

Departamento
de Engenharia Química e Biológica

**Determinação experimental de difusividades
intraparticulares de aminoácidos em resinas de
Permuta iónica**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Mestrado
de Processos Químicos e Biológicos

Autor

Alzira Margarida De Jesus Alves Coimbra

Orientador

Doutora Maria Nazaré Pinheiro

Doutora. Maria João de Anunciação Moreira

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Coimbra, maio, 2015

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.”*

(Ricardo Reis, heterónimo de Fernando Pessoa)

Agradecimentos

A todos os que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho deixo um agradecimento profundo.

Em primeiro, às minhas orientadoras, Doutora Maria João da Anunciação Moreira e Doutora Maria Nazaré Coelho Marques Pinheiro pela orientação e acompanhamento ao longo da realização deste trabalho, não apenas pelo cunho crítico e científico mas também pelo acompanhamento prestado durante esta jornada.

Aos meus três pilares, sem vocês não seria o que sou nem estaria onde estou, por isso a vós dedico este trabalho e um obrigado por toda a força que me dão.

Ao meu namorado pela paciência, compreensão e apoio, pelas inúmeras vezes que me ouviste falar deste trabalho, pelas palavras e puxões de orelha quando precisei.

Não podia deixar de agradecer a aqueles amigos que estiveram presentes ao longo desta jornada: à Tixa pelo apoio, pelas impressões trocadas e por toda a ajuda profissional mas principalmente pessoal, sempre pronta a levantar-me os braços para que eles nunca desmoronassem por completo; à Lena pelo companheirismo e amizade, pelo entendimento do quão difícil esta jornada foi; à Dina, Ju, Dani; Gi; Joana Serrano, Sara, e restantes, pelo apoio e palavras de incentivo, obrigada por tudo.

Agradeço ainda às instituições pelo apoio e condições de trabalho, que permitiram a realização deste trabalho:

- Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, particularmente ao Departamento de Engenharia Química e Biológica,
- Departamento de Engenharia Química da FCTUC.

RESUMO

Os aminoácidos podem ser considerados como os motores para a existência de vida, uma vez que estes, ao agruparem-se, formam as proteínas e estas estão na base de quase todos os processos biológicos conhecidos. O presente trabalho teve por objetivo o estudo da cinética de adsorção dos aminoácidos fenilalanina e tirosina, por uma resina macroporosa de permuta aniónica do tipo base forte, a PA316. O recurso a uma resina de permuta iónica neste estudo deveu-se ao facto de os aminoácidos assumirem várias formas iónicas, dependendo do pH do meio em que estão inseridos. Por isso, através da permuta iónica, é possível separar aminoácidos, ainda que estes sejam estruturalmente muito semelhantes entre si, como é o caso da fenilalanina e da tirosina.

O trabalho iniciou-se com a determinação das propriedades físico-químicas da resina de permuta iónica selecionada. Para realizar as experiências de cinética usou-se uma coluna diferencial com um leito de partículas de resina de permuta iónica numa instalação a funcionar em circuito fechado com o objetivo de simular as condições de um sistema descontínuo perfeitamente agitado. Foram realizadas previamente experiências com soluções de fenilalanina em contacto com a resina de permuta iónica, para diferentes caudais de circulação através do leito de partículas, com o intuito de avaliar quais as melhores condições de operação. Conclui-se que para caudais elevados, superiores a $140 \text{ cm}^3/\text{min}$, o sistema adotado é capaz de simular um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado.

O modelo do núcleo decrescente (*shrinking core model*, em inglês) foi utilizado para descrever o processo de permuta iónica dos aminoácidos. Concluiu-se através das experiências realizadas, que este modelo reproduz bem o mecanismo de permuta iónica, apesar de se tratar de um modelo muito simples.

As difusividades intraparticulares para a fenilalanina e para a tirosina foram, então, obtidas do ajuste do modelo núcleo decrescente às evoluções dos fatores de conversão da resina para os dois aminoácidos com o tempo de permuta iónica, determinadas experimentalmente, tendo-se obtido os seguintes valores médios para a fenilalanina e para a tirosina, de $8,95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e $2,79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respetivamente.

Palavras-chave: Fenilalanina, tirosina, difusividade, permuta iónica, resina, aminoácido.

ABSTRACT

The amino acids can be considered as the engines for the existence of life, because, when they are grouped, they originate the proteins and, those are basis of almost every known biological processes. The human being synthesizes only twelve of the twenty amino acids needed, the others are obtained externally through the food.

Because they are so important, the study of their properties and kinetic behavior is required, since they are similar molecules among themselves, differ, sometimes, in only one functional group. So, is important the kinetic study of the amino acids and the evolution of adsorption. The main objective of the present work was the determination of amino acids diffusivities (Phenylalanine and Tyrosine), studying the kinetics of ionic exchange in an anionic strong base resin.

The use of ion exchange resins in this work is due to the fact the amino acids takes various ionic forms, depending on the solution where they are. Through of the ionic exchange resins are possible separate amino acids.

The work begins with the study of physicochemical properties of ion exchange resin selected for this study, the PA316. Were performed kinetics studies with the phenylalanine in contact with the ionic exchange resin for different recirculation flows in a differential column, in order to assess which are the best operation conditions to simulate a stirred-tank adsorbed, it concludes that, for elevated flows, the operational system adopted simulate the adsorbed required.

Experiments were conducted in a differential column and adjusted the “*shrinking core model*” developments in the rates of conversion for the amino acids, in the macropores of the resin to obtain the effective diffusivities, for phenylalanine and tyrosine. For phenylalanine, the average value of the effective diffusivity is $8,95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ and for tyrosine are $2,79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The mass transfer coefficient of the film and molecular diffusivity of the each amino acid were obtained by empirical correlations. It is concluded, therefore, that the model used, simulates the mechanism of ion exchange.

Keyword: Phenylalanine, Tyrosine, diffusivity, ion exchange, resin, amino acids.

Índice

Preâmbulo	2
Importância e motivação	2
Objetivos e organização do trabalho	5
1. Introdução	8
1.1. Aminoácidos	8
1.2. Permuta Iónica	14
1.2.1. Propriedades de uma resina de permuta iónica	17
1.2.2. Equilíbrio de permuta iónica	20
2. Secção experimental	24
2.1. Resina e químicos	24
2.2. Determinação das propriedades físicas/químicas da resina de permuta iónica	24
2.2.1. Técnica de picnometria e de análise volumétrica	25
2.2.2. Procedimento experimental para a determinação das massas volúmicas e da percentagem de humidade	25
2.2.3. Procedimento experimental para a determinação da capacidade de permuta iónica	26
2.3. Cinética de permuta iónica	28
2.3.1. Técnica de Espectrofotometria	29
2.3.2. Descrição do modo operativo	30
3. Modelo cinético em sistemas de permuta iónica	34
3.1. Modelo de núcleo decrescente	34
3.2. Simulações matemáticas	39
4. Apresentação de Resultados e Discussão	48
4.1. Propriedades físicas e químicas da resina PA316	48
4.2. Estudo da cinética de permuta iónica	50
4.2.1. Estabelecimento das condições de operação	50
4.2.2. Estudos cinéticos com variação da concentração de aminoácido inicial	54
4.3. Determinação das difusividades da Fenilalanina e da Tirosina	57

