deste modelo são simétricas e não consideram a difusão no interior das partículas do sólido (RUTHVEN *et al.*, 1984).

Este modelo admite que a adsorção pode ser descrita por uma cinética quase-química:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC(q_s - q) \quad (1)$$

A solução analítica obtida por Bohart e Adams (Ruthven, 1984), para representar as curvas de ruptura pode ser representado pela Equação 2 :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right)}{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right) + \exp\left(\frac{kq_s Z}{v}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\right)} - 1$$

onde $u = \varepsilon v$ e $N_0 = q_s(1 - \varepsilon)$.

(2)

Sendo, C_0 a concentração inicial da lactose na solução afluente à coluna (mg/L), C é a concentração de lactose (mg/L) no tempo t (min), na solução efluente à coluna, K é a constante da velocidade de adsorção linear (L/mg.min), z é a altura do leito (cm), v é a velocidade intersticial (cm/min), μ é a velocidade superficial (cm/min),

q_s capacidade de adsorção do adsorvente (mg/mg), ε é a porosidade do leito, N_0 é a capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de volume de leito (mg/mL).

Na resolução deste modelo, os valores dos parâmetros constante de adsorção (K) e constante de equilíbrio (N_0) foram ajustados a partir de dados experimentais da curva de ruptura da lactose em coluna de leito fixo, utilizando-se de método de otimização não-linear, método do gradiente reduzido generalizado.

A porosidade do leito estático foi determinada experimentalmente por picnometria

obtendo-se o valor de $0,52 \pm 0,03$. Entretanto, foi observado que em condições de operação ocorria uma importante compactação do leito, possivelmente devido ao sentido descendente do fluxo. Em vista disto, optou-se por determinar a porosidade dinâmica mediante medição direta do volume de leite retido nos interstícios para diversas condições de operação, obtendo-se uma porosidade igual a $0,095 \pm 0,005$. Por melhor representar o comportamento real do sistema o valor de porosidade utilizado nos cálculos foi de 0,095.

3. RESULTADOS

3.1. Análise estatística dos efeitos

A partir do planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}) foi possível analisar estatisticamente o efeito das variáveis envolvidas no processo de adsorção, conforme Figura 2.

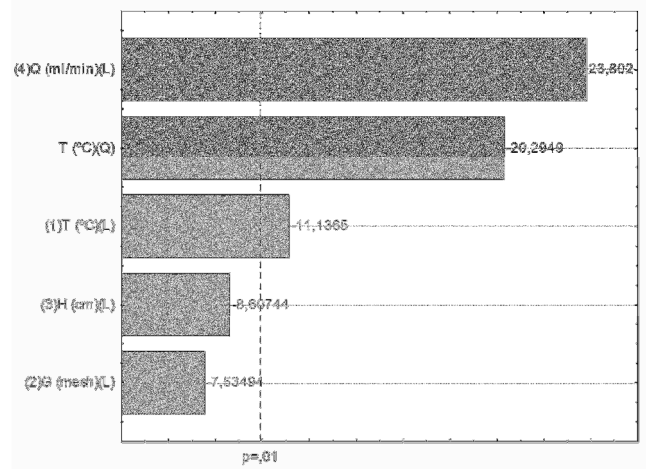


Figura 2. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a adsorção de lactose em coluna de leito fixo.

De acordo com a Figura 2, pôde-se observar que a granulometria e a altura não exercem efeitos significativos na capacidade de adsorção. Estes resultados eram esperados, uma vez que a altura deve interferir na zona de transferência de massa e não na capacidade de adsorção. Sendo assim foram analisadas as tendências dos efeitos da temperatura e da vazão sobre os parâmetros fenomenológicos desconsiderando as variações de altura e tamanho de partícula nos diversos ensaios.



3.1. Modelagem fenomenológica

Na Tabela 2 são apresentados os valores das constantes cinéticas de adsorção e constante de equilíbrio obtido para cada ensaio realizado. O ajuste entre os dados experimentais e teóricos foi encontrado através da determinação do coeficiente de correlação R^2 .

Na Tabela 2 são também apresentados os coeficientes de correlação do modelo aos ensaios experimentais e os desvios quadráticos médios para cada modelo.

