

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
ENGENHARIA AMBIENTAL

ESTUDOS DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS
VOLÁTEIS ATRAVÉS DE TROCA IÔNICA EM ENSAIOS
EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO

Aluna: Anne Caroline Malvestio
Orientador: Prof. Marlei Barboza Pasotto

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Engenharia Ambiental da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo.

São Carlos, SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Malvestio, Anne Caroline
M262e Estudos da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo / Anne Caroline Malvestio ; orientador Marlei Barboza Pasotto. — São Carlos, 2010.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

1. Ácidos graxos voláteis. 2. Troca iônica. 3. Isotermas de equilíbrio. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Anne Caroline Malvestio

Monografia defendida e aprovada em: 08/10/2010 pela Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marlei Barbosa Pasotto

Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Dr. José Alberto Corrêa Leite

Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

Página intencionalmente deixada em branco.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marlei Barboza, pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho científico. Ao professor Marcelo Zaiat, que possibilitou o contato inicial com o professor Marlei e por sua colaboração durante o desenvolvimento do trabalho. Ao pós-doutorando José Alberto Correa Leite, pela ajuda na elaboração, execução e discussão de todo o trabalho.

A toda a equipe do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), em especial à técnica Maria Ângela (Janja), pela ajuda e paciência na execução das análises cromatográficas, e à Dani, Renata, Theo e Rachel, pela amizade e companhia divertida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de iniciação científica e suporte financeiro para a realização e divulgação do trabalho desenvolvido.

Aos amigos da graduação, em especial aos da turma 06, com os quais dividi esses cinco anos de graduação.

E, por fim, agradeço aos meus pais, Silvio e Célia Malvestio, minha irmã Hellen Caroline Malvestio e toda a minha família, por todo o suporte e incentivo que sempre me deram.

Página intencionalmente deixada em branco.

RESUMO

MALVESTIO, A. C. Estudos da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo. 2010. 71 p. Monografia. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2010.

Os ácidos graxos voláteis (AGV) são produzidos e acumulados em reatores anaeróbios e sua recuperação, para posterior reuso, tem cada vez mais importância. Dessa forma, estudos a respeito de técnicas de separação desses ácidos, assim como da cinética do processo, são necessários para a viabilização do procedimento de recuperação. A técnica de separação abordada neste trabalho é a troca iônica e o objetivo é promover a separação da mistura de ácidos graxos voláteis provenientes de reator anaeróbio em frações de ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico, através de coluna de troca iônica com leito fixo. O trabalho contempla o estudo das isotermas de equilíbrio e das cinéticas de adsorção e dessorção para cada ácido puro estudado individualmente, para a mistura dos ácidos puros e para a mistura de AGV proveniente de um reator anaeróbio de tratamento de efluente. Como resina trocadora utilizou-se a resina Amberlite IRA-410 Cl, da Rohm & Haas Company. O levantamento das isotermas de equilíbrio foi feito através de ensaios em batelada em shaker. Os levantamentos da cinética de adsorção e dessorção foram feitos através de ensaios em batelada com agitação magnética. Já os ensaios de separação dos ácidos foram feitos em coluna de leito fixo, preenchida com a mesma resina trocadora e usando hidróxido de sódio como eluente e a análise dos AGV foi feita por cromatografia gasosa. Os resultados dos ensaios de cinética mostraram que a adsorção dos ácidos ocorre rapidamente, indicando que o processo deve estar mais relacionado à cinética e pouco limitado pela difusão nos poros. Com relação aos estudos das isotermas de equilíbrio, os resultados mostram que cada ácido possui diferente afinidade pela resina, sendo o ácido acético o que se liga mais fracamente à resina e o butírico o que se liga mais fortemente. Já os ensaios feitos em coluna de leito fixo, mostraram que a dessorção da maior parte dos ácidos ocorre com solução de NaOH com concentração de até 0,5M. Por fim, pode se concluir que é possível a separação dos ácidos estudados em frações individuais usando-se o sistema de separação proposto. No entanto, é necessário se estudar outras estratégias de eluição tal como a alimentação de eluente na forma de rampa.

Palavras-chave: ácidos graxos voláteis, troca iônica, isotermas de equilíbrio.

Página intencionalmente deixada em branco.

ABSTRACT

MALVESTIO, A. C. **Volatile fatty acids adsorption by ion exchange chromatography in fixed bed column.** 2010. 71 p. Course Conclusion Monograph. Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos/SP, 2010.

The volatile fatty acids (VFA) are recurrently produced and accumulated in anaerobic reactors and their recovery for later reuse, become increasingly important. Studies on techniques of separation of acids, as well as the kinetics of the process are necessary for the viability of the recovery procedure. The separation technique discussed in this work is the ion exchange and aims to promote the separation of the mixture of volatile fatty acids (VFA) from the anaerobic reactor, in fractions of acetic, propionic, butyric, isobutyric and isovaleric acids, using ion exchange in a fixed bed column. To achieve this, the work includes the study of equilibrium isotherms and kinetics of adsorption and desorption for each pure acid, individually, for the mixture of pure acid and for the mixture of VFA from an anaerobic waste water treatment. The exchange resin used in the experiments was Amberlite IRA-410 Cl, Rohm & Haas Company. The lifting of the isotherms was done through batch tests and shaker. The studies of adsorption and desorption kinetics were made by batch tests with magnetic stirring, in which samples were collected from time to time. The separation tests were made in fixed bed column, filled with the same exchange resin, using sodium hydroxide as eluent. Analysis of VFA's was done by gas chromatography. The test results showed that the kinetics of adsorption of the acids occurs rapidly, indicating that the process should be more related to kinetics and somewhat limited by diffusion in the pores. With respect to studies of the isotherms, the results show that each has different affinity for acid resin, with acetic acid which binds more weakly to the resin and butyric acid which binds more strongly. The tests done in fixed bed column showed that the desorption of most acids occurs with NaOH solution with concentration of 0.5 M. Finally, based on equilibrium and kinetic experiments, it can be concluded that it is possible to separate these acids in individual fractions using the proposed separation system, however it is necessary to consider other separation strategies, such introduce the eluent in the column in the ramp form.

Keywords: volatile fatty acids; ion exchange, equilibrium isotherms.

Página intencionalmente deixada em branco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bioquímica da digestão anaeróbia (adaptada de Chernicharo, 1997).	24
Figura 2 - Curva de ruptura para adsorção em leito fixo.	29
Figura 3 – Esquema do Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Fluxo Ascendente	36
Figura 4 – Aparato experimental usado nos ensaios em coluna de leito fixo.	41
Figura 5 – Isoterma de Langmuir para o ácido acético.	45
Figura 6 - Isoterma de Langmuir para o ácido propiônico.	46
Figura 7 - Isoterma de Langmuir para o ácido butírico.	47
Figura 8 - Isoterma de Langmuir para o ácido isobutírico.	48
Figura 9 - Isoterma de Langmuir para o ácido isovalérico.	49
Figura 10 - Isotermas de equilíbrio de cada ácido individualmente.	49
Figura 11 - Isoterma de equilíbrio para o ácido acético no ensaio com a mistura de ácidos sintéticos.	53
Figura 12 - Isoterma de equilíbrio para o ácido propiônico no ensaio com a mistura de ácidos sintéticos.	53
Figura 13 - Isoterma de equilíbrio para o ácido butírico no ensaio com a mistura de ácidos sintéticos.	53
Figura 14 - Isoterma de equilíbrio para o ácido acético no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.	54
Figura 15 - Isoterma de equilíbrio para o ácido propiônico no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.	54
Figura 16 - Isoterma de equilíbrio para o ácido butírico no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.	55
Figura 17 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho fínto para o ácido acético.	56
Figura 18 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho fínto para o ácido propiônico.	57
Figura 19 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho fínto para o ácido butírico.	57
Figura 20 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho fínto para o ácido isobutírico.	57

Figura 21 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido isovalérico.	58
Figura 22 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido acético.	58
Figura 23 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido propiônico.	59
Figura 24 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido butírico.	59
Figura 25 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido isobutírico.	59
Figura 26 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido isovalérico.	60
Figura 27 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de adsorção em banho finito para a mistura de ácidos comerciais.	61
Figura 28 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de adsorção em banho finito para a mistura de ácidos provenientes de reator anaeróbio.	61
Figura 29 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para a mistura de ácidos comerciais.	62
Figura 30 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para a mistura de ácidos provenientes de reator anaeróbio.	62
Figura 31 - Variação da relação C/Co com o tempo na dessorção no ensaio com mistura sintética dos ácidos.	64
Figura 32 - Variação da relação C/Co com o tempo na dessorção, no ensaio com efluente de reator.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diluições das misturas de ácidos para os ensaios de levantamento das isotermas de equilíbrio.	38
Tabela 2 – Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido acético.	43
Tabela 3 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido propiônico.	43
Tabela 4 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido butírico.	43
Tabela 5 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido isobutírico.	44
Tabela 6 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido isovalélico.	44
Tabela 7 - Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido acético.	45
Tabela 8 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido acético.	45
Tabela 9 – Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido propiônico.	46
Tabela 10 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido propiônico.	46
Tabela 11- Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido butírico.	47
Tabela 12 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido butírico.	47
Tabela 13 - Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido isobutírico.	47
Tabela 14 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido isobutírico.	48
Tabela 15 – Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido isovalélico.	48
Tabela 16 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido isovalélico.	49
Tabela 17 - Parâmetros da isoterma de Langmuir.	50
Tabela 18 – Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para a mistura de ácidos comerciais.	51

Tabela 19 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para

levantamento da isoterma de equilíbrio para a mistura de ácidos provenientes de
fermentação anaeróbia.

51

Tabela 20 – Constante de Henry para as isotermas dos ácidos nas misturas (K_{HC} é a constante
para a mistura de ácidos comerciais, K_{HR} é a constante para os ácidos provenientes do

reator).

55

LISTA DE SIGLAS

AGV	Ácido Graxo Volátil
BAPH	Bactérias Acetogênicas Produtoras de Hidrogênio
BRN	Bactérias Redutoras de Nitrato
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
USP	Universidade de São Paulo

Página intencionalmente deixada em branco.

SUMÁRIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	<u>19</u>
<u>2 OBJETIVOS</u>	<u>21</u>
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<u>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>22</u>
3.1 BIOQUÍMICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	22
3.2 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS VOLÁTEIS EM REATORES ANAERÓBIOS	24
3.3 TROCA IÔNICA	26
3.4 EXPERIMENTOS EM BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO	28
3.5 EXTRAÇÃO POR RESINA DE TROCA IÔNICA	30
3.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	32
<u>4 MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>35</u>
4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PUROS	35
4.2 MISTURA DE ÁCIDOS PROVENIENTES DA FERMENTAÇÃO ANAERÓBIA	36
4.3 RESINA DE TROCA IÔNICA	36
4.4 TRATAMENTO DA RESINA	37
4.5 ENSAIOS PARA LEVANTAMENTO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	37
4.6 CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	38
4.7 ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM REATOR DESCONTÍNUO	39
4.8 REGENERAÇÃO DA RESINA	40
4.9 OPERAÇÃO DA COLUNA DE TROCA IÔNICA	40
4.10 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS	41
<u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>42</u>
5.1 LEVANTAMENTO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	42
5.2 LEVANTAMENTO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	56
5.3 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	63
<u>6 CONCLUSÃO</u>	<u>67</u>
<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>68</u>

Página intencionalmente deixada em branco.

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes estímulos à utilização de processos anaeróbios para o tratamento de águas residuárias é o baixo custo e baixa geração de lodo biológico, porém sua aplicação pode ser ampliada se o produto final obtido do tratamento contiver um valor agregado que, comercialmente, estimule ou ao menos minimize o investimento inicial. Além disso, a carência de recursos renováveis também é um incentivo à busca do aproveitamento dos compostos químicos resultantes destes tratamentos. Exemplo disso é a extração de ácidos graxos voláteis do efluente de reatores tratando água residuária e o glicerol, que é um subproduto da indústria do sabão e detergente. No caso particular dos ácidos graxos voláteis (AGV), a fase ácida do processo de tratamento de águas residuárias pode promover condições para o seu acúmulo e, quando recuperados, o aproveitamento dos AGV pode tornar o tratamento mais atrativo. No entanto, o sucesso dessa aplicação requer, entre outros fatores, que os custos da separação e preços de comercialização dos AGV extraídos sejam competitivos com os mesmos produtos obtidos do petróleo.

Dentre os possíveis métodos de produção de AGV, predominam aqueles que utilizam cepas puras de microrganismos específicos, com produções de ácidos acima de 15 g.L⁻¹. Deve-se ressaltar que alguns dos ácidos voláteis ou seus metabólitos, em determinados teores, causam inibição da atividade celular pelo efeito de toxicidade ao microrganismo. Nesses casos, as pesquisas dirigem-se para outras alternativas, como as denominadas fermentações extrativas e uso de culturas mistas de microrganismos (FORESTI *et al.*, 1995; ZAIAT *et al.* 1997, FAZOLO *et al.* 2006). Sabe-se também que, em processos biológicos fermentativos, produz-se hidrogênio concomitantemente com ácidos orgânicos (LEITE *et al.*, 2008, PEIXOTO, 2008, SHIDA *et al.*, 2009), e é justamente nesse aspecto que os processos de tratamento de efluentes suscitam interesse, especificamente sob o ponto de vista de produção de hidrogênio via rota acidogênica dos processos anaeróbios, por ser o hidrogênio uma fonte renovável de energia.

Uma vez produzidos, tal como bem estabelecido por Leite (2005), para que sejam utilizados, esses AGV têm que ser separados entre si e purificados de outros produtos que não apresentem valor comercial como, por exemplo, sulfatos presentes no efluente do reator, além de proteínas, organelas e microrganismos que se desprendem do suporte sólido. Para isso, podem ser aplicadas técnicas de separação como a microfiltração, a ultrafiltração e a troca

iônica. Leite (2005) estudou a extração dos AGV (ácidos acético, butírico, propiônico, isobutírico e isovalérico) produzidos em um reator anaeróbio de leito fixo, utilizando a extração por solventes e a adsorção por troca iônica, e verificou que os melhores resultados foram aqueles em que se utilizou a adsorção por troca iônica. Tal trabalho, no entanto, se ateve apenas a extrair a solução de AGV do efluente do reator, não sendo estabelecida nenhuma condição ou técnica que permitisse a separação entre os ácidos produzidos ou mesmo que se conhecesse o comportamento cinético da adsorção, que é de fundamental importância nos estudos de otimização de processos para uma posterior ampliação de escala.

Assim, o estudo de separação dos AGV em processo de adsorção por troca iônica e a obtenção de informações quanto à cinética envolvida no processo, além de estabelecer condições mínimas para o projeto destas unidades de separação, são necessários para que se viabilize um sistema de tratamento que permita, além da produção, a extração e separação dos AGV produzidos. Diante do exposto, o presente trabalho de graduação visou realizar estudos de separação, através de adsorção por troca iônica, das frações de AGV produzidos em reator anaeróbio produtor de hidrogênio. Foram obtidas, também, as isotermas de equilíbrio de cada ácido e das misturas de ácidos, além de se observar o comportamento cinético da adsorção nos ensaios em batelada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo o estudo da adsorção de alguns dos ácidos graxos voláteis (ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico) através de adsorção por troca iônica com a resina Amberlite IRA - 410 Cl.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do projeto foram:

- 1) estudo da isoterma de equilíbrio para cada ácido individualmente a partir de ácidos comerciais (puros);
- 2) estudo da cinética de adsorção e dessorção de cada ácido individualmente a partir de ácidos comerciais (puros);
- 3) estudo da isoterma de equilíbrio para mistura de ácidos voláteis comerciais e para mistura de ácidos voláteis produzida por fermentação acidogênica;
- 4) estudo da cinética de adsorção e dessorção para mistura de ácidos voláteis comerciais e mistura de ácidos voláteis produzida por fermentação acidogênica;
- 5) estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis comerciais em coluna de leito fixo e, por fim
- 6) estudo da adsorção, em coluna de leito fixo, de ácidos graxos voláteis produzidos por fermentação acidogênica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Bioquímica da Digestão Anaeróbia

Os organismos anaeróbios são de grande interesse para o tratamento de efluentes, já que, além de degradarem alguns dos compostos presentes nessas águas resíduárias, têm a vantagem, em relação aos microorganismos aeróbios de ter rendimento energético baixo e, consequentemente, baixas velocidades de crescimento celular, ou seja, baixa produção de lodo. Dessa forma, conhecimentos da bioquímica da digestão anaeróbia são de fundamental importância para a compreensão da dinâmica de degradação dos compostos orgânicos e geração dos produtos finais de tal processo.