5.	Conclusão	64
6.	Referências Bibliográficas.....	68
A.	Propriedades da resina DIANON PA316	73
B.	Retas de calibração	74
C.	Difusividades moleculares.....	79
D.	Cálculo do coeficiente de transferência de massa na região de filme (k_f).....	80
E.	Cinética de permuta iônica	82
F.	Ajuste do modelo de núcleo decrescente.....	90

Índice de Tabelas

Tabela 0.1: Valores globais estimados de produção de aminoácidos (1996) (adaptado (Ikeda, 2003)).....	3
Tabela 1.1: Os aminoácidos naturais e essenciais.....	8
Tabela 4.1: Propriedades físicas obtidas experimentalmente para a resina PA316.	48
Tabela 4.2: Capacidade de permuta iónica da resina PA316 (resina na forma OH ⁻).	49
Tabela 4.3: Valores do pH da água de circulação antes da experiência, solução inicial de Phe, solução final de Phe e água após a regeneração, correspondente às experiências realizadas para caudais de circulação variável.....	53
Tabela 4.4: Condições experimentais usadas nos estudos da cinética de adsorção da <i>Phe</i> pela resina PA316.	54
Tabela 4.5: Condições experimentais usadas nos estudos da cinética de adsorção da <i>Tyr</i> pela resina PA316.	54
Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos do modelo do núcleo decrescente para o sistema Phe/resina PA316, referentes à adsorção do aminoácido.	60
Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos do modelo do núcleo decrescente para o sistema Tyr/resina PA316, referentes à adsorção do aminoácido.	61
Tabela A.1: Propriedades das resinas da família PA300 (Mitsubishi Chemical Corporation, 1995)	73
Tabela C.1: Difusividades moleculares da Tirosina, Fenilalanina e do ião H ⁺	79
Tabela D.1: Valores de caudal, Re _p , Re _p ', Sc, Sh, e kf.....	81
Tabela E.1: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 1a.....	82
Tabela E.2: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 1b.....	83

Tabela E.3: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 2a.	84
Tabela E.4: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 2b.	85
Tabela E.5: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 1a.	86
Tabela E.6: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 1b.	87
Tabela E.7: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 2a.	88
Tabela E.8: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 2b.	89
Tabela F.1: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 1a e 1b para a fenilalanina. ..	90
Tabela F.2: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 2a e 2b para a fenilalanina. ..	90
Tabela F.3: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 1a e 1b para a tirosina.	91
Tabela F.4: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 2a e 2b para a tirosina.	91

Índice de Figuras

Figura 1.1: Metabolismo da fenilalanina (adaptado (Murray, et al., 1996)).....	12
Figura 1.2: Via metabólica secundária da fenilalanina (adaptado (Saldanha, 2007)).....	13
Figura 1.3: Exemplo de uma resina de permuta de catiões do tipo ácido forte (a)) e de permuta de aniões do tipo base forte (b)) (Mendes, 1999).	16
Figura 1.4: Esquema representativo da estrutura de uma resina iónica (Mitsubishi Chemical Corporation, 1995).	16
Figura 2.1: Esquema do sistema de operação (1-esquema em visio, 2 – imagem real).....	29
Figura 3.1: Representação da frente de reação na partícula de resina	35
Figura 3.2: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo de núcleo decrescente, para diferentes valores de k_f	40
Figura 3.3: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo de núcleo decrescente, para diferentes valores de difusidade.	41
Figura 3.4: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo do núcleo decrescente, tendo em conta convecção no filme de líquido exterior e difusão no interior da resina, para valores diferentes de k_f	42
Figura 3.5: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo de núcleo decrescente tendo em conta os dois tipos de difusão para valores diferentes de difusividades.....	42
Figura 3.6: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo de núcleo decrescente, para valores diferentes da concentração inicial da solução externa ($C_{Phe,0}$).	43
Figura 3.7: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo do núcleo decrescente, para valores diferentes do raio da partícula de resina.	44

Figura 3.8: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo do núcleo decrescente, para valores diferentes da porosidade interna da partícula de resina húmida.	45
Figura 3.9: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma <i>Phe</i> , obtida com o modelo do núcleo decrescente, para diferentes valores de capacidade de permuta (q_0) da resina.	45
Figura 4.1: Evolução da concentração de <i>Phe</i> com o tempo para um caudal de circulação de $82 \text{ cm}^3/\text{min}$	50
Figura 4.2: Evolução da concentração de <i>Phe</i> com o tempo para um caudal de circulação de $82 \text{ cm}^3/\text{min}$	51
Figura 4.3: Representação do efeito do caudal de circulação na evolução da concentração de <i>Phe</i> em solução.	53
Figura 4.4: Evolução da concentração de <i>Phe</i> , <i>CPheO</i> , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 1a e 1b.	55
Figura 4.5: Evolução da concentração de <i>Phe</i> , <i>CPheO</i> , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 2a e 2b.	55
Figura 4.6: Evolução da concentração de <i>Tyr</i> , <i>CTyrO</i> , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 1a e 1b.	56
Figura 4.7: Evolução da concentração de <i>Tyr</i> , <i>CTyrO</i> , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 2a e 2b.	56
Figura 4.8: Dados experimentais e calculados pelo modelo do núcleo decrescente, para a evolução da <i>Phe</i> na solução externa ao longo do tempo, durante a adsorção, para os ensaios 1a e 1b.	58
Figura 4.9: Dados experimentais e calculados pelo modelo do núcleo decrescente, para a evolução da <i>Phe</i> na solução externa ao longo do tempo, durante a adsorção, para os ensaios 2a e 2b.	58
Figura 4.10: Dados experimentais e ajuste matemático do modelo de núcleo decrescente, para os ensaios 1a e 1b, para a tirosina.	59

Figura 4.11: Dados experimentais e ajuste matemático do modelo de núcleo decrescente, para os ensaios 2a e 2b, para a tirosina.	59
Figura B.1: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de $82\text{cm}^3/\text{min}$	74
Figura B.2: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de $82\text{cm}^3/\text{min}$ repetição e caudal $117\text{cm}^3/\text{min}$ repetição.	74
Figura B.3: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de $106\text{cm}^3/\text{min}$ e $106\text{cm}^3/\text{min}$ repetição.	75
Figura B.4: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de $117\text{cm}^3/\text{min}$	75
Figura B.5: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de $140\text{cm}^3/\text{min}$ e $140\text{cm}^3/\text{min}$ repetição.	75
Figura B.6: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 1a).	76
Figura B.7: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 2a).	76
Figura B.8: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 1b e 2b)	77
Figura B.9: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 1a)	77
Figura B.10: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 1b)	78
Figura B.11: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 2a)	78
Figura B.12: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 2b)	78