De acordo com os parâmetros obtidos pode-se observar que, se mantendo a vazão constante, há um aumento da constante de adsorção (K) propiciado pelo aumento da temperatura, favorecido pelo aumento do coeficiente de difusão de adsorvato e pela redução da viscosidade do meio facilitando o transporte de massa.

Operando com vazões mais elevadas, o efeito da temperatura no coeficiente de transferência de massa é mais significativo, provavelmente devido a uma menor contribuição

da resistência do filme sobre o coeficiente global, com predomínio da difusão interna.

Observa-se que com o aumento da temperatura a capacidade de adsorção do adsorvente (N_0) é reduzida. Este comportamento é esperado para o equilíbrio em sistemas com adsorção exotérmica.

Ainda com base nos resultados apresentados na Tabela 2, analisando-se o efeito da vazão sobre o processo, pode-se perceber que a altas temperaturas o aumento da vazão proporciona aumento na constante de adsorção (K). Este comportamento pode estar associado à transferência de massa no filme externo devido a que o número de Sh aumenta com o aumento do Re. Além disso, o aumento da vazão promove o alcance mais rápido do ponto de ruptura, bem como a saturação do leito. Este efeito parece ser pouco significativo nas temperaturas menores, nas quais a capacidade de adsorção é maior.

Observa-se ainda que com o aumento da vazão forma encontrados valores maiores de capacidade de adsorção do adsorvente (N_0).

Tabela 2. Parâmetros do modelo de Bohart-Adams ajustados aos dados experimentais.

Ensaio	Temperatura (°C)	Vazão (ml/min)	Tamanho da partícula (µm)	q_s (mg/mg)	N_0 (mg/mL)	K (ml/min. mg)	R^2	Desvio
1	60	9	250	22,16	20,06	0,096	0,99	0,04
2	60	3	500	7,59	6,87	0,027	0,98	0,06
3	34	9	250	37,43	33,88	0,009	0,88	0,34
4	34	3	500	21,02	19,02	0,011	0,98	0,07
5*	34	9	250	3,29	2,98	0,075	0,97	0,11

(*) Experimento com polímero não impresso (MP).

Este comportamento não era esperado uma vez que a capacidade de adsorção é apenas função da temperatura e não da vazão. Apesar de se tratar de um adsorvente altamente específico devido à impressão molecular, não está excluída a possibilidade de co-adsorção de outros componentes do leite, que estariam competindo com a lactose por alguns dos sítios ativos e cuja

mobilidade poderia estar sendo influenciada pelas condições externas. Outro fator a ser considerado é a variação da concentração de entrada de lactose no leite, que se trata de uma variável não controlada. Com base nos fenômenos anteriormente explicados, e na análise dos parâmetros do modelo, é possível verificar que a maior capacidade de adsorção de lactose ($q_s=37,43$

mg/mg) ocorre quando se utiliza o adsorvente PIM obtido no experimento 3, sob maiores vazões e menores temperaturas (9mL/min, 34°C).

Comparando os experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais, ensaios 3 e 5 (Tabela 2), utilizando-se como adsorvente o PIM e a MP respectivamente, verificou-se que a técnica de impressão molecular proporciona um efeito bastante favorável na capacidade de remoção da lactose (de 3,29 para 37,43 mg/mg). Este fato é esperado devido à presença de locais de reconhecimento específico o que melhora a seletividade do adsorvente.

Nas Figuras 3 (a, b, c, d, e) são representadas as curvas de ruptura pelos ajustes do modelo de Bohart-Adams (BA) aos dados experimentais dos ensaios efetuados em leito fixo para as variáveis que tiveram efeitos significativos no planejamento (temperatura e vazão) utilizando o PIM e o ensaio 5 com MP para efeito comparativo.

Pode-se verificar que para diferentes condições experimentais o modelo de Bohart-Adams ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, com exceção do ensaio 3. Este fato pode ser explicado devido a que o experimento 3 apresenta um comportamento de curva de ruptura não usual, com a presença de um *plateau* indicando um período com remoção de lactose constante. Este comportamento incomum, não é previsto pelo modelo simples de Bohart-Adams e será objeto de futuros trabalhos.