Harper e Pohland (1986) estudaram vastamente essa área, e sugeriram que no processo de conversão anaeróbio, em geral, a população microbiana é complexa e a afinidade por substratos e a geração de produtos específicos envolve uma relação simbiótica entre as espécies presentes. Os autores reconhecem, então, nove estágios, onde grupos específicos de microrganismos interagem como mostrado a seguir:

- a. Hidrólise de polímeros orgânicos a monômeros, como açúcares, ácidos orgânicos e aminoácidos;
- b. Conversão de monômeros orgânicos a hidrogênio, bicarbonato, ácidos acético, propiônico e butírico e outros produtos orgânicos como etanol e ácido láctico;
- c. Oxidação de produtos orgânicos reduzidos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético pelas bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio (BAPH);
- d. Respiração homoacetogênica pelas bactérias homoacetogênicas, consumindo bicarbonato;
- e. Oxidação de produtos orgânicos reduzidos a acetato pelas bactérias redutoras de nitrato (BRN) e pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS);
- f. Oxidação de acetato a bicarbonato pelas BRN e BRS;
- g. Oxidação de hidrogênio pelas BRN e BRS;
- h. Fermentação metanogênica acetoclástica;
- i. Respiração metanogênica do hidrogênio.

Para que as reações metanogênicas (estágios h e i) tenham o máximo de rendimento, os estágios anteriores devem permanecer em equilíbrio, o que depende do tipo e quantidade de substrato inserido no sistema e também do hidrogênio. Dessa forma, é importante conhecer a ação das bactérias produtoras de hidrogênio, as acidogênicas, e as bactérias consumidoras de hidrogênio, as metanogênicas, uma vez que o balanço entre essas duas reações e a rota metabólica para qual o hidrogênio se destinará define se haverá ou não acúmulo de ácidos, principalmente o propiônico e o butírico.

De acordo com Leite (2005), o comportamento do sistema, quanto ao pH e alcalinidade, depende principalmente de fatores internos, e a manutenção do equilíbrio do sistema depende da remoção contínua do hidrogênio, assegurando assim, a produção de ácido acético que alimenta o grupo das metanogênicas acetoclásticas.

Harper e Pohland (1986) fazem uma discussão quanto a distúrbios no processo e consequente acúmulo de hidrogênio. Segundo os autores, quando há acúmulo de hidrogênio uma via alternativa de disposição de elétron é ativada, e assim o piruvato é transformado em propionato, lactato e etanol e o acetil-co-enzima A (acetil-CoA) pode ser transformado em ácido butírico, ao contrário do que ocorreria em condição normal, onde acetil-CoA é convertido em ácido acético. Percebe-se, portanto, que o papel do hidrogênio é vital em sistemas anaeróbios e o monitoramento do biogás tem importância marcante, visto que é uma forma de se acompanhar a possível rota que está sendo privilegiada nos sistema de conversão anaeróbia.

O efeito regulatório do hidrogênio sobre as bactérias acetogênicas e arqueas metanogênicas é interpretado através de cálculos termodinâmicos que indicam as pressões parciais do hidrogênio favoráveis à oxidação dos ácidos, sendo que para a oxidação do ácido propiônico a acético a pressão dever ser abaixo de 10^{-4} atm, e para a conversão de ácido butírico a acético abaixo de 10^{-3} atm. Os mesmos autores discutem, ainda, que o tipo e o teor do substrato podem alterar o efeito do hidrogênio, ocorrendo variações além das já esperadas. Isso ocorre por ser o substrato uma das variáveis que selecionam a população de microrganismos.

Todavia, os nove estágios antes apresentados podem ser simplificados, como sugerido por Peixoto (2008), em apenas duas grandes etapas, a acidogênese e a metanogênese, sendo que a produção do hidrogênio ocorre na primeira e o consumo na segunda. Portanto, o acúmulo do gás é possível apenas se a digestão anaeróbia for interrompida após a primeira etapa. Consequentemente, para a formação de ácidos graxos voláteis (AGV), apenas os dois primeiros estágios dentre os nove (as duas etapas fermentativas e, por isso, conhecidas como

fermentação ácida - Figura 1) são de interesse (LEITE, 2005). É através dessas etapas que os compostos orgânicos são decompostos em gás hidrogênio (H_2), gás carbônico (CO_2) e AGV de cadeia curta. A Figura 1 ilustra as etapas da bioquímica da digestão anaeróbia.

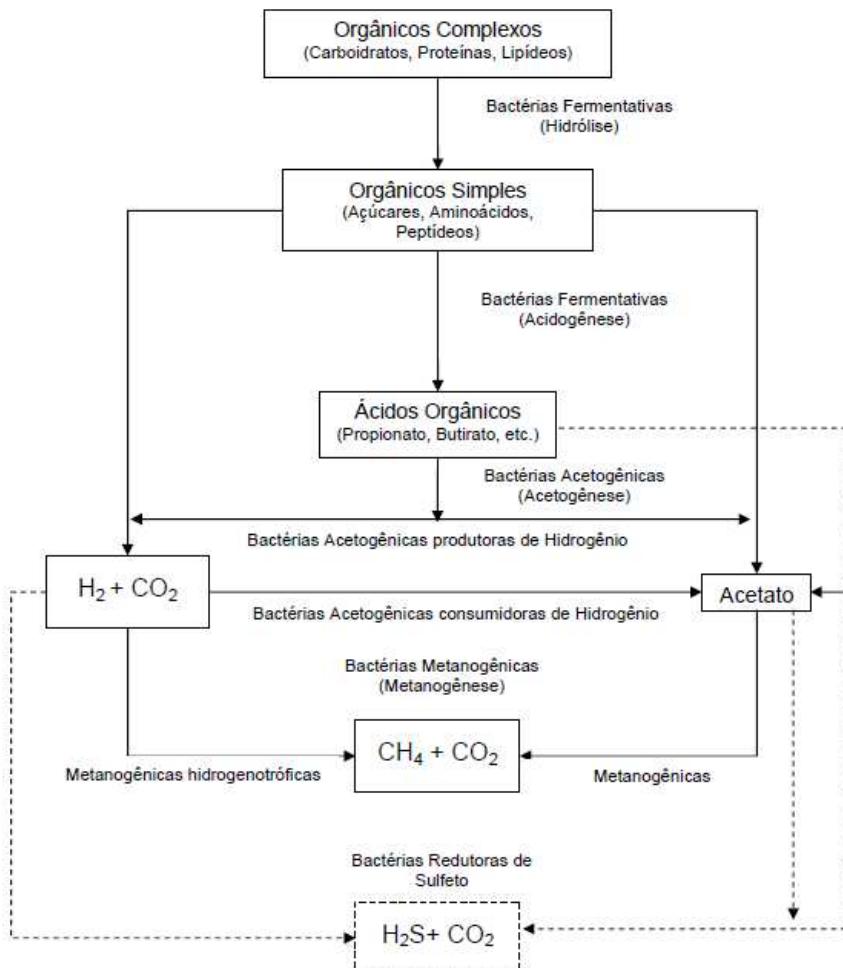


Figura 1 – Bioquímica da digestão anaeróbia (adaptada de Chernicharo, 1997).

3.2 Produção de Ácidos Graxos Voláteis em Reatores Anaeróbios

O acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGV) em reatores anaeróbios, segundo Aquino & Chernicharo (2005), é decorrente de distúrbios que podem ocorrer nos reatores, provocando o desequilíbrio entre as etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica da digestão anaeróbia. Já em condições ideais, essas etapas estariam em equilíbrio dinâmico e haveria a equalização das taxas de produção e consumo dos compostos intermediários (como os AGV) e, portanto, seu acúmulo seria próximo ao nulo. Porém, uma vez que na escala real as

condições ideais são dificilmente mantidas, o acúmulo de compostos intermediários é recorrente, o que torna o conhecimento de como se dá a sua produção, de grande importância. Alguns dos possíveis distúrbios que levam ao acúmulo de AGV, ainda segundo os mesmos autores, são: a variação das condições ambientais (temperatura, ausência de nutrientes, presença de compostos tóxicos), variação das características do efluente a ser tratado (vazão, composição), limitações cinéticas, limitações termodinâmicas.

Cheong & Hansen (2006) identificaram a produção de ácido acético, propiônico, n-butirato, iso-butirato, n-valérico e iso-valérico em experimentos em batelada, tratando lodo proveniente do tratamento de efluente animal, notando que as concentrações desses ácidos variaram com o pH do meio, sendo o n-butirato favorecido por pH próximo do neutro. Outro fator que também tem grande influência na produção desses ácidos é a razão C/N (carbono-nitrogênio) inicial, sendo que razões mais elevadas favorecem não só a produção de ácidos graxos voláteis totais, mas também aumentam a proporção de butirato em relação aos outros ácidos (LIU *et al.*, 2008).

A presença de AGV no efluente de reator anaeróbio de leito fixo e fluxo ascendente tratando água residuária de indústria de refrigerante, e sua relação com a produção de hidrogênio, foi estudada por Peixoto (2008), mostrando que as maiores concentrações dos ácidos estavam ligadas aos períodos de pior eficiência de produção do hidrogênio. Tal fato pode estar ligado a condições temporárias de excesso de energia, em que a formação de compostos orgânicos (como fonte alternativa de disposição dos elétrons liberados na etapa de acidogênese da digestão anaeróbia) é beneficiada, em detrimento da produção de hidrogênio (MOSEY, 1983¹ *apud* AQUINO & CHERNICHARO, 2005).

Outro trabalho que apresenta a produção de ácidos graxos voláteis conjuntamente com a de gás hidrogênio, foi o realizado por Shida *et al.* (2009), cujo reator utilizado foi o anaeróbio de leito fluidizado, preenchido com argila expandida, inoculado com lodo pré-tratado, mantido a 30°C e pH em torno de 3,8. Durante os trabalhos o tempo de detenção hidráulico (TDH) foi reduzido gradualmente de 8h até 1h e observou-se que os metabólitos solúveis, em geral, eram os ácidos acético (entre 46,94 a 53,84% dos metabólitos totais) e butírico (34,51 a 42,16% dos metabólitos totais), incluindo-se etanol (sempre menor que 15,49% do total), cujas concentrações foram aumentando quanto menor o TDH. Apenas quando o tempo de detenção passou de 2 para 1h e o resultado foi diferente, havendo

¹ MOSEY, F.E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. Water Science Technology, vol. 15, p. 209-232, 1983.

decréscimo nas concentrações dos dois ácidos e aumento na concentração de etanol. Já a produção de hidrogênio sempre cresceu quanto menor o TDH. Outra observação que vale a pena ser ressaltada, é a ausência de ácido propiônico ao longo de toda a operação, o que, segundo Zhang *et al.* (2007)² *apud* Shida *et al.* (2009), pode estar associado com o maior consumo de mols de hidrogênio para a produção de ácido propiônico em relação aos ácidos acético e butírico, o que não foi favorecido em função dos baixos valores de pH em que o reator foi operado.

Deve-se destacar, ainda, os trabalhos de Leite (2005) e Leite *et al.* (2008) que, visando à produção de AGV para a sua posterior extração por solvente e por troca iônica, operou reator anaeróbio de leito fixo usando argila expandida como suporte para a biomassa, e obteve a formação dos ácidos acético, propiônico, butírico e caprônico. A operação do reator foi dividida em 7 fases, sendo a primeira e a segunda com TDH de 2h, a terceira com TDH variando de 2 a 0,5h e as últimas 4 fases com TDH de 0,5h. Em todas elas houve produção dos ácidos acético, butírico e propiônico, sendo o último sempre em concentrações muito menores que os primeiros; já o ácido caprônico foi identificado apenas nas últimas 4 fases, em que o tempo de detenção hidráulico foi menor.

3.3 Troca Iônica

O processo de troca iônica, segundo Reynolds & Richards (1995), consiste em uma reação química entre íons em solução e íons da fase sólida; tal troca ocorre caso os íons em solução tenham maior preferência em ser adsorvidos do que os íons da fase sólida e, para que a eletroneutralidade seja mantida, para cada íon em solução adsorvido íons da fase sólida, de carga equivalente ao adsorvido, serão liberados para a fase líquida. O primeiro material usado como adsorvente foi a zeólita, um mineral que naturalmente possui déficit de cargas positivas e, portanto, tem carga negativa, conferindo-lhe poder trocador de íons. Atualmente, porém, tal mineral é pouco usado, sendo substituído por resinas sintéticas, cuja capacidade de troca é muito maior e a gama de opções oferecidas no mercado é grande.

² ZHANG, Z. P.; TAY, T. H.; SHOW, K.Y./ YAN, R.; LIANG, D.T.; LEE, D. J.; *et al.* Biohydrogen production in a granular activated carbon anaerobic fluidized bed reactor. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, p. 185-191 (2007).

Diferentes tipos de resina podem ser produzidos, dependendo de sua matriz, grupo trocador e características físico-químicas. O requisito básico para a escolha dos materiais que comporão a uma resina é que sejam completamente insolúveis na água, álcool e qualquer outro solvente em que a resina permaneça em contato durante o processo de troca, independente do pH e resistindo a altas temperaturas. Ser insolúvel é uma característica de extrema importância visto que, em geral, a resina pode ser regenerada e usada durante anos, permanecendo em contato com os solventes durante longos períodos (BAUMAN, 1949).

Uma das matrizes mais utilizadas para a produção das resinas é a de poliestireno (obtido a partir da polimerização de estireno), cuja estrutura é linear, mas na presença de divinil-benzeno forma uma estrutura com ligações cruzadas (HABASHI, 1993³ *apud* RIANI, 2008). A quantidade de divinilbenzeno adicionada ao polímero durante a síntese da resina lhe conferirá algumas características importantes como a solubilidade, porosidade, rigidez e inchamento (SENEDA, 2006). Já o diâmetro habitual dos ‘grãos’ das resinas é em torno de 0,1 a 1,0mm (REYNOLDS & RICHARDS, 1995).

Quanto ao grupo trocador, terá carga positiva se a matriz tiver déficit de carga positiva e, portanto, a resina será catiônica (trocadora de cátions), ou terá carga negativa, quando a matriz tem déficit de carga negativa, e a resina será aniônica (trocadora de ânions). Além disso, segundo Dorfner (1971)⁴ *apud* Reynolds & Richards (1995), as resinas também podem ser classificadas em ‘fortes’ ou ‘fracas’, de acordo com sua habilidade de troca iônica, o que dependerá dos sítios reativos que possuem. Exemplos de resinas catiônicas fortes são aquelas que possuem sítios com os grupos sulfônicos (-SO₃H), que têm capacidade de remover todos os cátions, e resinas catiônicas fracas as que possuem os grupos carboxílicos (-COOH), que são mais seletivos na remoção dos cátions, tendo pouca habilidade para trocar cátions de bases fortes.

Já exemplos de resinas aniônicas fortes são aquelas cujo grupo reativo é o amônio quaternário, e as fracas são as que possuem grupos amina, tendo uma capacidade de remover uma gama não tão grande de íons.

O equilíbrio na troca iônica pode variar de acordo com diversos parâmetros, como a concentração inicial do íon a ser trocado, pH, temperatura, tempo de contato da solução com a resina trocadora de íons. Öztürk & Köse (2008), estudando a remoção de boro através de troca iônica em testes em batelada e usando a resina Dowex 2x8, notaram que o pH ótimo para a remoção de boro naquelas condições é 9. Notaram também que quanto mais elevada à

³ HABASHI, F. A textbook of hydrometallurgy. Métallurgie Extrative Québec, Enr. Quebec, Canadá, p. 375-405, 1993.