Nomenclatura

A	Ião A
B	Ião B
C	Concentração na solução
C_A^0	Concentração inicial do aminoácido A na solução externa (mM)
C_{Phe}	Concentração da fenilalanina na solução (mM)
C_{Phe}^0	Concentração inicial da fenilalanina na solução (mM)
C_{Tyr}	Concentração da tirosina na solução (mM)
D_{ef}	Difusividade efetiva do aminoácido (m^2/s)
D_{mi}	Difusividade molecular do aminoácido i (m^2/s)
D_{Phe}	Difusividade da fenilalanina (m^2/s)
D_{Tyr}	Difusividade da tirosina (m^2/s)
F	Fator de conversão no modelo do núcleo decrescente
F_{ar}	Constante de Faraday (coulomb/g-equiv)
H	Percentagem de humidade da resina (%)
k_f	Constante de transferência de massa no filme (m/s)
k_L	Parâmetros da isotérmica de Langmuir
k_F, n_F	Parâmetros da isotérmica de Freudlich
K_{eq}	Constante de equilíbrio
$m_{r.h}$	Massa de resina húmida (g)
$m_{r.s.}$	Massa de resina seca (g)
n_{eq}	Número miliequivalente de grupos fixos na resina

q	Concentração de iões na resina (mmol/g _{r.s.})
q_0	Capacidade de permuta iónica (mmol/g _{r.s.})
q_A	Concentração do ião A na resina (mmol/g _{r.s.})
q_B	Concentração do ião B na resina (mmol/g _{r.s.})
q_{mL}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
R	Constante dos gases ideais (J/mol.K)
R_0	Raio da partícula (m)
r_c	Raio da frente de reação (m)
R_p	Número adimensional de Reynolds da partícula
R'_p	Número adimensional de Reynolds da partícula modificado
Sc	Número adimensional de Schmidt
Sh	Número adimensional de Sherwood
T	Temperatura absoluta (K)
t	Tempo (s)
$V_{r.h.}$	Volume de resina húmida (cm ³)
$V_{r.s.}$	Volume de resina seca (cm ³)
V_{leito}	Volume do leito (cm ³)
Z_A	Carga do ião A na solução
Z_B	Carga do ião B na solução

Letras Gregas

$\rho_{aparente}$	Massa volúmica aparente (g _{r.s.} /cm ³ _{r-h.})
$\rho_{húmido}$	Massa volúmica húmida (g _{r.h.} /cm ³ _{r-h.})
ρ_{leito}	Massa volúmica do leito (g _{r.h.} /cm ³ _{leito})

ρ_{real}	Massa volúmica real ($\text{g}_{\text{r.s.}}/\text{cm}^3_{\text{r.s.}}$)
ε_p	Porosidade da partícula
μ	Viscosidade dinâmica (cP)
Λ	Condutância limitante (A/cm^2)
τ	Tortuosidade da partícula húmida
θ	Tempo adimensional

Abreviaturas

<i>aa</i>	Aminoácido
<i>BH₂</i>	Dihidropteridinaquinóide
<i>BH₄</i>	Tetrahidrobiopterina
<i>DHPR</i>	Dihidropteridina redutase
<i>DVB</i>	Divinilbenzeno
<i>HPLC</i>	Cromatografia de alta eficiência
<i>HPLC – RP</i>	Cromatografia de alta eficiência de fase reversa
<i>HILIC</i>	Cromatografia de alta eficiência com interação hidroófila
<i>NAD</i>	Dinucleótido de nicotinamida e adenina
<i>NADH</i>	Dinucleótido de nicotinamida e adenina na forma reduzida
<i>PAH</i>	Enzima fenilalanina hidroxilase
<i>TENS</i>	Estimulação nervosa transcutânea
<i>Tyr</i>	Aminoácido tirosina
<i>Phe</i>	Aminoácido fenilalanina



Preâmbulo

Preâmbulo

Importância e motivação

Os aminoácidos (*aa*) podem ser considerados como os motores para a existência de vida, uma vez que estes, ao se agruparem formam as proteínas e estas estão na base de quase todos os processos biológicos conhecidos (Simon, et al., 1996).

O comércio de *aa* envolve uma indústria bilionária, pois não só são vendidos os vinte *aa* principais mas também esta comercialização abrange vastas áreas comerciais. Os *aa* são utilizados como aditivos na alimentação animal, intensificadores de sabor na alimentação humana e como nutrientes no campo da medicina. São vários os produtores de *aa*, sendo que os principais estão sediados nos Estados Unidos da América, Japão, Coreia do Sul, China e Europa. Já os *aa* mais vendidos são o ácido glutâmico, a lisina e metionina. Antes de ser uma indústria, há centenas de séculos atrás, já se utilizavam os aminoácidos como um componente na preparação de alimentos, como por exemplo, no Japão, as algas eram muito utilizadas como ingrediente aromatizante na alimentação existente nesse país (Konishita, et al., 1958).

O fabrico de aminoácidos gere-se por três abordagens gerais: síntese química direta, fermentação e bioconversão com uso de enzimas. A escolha entre os processos depende da tecnologia disponível, os custos da matéria-prima, os preços e capacidade de mercado, custo de funcionamento de fermentação *versus* reações de síntese, bem como o impacto ambiental do processo em si. A tabela 1.1 apresenta dados estimados de produção de aminoácidos referentes ao ano de 1996, os processos utilizados e a aplicação a que são destinados (Ikeda, 2003).

Tabela 0.1: Valores globais estimados de produção de aminoácidos (1996) (adaptado (Ikeda, 2003))

Aminoácido	Quantidade (ton/ano)	Processo	Destino
L-Glutamato	1000000	Fermentação	Intensificador de sabor
D,L-Metionina	350000	Síntese química	Alimentação, Suplemento de ração
L-Lisina HCL	250000	Fermentação	Suplemento de ração
Glicina	22000	Química	Farmacêutica, molho de soja
L-Fenilalanina	8000	Fermentação, Síntese química	Aspartame
Ácido L-Aspártico	7000	Conversão enzimática	Aspartame, Farmacêutica
L-Treonina	4000	Fermentação	Suplemento de ração
L-Cisteína	1500	Extração ou Conversão enzimática	Farmacêutica
D,L-Alanina	1500	Síntese química	Sabor, Adoçante
L-Glutamina	1300	Fermentação	Farmacêutica
L-Arginina	1200	Fermentação	Sabor, Farmacêutica
L-Triptofano	500	Fermentação, Conversão enzimática	Suplem.de Ração, farmacêutica
L-Valina	500	Fermentação	Farmacêutica
L-Leucina	500	Fermentação, Extração	Farmacêutica
L-Alanina	500	Conversão enzimática	Farmacêutica
L-Isoleucina	400	Fermentação	Farmacêutica
L-Histidina	400	Fermentação	Farmacêutica
L-Prolina	350	Fermentação	Farmacêutica
L-Serina	200	Fermentação	Farmacêutica
L-Tirosina	120	Extração	Farmacêutica

Através da Tabela 0.1 percebe-se que os *aa* são consumidos numa grande variedade de mercados. Pode-se dizer que a maior indústria em que são aplicados os *aa* é a que

envolve o processamento de alimentos e onde estes são usados como aromatizantes. O segundo maior consumidor é a indústria de ração animal, uma vez que os animais requerem uma série de *aa* para o seu crescimento saudável e nutrição adequada. Por exemplo, a lisina, a metionina, a treonina e o triptofano, entre outros, melhoram a qualidade nutricional dos alimentos para animais, fornecendo assim *aa* essenciais e que estão, por vezes, em pouca abundância na dita ração de grão. Finalmente, outra grande indústria que contribui para o consumo de *aa* é a indústria farmacêutica. Esta utiliza aminoácidos para variadíssimas situações, tais como: o uso de soluções de nutrientes intravenosos para cuidados pré e pós-operatório, o uso de aminoácidos em pesquisas laboratoriais para obtenção de novos medicamentos, tratamento de doenças, entre outros. Em adição a estas utilizações, os *aa* são utilizados em laboratório atendendo a particularidades químicas dos mesmos, como no caso do fabrico de adoçantes artificiais (aspartame) e em muitas outras situações.