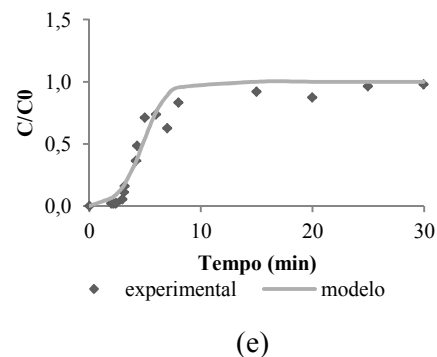
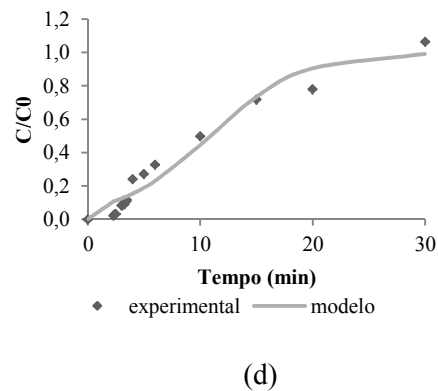
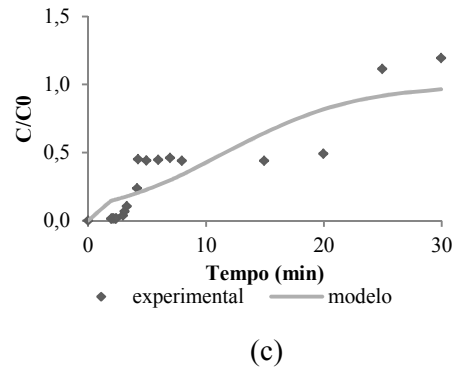
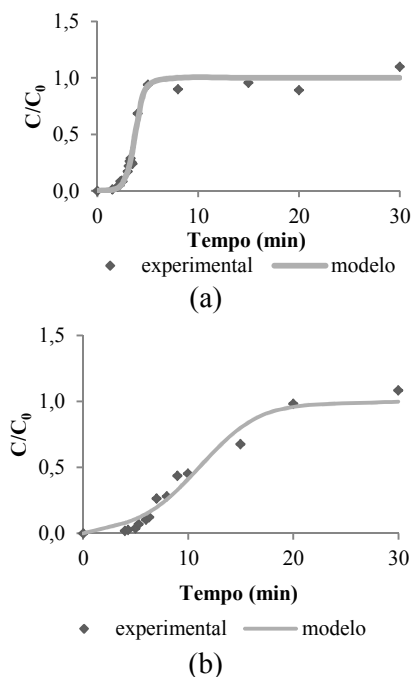
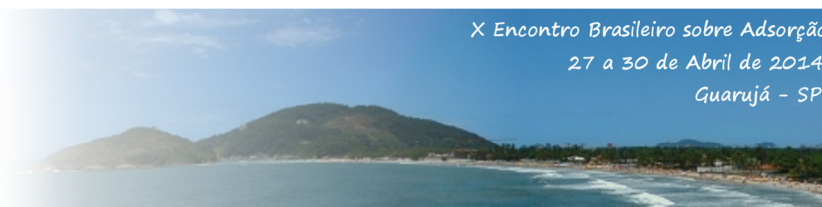


Figura 3. Curvas de ruptura obtidas experimentalmente e ajustadas pelo modelo B-A, para as condições experimentais do (a) ensaio 1, (b) ensaio 2, (c) ensaio 3, (d) ensaio 4 e (e) ensaio 5, conforme Tabela 2.

4. CONCLUSÃO

O modelo de Bohart-Adams foi aplicado aos dados experimentais para a previsão das curvas de ruptura e para a determinação dos parâmetros que caracterizam a coluna de adsorção de leito fixo para remoção de lactose. Os parâmetros do modelo são considerados úteis para a compreensão do



desempenho da coluna e foram determinados usando uma regressão não linear.