⁴ DORFNER, K. Ion exchanger, properties and applications. 3º ed. Ann Arbor, Mich: Ann Arbor Science Publishers (1971).

temperatura, mais rápido o equilíbrio é alcançado, porém menor a quantidade de íons adsorvidos no total. A concentração inicial de boro também provocou variações, tendo aumentado a quantidade máxima do íon adsorvido quanto se aumentou sua concentração na solução. Vale ressaltar que o valor de pH (quantidade de íons H⁺ na solução) tem grande influência na troca iônica, pois os íons H⁺ são fortes e podem concorrer com outros íons para serem adsorvidos, além disso, esses íons podem influenciar a ionização da superfície dos grupo funcionais. (ALYÜZ & VELI, 2009).

3.4 Experimentos em batelada e em coluna de leito fixo

As operações de troca iônica podem ser feitas através de processos em batelada ou em colunas de leito fixo ou fluidizado, sendo as duas primeiras as maneira mais comuns de se estudar tal processo (LEHTO & HARJULA, 1995). Ainda segundo Lehto & Harjula (1995), as operações em batelada raramente são usadas em escala industrial, mas são recorrentes em ensaios de laboratório, por não requerem muitos aparelhos e por serem de grande utilidade na obtenção de parâmetros cinéticos e nos estudos das isotermas de equilíbrio. Todavia, em escalas maiores, o usual é a adoção da coluna de leito fixo, provavelmente, segundo Seneda (2006), por esse ser um processo contínuo, que permite a realização de ciclos de adsorção, lavagem e eluição consecutivamente.

Os experimentos para estudo das isotermas em ensaios em batelada consistem, basicamente, em colocar a resina em contato com soluções de ácidos com diferentes concentrações iniciais, durante tempo suficiente para que o equilíbrio seja alcançado. Todavia, para cada conjunto íon-resina pode-se alterar a quantidade de resina, concentrações iniciais dos íons, tempo de contato, temperatura, pH. Exemplos de metodologias usadas para o levantamento das isotermas são apresentadas por Barboza *et al.* (2002b) e Barboza *et al.* (2003) estudando adsorção de ácido clavulânico, por Shek *et al.* (2009) nos estudos de remoção de zinco, Öztürk & Köse (2008) para remoção de boro, dentre outros.

Já na coluna de leito fixo, diferentemente do que acontece na operação em batelada, a mistura no sentido longitudinal é mínima e, como afirma Górká *et al.* (2008), tem o efeito de diversas bateladas em série. Todavia, o uso da coluna é mais comum do que as bateladas em série por demandar um tempo total de operação menor. Vale ressaltar, também, que a operação na coluna também se diferencia em relação à concentração de equilíbrio. Na

batelada, os íons da solução no equilíbrio ficam espalhados por todo o reator, ao passo que na coluna o equilíbrio é alcançado primeiramente nas proximidades da entrada da coluna (topo), e um gradiente de concentração é formado, e caminha ao longo da coluna. O equilíbrio uniforme só é atingido, nesse caso, quando a concentração do íon na saída é igual a sua concentração na entrada da coluna (GÓRKA, 2008).

Para a operação de uma coluna de adsorção é de extrema importância, portanto, conhecer qual o comportamento do gradiente de concentração que caminha pela coluna, o que é possível através da curva de traspasse (curva de ruptura) para o par adsorvato-adsorvente (substância absorvida-resina). Essa curva, do inglês *breakthrough curve*, relaciona o volume de solução que entrou na coluna com a concentração do soluto na sua saída. Como pode ser observado na Figura 2, há um ponto, chamado ponto de ruptura ou traspasse (do inglês *breakthrough point*), que mostra o volume a partir do qual a concentração do soluto na saída da coluna é maior que o desejado, ou seja, o adsorvente (resina trocadora) está com seus sítios trocadores preenchidos o suficiente para que entre em equilíbrio com os íons em solução. O valor adotado para esse ponto, em geral, é 5% da concentração do soluto no afluente (REYNOLDS, 1995).

Outra informação importante é apontada por Lee (2008), que afirma que o aumento da concentração dos íons na alimentação da coluna acarreta a diminuição do volume necessário para alcançar a saturação da coluna (volume de ruptura).

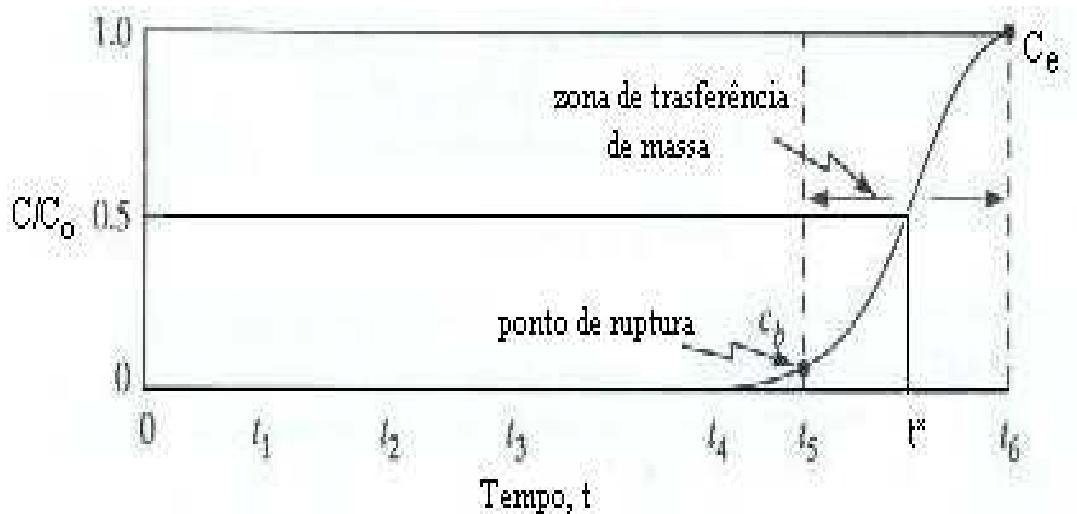


Figura 2 - Curva de ruptura para adsorção em leito fixo.

3.5 Extração por Resina de Troca Iônica

A troca iônica tem sido largamente utilizada no tratamento de água e esgoto, sendo seus principais usos: abrandamento da água (remoção, principalmente, de cálcio e magnésio), desmineralização da água (remoção de todos os íons e cátions), dessanilização (remoção de sais), remoção de flúor e remoção de nitrato. (REYNOLDS & RICHARDS, 1995). Além dos usos citados a cima, a troca iônica a partir de resinas sintéticas tem sido usada para remoção de outras substâncias como aminoácidos (Grzegorczyk & Carta, 1996), chumbo (Seneda, 2006), metais pesados (Riani, 2008), boro (Köse & Öztürk, 2008), ácido clavulânico (Barboza *et al.*, 2002a; Barboza *et al.*, 2002b), ácidos graxos voláteis (Leite, 2005; Leite, 2008).

Nos experimentos relatados por Grzegorczyk & Carta (1996), a adsorção de diversos aminoácidos foi estudada para diferentes tipos de adsorventes poliméricos, e notaram que, para as espécies estudadas, o pH do meio exerceu pouca influencia, porém a temperatura, presença de álcoois e a hidrofobicidade da resina foram significantes. Já a recuperação de chumbo, proveniente da purificação de tório, foi avaliada por Seneda (2006) usando diversas resinas trocadoras (aniônicas, catiônicas, em gel e macrorreticular), com o intuito de escolher qual o melhor procedimento para a separação do material desejado. A escolha indicada pelo autor foi o uso de resina aniônica, em coluna de leito fixo, para extração de chumbo, seguida por coluna catiônica para extração do tório restante, alcançando uma eficiência global de remoção de chumbo de 33,4%.

Outros materiais, cuja remoção é de grande interesse ambiental são os metais pesados. Riani (2008), com o objetivo de utilizar, industrialmente, um sistema de micro colunas de resinas trocadoras catiônicas e aniônicas para a remoção de metais pesados provenientes da galvanoplastia, testou a adsorção, dessorção e variação de temperatura para diversas resinas trocadoras, e obteve eficiências satisfatórias (de forma a alcançar os padrões para lançamento da água tratada no ambiente) e notou também um aumento da remoção de alguns dos metais pesados quando do aumento da temperatura para em torno de 50 a 70°C.

Köse & Öztürk (2008) estudaram a adsorção e dessorção do boro, inicialmente em solução aquosa com concentração de 600 mg B.L⁻¹, em coluna de leito fixo preenchida com a resina aniônica de base forte, Dowex 2 x 8. Antes dos ensaios de adsorção, a resina foi pré-tratada, passando por diversas lavagens com água destilada e permanecendo imersa em solução de NaOH 2N por 48h. Os ensaios, tanto de adsorção quanto de dessorção, foram feitos para 2

vazões de entrada da solução na coluna, sendo elas 39 e 45 mL.h⁻¹, e as respectivas curvas de traspasse foram obtidas.

Após a eluição, usando HCl 0,5M, a resina foi lavada, regenerada com solução de NaOH 2N e novamente lavada para, então, iniciar outro ciclo de adsorção. Esse ciclo foi reproduzido três vezes, com o intuito de comparar a capacidade de reuso da resina, o que permitiu que os autores concluíssem que no primeiro ciclo a coluna foi exaurida mais rapidamente e, portanto, no segundo e terceiro ciclos a capacidade de troca foi aumentada. Segundo Köse & Öztürk (2008), tal aumento deve estar relacionado à ativação de sítios trocadores da resina, que não foram ativados no primeiro tratamento com a solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Outros estudos do uso de resinas trocadoras foram feitos por Barboza *et al.* (2002a e 2002b), com o intuito de obter os parâmetros cinéticos e isotermas de equilíbrio para a recuperação de ácido clavulânico proveniente de fermentação. A resina utilizada nesses estudos foi a resina aniônica de base forte Amberlite IRA 400, pré-tratada com solução de NaCl 10% (m/v) para trabalhar no ciclo clorídrico (no qual a troca iônica se torna mais restritiva) e como eluente foram usadas soluções de NaCl 2% e 10% (m/v).

Para a obtenção dos parâmetros desejados foram realizados ensaios em batelada e as concentrações do ácido foram acompanhadas. Os dados obtidos permitiram aos autores concluir que o comportamento da adsorção do ácido na resina em estudo pode ser descrito pelo modelo de Langmuir, que o decréscimo do pH resulta no aumento da capacidade de adsorção, que a reação em questão é exotérmica e, ainda, foi possível calcular os valores dos parâmetros de transporte, difusividade e cinéticos do processo de adsorção e dessorção do par adsorvato-adsorvente.

Destaque deve ser dado, ainda, aos trabalhos de Leite (2005) e Leite (2008), que estudou a separação de ácidos graxos voláteis (AGV), objeto de estudo deste trabalho de graduação. O autor avaliou dois métodos de separação dos AGV, presentes no efluente de reator anaeróbio: extração por solvente e extração em coluna preenchida com resina de troca aniônica de base forte (Dowex Marathon A); e para a extração por troca iônica outras duas condições foram testadas, a resina trabalhando no ciclo clorídrico (resina tratada com NaCl) e no ciclo hidroxila (tratamento feito com NaOH). O autor concluiu que as maiores eficiências para a extração e concentração dos AGV foram alcançadas pelo método da troca iônica e no ciclo da hidroxila, que foi capaz de extrair os ácidos do efluente do reator mesmo quando em concentrações muito baixas (em torno de 200 mg.L⁻¹).

3.6 Equilíbrio de Adsorção

Como apresentado por Reynolds & Richards (1995), por ser a adsorção uma reação reversível, ocorre um momento em que a concentração de soluto que permanece em solução e a concentração de soluto que está adsorvido são iguais e definidas termodinamicamente. Nesse momento o sistema atingiu o equilíbrio, ou seja, a mesma quantidade de adsorvato (sólido) que é adsorvido é também dessorvido, e as velocidades das reações de adsorção e de dessorção são iguais, com representado pela Equação 1. Nessa equação Re representa a resina e M_1 e M_2 representam os íons que são trocados.



Já a expressão cinética que descreve o mecanismo de troca está representado pela Equação 2.

$$r_q = k_1 C_i (q_m - q_i) - k_2 q_i \quad (2)$$

onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas intrínsecas, C_i é a concentração do composto de interesse na solução; q_i é a concentração do composto de interesse adsorvido na resina e q_m é a máxima capacidade de adsorção da resina.

Uma maneira comum de descrever essa distribuição das concentrações de adsorvato entre fase líquida e fase sólida, é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q^*) como uma função da concentração de adsorvato em solução (C^*). Uma expressão desse tipo é denominada isoterma de adsorção.

As relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas, quando em equilíbrio, com o meio circundante. Alguns desses modelos são descritos a seguir.

3.6.1 Modelo de Langmuir

Uma das isotermas clássicas apresentadas na literatura provém da teoria de Langmuir, que assume a formação de uma camada homogênea na superfície sólida, sem que haja reações entre as moléculas adsorvidas. A representação matemática desta isoterma é descrita como:

$$q^* = \frac{q_m \cdot C^*}{K_D + C^*} \quad (3)$$

onde q^* é a quantidade (em massa) da espécie adsorvida por massa de adsorvente, C^* é a concentração da espécie em solução que está em equilíbrio com a quantidade adsorvida, K_D é a constante de equilíbrio e q_m é a máxima capacidade de adsorção.

Essa isoterma assume calor de adsorção constante, um número finito de sítios ativos e a existência de ponte de interação entre soluto-soluto, resultando em um recobrimento em monocamada. No equilíbrio $r_q=0$, e obtém-se, assim, a equação de Langmuir, tal como descrito pela Equação 1, onde $K_D=k_2/k_1$.

3.6.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção em sítios não uniformes. Nesse caso, o calor de adsorção freqüentemente diminui com o aumento da cobertura na superfície e a falta de uniformidade pode existir previamente nos diferentes sítios de adsorção ou ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas. A Equação 4 descreve matematicamente essa isoterma.

$$q^* = K \cdot C^{*^n} \quad (4)$$

onde q^* é a quantidade de espécie adsorvida por massa de adsorvente, K é a constante da isoterma de Freundlich e n é um índice dessa isoterma.

3.6.3 Modelo de Henry

O modelo de Henry ou Linear é o modelo mais simples de isotermas, representando uma adsorção linear, como descrito pela Equação 5.

$$q^* = K \cdot C^* \quad (5)$$

onde, K é a constante da isoterma de Henry.

Esse modelo tem a vantagem de descrever um conjunto de dados de adsorção em termos de um único parâmetro, K. Porém é raramente válida para grandes variações de concentração, portanto não se devem fazer extrapolações utilizando este modelo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o melhor desenvolvimento deste trabalho, ele foi dividido em 3 etapas, de forma que os resultados das primeiras ajudaram na realização das seguintes. As etapas são as descritas a seguir:

- 1) levantamento das isotermas de equilíbrio e estudos da cinética de adsorção e dessorção para os AGV puros (comerciais) individualmente;
- 2) levantamento das isotermas de equilíbrio e estudos da cinética de adsorção e dessorção para uma mistura de AGV puros e mistura de AGV produzidos por fermentação e
- 3) estudo da adsorção de mistura de AGV puros e de mistura produzida por fermentação acidogênica, em coluna de troca iônica de leito fixo.

Na sequência estão apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização das três etapas.

4.1 Preparo das soluções de ácidos orgânicos puros

Foram realizados experimentos com os ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico comerciais, cujas soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir dos ácidos puros (100% m/v), procedendo-se a diluição necessária para alcançar a concentração desejada.

Para o preparo da mistura de ácidos comerciais também foram usados os ácidos puros, e a escolha das concentrações de cada um desses ácidos na mistura foi feita com base na presença dos ácidos no efluente de reator anaeróbio produzindo hidrogênio operado por Rojas (2010). Tais concentrações foram as seguintes: 300 mg.L^{-1} de ácido acético, 40 mg.L^{-1} de ácido propiônico, 200 mg.L^{-1} de ácido butírico, 7 mg.L^{-1} de ácido isobutírico e 2 mg.L^{-1} de ácido isovalérico.

4.2 Mistura de ácidos provenientes da fermentação anaeróbia

Para a obtenção da mistura contendo os AGV provenientes da fermentação anaeróbia, um Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Fluxo Ascendente foi operado. O reator foi alimentado com meio descrito por Peixoto (2008), com DQO de 2000 mg.L^{-1} e relação C/N igual a 40, com TDH de 2 horas e vazão de 20 mL.min^{-1} , mantida por bomba, como ilustrado na Figura 3.