Assim, existe uma procura cada vez maior destes suplementos para várias áreas, que leva a uma maior produção e industrialização do mercado já existente de fabrico de *aa*. Em 2011, o mercado de aminoácidos dos Estados Unidos representou 20% do mercado global deste país, com receitas de cerca de 1,6 biliões de dólares U.S. Prevê-se que até 2016 haja uma taxa de crescimento anual de 2,8%, comprovando assim o crescimento e a demanda do mercado nos anos atuais (Evans, 2011).

Objetivos e organização do trabalho

Este trabalho tem como objetivo o estudo cinético do processo de permuta iónica de modo a obter a purificação de dois aminoácidos, a fenilalanina e a tirosina. Com este estudo obtêm-se as curvas de cinética para cada um dos aminoácidos referidos e ajustam-se as mesmas a um modelo matemático simples.

Trabalhos anteriores propunham modelos matemáticos bastante complexos com recurso a um enorme esforço computacional. Com este trabalho pretende-se testar um modelo matemático mais simples e avaliar se conduz à reprodutibilidade do processo de forma fiável. Um dos modelos matemáticos usados para descrever a cinética de permuta iónica é o modelo de núcleo decrescente, que será descrito durante este trabalho. Este modelo é mais simplista e, portanto, de fácil manuseio e manipulação para obtenção da cinética de permuta iónica, não sendo necessário recorrer a ferramentas complexas computacionais (Pritzker, 2005).

Esta tese divide-se em seis principais capítulos, que permitirão a descrição, de forma simples e clara, de todo o trabalho desenvolvido, bem como todos os princípios de base utilizados e as principais conclusões.

O capítulo um destina-se à apresentação de todos os pressupostos e conceitos teóricos necessários para a compreensão do tema abordado, bem como de todas as decisões tomadas face ao trabalho experimental a realizar.

Já o capítulo dois diz respeito à secção experimental, onde são apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados bem como reagentes, equipamentos e métodos.

No capítulo três apresenta-se o modelo matemático simples proposto para descrever a cinética de permuta iónica, que serviu de base a este trabalho.

Os resultados experimentais obtidos e a sua discussão encontram-se descritos no capítulo quatro.

Finalmente, o capítulo cinco, destina-se a apresentar as principais conclusões retiradas do trabalho efetuado.



Capítulo 1-Introdução

1. Introdução

1.1. Aminoácidos

Os *aa* são moléculas orgânicas formadas por átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e, por vezes, enxofre. Estes átomos ligados formam três grandes grupos constituintes dos aminoácidos, um grupo carboxilo ($-COOH$), um grupo amina ($-NH_2$) e um grupo radical, *R*. O grupo radical é o grupo variável e que permite distinguir os *aa* entre si, conferindo-lhe propriedades como polaridade, acidez ou basicidade. Os grupos pertencentes à cadeia principal estão envolvidos em ligações peptídicas, já os grupos da cadeia lateral conferem as propriedades, sendo, por isso, estes grupos da maior importância (Harvey, et al., 2008).

Existem 20 aminoácidos primários (Tabela 1.1), sendo que o organismo só consegue produzir 12. Estes últimos são denominados de aminoácidos não-essenciais ou naturais, já os restantes são classificados como essenciais. Os *aa* essenciais não são produzidos pelo ser humano, mas são fundamentais para a formação de proteínas, por isso, são obtidos através de uma alimentação diversificada. (Amabis, et al., 2004)

Tabela 1.1: Os aminoácidos naturais e essenciais.

Naturais		Essenciais
Glicina	Histidina*	Fenilalanina
Alanina	Asparagina	Valina
Serina	Glutamina	Triptofano
Cisteína	Prolina	Treonina
Tirosina		Lisina
Ácido aspártico		Leucina
Ácido glutâmico		Isoleucina
Arginina*		Metionina
*são essenciais durante a infância, depois passam a ser produzidos pelo organismo		

A classificação destas moléculas orgânicas também pode ser feita quanto à cadeia lateral, dividindo-os entre apolares, polares neutros, ácidos e básicos, e também quanto ao seu destino, sendo designados por cetogénicos se o álcool que provem da quebra dos

aa vai para as fases do ciclo dos ácidos tricarboxílicos, ou por glicogénico se o destino do álcool for a glicólise.

Os dois *aa* estudados na presente dissertação são a fenilalanina e a tirosina, sendo que o primeiro é o precursor do segundo e este, por sua vez, é precursor dos neurotransmissores denominados de catecolaminas (tiramina, dopamina, epinefrina e norepinefrina). Já a fenilalanina está presente em várias drogas psicotrópicas, como a codeína, morfina, mescalina e papaverina.

Fenilalanina

A fenilalanina é um dos aminoácidos essenciais que está presente em grandes concentrações no cérebro e no plasma humano e o seu metabolismo requer biotina, niacina, vitamina B6, cobre, ferro e vitamina C. Externamente, este aminoácido encontra-se presente em alimentos como carne, queijo e gérmen de trigo, existindo também uma fonte alimentar artificial em adoçantes que contêm aspartame, pois este é obtido a partir da fenilalanina.

Este aminoácido está disponível sob a forma D, L ou DL, dependendo da orientação espacial das moléculas, ou seja, se a orientação espacial está do lado esquerdo (L) ou do lado direito (D), sendo que a forma DL-fenilalanina é uma mistura equimolar (50/50) de D-fenilalanina e L-fenilalanina. Apesar das formas D dos aminoácidos não serem normalmente utilizados em seres humanos, a D-fenilalanina e a D-metionina são os únicos ácidos aminados D conhecidos que podem ser convertidos para as suas formas L naturalmente pela ação do fígado (Greene, 2000).

Por vezes ocorre um erro genético no metabolismo da fenilalanina dando origem à doença fenilcetonúria. Esta doença é hereditária e ambos os pais têm de passar o gene mutante à criança para que a doença se manifeste. Esta doença resulta da ausência da enzima fenilalanina hidroxilase responsável pela quebra da fenilalanina com a formação da tirosina, levando a que exista quantidades excessivas do *aa* essencial no sistema humano. Os principais sintomas da fenilcetonúria são a hiperatividade, problemas de aprendizagem e de desenvolvimento nas crianças, deficiência cognitiva, espasmos, crescimento atrofiado, entre outros.

Estudos mais recentes verificaram que 10% de pacientes com depressão têm baixos teores de fenilalanina no plasma, pelo que a introdução de suplementos deste aminoácido na dieta destes pacientes, torna-se eficaz para o tratamento da depressão. Já níveis elevados de fenilalanina podem existir em casos de infeções e pode-se promover a sua redução através da ingestão de cafeína. Este *aa* também se mostra eficaz como analgésico e o seu uso na síndrome pré-menstrual e na doença de Parkinson podem potenciar os efeitos da acupuntura e a estimulação nervosa transcutânea (TENS). Para doentes com certos tipos de cancro são prescritas dietas com baixos teores de fenilalanina, pois existem alguns tumores que necessitam mais deste *aa* do que outros, como é o caso de tumores produtores de melatonina, os chamados melanomas. As estratégias adotadas quando este *aa* se apresenta em elevadas concentrações passam por dietas equilibradas e rigorosas ou por aumentar a competitividade deste relativamente a outros, como o triptofano, a valina, a isoleucina e a leucina, mas nunca pela tirosina (Greene, 2000).