O polímero impresso molecularmente (PIM) apresenta um excelente potencial para a remoção de lactose do leite pelo processo de adsorção em coluna de leito fixo. A maior capacidade de adsorção encontrada neste trabalho foi mediante o uso de adsorvente com impressão molecular, alcançando valor de 37,43 mg/mg, sob temperatura de 34°C e vazão de 9 mL/min.

Apesar das simplificações inerentes ao modelo de Bohart-Adams, as curvas de ruptura da adsorção de lactose no leito fixo de polímero impresso molecularmente, podem ser representadas com boa precisão por esse modelo na maioria das condições operacionais aqui apresentadas, constituindo assim uma ferramenta útil para o propósito de simulação, otimização e *scale up* do processo.

5. REFERÊNCIAS

BORBA, C. E. *Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 145 p, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Regulamentos Técnicos de Produção, identidade e qualidade do leite. Instrução Normativa nº 51 de 18/09/2002. Brasília: Ministério da Agricultura, 2002.

CONRADO, L. S., VEREDAS, V., NÓBREGA, E. S., SANTANA, C. C.: Concentration of a-lactalbumin from cow milk whey through expanded bed adsorption using a hydrophobic resin. **Braz J Chem Eng**, 22, 501–509, 2005.

FERREIRA, I. C. S. Tratamento terciário da indústria de laticínios através da adsorção de lactose em argila esmectítica. 2007, 94p. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P. e NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. Escola Piloto em Engenharia Química – COPPE/UFRJ. E-papers Serviços Editoriais, p.180. 2006.

HARJU, M. Chromatographic and enzymatic removal of lactose from milk. *International Dairy Federation*, v. 389, p. 4-8, 2004.

HARJU, M.; KALLIOINEN, H.; TOSSAVAINEN, O. Lactose hydrolysis and other conversions in dairy products: Technological aspects. **Int Dairy J**, v. 22, p.104-109, 2012.

HOLST, H. H., & LAURITZEN, K. Process for producing lactose-free milk. PCT Patent Application WO 2009/043356, 2009.

JELLEN, P.; TOSSAVAINEN, O. Low lactose and lactose-free milk and dairy products - prospects, technologies and applications. **Aust J Dairy Technol**, v. 58, p. 161-165, 2003.

KALLIOINEN, H., &TIKANMÄKI, R. Low-lactose and lactose-free milk product and process for production thereof. Patent application US 2010/0055289, 2010.

LIU, Y.; WU, L.; ZHAO, X.; LUO, A. Synthesis and Adsorption Property of Hydrophilic Uridine Molecularly Imprinted Polymers. **Int. J. Polym. Anal. Charact.**, v.17: p.38–47, 2012.

MCSWEENEY, P. L. H., FOX P. F. Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents. University College, Cork, Ireland, 3 edição

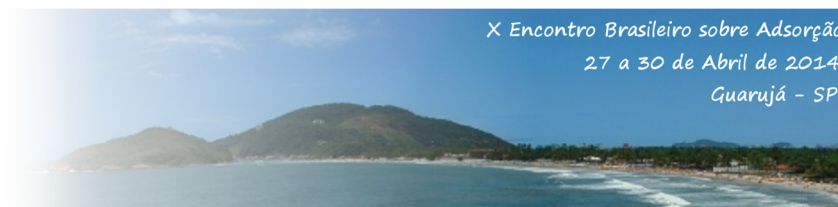
OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorptive purification of phenol wastewaters: Experimental basis and operation of a parametric pumping unit. **Chem. Eng. J.**, v. 110, p.101–11, 2005.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley & Sons, New York, p.432, 1994.

SILVA, E. A.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO, L.; GUIARDELLO, R. Modeling of copper (II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. In fixed bed, **Process Biochem.**, v. 38, p. 791- 799, 2002.

SOARES, C. M. F.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F.; SANTOS, O. A. A.; CASTRO, H. F. Molecular imprinting of B-cyclodextrin/cholesterol template

eba 10
2014



X Encontro Brasileiro sobre Adsorção
27 a 30 de Abril de 2014
Guarujá - SP

into a silica polymer for cholesterol separation, **J**
Incl Phenom Macro, v.57, p.79-82, 2007.