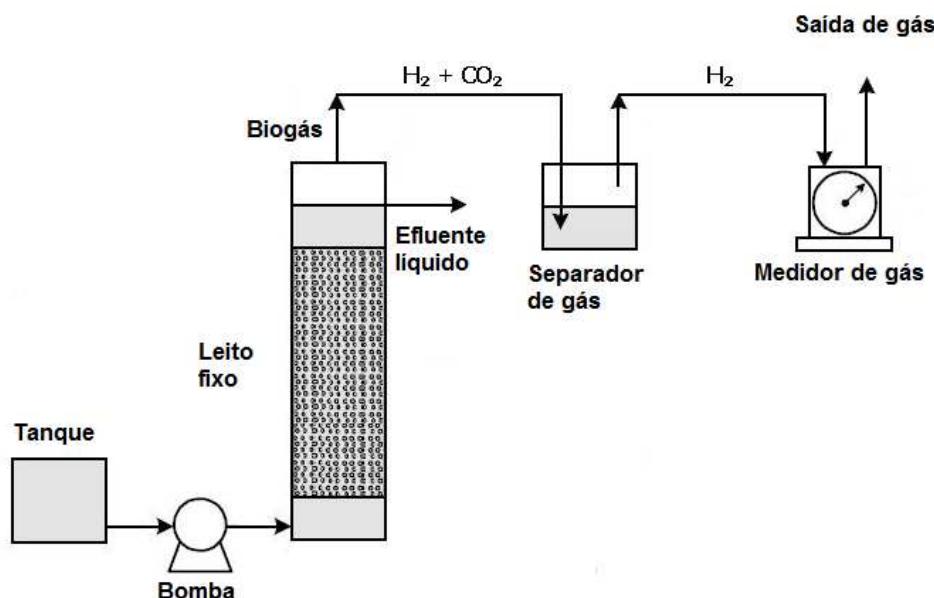


Figura 3 – Esquema do Reator Anaeróbio de Leito Fixo e Fluxo Ascendente

A coleta do efluente do reator, usado para os ensaios de separação de ácidos, foi feita após três dias de operação do reator, previamente inoculado, sendo esse o tempo médio necessário para que já houvesse considerável produção de ácidos.

4.3 Resina de troca iônica

A resina utilizada em todos os ensaios de adsorção e dessorção foi a resina aniônica Amberlite IRA-410 Cl, da Rohm & Haas Company, que é uma resina de base forte (tipo 2) com ligações de amina quaternária como grupo reativo e gel de divinil benzeno-estireno como matriz.

4.4 Tratamento da resina

Toda a resina utilizada foi previamente tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1M (4% em m/v), operando, assim, no ciclo hidroxila. Para tal tratamento pesou-se duas porções de 270g da resina seca (totalizando 540g), que foram colocadas em dois elermeyers de 1L e adicionou-se, em cada um deles, 100mL de água destilada e 300mL da solução de NaOH 1M. Isto feito, os frascos com resina em solução foram agitados em shaker com rotação de 200rpm e temperatura controlada em 25°C, por um período de aproximadamente 24h.

Em seguida, todo o líquido foi escorrido do frasco e mais 300mL da solução de hidróxido de sódio foram adicionados e manteve-se a agitação, nas mesmas condições anteriores, por mais um período de 24h. Novamente escorreu-se a solução de NaOH e lavou-se a resina com água destilada até que o pH da água de lavagem não apresentasse grande variação entre uma lavagem e outra (pH próximo de 9).

4.5 Ensaios para levantamento das isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio para cada um dos ácidos individuais e para as misturas de ácidos comerciais e mistura de ácidos proveniente da fermentação foram obtidas através de ensaios em batelada em shaker, usando como referência os métodos descritos por Barboza *et al* (2002b) e Barboza *et al* (2003).

O método consistiu em adicionar 5 mL de solução contendo o AGV ou mistura de AGV em estudo, com diferentes concentrações iniciais, em frascos contendo 5 g de resina (base úmida) e agitar esses frascos em shaker a 150rpm, por período de 1 h e temperatura mantida em 25°C. Foram usados frascos plásticos com tampa, para evitar a perda de ácido por evaporação.

Foram testadas nove concentrações iniciais que, para os ácidos comerciais analisados individualmente, variaram de 30 a 0,1 g.L^{-1} . Para a mistura de ácidos comerciais a concentração inicial era de aproximadamente 300 mg.L^{-1} de ácido acético, 40 mg.L^{-1} de ácido propiônico, 200 mg.L^{-1} de ácido butírico, 7 mg.L^{-1} de ácido isobutírico e 2 mg.L^{-1} de

ácido isovalérico, e foram feitas as diluições apresentadas na Tabela 1 a seguir, na qual a razão de diluição é a razão entre volume da solução inicial por volume de água adicionada.

Tabela 1 – Diluições das misturas de ácidos para os ensaios de levantamento das isotermas de equilíbrio.

Frasco	Razão de diluição
1	sem diluição
2	19
3	9
4	5,7
5	4
6	2,3
7	1,5
8	1,0
9	0,7

Para a mistura de ácidos proveniente do reator anaeróbio foram feitas as mesmas diluições apresentadas na Tabela 1, todavia as concentrações iniciais não eram previamente conhecidas, uma vez que estas variam de acordo com o funcionamento do reator e a análise das concentrações foi realizada posteriormente ao ensaio aqui descrito.

Após a 1h de agitação as amostras finais foram coletadas e armazenadas para posterior análise cromatográfica. Vale ressaltar que o pH das soluções não foi alterado.

4.6 Construção das isotermas de equilíbrio

Como as isotermas de equilíbrio relacionam os valores de q^* (massa de ácido adsorvido por massa de resina) com os valores das concentrações de ácido no equilíbrio (C^*), calculou-se q^* como mostrado na Equação 6.

$$q^* = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{m_{res}} \quad (6)$$

sendo C_0 a concentração inicial de ácido na solução, C^* a concentração final, V o volume da solução de ácido e m_{res} a massa de resina usada em cada ensaio. Os valores de q^* e C^* foram

apresentados graficamente o que resulta na isoterma de cada ácido. Através da forma da isoterma obtida inferiu-se sobre qual modelo matemático melhor se adaptou à curva.

Para os casos em que o modelo de Langmuir foi o mais próximo da curva, fez-se a linearização da Equação 3 já apresentada, obtendo-se a Equação 7. Por fim, os parâmetros da isoterma de Langmuir foram calculados comparando-se a Equação 7 com a equação de uma reta (Equação 8), mostradas a seguir.

$$\frac{1}{q^*} = \frac{K_D}{q_m} \cdot \frac{1}{C^*} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

$$y = a \cdot x + b \quad (8)$$

Comparando-se tais equações, pôde-se relacionar os coeficientes, angular e linear, da equação da reta com os parâmetros da equação da isoterma, sendo:

$$q_m = \frac{1}{b} \quad \text{e} \quad K_D = a \cdot q_m \quad (9)$$

Os valores de tais coeficientes foram obtidos ajustando-se uma reta aos pontos do gráfico $1/q^*$ versus $1/C^*$.

4.7 Ensaios cinéticos de adsorção e dessorção em reator descontínuo

Os estudos cinéticos de adsorção e dessorção em reator descontínuo foram feitos conforme o método descrito por Barboza *et al.* (2002a), Barboza *et al.* (2002b) e Barboza *et al.* (2003), e consistem no seguinte: para a adsorção foram adicionados, em um frasco de vidro de 2 L, 300 g de resina e 600 mL da solução contendo o AGV ou mistura de AGV em estudo e essa suspensão foi agitada através de agitador magnético, de forma a favorecer o contato dos grãos de resina com os íons em solução. A agitação foi mantida por 30 minutos nos ensaios com os ácidos individuais e 60 minutos nos ensaios com as misturas de ácidos e, durante esse período, foram retiradas alíquotas de 5 mL da solução em intervalos de tempo pré-definidos, para posterior análise da concentração de ácido na solução.

Feita a adsorção, a solução foi escorrida, a resina foi lavada diversas vezes com água destilada e prosseguiu-se com a dessorção dos AGV da resina. Para essa segunda parte do ensaio usou-se como eluente 600 mL de solução de NaOH 0,5% (m/v), que foi adicionada ao frasco contendo a mesma resina e seguiu-se os mesmos passos que na adsorção. A temperatura também foi mantida em 25°C para esses ensaios e procurou-se manter o frasco

fechado com um filme plástico, para diminuir as perdas por evaporação. Para cada um dos ácidos estudados individualmente o ensaio cinético foi feito para duas concentrações, sendo elas a de 5,0 g.L⁻¹ e de 1,0 g.L⁻¹ e para as misturas o ensaio foi feito apenas uma vez.

Os dados obtidos nos ensaios foram plotados em gráficos de concentração dos ácidos em solução *versus* tempo, tanto para a adsorção quanto para a dessorção, o que possibilitou a avaliação dos tempos necessários para se atingir o equilíbrio e também quão rápida ocorre a dessorção em cada uma das situações.

4.8 Regeneração da resina

Com o intuito de usar a resina por mais de uma vez e tendo em vista a sua capacidade de regeneração, após cada uso lavou-se a resina diversas vezes com água destilada e, em seguida, adicionou-se solução de NaOH 1M, mantendo-se a mistura sob agitação durante 1hora. Isso feito, a resina foi novamente lavada seguidas vezes para a retirada do excesso de NaOH. Após esse processo a resina pôde ser usada novamente.

4.9 Operação da coluna de troca iônica

Para a extração dos AGV em coluna de leito fixo foi usada uma bureta de vidro, com 37 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro, preenchida com a resina trocadora Amberllite IRA 410. Durante a montagem da coluna tomou-se o cuidado de não deixar bolhas de ar no leito, evitando, assim, a formação de caminhos preferenciais e aumentando a eficiência da coluna.

A alimentação da coluna com a solução contendo os AGV, assim como a lavagem da resina foram feitas de forma contínua, enquanto que a eluição foi realizada na forma degrau, ou seja, a concentração do eluente foi alterada de tempos em tempos, sendo que, entre uma mudança e outra, a concentração era mantida constante.

Todo o processo foi feito por gravidade (sem o uso de bomba) e as vazões de alimentação, eluição e lavagem foram mantidas em torno de 500 mL.h⁻¹, controladas através da abertura da torneira da bureta.

O ensaio em coluna de leito fixo foi realizado para as misturas de ácidos comerciais e provenientes da fermentação anaeróbia, e o volume usado para alimentar a coluna foi de 1 L. Para a lavagem foi usado quatro vezes o volume de alimentação, ou seja, 4 L. A eluição, na forma de degrau, foi realizada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 0,25 M, 0,5 M, 0,75 M e 1,0 M, nessa sequencia, com volume de 1 L para cada concentração, totalizando 4 L de solução eluente.

O aparato experimental utilizado está esquematizado na Figura 4.

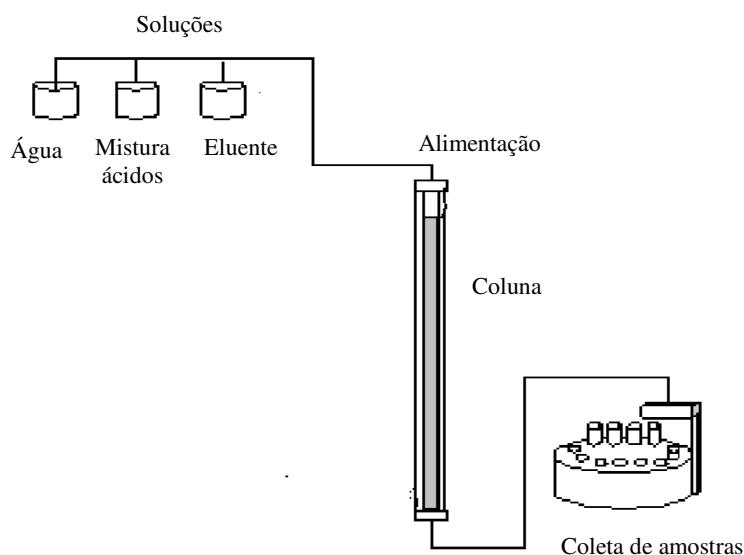


Figura 4 – Aparato experimental usado nos ensaio em coluna de leito fixo.

As amostras, tanto da fixação quanto da eluição, foram coletadas de tempos em tempos e posteriormente analisadas por método cromatográfico. Vale lembrar, ainda, que entre uma corrida e outra a resina foi regenerada, através da alimentação da coluna com solução de NaOH 1M.

4.10 Determinação das concentrações de ácidos

A determinação dos ácidos graxos voláteis foi feita em cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC2010, equipado com detector de ionização de chama e amostrador automático COMBI-PAL , coluna HP-INNOWAX, de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm e hidrogênio como gás de arraste (Maitinguer et al., 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Levantamento das isotermas de equilíbrio

5.1.1 Ácidos individuais

Os ensaios para o levantamento das isotermas de equilíbrio foram realizados para os ácidos acético, propiônico, butírico isobutírico e isovalérico, e os resultados das análises das concentrações, feitas por cromatografia, estão apresentadas nas Tabelas 2, 3, 4, 5 e 6. Pode-se observar, nessas tabelas, que os valores reais das concentrações iniciais são diferentes dos valores teóricos. Tal diferença é decorrente de imprecisões na preparação das amostras e, como se trabalhou com os ácidos puros (100% m/v), pequenas variações no volume pipetado pode provocar consideráveis alterações na concentração do ácido na diluição.

Em função dos limites de detecção do método cromatográfico utilizado, algumas das amostras tiveram que ser diluídas previamente à análise cromatográfica. Porém, nos primeiros ensaios realizados (ácidos acético, propiônico e butírico), ainda não se tinha conhecimento a respeito das concentrações máximas adsorvidas pela resina e, portanto, não havia dados para nortear a escolha dos fatores de diluição para as amostras finais (após adsorção). Por consequência, algumas amostras foram demasiadamente diluídas (valores identificados por ‘***’ nas Tabelas 2, 3 e 4), o que impossibilitou a detecção dos ácidos e, consequentemente, as amostras foram perdidas. Vale ressaltar, ainda, que nos ensaios com os ácidos isobutírico e isovalérico o problema descrito foi evitado.

Tabela 2 – Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido acético.

Conc. Inicial Teórica (g/L)	Conc. Inicial (Co) (mg/L)	Conc. Final (C*) (mg/L)
30,0	*	*
20,0	*	*
10,0	10102,8	390,4
5,0	6241,7	55,1
2,5	2820,4	15,6
1,0	1059,0	3,9
0,5	608,4	0,0
0,2	241,1	0,0
0,1	125,2	0,0

* As análises não foram feitas para as concentrações iniciais de 30 e 20 g.L⁻¹ pois as amostras foram perdidas durante o armazenamento.

Tabela 3 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido propiônico.

Conc. Inicial Teórica (g/L)	Conc. Inicial (Co) (mg/L)	Conc. Final (C*) (mg/L)
30,0	28128,8	10302,4
20,0	18890,8	2196,0
10,0	15694,8	84,7
5,0	6438,0	0,0 **
2,5	3753,0	0,0 **
1,0	1080,6	0,0 **
0,5	483,6	0,0
0,2	230,9	0,0
0,1	133,4	0,0

Tabela 4 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido butírico.

Conc. Inicial Teórica (g/L)	Conc. Inicial (Co) (mg/L)	Conc. Final (C*) (mg/L)
30,0	35624,0	732,8
20,0	32930,4	80,0
10,0	10955,6	0,0 **
5,0	5572,7	0,0 **
2,5	2380,5	0,0 **
1,0	1380,6	0,0 **
0,5	796,1	0,0
0,2	332,6	0,0
0,1	130,6	0,0

** Amostras demasiadamente diluídas.

Tabela 5 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido isobutírico.

Conc. Inicial teórica (g/L)	Conc. Inicial (Co) (mg/L)	Conc. Final (C*) (mg/L)
30,0	64290,8	3245,0
25,0	30910,0	2805,6
20,0	57980,8	2491,7
15,0	32955,8	1710,6
10,0	16957,2	1579,5
5,0	11760,0	850,2
2,5	5467,0	517,4
1,0	2223,1	102,6
0,5	1273,4	12,8

Tabela 6 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para o ácido isoalárico.