Assim, a fenilalanina é um *aa* a ser utilizado como antidepressivo e analgésico, mas que apresenta também muito potencial terapêutico a outros níveis.

Tirosina

A tirosina é um *aa* que facilmente passa da corrente sanguínea para o cérebro. Uma vez no cérebro funciona como precursor para os neurotransmissores dopamina, norepinefrina e epinefrina, conhecida como adrenalina. Estes neurotransmissores são muito importantes para o sistema nervoso simpático e as suas concentrações no organismo dependem diretamente da tirosina dietética.

Este aminoácido também é precursor de hormonas, da tiroide, estrogénios e da melanina (pigmento responsável pela cor da pele). Em termos de concentração, este não existe em grandes quantidades no organismo uma vez que é metabolizada rapidamente através de substâncias como o ácido fólico, vitamina C e o cobre, podendo a sua absorção ser reduzida através da valina, do triptofano, da fenilalanina e de outros aminoácidos de cadeia ramificada (leucina, isoleucina).

Muitos erros genéticos podem ocorrer no metabolismo da tirosina, sendo o mais comum responsável pelo aumento da sua quantidade no sangue de recém-nascidos prematuros.

Este facto provoca diminuição de atividade motora, letargia e perda de apetite, podendo ocorrer variadíssimas infeções e défices intelectuais. De modo a reverter a doença, desde cedo, estas crianças tomam suplementos de vitamina C, uma vez que esta vitamina é importante para o metabolismo da tirosina e para a transformação desta em triptofano.

Mas o *aa* tirosina também pode ser um recurso para terapia em várias situações clínicas. Por exemplo, uma dose humana equivalente a 2-6 g por via intravenosa pode aumentar a pressão arterial em caso de estado de choque hemorrágico. Apesar de esta substância poder curar a depressão bioquímica, uma vez que suplementos desta evitam o esgotamento de norepinefrina, a tirosina não é aconselhável para o tratamento de psicoses pois medicações anti-psicóticas aparentam funcionar através da inibição do metabolismo da mesma.

Outra terapia em que a tirosina é utilizada como complemento é no tratamento da doença de Parkinson, uma vez que este aminoácido é precursor da L-dopamina usada diretamente no combate desta doença. A tirosina também é utilizada como suplemento para estimular o desejo sexual, na regulação dos níveis de pressão arterial e de catecolaminas, e pode estimular ou inibir o apetite dependendo se está presente em grandes ou pequenas quantidades no sistema. Também tem sido usada na terapia de dependência de drogas, substituindo a codeína e anfetaminas, tal como a metadona faz para quem é viciado em heroína, e no tratamento eficaz de depressão onde já tenha ocorrido resistência a medicação prévia. Médicos da escola médica de Harvard foram os pioneiros neste tratamento, provando que a tirosina se torna um “medicamento” mais seguro, mas que a curto prazo os resultados não são tão visíveis como no caso do uso de antidepressivos.

Em suma, a tirosina pode ser usada para uma terapia segura, duradoura e eficaz em várias situações como, depressão clínica, hipertensão, doença de Parkinson, baixo desejo sexual, supressão de apetite e de dependência de drogas como a cocaína, mas é essencialmente um dos *aa* com grande sucesso na luta contra o *stress*, uma vez que é o precursor da substância responsável por este sintoma, a adrenalina.

Metabolismo da fenilalanina e da tirosina

A fenilalanina é metabolizada no fígado e a sua hidroxilação dá origem à tirosina através da enzima fenilalanina hidroxilase (PAH). Esta enzima possui quatro cadeias polipeptídicas que através da ligação com o oxigénio forma a tirosina. Para que a conversão ocorra é necessária a existência do cofactor tetrahidrobiopterina (BH_4), que é simultaneamente oxidado a dihidropteridina quinóide (BH_2). A BH_2 é, então, reduzida pela dihidropteridina redutase (DHPR) ativando novamente a fenilalanina hidroxilase (Saldanha, 2007).

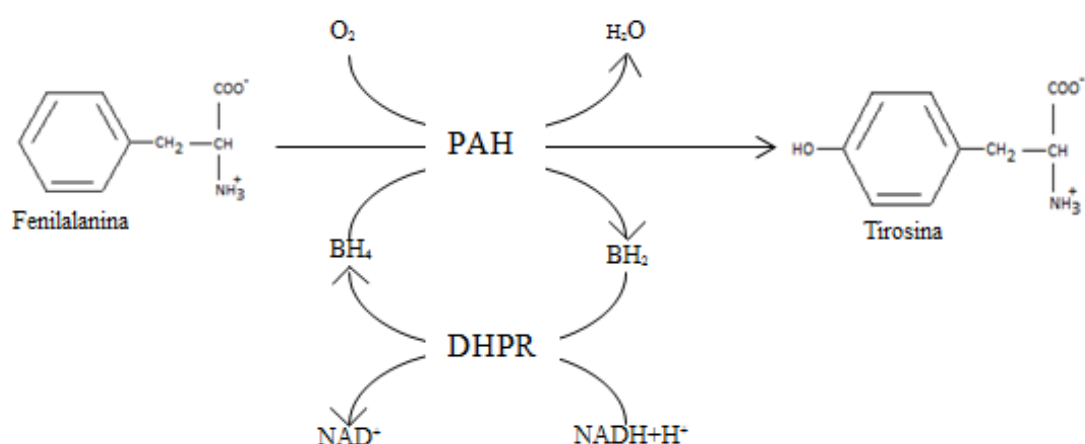


Figura 1.1: Metabolismo da fenilalanina (adaptado (Murray, et al., 1996)).

Na Figura 1.1 está representado o esquema do metabolismo da fenilalanina com a formação da tirosina, sendo esta a via principal para a transformação da fenilalanina.

Para que os valores de fenilalanina no plasma sejam normais tem de existir regeneração de BH_4 pela redução de BH_2 formada. O processamento da síntese de BH_4 tem que ser normal e não podem existir mutações nas enzimas PAH e DHPR, nem nas enzimas intervenientes na síntese de BH_4 (NAD^+ e H^+). A NAD é uma coenzima orgânica que serve de transportadora de eletrões nas reações metabólicas de oxidação-redução tendo assim um papel fundamental na produção de energia para as células. O NADH é obtido por redução de NAD^+ em dois eletrões e aceitação de um protão H^+ , este ao sofrer oxidação liberta o protão H^+ e ativa a DHPR dando início assim à redução de BH_2 .

É a fenilalanina que regula a atividade da enzima PAH e esta regulação mantém a concentração deste *aa* em valores fisiológicos normais, atua em sinergia com a

fosforilação das subunidades e induz alterações conformacionais nas enzimas conducentes a um estado ativo (Saldanha, 2007).

Quando esta via (via de metabolismo principal) se encontra bloqueada, por ação externa ou devido a mutação genética, uma segunda via de metabolismo é ativada, que tem por base a transaminação da fenilalanina em fenilpiruvato. Esta transformação é caracterizada pela transferência de um grupo amina para um ácido α -cetoácido por intermédio de transaminases. De seguida este produto é descarboxilizado e origina o fenilacetato, sendo que a sua redução leva à formação de fenilacetato. Posteriormente, o fenilacetato pode-se ligar à glutamina e produzir fenilacetilglutamina (Figura 1.2). Quando estes compostos se apresentam em elevadas concentrações na urina é indicativo que exista uma hiperfenilalaninémia, ou seja, concentrações de fenilalanina elevadas no plasma (Murray, et al., 1996).