Conc. Inicial teórica (g/L)	Conc. Inicial (Co) (mg/L)	Conc. Final (C*) (mg/L)
30,0	26582,5	553,1
25,0	22061,4	1566,4
20,0	21237,9	1603,5
15,0	15467,7	1260,2
10,0	10378,9	898,4
5,0	4545,3	351,2
2,5	2927,3	78,1
1,0	1495,8	62,1
0,5	574,9	24,3

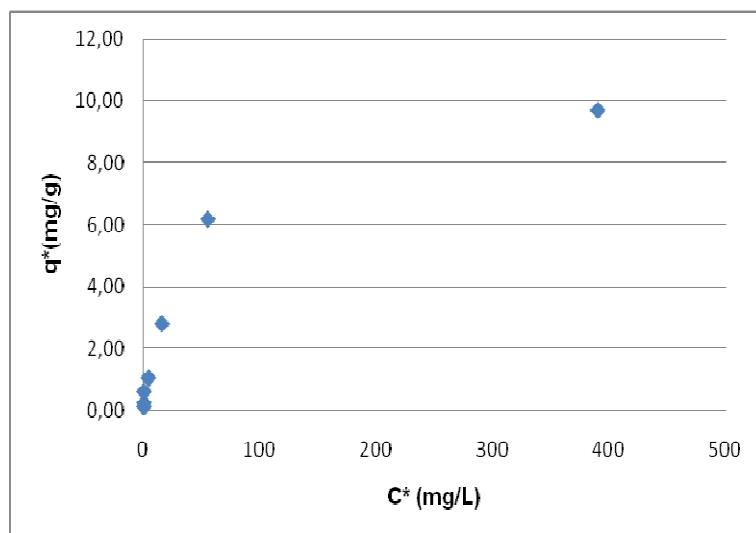
Para os cálculos de q^* usou-se a Equação 6 anteriormente mostrada e os valores de concentrações apresentados nas tabelas anteriores (Tabelas 2, 3, 4, 5 e 6) em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O volume (V) foi de 5 mL e a massa de resina de 5 g. Os resultados obtidos no cálculo de q^* para os ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isoalárico estão nas Tabelas 7, 9, 11, 13 e 15 respectivamente, juntamente com os valores das concentrações adsorvidas (C_0 - C^*), e de C^* .

Em seguida a cada tabela estão apresentadas as curvas das isotermas (gráfico de q^* versus C^*) para cada ácido (Figuras 5, 6, 7, 8 e 9).

Tabela 7 - Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido acético.

Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
*	*	*
*	*	*
9712,40	9,71	390,43
6186,60	6,19	55,13
2804,88	2,80	15,56
1055,11	1,06	3,86
608,36	0,61	0,00
241,07	0,24	0,00
125,21	0,13	0,00

A curva obtida para a isoterma do ácido acético (Figura 5) apresenta um comportamento não linear, bem descrito pelo modelo de Langmuir. Para a obtenção dos parâmetros da isoterma de Langmuir a equação que representa o modelo foi linearizada, permitindo a construção do gráfico de $1/q^*$ contra $1/C^*$ e comparou-se a equação da reta obtida com a equação de Langmuir linearizada, como mostrado no item 4.5

**Figura 5 – Isoterma de Langmuir para o ácido acético.**

Os parâmetros q_m e K_D calculados estão apresentados na Tabela 8.

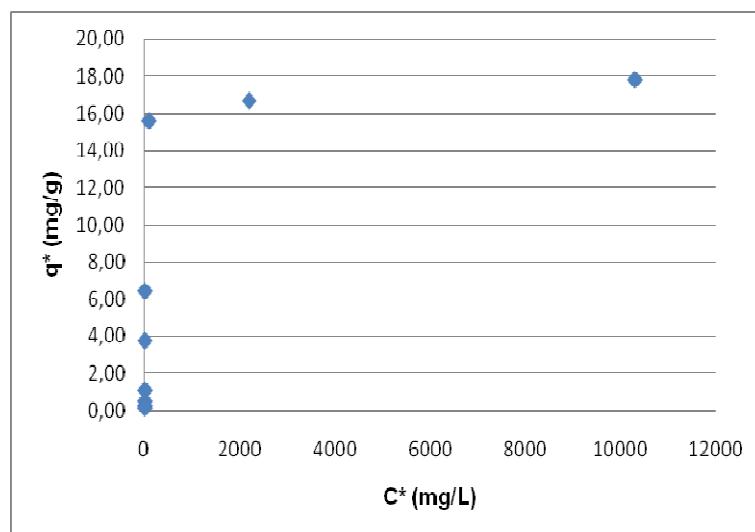
Tabela 8 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido acético.

q_m (mg/g)	K_D (mg/L)
8,905	28,966

Para o ácido propiônico os resultados estão apresentados na Tabela 9, com a respectiva curva de equilíbrio de adsorção representada pela Figura 6.

Tabela 9 – Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido propiônico.

Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
17826,40	17,83	10302,40
16694,80	16,69	2196,00
15610,09	15,61	84,71
6438,00	6,44	0,00
3753,04	3,75	0,00
1080,56	1,08	0,00
483,63	0,48	0,00
230,92	0,23	0,00
133,39	0,13	0,00

**Figura 6 - Isoterma de Langmuir para o ácido propiônico.**

A Tabela 10 mostra os valores parâmetros da isoterma de Langmuir, resultantes da linearização dos dados.

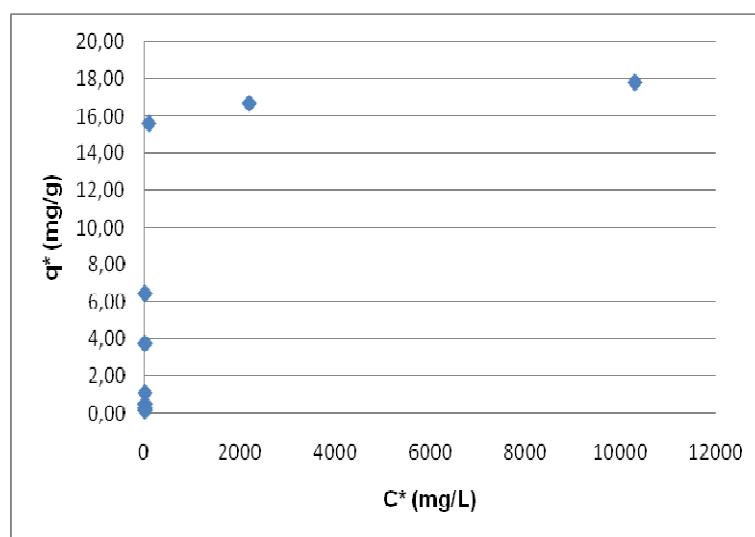
Tabela 10 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido propiônico.

q_m (mg/g)	K_D (mg/L)
17,301	9,227

Para o ácido butírico os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7 e Tabelas 11 e 12.

Tabela 11- Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido butírico.

Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
34891,20	34,89	732,80
32850,40	32,85	80,00
10955,57	10,96	0,00
5572,73	5,57	0,00
2380,52	2,38	0,00
1380,59	1,38	0,00
796,10	0,80	0,00
332,62	0,33	0,00
130,63	0,13	0,00

**Figura 7 - Isoterma de Langmuir para o ácido butírico.****Tabela 12 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido butírico.**

q _m (mg/g)	K _D (mg/L)
35,211	5,630

Já para o ácido isobutírico obteve-se os dados apresentados nas Tabelas 13 e 14 e Figura 8.

Tabela 13 - Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q* e C* para o ácido isobutírico.

Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
61045,8	61,0	3245,0
28104,4	28,1	2805,6
55489,1	55,5	2491,7
31245,2	31,2	1710,6
15377,7	15,4	1579,5
10909,8	10,9	850,2

4949,7	4,9	517,4
2120,6	2,1	102,6
1260,5	1,3	12,8

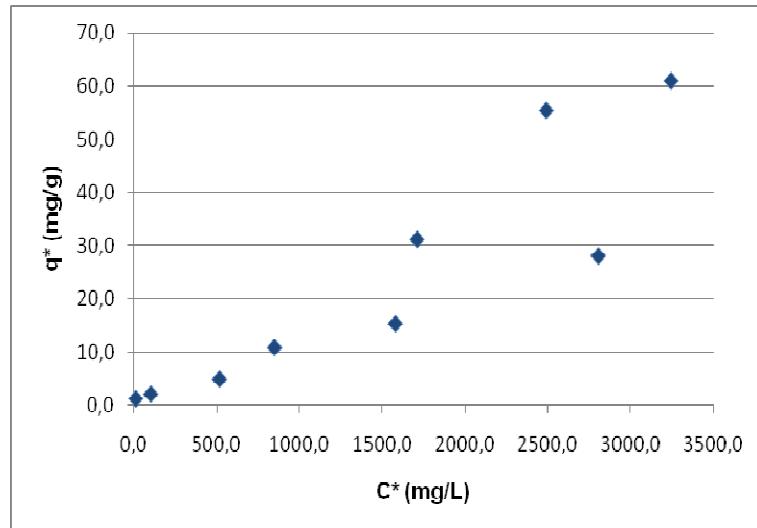


Figura 8 - Isoterma de Langmuir para o ácido isobutírico.

Tabela 14 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido isobutírico.

q_m	K_D
10,616	100,110

Para o ácido isoalélico os resultados estão apresentados na Tabela 15, com a respectiva curva de equilíbrio de adsorção representada na Figuras 9.

Tabela 15 – Valores das concentrações adsorvidas (Co-C*), de q^* e C^* para o ácido isoalélico.

Co-C* (mg/L)	q^* (mg/g)	C^* (mg/L)
26029,5	26,0	553,1
20495,0	20,5	1566,4
19634,4	19,6	1603,5
14207,5	14,2	1260,2
9480,5	9,5	898,4
4194,2	4,2	351,2
2849,2	2,8	78,1
1433,8	1,4	62,1
550,6	0,6	24,3

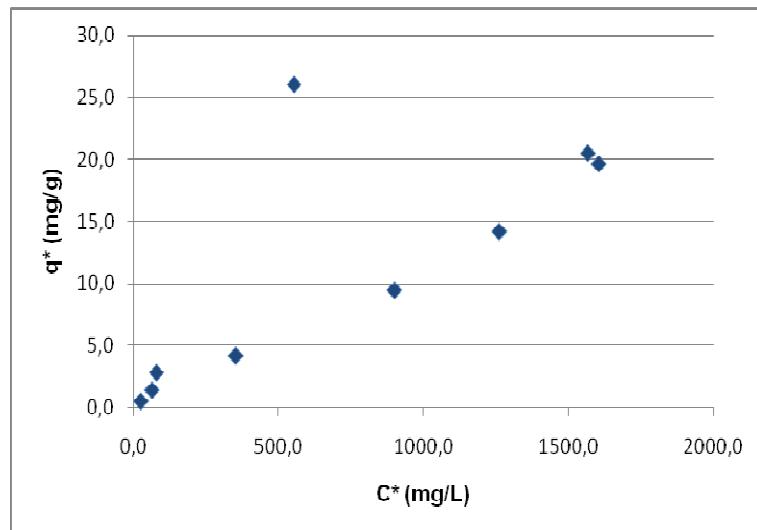


Figura 9 - Isoterma de Langmuir para o ácido isovalérico.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros de Langmuir obtidos para o ácido isovalérico.

Tabela 16 - Parâmetros q_m e K_D da isoterma de Langmuir para o ácido isovalérico.

q_m	K_D
81,301	3446,992

A fim de comparar as isotermas obtidas para cada um dos ácidos estudados individualmente a Figura 10 apresenta as cinco curvas obtidas, e a Tabela 17 mostra os valores de q_m e K_D para cada um dos ácidos.

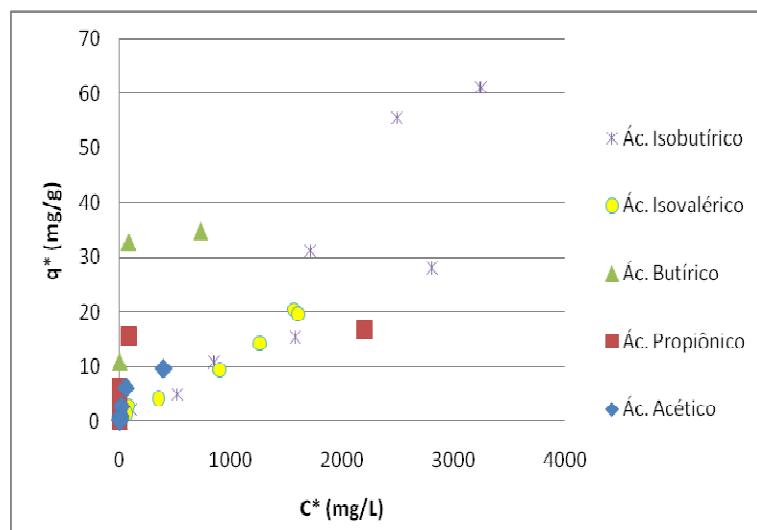


Figura 10 - Isotermas de equilíbrio de cada ácido individualmente.

Tabela 17 - Parâmetros da isoterma de Langmuir.

	q_m (mg/g)	K_p
Ác. Acético	8,9	29,0
Ác. Propiônico	17,3	9,2
Ác. Butírico	35,2	5,6
Ác. Isobutírico	10,6	100,1
Ác. Isovalérico	81,3	3447,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 17, pode-se perceber que o modelo de Langmuir se reduz ao modelo de Henry para o equilíbrio dos ácidos isobutírico e isoalélico. Este modelo é aplicável para soluções diluídas. Assim, para estes dois ácidos seria possível trabalhar com maiores concentrações a fim de saturar ou se operar na máxima capacidade da resina.

Ao mesmo tempo, para os ácidos acético, propiônico e butírico, há uma forte afinidade pelos sítios da resina. Esta verificação de forte afinidade se dá através do comportamento da curva de equilíbrio que, para baixos valores de concentração, apresentam altos valores de q^* , ou seja, não se verifica uma curva suave como, por exemplo, a verificada para o ácido isobutírico. Por apresentarem diferentes comportamentos de adsorção no que tange principalmente à capacidade de adsorção e força ou afinidade de adsorção, entende-se que ao se trabalhar com a eluição (ou dessorção) destes ácidos em coluna de leito fixo, sob a influência de uma variação na concentração de eluente, tornar-se-á possível a separação da mistura de ácidos provenientes dos reatores anaeróbios.

5.1.2 Mistura de ácidos graxos voláteis

O mesmo ensaio de levantamento das isotermas foi feito para a mistura de ácidos comerciais e para a mistura de ácidos proveniente de reator anaeróbio e os resultados obtidos para os valores de (C_0-C^*), q^* e C^* estão apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para a mistura de ácidos comerciais.

Ác. Acético				Ác. Propiônico			
Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)	Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
362,84	222,51	0,223	140,33	45,21	40,14	0,040	5,07
317,59	207,49	0,207	110,10	43,56	36,53	0,037	7,03
303,60	230,03	0,230	73,57	42,01	30,23	0,030	11,78
282,79	174,48	0,174	108,31	36,09	31,10	0,031	4,99
225,67	165,36	0,165	89,15	31,71	21,08	0,021	10,63
254,51	137,75	0,138	87,92	23,96	18,28	0,018	5,68
190,32	91,15	0,091	99,17	14,96	6,15	0,006	8,81
163,74	77,10	0,077	86,62	9,9	3,80	0,004	6,08

Ác. Butírico				Ác. Isovalérico			
Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)	Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
234,40	216,27	0,216	18,13	4,91	4,91	0,005	0,000
233,15	223,74	0,224	9,41	4,81	4,81	0,005	0,000
195,44	190,79	0,191	4,65	2,29	2,29	0,002	0,000
184,78	171,34	0,171	13,45		0,00	0,000	0,000
176,37	173,07	0,173	3,30		0,00	0,000	0,000
111,94	102,28	0,102	9,66		0,00	0,000	0,000
83,55	71,77	0,072	11,78		0,00	0,000	0,000
56,24	50,67	0,051	5,57		0,00	0,000	0,000

Tabela 19 - Concentrações iniciais e finais resultantes do ensaio em batelada para levantamento da isoterma de equilíbrio para a mistura de ácidos provenientes de fermentação anaeróbica.

Ác. Acético				Ác. Propiônico			
Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)	Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
2101,69	1963,46	1,963	138,23	128,12	93,23	0,093	34,89
926,22	826,40	0,826	99,82	67,20	30,07	0,030	37,13
499,00	401,47	0,401	97,53	38,10	-16,73	-0,017	54,83
478,75	396,28	0,396	82,47	42,82	-2,03	-0,002	44,85
402,72	315,93	0,316	86,79	23,00	-17,21	-0,017	40,21
480,83	390,260	0,390	90,570	25,29	-9,780	-0,010	35,070
333,55	251,150	0,251	82,400	16,76	-23,700	-0,024	40,460
252,63	179,850	0,180	72,780	17,55	-13,840	-0,014	31,390
478,33	414,110	0,414	64,220	41,51	19,370	0,019	22,140

Ác. Butírico				Ác. Isobutírico			
Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)	Co (mg/L)	Co-C* (mg/L)	q* (mg/g)	C* (mg/L)
436,17	302,990	0,303	133,180	0	0,000	0,000	0,000
357,53	212,650	0,213	144,880	20,59	20,590	0,021	0,000
316,80	70,390	0,070	246,410	15,44	15,440	0,015	0,000
378,16	165,640	0,166	212,520	27,24	27,240	0,027	0,000

218,89	53,980	0,054	164,910	0	0,000	0,000	0,000
197,95	75,400	0,075	122,550	0	0,000	0,000	0,000
164,57	1,690	0,002	162,880	0	0,000	0,000	0,000
193,36	70,340	0,070	123,020	0	0,000	0,000	0,000
286,34	211,960	0,212	74,380	7,15	7,150	0,007	0,000

Os valores grifados na Tabela 19 foram descartados, pois nesses casos os valores de ácidos na solução em equilíbrio (C^*) foram maiores que as concentrações iniciais do mesmo ácido (C), o que não faz sentido, já que não ocorreram reações de síntese de ácidos nos experimentos. O aumento verificado deve ter ocorrido em função de alguma quantidade de ácido propiônico que tenha ficado ligado à resina, uma vez que essa já tinha sido usada anteriormente e, por ser o ácido propiônico o que possui ligação mais forte com a resina usada, pode ter ficado traços desse ácido na resina, mesmo ela tendo passado pelo processo de regeneração.

Vale ressaltar que a faixa de concentrações testada nos ensaios com as misturas de ácidos foi da ordem de 0,5 a 0,001g.L⁻¹, que é bastante inferior à faixa testada para os ácidos individualmente (30 a 0,1g.L⁻¹). Dessa forma, os valores de C^* obtidos foram pequenos e, pela isotermia de Langmuir, para $C^* \ll K_D$, a relação pode ser descrita pela Equação 7, que é uma equação linear.

$$q^* = \frac{q_m}{K_D} C^* \quad (7)$$

Chamando a razão q_m/K_D , da Equação 7, de K_H (constante de Henry) e adequando uma equação linear aos pontos do gráfico de q^* versus C^* , têm-se os valores obtidos para K_H (coeficiente angular da reta obtida do gráfico). O coeficiente K_H foi calculado para cada um dos ácidos presentes na mistura e suas isotermas estão apresentadas nas Figuras 11, 12 e 13 para os ácidos provenientes da mistura sintética, e nas Figuras 14, 15 e 16 para os ácidos provenientes do efluente do reator. A Tabela 20 apresenta as constantes (K_H) para cada um dos ácidos presentes nas duas misturas estudadas. Os ácidos isobutírico e isovalérico não tiveram seus coeficientes determinados, pois a concentração desses ácidos na solução no estado de equilíbrio (C^*) foi sempre muito próxima ou igual a zero. E na mistura proveniente do reator anaeróbio, também não foi determinado o coeficiente para o ácido propiônico pois, como já dito anteriormente, alguns de seus pontos foram descartados, restando apenas três pontos, o que não resultaria em um coeficiente seguro.

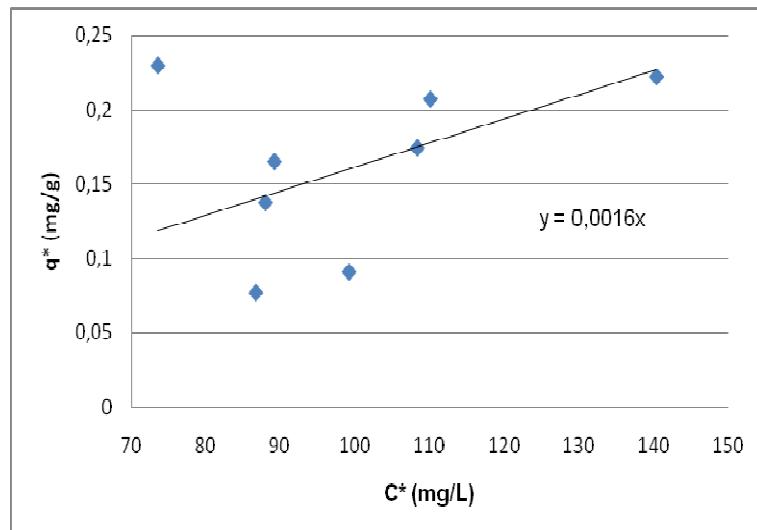


Figura 11 - Isoterma de equilíbrio para o ácido acético no ensaio com a mistura de ácidos sintética.

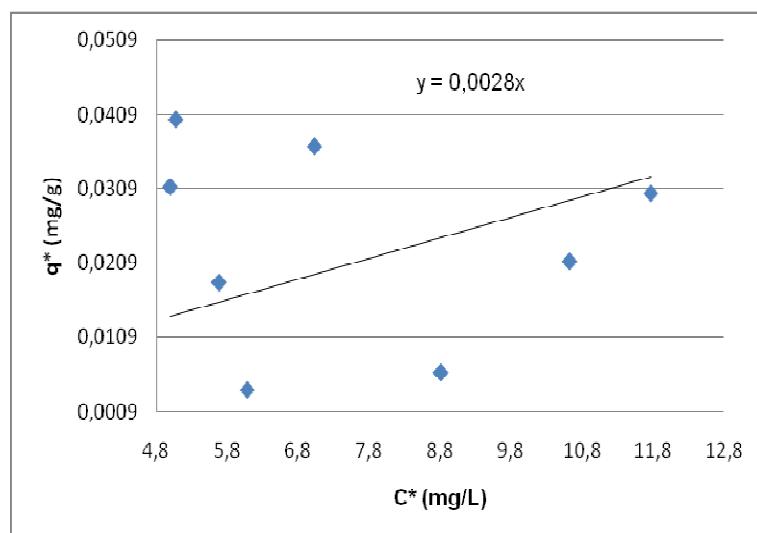


Figura 12 - Isoterma de equilíbrio para o ácido propionílico no ensaio com a mistura de ácidos sintética.

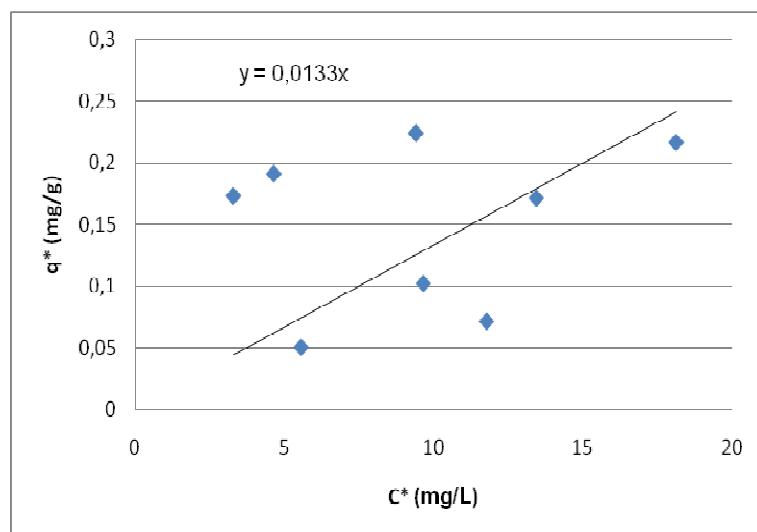


Figura 13 - Isoterma de equilíbrio para o ácido butírico no ensaio com a mistura de ácidos sintética.

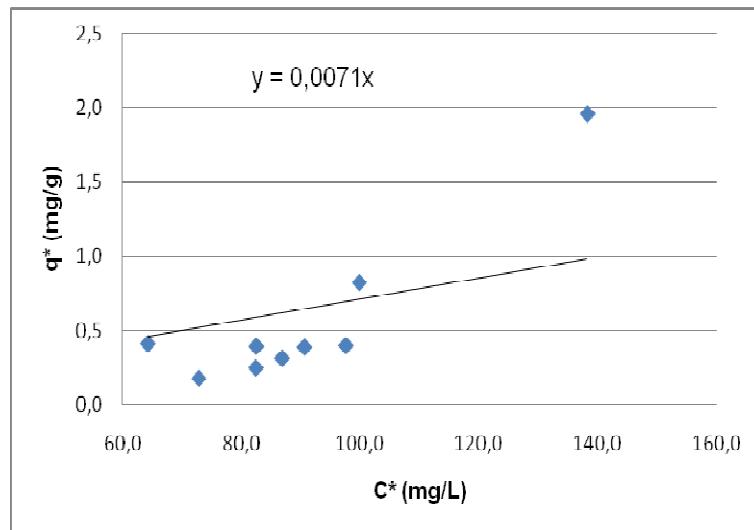


Figura 14 - Isoterma de equilíbrio para o ácido acético no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.

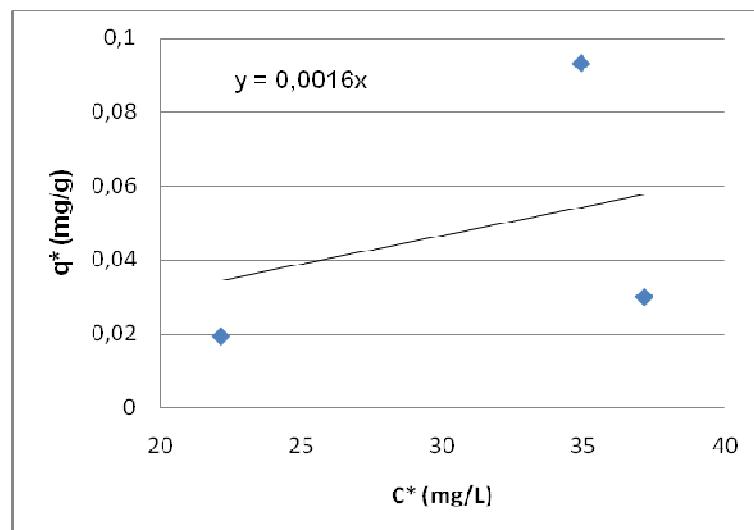


Figura 15 - Isoterma de equilíbrio para o ácido propiônico no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.

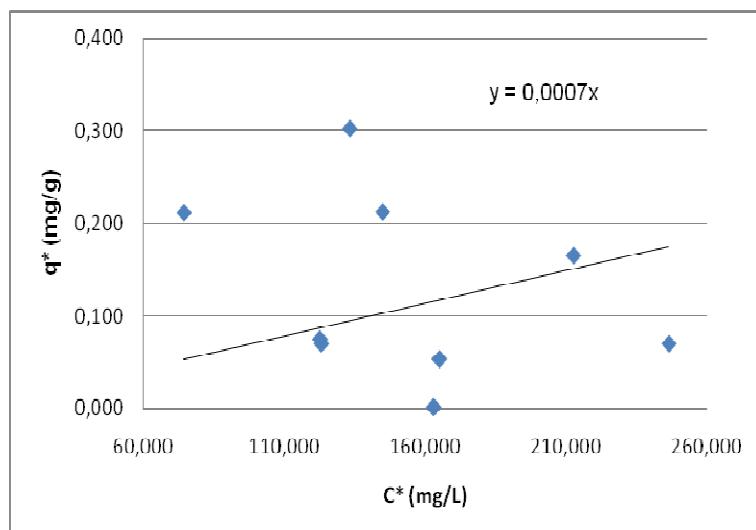


Figura 16 - Isoterma de equilíbrio para o ácido butírico no ensaio com a mistura de ácidos do efluente de reator anaeróbio.

Tabela 20 – Constante de Henry para as isotermas dos ácidos nas misturas (K_{HC} é a constante para a mistura de ácidos comerciais, K_{HR} é a constante para os ácidos provenientes do reator).

	K_{HC}	K_{HR}
Ác. Acético	0,0016	0,0071
Ác. Propiônico	0,0028	--
Ác. Butírico	0,0133	0,0007

As constantes apresentadas na Tabela 20 para os estudos com a mistura de ácidos sintéticos (K_{HC}) corroboram com os resultados obtidos através dos parâmetros das isotermas de Langmuir calculados para cada ácido individualmente (Tabela 17), indicando que dentre os ácidos acético, propiônico e butírico, o com maior afinidade pela resina estudada é o butírico, o que tem afinidade intermediária é o propiônico, e o acético é o que possui menor afinidade.

Já os resultados obtidos para as constantes de Henry a partir da mistura de ácidos proveniente da fermentação anaeróbia indicam uma relação entre as afinidades dos ácidos acético e butírico diferente das à cima expostas. Tal resultado deve ter sofrido influência de outros compostos presentes no efluente do reator (também produzidos pela fermentação anaeróbia), como alcoóis, que devem ter interferido na adsorção. Dessa forma, o ensaio da isoterma usando o efluente do reator anaeróbio não permitiu a obtenção de coeficientes seguros.

5.2 Levantamento das cinéticas de adsorção e dessorção

Os ensaios de cinética foram realizados para os ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico com concentrações iniciais de 1 e 5 g.L⁻¹ e também para as misturas de ácidos. Os resultados obtidos foram os que seguem.

5.2.1 Ácidos analisados individualmente

Os valores obtidos para a concentração de cada ácido em solução durante a adsorção (C_{ad}), estão apresentadas nas Figuras de 17 a 21 e as concentrações dos mesmos ácidos ao longo da dessorção apresentadas nas Figuras de 22 a 26 , na forma de gráficos de concentração em função do tempo.

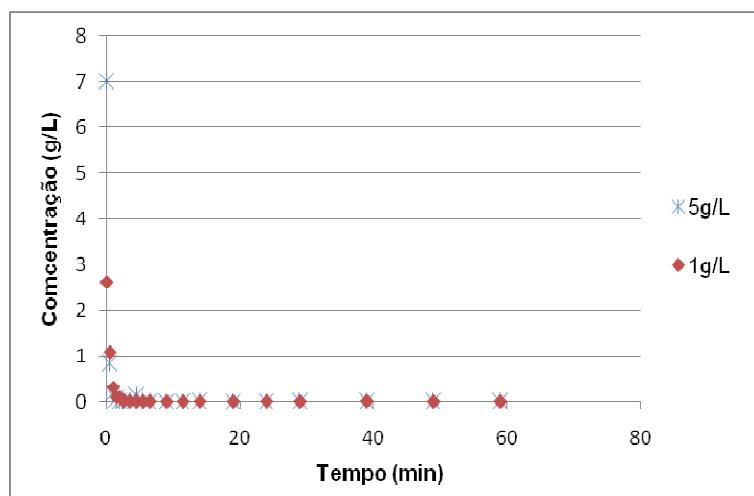


Figura 17 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido acético.

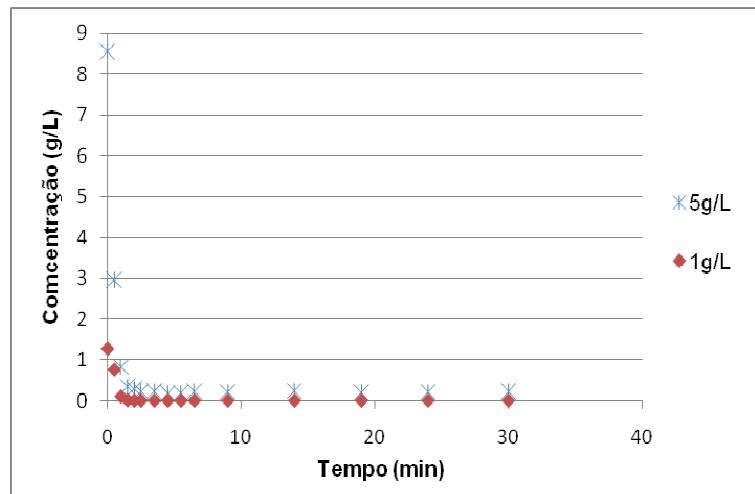


Figura 18 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido propiônico.