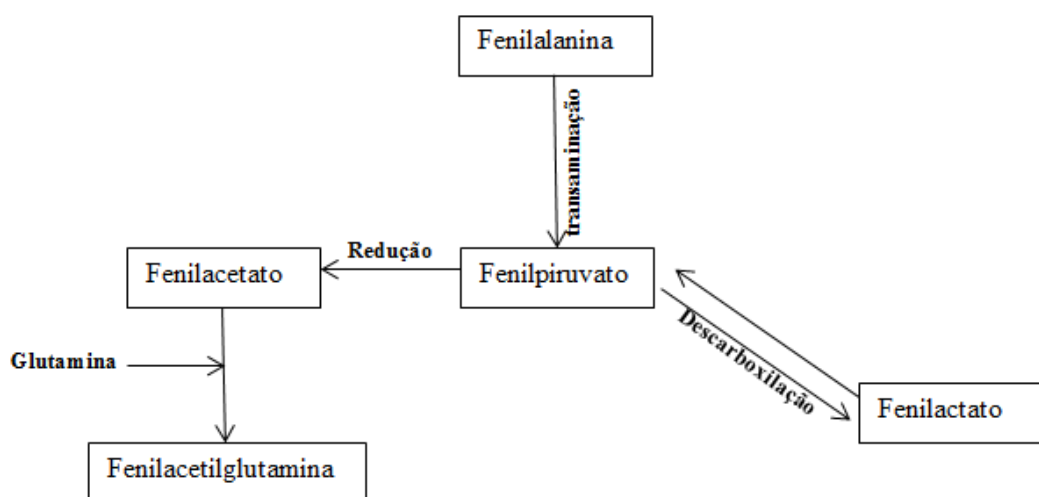


Figura 1.2: Via metabólica secundária da fenilalanina (adaptado (Saldanha, 2007)).

Separação de aminoácidos

Os aminoácidos podem ser produzidos com recurso a culturas biológicas, mas a separação de diferentes tipos de aminoácidos do meio de cultura, e mesmo entre si, é, por vezes, uma operação difícil, uma vez que estes podem apresentar propriedades físicas muito semelhantes entre eles.

Uma técnica de separação de aa foi desenvolvida por Moore utilizando uma coluna de permuta iónica com uma resina sulfonatada (Moore, et al., 1950). Posteriormente, foi introduzida a cromatografia de alta eficiência (HPLC), com utilização de equipamento

mais económico e versátil. Durante vários anos utilizou-se a cromatografia de alta eficiência de fase reversa (HPLC-RP) para a determinação de aminoácidos, mas na década de 90 surge uma técnica de separação e de purificação nova, a HILIC (cromatografia de alta eficiência com interação hidrófila). Esta técnica tem por base a eluição de *aa*, peptídeos, ácidos nucleicos, de acordo com o aumento da hidrofilicidade dos mesmos (Zezza, et al., 1992).

Assim, existem várias técnicas de separação de *aa*, como as referidas anteriormente. Apesar de a permuta iónica ser uma técnica antiga continua a ser utilizada nos dias de hoje com mais relevância em processos de purificação e desmineralização de águas (Helfferrich, 1995).

Na purificação de *aa* tem a vantagem de ser feita de várias formas, dependendo do fim em questão ou das propriedades que se pretendem conservar e tem como base a propriedade anfotérica que estes possuem. Apesar dos *aa* serem neutros (não possuem carga), estes podem mudar a sua carga (formação de iões) dependendo do meio (solução) em que estão inseridos. Assim, consegue-se manipular a carga, manipulando o meio e consequentemente a separação do aminoácido.

A permuta iónica com o uso de resinas permutadoras de iões não é considerada uma técnica de separação/purificação “*green*”, muitas das vezes utilizada como operação unitária adicional a um outro processo, mas constitui uma técnica vantajosa, uma vez que permite uma manipulação fácil sem afetar as propriedades do produto requerido e a uma escala industrial é uma técnica económica a longo prazo (DeSilva, 1999).

1.2. Permuta Iónica

A permuta iónica é um processo de transferência de massa que consiste numa troca estequiométrica de iões, com uma determinada carga, entre uma solução e uma fase sólida. Este processo ocorre naturalmente na natureza e foi implementado artificialmente em meados do século XIV por dois agricultores ingleses, que ao passarem água com fertilizantes por uma amostra de solo, constataram que a água perdia quase todos os iões de amónia e de cálcio. Tratava-se, então, de uma remoção fácil e rápida de substâncias que se diferenciava de uma adsorção física tradicional. A partir desta altura houve um desenvolvimento de materiais passíveis de permutarem iões (DeSilva, 1999). O progresso desta técnica foi mais intensivo já no século XIX, desde a

compreensão teórica à aplicação prática, tendo-se provado que o processo em questão era reversível já na segunda metade do século (Helfferich, 1995). No século XX, desenvolveram-se os permutadores iónicos sintéticos, sobretudo direccionados para serem aplicados nos processos de redução da dureza da água. Durante este século, este tipo de processo foi muito utilizado e apresentou grande relevância em processos de purificação e desmineralização (Helfferich, 1995).

Como já foi referenciado, a permuta iónica consiste na troca de iões entre duas fases. Tal permuta é feita garantindo que se mantém a neutralidade em ambas as fases, ou seja, o número de carga cedida pela fase líquida é igual ao cedido pela fase sólida com a mesma carga, mantendo-se, assim, um equilíbrio de cargas em ambas as fases. Numa adsorção tal não acontece, ou seja, o ião da fase fluida adsorvido pela fase sólida não tem que ser substituído por outro ião (Perry, et al., 2008). Outra característica da permuta iónica consiste na possibilidade da regeneração da resina utilizada, visto tratar-se de um processo reversível. Assim, em contacto com outra substância pode-se voltar a ter a resina na sua forma inicial, podendo ser reutilizada.

A nível estrutural, as resinas permutadoras são constituídas por uma matriz sólida que apresenta uma forma tridimensional, podendo ter origem orgânica (na sua maioria poliestireno reticulado, com agentes complexantes como o divinilbenzeno (DVB) para lhe conferir rigidez) ou inorgânica com vários grupos funcionais ligados. Por sua vez, são esses grupos funcionais que conferem o carácter de permuta catiónica ou aniónica à resina, visto que os grupos funcionais podem ser ácidos ou bases, fortes ou fracos. Assim sendo, uma resina de permuta catiónica (permuta catiões) tem propriedades de ácido forte ou fraco, já uma resina de permuta aniónica (permuta aniões) apresenta propriedades de base forte ou fraca.

Na Figura 1.3, encontram-se representadas as estruturas poliméricas de uma resina de permuta catiónica e de uma resina de permuta aniónica fortes.

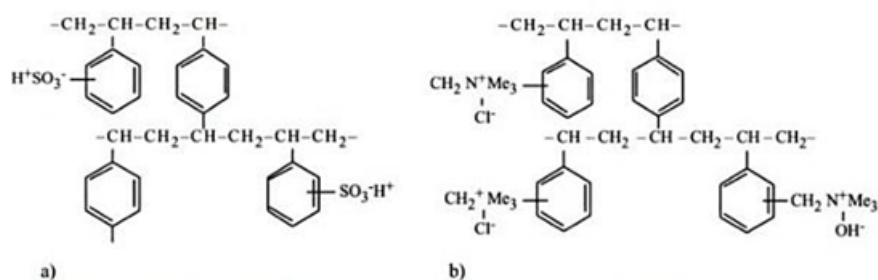


Figura 1.3: Exemplo de uma resina de permuta de catiões do tipo ácido forte (a) e de permuta de aniões do tipo base forte (b)) (Mendes, 1999).