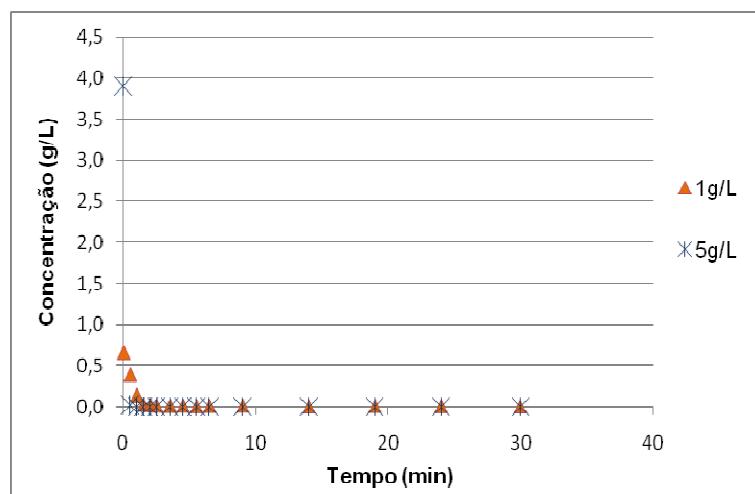


Figura 19 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido butírico.

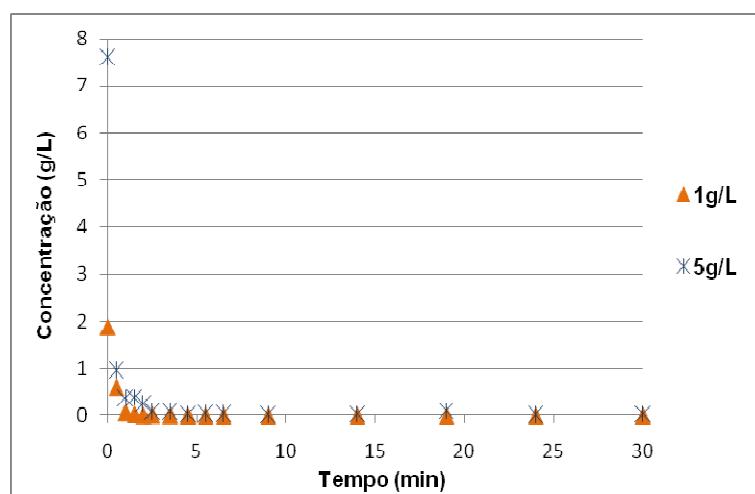


Figura 20 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido isobutírico.

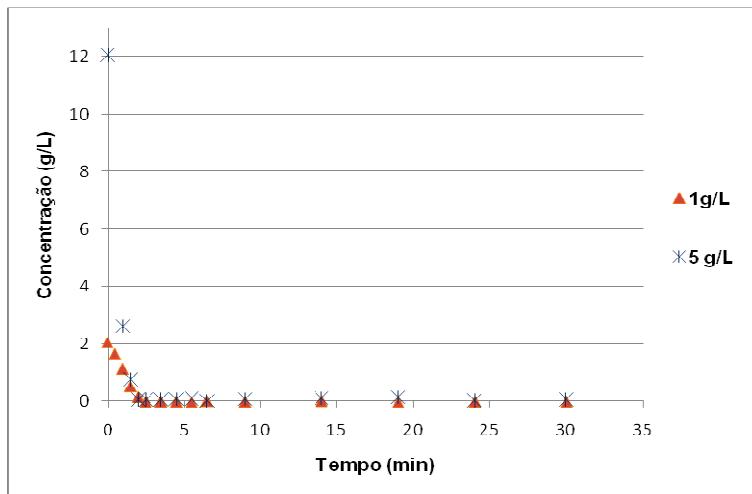


Figura 21 - Variação da concentração com o tempo para ensaios em banho finito para o ácido isovalérico.

As curvas de adsorção apresentadas mostram que a troca iônica ocorre rapidamente para todos os ácidos, indicando que a predominância do processo deva estar relacionada apenas à cinética de adsorção, e menos limitada pela difusão nos poros da resina.

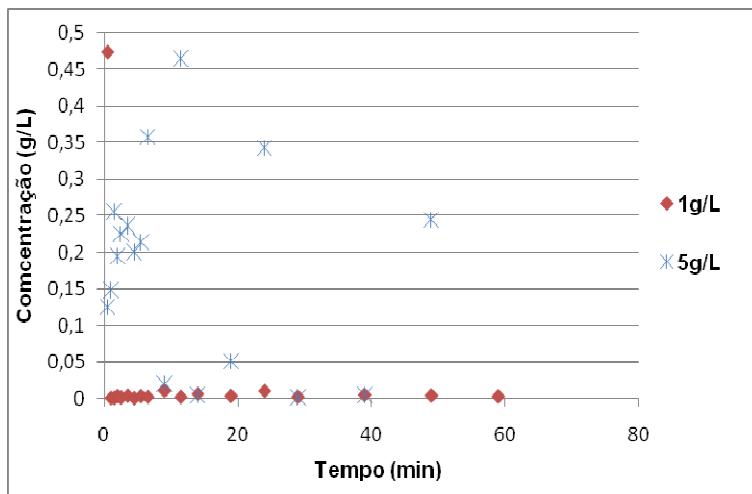


Figura 22 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido acético.

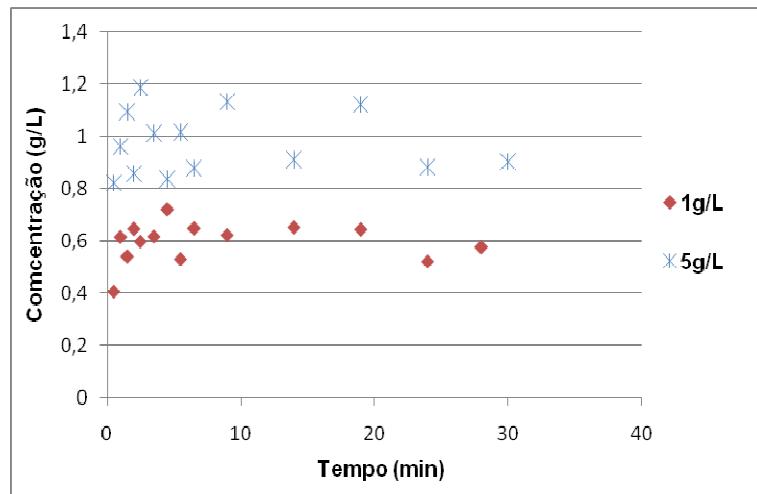


Figura 23 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido propiônico.

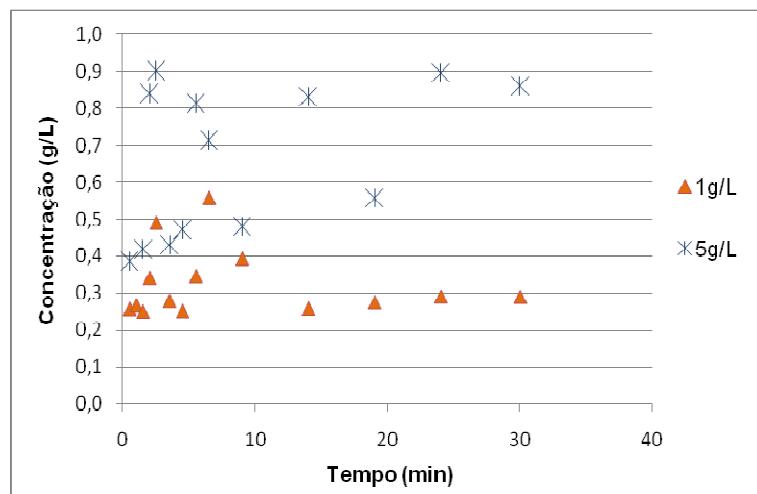


Figura 24 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido butírico.

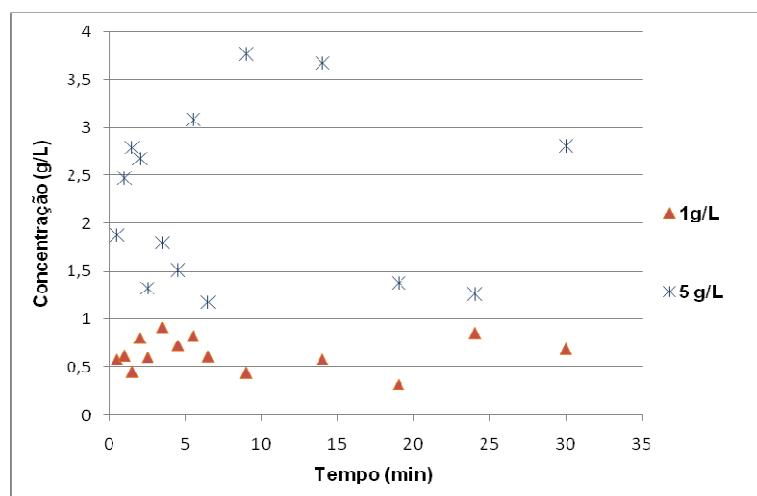


Figura 25 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido isobutírico.

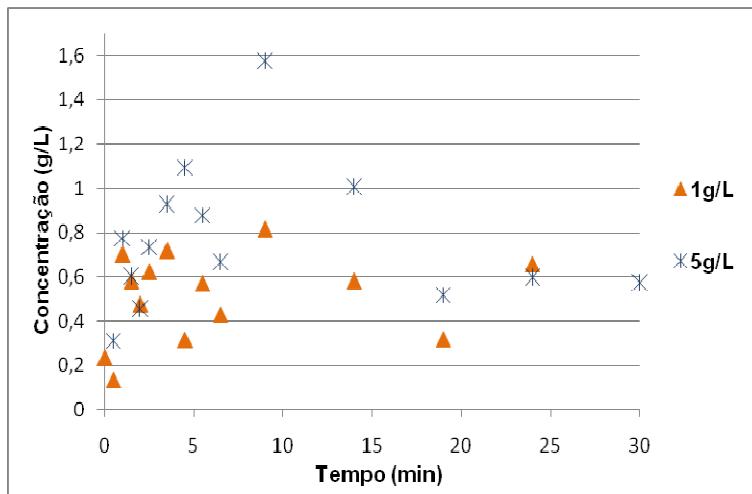


Figura 26 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para o ácido isovalérico.

Pode-se notar, através das Figuras 22 a 26, que para as soluções com concentração inicial de ácido próxima a 5 g.L^{-1} , a quantidade de ácido adsorvida foi mais elevada do que para as soluções com concentração inicial próximas de 1 g.L^{-1} . Ou seja, quando foi efetuada a dessorção, as quantidades de ácidos removidas foram maiores nos ensaios de 5 g.L^{-1} . Essa relação de concentração inicial do íon em solução e quantidade de íon adsorvido pela resina também foi observada por Öztürk & Köse (2008) ao estudar a remoção de boro com a resina Dowex 2x8.

5.2.2 Misturas de ácidos graxos voláteis

Os resultados obtidos para os ensaios de adsorção e dessorção para as misturas de ácidos foram semelhantes aos obtidos para os ácidos individualmente, mostrando, mais uma vez, que a cinética de adsorção é rápida (Figuras 27 e 28).

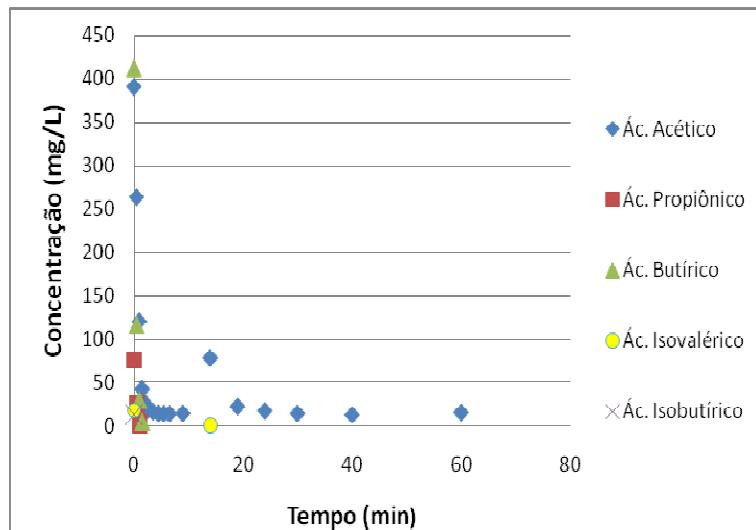


Figura 27 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de adsorção em banho finito para a mistura de ácidos comerciais.

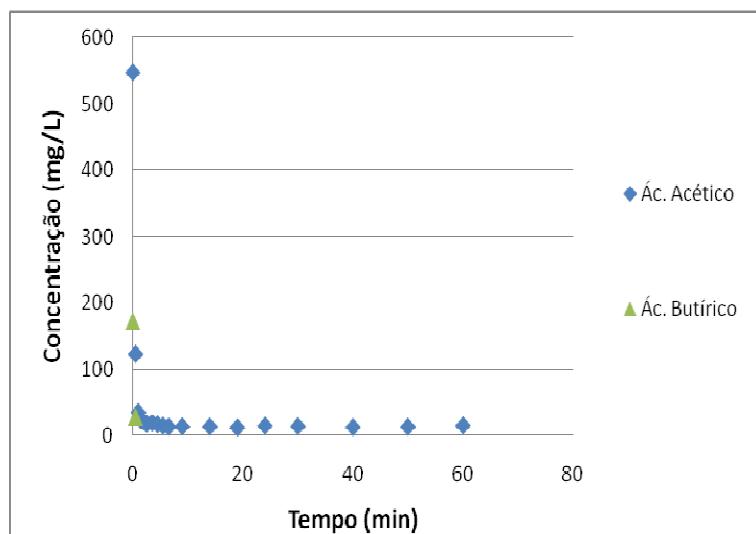


Figura 28 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de adsorção em banho finito para a mistura de ácidos provenientes de reator anaeróbio.

Já as Figuras 29 e 30 mostram a cinética de dessorção dos ácidos na mistura sintética e mistura proveniente do reator anaeróbio respectivamente.

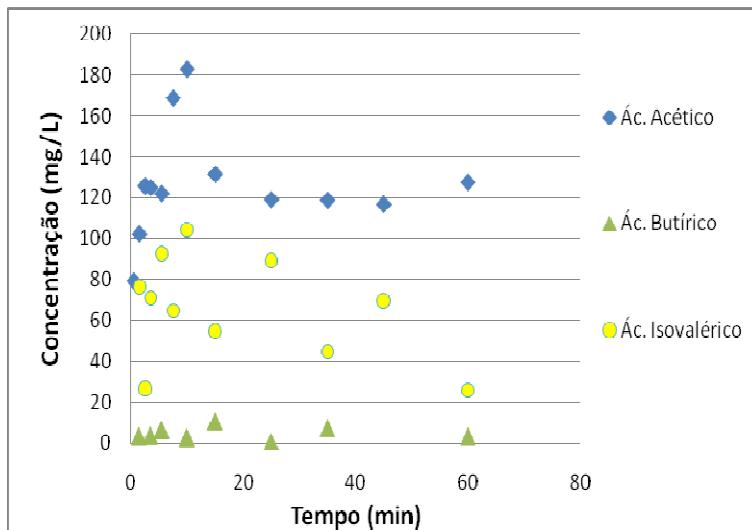


Figura 29 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para a mistura de ácidos comerciais.

Pode-se observar, na Figura 29, que o ácido propiônico não foi detectado na dessorção, apesar de estar na solução de fixação do mesmo ensaio. Essa ausência pode estar relacionada com as perdas por evaporação durante o ensaio e, por serem as concentrações iniciais desse ácido (na adsorção) muito pequenas, o residual na dessorção pode ter ficado abaixo do limite de detecção do método cromatográfico.