No interior da matriz encontram-se os grupos iônicos fixos da resina, que podem ter carga positiva ou negativa. Existe, assim, um excesso de carga nestes grupos, sendo compensado este excesso pelos contra iões, com carga contrária à dos grupos fixos. São os contra iões que podem ser permutados com iões semelhantes presentes em solução, uma vez que estes não se encontram ligados diretamente à resina.

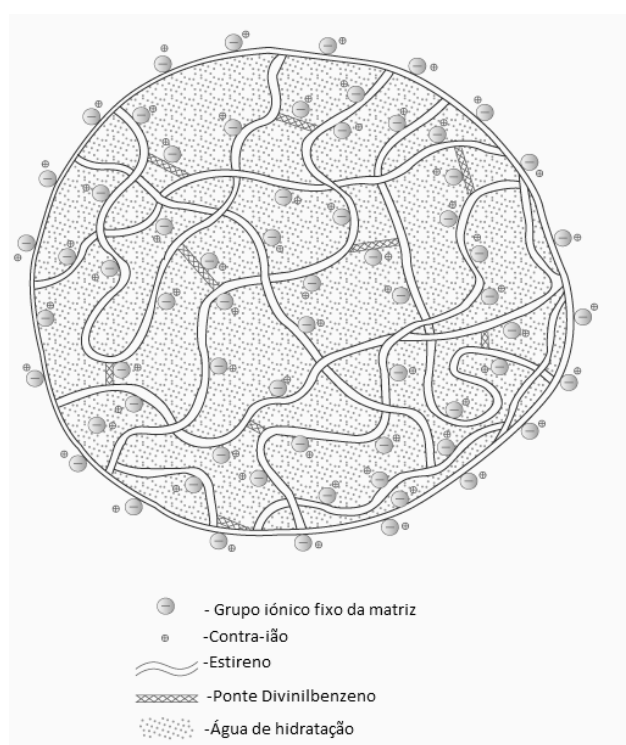


Figura 1.4: Esquema representativo da estrutura de uma resina iónica (Mitsubishi Chemical Corporation, 1995).

A Figura 1.4 apresenta como exemplo a estrutura de uma resina catiónica cuja matriz sólida foi obtida da polimerização do estireno, usando o divinilbenzeno como reticulante, e possui um grupo funcional com carga negativa. Aquando da ocorrência da permuta iónica de uma solução aquosa, a matriz polimérica adsorve a água uma vez que

os grupos fixos são hidratados. Assim, a resina é forçada a aumentar o seu volume criando em si microporos, resultantes da polimerização natural de grupos de estireno com o DVB. Estas resinas são designadas de resinas tipo gel e são comumente utilizadas no processo unitário de permuta iónica. No caso de a polimerização ser forçada por técnicas complexas, pode existir a formação de macroporos nas resinas, sendo estas denominadas por resinas macroporosas.

Tanto as resinas do tipo gel como as macroporosas possuem estruturas químicas idênticas, as macroporosas são mais resistentes tanto a nível mecânico como a contaminação orgânica e os seus macroporos não se degradam na presença de solventes apolares, mantendo a sua eficiência de permuta. Neste último caso, as resinas do tipo gel deixam de ser uma opção viável, uma vez que os microporos degradam-se na presença de tais solventes e consequentemente a eficiência da permuta diminui (Moreira, 2010).

Num processo unitário de permuta iónica é de salientar a importância do estudo das propriedades físicas e químicas da resina em uso, uma vez que estas influenciam a eficiência do processo. Algumas propriedades a ter em conta em estudos que envolvam resinas de permuta iónica são: o teor de humidade, a massa específica real, húmida, seca e aparente, a porosidade da resina, o grau de reticulação e a capacidade de permuta iónica (Helfferich, 1962).

1.2.1. Propriedades de uma resina de permuta iónica

As resinas de permuta iónica contêm propriedades físicas e químicas próprias e importantes, e só com o conhecimento destas se pode utilizar estes produtos de forma eficaz, aproveitando ao máximo o rendimento de permuta. Assim sendo, torna-se relevante o estudo de algumas das suas propriedades, sobretudo as que podem interferir com o rendimento do processo, como por exemplo, a porosidade ou a massa volúmica, entre outras. Apresentam-se de seguida as propriedades que foram quantificadas para a resina usada na realização deste trabalho.

Porosidade interna da resina húmida

A porosidade da resina húmida, ε_p , é dada pela razão entre o volume de vazios da partícula e o volume total da partícula, que é equivalente ao traduzido na Equação (1):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \quad (1)$$

Onde $\rho_{aparente}$ é a massa específica aparente e ρ_{real} a massa específica real.

Massa específica

A massa específica de uma resina de permuta iónica pode ser determinada de diferentes formas (Equações (2), (3) e (4)), pelo facto de a massa e o volume de uma resina serem função do seu estado de hidratação. Assim, para a resina seca, a massa específica (ρ_{real}) pode ser definida como,

$$\rho_{real} = \frac{m_{r.s.}}{V_{r.s.}} \quad (2)$$

Onde $m_{r.s.}$ é a massa de resina seca e $V_{r.s.}$ é o volume de resina seca. Para a resina hidratada, a massa específica ($\rho_{húmida}$) é obtida de,

$$\rho_{húmida} = \frac{m_{r.h.}}{V_{r.h.}} \quad (3)$$

Onde $m_{r.h.}$ é a massa de resina húmida e $V_{r.h.}$ é o volume da resina na sua forma hidratada. Finalmente, a massa específica aparente ($\rho_{aparente}$) é obtida da razão entre a massa da resina seca e o volume da resina húmida através de,

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{r.s.}}{V_{r.h.}} \quad (4)$$

Quando a resina é usada para formar um leito fixo é usual definir a massa específica do leito (ρ_{leito}) como,

$$\rho_{leito} = \frac{m_{r.h.}}{V_{leito}} \quad (5)$$

em que V_{leito} é o volume do leito de partículas de resina.

Teor ou percentagem de humidade

O teor de humidade resulta da água retida pela resina quando esta é posta em contacto com uma solução aquosa. Assim, e como resultado existirá um aumento de volume de resina, que traduz a hidratação dos grupos fixos e dos iões móveis. Esta hidratação é

limitada, não só pela natureza dos iões e pelo grau de reticulação da matriz sólida, como também por propriedades mecânicas, pelo equilíbrio e cinética do processo de permuta.