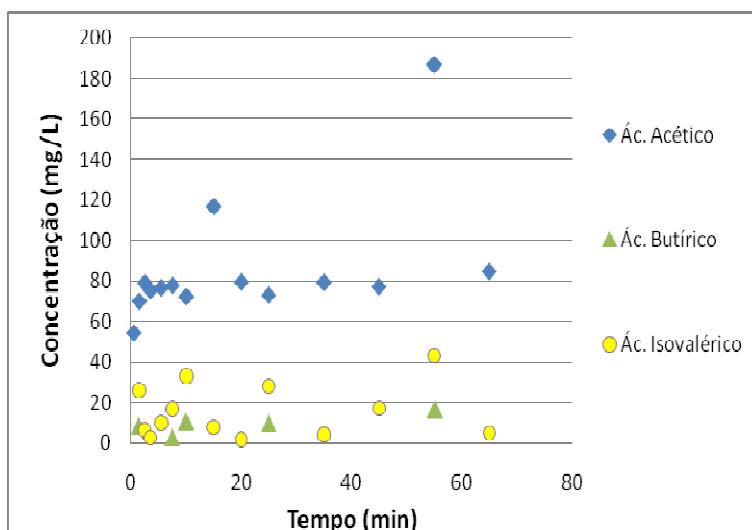


Figura 30 - Variação da concentração com o tempo para ensaios de dessorção em banho finito para a mistura de ácidos provenientes de reator anaeróbio.

Os resultados obtidos e apresentados nas Figuras 29 e 30 corroboram com as discussões anteriores, permitindo que se venha a separar os ácidos presentes em uma mistura

oriunda de um processo anaeróbio. Através dessas figuras fica notório que a adsorção de ácido acético foi a maior dentre os três ácidos presentes nas misturas, seguida pela adsorção do ácido isovalérico. Vale ressaltar que, nas duas mistura de ácidos estudadas, o ácido acético estava presente em maior quantidade, o ácido butírico em concentração intermediária e o ácido isovalérico em menor quantidade. Sendo assim, as diferenças de adsorção dentre os ácidos devem estar relacionadas a dois fatos: a maior adsorção do ácido acético deve ter ocorrido em função da sua maior concentração inicial (já que, como mostrado na literatura, a concentração inicial do íons influencia na adsorção). Já a maior adsorção do ácido isovalérico em relação ao butírico, mesmo aquele estando em concentrações iniciais menores que este, deve estar relacionada com a capacidade da resina em adsorver o ácido isovalérico ($q_m=81,2$), que é maior que a capacidade de adsorver o ácido butírico ($q_m=35,3$).

5.3 Ensaios em coluna de leito fixo

Os ensaios em coluna foram feitos para a mistura de ácidos comerciais e também para a mistura de ácidos presentes no efluente de reator anaeróbio. Para a mistura preparada com os ácidos puros notou-se que, durante a fixação dos ácidos (coluna sendo alimentada com a mistura de ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico e isovalérico), apenas o ácido acético foi detectado no efluente da coluna ao longo de todo o período de alimentação, mas sempre em concentrações muito baixas. Isso pode ser observado através da relação C/Co (concentração de ácido acético na saída da coluna por concentração do mesmo ácido na solução de alimentação), que foi sempre inferior a 0,007 (0,7%), indicando que a coluna não foi saturada. Tal saturação poderia ter sido alcançada se a coluna fosse operada por um período de tempo maior, ou seja, se o volume total de alimentação da coluna fosse maior.

Outro fato que merece destaque é que a alimentação da coluna foi feita continuamente, ou seja, havia mistura de ácidos entrando na coluna durante todo o período de tempo estudado, o que pode ter influenciado a adsorção, resultando na variação da concentração de saída do ácido acético durante o processo.

Todos os outros ácidos presentes na mistura não foram detectados no efluente da coluna durante esta fase. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos no levantamento das isotermas de adsorção para ácidos individuais (Tabela 8) e com os obtidos

através do estudo da cinética de adsorção em banho finito, que mostraram que o ácido com menor capacidade de adsorção é o acético.

Na dessorção, todos os ácidos foram detectados, sendo que o ácido acético apareceu principalmente quando a eluição foi feita com a solução de NaOH nas concentrações 0,25 M e 0,5 M. Os ácidos butírico (em concentrações em torno de 20 mg.L^{-1}) e isovalérico em concentrações em torno de 10 mg.L^{-1} foram dessorvidos com NaOH 0,5 M e os ácidos propiônico e isobutírico foram detectado apenas em uma das amostras, com concentrações de $52,38 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,59 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente, quando a diluição estava sendo feita com solução de NaOH 0,75 M. Os dados de concentração de ácido no efluente da coluna por concentração do ácido na mistura inicial (C/Co) em função do tempo estão apresentados na Figura 31. Vale ressaltar, ainda, que a relação C/Co foi sempre maior para o ácido acético do que para os outros ácidos.

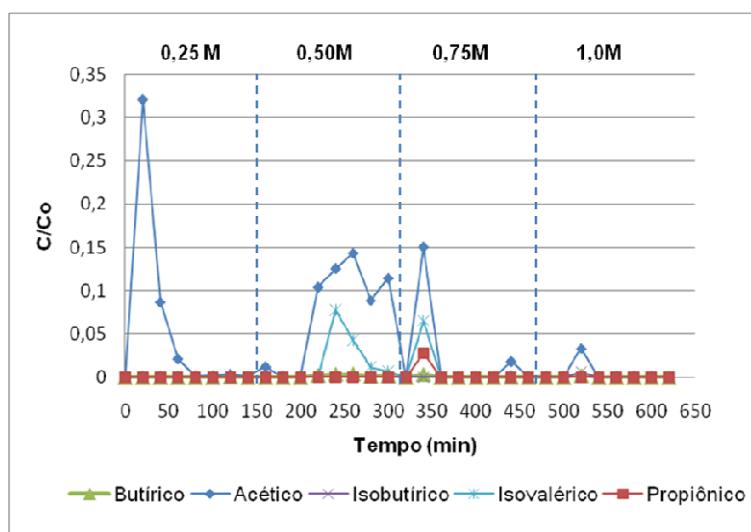


Figura 31 - Variação da relação C/Co com o tempo na dessorção no ensaio com mistura sintética dos ácidos.

Para a operação da coluna sendo alimentada pela mistura de ácidos proveniente do reator anaeróbio, o efluente foi primeiramente filtrado, com o intuito de remover os sólidos suspensos e não danificar a coluna. Todavia, os sólidos menores, que não foram removidos na filtragem, foram suficientes para entupir parte dos vazios entre os grãos de resina, provocando uma diminuição gradativa da velocidade de escoamento do líquido na coluna. Em função disso, não foi possível alimentar a coluna com 1 L do efluente contendo os ácidos, como fora previsto, mas apenas com 500 mL. Sendo assim, os volumes de água e eluente utilizados no ensaio também foram reduzidos, de forma a manter a mesma proporção prevista pelo método

inicial. Ou seja, foram usados 2 L de água para a lavagem da coluna antes da eluição e 500 mL de cada solução eluente (totalizando 2 L de eluente).

Na mistura de ácidos proveniente do reator anaeróbio apenas os ácidos acético, propiônico e butírico estavam presentes.

Nesse ensaio, durante a fixação, novamente apenas o ácido acético esteve presente no efluente da coluna de troca iônica, o que deve estar relacionado com o fato de o ácido acético possuir a menor força de ligação dentre os ácidos presentes na mistura (como já discutido a partir dos parâmetros das isotermas). Além disso, como a alimentação da coluna com a mistura de ácidos foi feita continuamente, parte do ácido acético adsorvido pela resina pode ter sido dessorvido em função da presença dos outros ácidos, fazendo com que o ácido acético saísse da coluna, resultando na variação de C/Co do ácido acético (assim como no ensaio com a mistura de ácidos sintéticos).

A Figura 32 apresenta a relação C/Co em função do tempo para a eluição dos ácidos da coluna, e mostra que todos os ácidos presentes foram dessorvidos no início da eluição, quando a concentração da solução de NaOH era de 0,25 M.

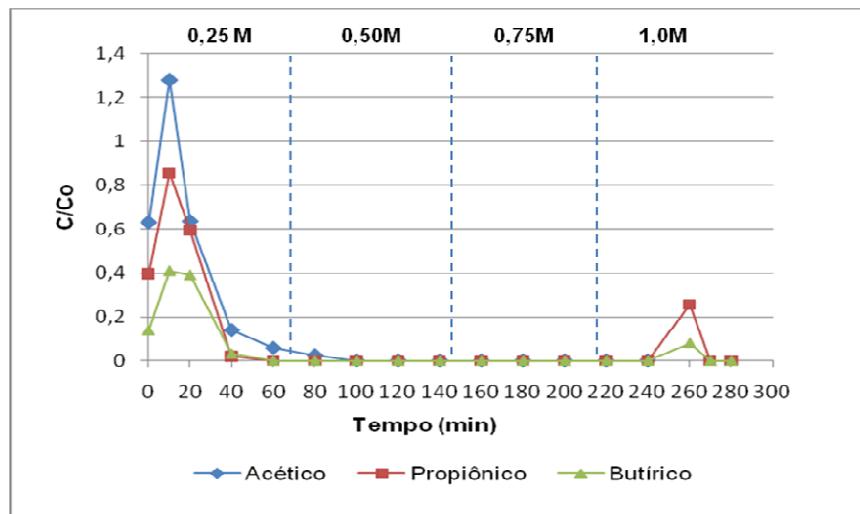


Figura 32 - Variação da relação C/Co com o tempo na dessorção, no ensaio com efluente de reator.

Dessa maneira, tanto os resultados deste ensaio, como os do ensaio feito com a mistura de ácidos comerciais, mostram que os ácidos são dessorvidos com pequenas concentrações de hidróxido de sódio. Todavia, como nesses ensaios a eluição foi feita em degrau, variando a solução de NaOH de 0,25 em 0,25 M, não foi possível a separação completa dos ácidos em frações individuais. Vale ressaltar, ainda, que foi possível obter uma fração composta apenas por ácido propiônico e butírico, livres do ácido acético, quando a eluição foi realizada com

NaOH 1 M. Esses resultados são condizentes com os estudos de equilíbrio realizados para os ácidos comerciais, que mostram que o ácido acético tem menor afinidade pela resina trocadora do que os ácidos propiônico e butírico, e cujos resultados encontram-se na Tabela 8.

Para o maior detalhamento da dessorção desses ácidos e visando o levantamento das concentrações de eluente necessárias para a separação da mistura em frações individuais de cada ácido é necessário que se faça os ensaios de dessorção em coluna com eluição em rampa, variando a concentração de NaOH desde de valores menores que 0,25 M até concentrações em torno de 1 M.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a resina Amberlite IRA 410, na forma OH⁻ é capaz de reter os íons provenientes dos ácidos graxos voláteis testados;
- cada ácido estudado possui diferentes interações com a resina, o que pode possibilitar a separação dos ácidos em coluna de leito fixo;
- o ácido butírico, dentre os ácidos acético, propiônico e butírico, é o que possui a maior capacidade de adsorção pela resina;
- é possível dessorver os ácidos estados com pequenas concentrações de hidróxido de sódio, sendo que a solução com concentração de 0,5M é suficiente para dessorver quase a totalidade dos ácidos adsorvidos;
- para ser possível a separação dos ácidos na coluna de troca iônica em frações individuais, são necessários estudos de eluição em rampa.

REFERÊNCIAS⁵

ALYÜS, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**. 2009.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.10, p.152-161, 2005.

BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Intrinsic kinetic parameters of clavulanic acid adsorption by ion-exchange chromatography. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 41, n. 23, p. 5789-5793, 2002a.

BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Kinetic studies of clavulanic acid recovery by ion-exchange chromatography. **Bioseparation**, v. 10, p. 221-227, 2002b.

BARBOZA, M.; ALMEIDA, R. M. R. G.; HOKKA, C. O. Influence of temperature on the kinetics of adsorption and desorption of clavulanic acid by ionic exchange. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 19-26, 2003.

BAUMAN, W. C. Fundamental properties of ion exchange resin – Ion exchange, Michigan, p. 45-75, 1949.

CHEONG, D. Y.; HANSEN, C. L.; Feasibility of hydrogen production in thermophilic mixed fermentation by natural anaerobes. **Bioresource Technology**, vol. 98, p. 2229-2239, 2007.

CHERNICHARO, C. A L. Princípio do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, vol. 5, p. 246, 1997.

⁵ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

FAZOLO, A.; PASOTTO, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Kinetics, mass transfer and hydrodynamics in a bed aerobic fed with anaerobically treated domestic sewage. **Environmental Technology**, v. 27, p. 1125-1135, 2006.

FORESTI, E. ZAIAT, M., CABRAL, A.K.A. DEL NERY, V. Horizontal flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment – **50 th Purdue industrial water conference proceedings**. Ann Arbor Press, Inc. Chelsea, Michigan. p. 424-425, 1995.

GÓRKA, A.; BOCHENEK, R.; WARCHOL, J.; KACZMARSKI, K.; ANTOS, D. Ion exchange kinetics in removal of small ions. Effect of salt concentration on inter-and intraparticle diffusion. **Chemical Engineering Science**, vol. 63, p. 637-650, 2008.

GRZEGORCZYK, D. S.; CARTA, G. Adsorption of amino acids on porous polymeric adsorbents – I. Equilibrium. **Chemical Engineering Science**, vol. 51, p.807-817, 1996.

HARPER, S. R. AND POHLANDER, F. G. Recent Development in Hydrogen Management During Anaerobic Biological Wastewater Treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 28, p. 585-602, 1986.

KÖSE, T. E.; ÖZTÜRK, N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption-elution studies. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 152, p.744-749, 2008.

LEE, I. H.; KUAN, Y. C.; CHERN, J. M. Prediction of ion-exchange column breakthrough curves by constant-pattern wave approach. **Journal of Hazardous Materials**, vol 152, p. 241-249, 2008.

LEHTO, J.; HARJULA, R. Experimentation in ion exchange studies – the problem of getting reliable and comparable results. **Reactive & Functional Polymers**, vol. 27, p. 121-146, 1995.

LEITE, J. A. C. **Produção de ácidos graxos voláteis por fermentação acidogênica em reator anaeróbio de leito fixo e extração em resina de troca iônica e solvente orgânico**. São Carlos: EESC-USP, 2005. 103 p.

LEITE, J. A. C.; FERNANDES, B. S.; POZZI, E.; BARBOZA, M.; ZAIAT, M. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, vol.33, p.579-586, 2008.

LIU, X. LIU, H. CHEN, Y. DU, G. CHEN, J. Effects of organic matter and initial carbon-nitrogen ratio on the bioconversion of volatile fatty acids from sewage sludge. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol.83, p.1049-1055, 2008.

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 33, p. 4309-4317, 2008.

ÖZTÜRK, N.; KÖSE, T. E. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies. **Desalination**, vol. 227, p. 233-240, 2008.

PEIXOTO, G. **Produção de hidrogênio em reator de leito fixo e fluxo ascendente a partir de água residiária de indústria de refrigerantes**. São Carlos: EESC-USP, 2008. 107 p.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Processes in Environmental Engineering**. 2^a ed. Boston: PWS Pub. Co, 1995.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia**. São Paulo: POLI-USP, 2008. 121 p.

ROJAS, M. P. A. **Influência da relação C/N na produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo**. São Carlos: EESC/USP, 2010. 67 p.

SENEDA, J. A. **Separação e recuperação de chumbo-208 dos resíduos de tório e terras raras gerados na unidade piloto de purificação de nitrato de tório**. São Paulo: Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - USP, 2006. 118 p.

SHEK, T. H.; MA, A; LEE, V. K. C.; MCKAY, G. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, vol. 146, p. 63-70, 2009.

SHIDA, G. M.; BARROS, A. R.; REIS, C. M.; AMORIM, E. L. C.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; SILVA, E. L. Long-term stability of hydrogen and organic acids production in an anaerobic fluidized-bed reactor using heat treated anaerobic sludge inoculum. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol 34, p. 3679-3688, 2009.

ZAIAT, M. VIEIRA, L. G. T., CABRAL, A.K.A., NARDI, I.R., VELA, F.J., FORESTI, E. Rational basis for designing horizontal flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol.14 1, 1997.