A percentagem de humidade (H) é determinada pelo quociente entre a massa total de água existente nos poros da resina e a massa de resina húmida e multiplicando por cem, como se pode verificar por a Equação (6):

$$H = \frac{m_{r.h.} - m_{r.s.}}{m_{r.h.}} \times 100\% \quad (6)$$

Capacidade de permuta iónica

Entende-se por capacidade de permuta iónica a quantidade de grupos funcionais existentes por unidade de massa de resina, ou seja, a quantidade/ capacidade dos grupos funcionais estarem operacionais para que a permuta iónica ocorra numa dada quantidade de resina. Esta propriedade pode ser traduzida por dois parâmetros distintos: a capacidade total, que caracteriza a resina independentemente das condições operacionais utilizadas, sendo, por isso, uma característica da resina; e a capacidade aparente, que é utilizada para descrever numericamente o processo de permuta iónica e que depende das condições de operação. Quando os grupos funcionais não estão totalmente ionizados, os dois parâmetros usados para traduzir a capacidade não são equivalentes uma vez que esses grupos não são contabilizados para a capacidade aparente. Mas na presença de uma resina de carácter forte (ácido ou base) as capacidades mencionadas são iguais entre si. Uma outra forma de traduzir a capacidade de permuta iónica de uma resina é através da quantificação da sua componente funcional com características fortes, sendo designada por capacidade *salt-splitting*. Este parâmetro traduz a capacidade que a resina pode ter de separar os sais neutros nela existentes e de permutar os seus iões. Para uma resina com características fortemente básicas (resina de permuta aniónica) pode ser determinado através da quantidade do anião OH^- libertado aquando da permuta de aniões entre a resina e uma solução de cloreto de sódio em meio ácido. A capacidade *salt-splitting* será, então, obtida através da quantidade de iões OH^- permutados através de:

$$q_0 = \frac{\text{moles } \text{OH}^- \text{ permutados}}{m_{r.s.}} = \frac{(n_{\text{NaOH final}} - n_{\text{NaOH inicial}})}{m_{r.s.}} \quad (7)$$

onde q_0 é a capacidade de permuta iónica de uma resina de permuta iónica, $m_{r.s.}$ é a massa de resina seca e $n_{NaOH\ inicial}$ é o número de moles de hidróxido de sódio iniciais e $n_{NaOH\ final}$ é o número de moles de hidróxido de sódio finais.

Se existirem grupos funcionais na resina com características básicas mais fracas não reagirão com o cloreto de sódio, sendo, então, a capacidade *salt-splitting* para resinas de permuta aniónica sempre igual ou inferior à capacidade total de permuta iónica (q_0), definida na Equação 8.

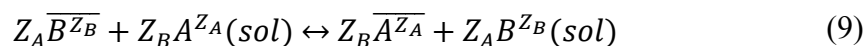
$$q_0 = \frac{n_{eq\ de\ grupos\ funcionais}}{m_{r.s.}} \quad (8)$$

onde, n_{eq} representa o número de miliequivalentes de grupos fixos na resina.

1.2.2. Equilíbrio de permuta iónica

As resinas de permuta iónica adsorvem solutos presentes em solução, apresentando, no entanto, um modo seletivo de captação de iões no caso de estarem presentes duas espécies iónicas diferentes. Estabelece-se, então, uma situação de equilíbrio de permuta iónica em que as concentrações dos iões na resina são diferentes das suas concentrações em solução. Este equilíbrio pode ser descrito por isotérmicas de adsorção, por parâmetros como o fator de separação, coeficiente de distribuição ou, até mesmo, pela constante de equilíbrio. As isotérmicas de adsorção (ou de equilíbrio) traduzem a dependência entre a concentração de equilíbrio do soluto no adsorvente (neste caso a resina de permuta iónica) e a concentração do soluto em solução, para temperaturas constantes (Helfferich, 1962).

O equilíbrio entre os iões existentes na resina e em solução pode ser traduzido através da Equação 9 (Mitsubishi Chemical Corporation, 1995).



Em que, Z_A e Z_B são as cargas dos iões A e B, respetivamente, e — indica que o ião em questão está ligado à matriz da resina.

Ao fim de algum tempo de contacto entre a resina e solução estabelece-se, então, um equilíbrio entre as concentrações dos iões na solução A e B e as concentrações dos iões

na resina q_A e q_B , que se mantém, se as condições de operação não forem alteradas. Assim, através do fator de separação (α_B^A) definido como:

$$\alpha_B^A = \frac{q_A / q_B}{A / B} \quad (10)$$

consegue-se saber, por exemplo, a quantidade do ião A permutada.

No início, o estudo do equilíbrio de permuta iónica envolveu apenas noções de termodinâmica e dados com base em estudos experimentais. Mas, posteriormente, sentiu-se necessidade de desenvolver modelos mais complexos que permitissem descrever o equilíbrio em questão. Existem vários modelos que descrevem o equilíbrio de permuta iónica, que em geral se dividem em dois grupos: aqueles que apenas abordam a permuta iónica pela lei de ação de massas e aqueles que interpretam a permuta iónica como sendo um equilíbrio de fases (Moreira, et al., 2005).

Um dos vários modelos existentes é o modelo da isotérmica de Langmuir. A isotérmica de Langmuir é utilizada para descrever o processo de adsorção tradicional, mas uma vez que o processo de permuta iónica é muito semelhante ao de adsorção, este pode ser utilizado com as devidas modificações aplicadas ao processo em causa.

Assim, a isotérmica de Langmuir pode ser utilizada para traduzir o equilíbrio de permuta iónica, mas existem outras isotérmicas de adsorção que podem ser utilizadas, como por exemplo, a isotérmica de Freundlich (Fernandes, et al., 2011). As equações destas duas isotérmicas encontram-se representadas nas Equações (11) e (12).

Isotérmica de	$q = \frac{q_{mL} K_L C}{1 + K_L C}$	(11)
Langmuir		

Isotérmica de	$q = K_F C^{n_F}$	(12)
Freundlich		

Sendo que q representa a quantidade de iões adsorvidos pela resina (mg/gr.s), q_{mL} é a capacidade máxima da resina para permutar iões (mg/gr.s), K_L , K_F e n_F são parâmetros das isotérmicas (onde o índice L corresponde à isotérmica de Langmuir e o índice F corresponde à isotérmica de Freundlich) e C é a concentração de iões na fase líquida (mg/L), no equilíbrio.

No presente trabalho, pretende-se testar um modelo de cinética simples. Assim a isotérmica de equilíbrio que melhor se adapta à situação particular deste trabalho, trata-se de uma isotérmica linear (Equação (12)).

$$\begin{array}{l} \text{Isotérmica} \\ \text{Linear} \end{array} \qquad C = K_{eq} \times C_{Ap} \qquad (13)$$

onde C é a concentração do aminoácido adsorvido na resina, K_{eq} representa a constante de equilíbrio e C_{Ap} , a concentração de aminoácido na solução presente no interior de cada partícula de resina.



Capítulo 2: Secção Experimental

2. Secção experimental

Nesta secção apresentam-se todos os materiais, reagentes e técnicas usadas neste trabalho, bem como os procedimentos experimentais utilizados para a sua realização.

2.1. Resina e químicos

A resina utilizada no trabalho experimental foi a DIAION PA316 (Mitsubishi Chemical Corporation). É uma resina macroporosa, constituída por polímeros de estireno e divinilbenzeno, de permuta aniónica de base forte do tipo I, o que significa que os seus grupos fixos são amónio quaternário ligado a grupos trimetilamónio ($\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$). A percentagem de reticulação desta resina é de 8%, segundo os dados fornecidos pelo distribuidor (tabela no anexo A).

Os aminoácidos usados como soluto em todas as experiências correspondem à forma pura e cristalina da L-fenilalanina e da L-tirosina (PS Panreac Sintesis). Os outros químicos, cloreto de sódio (NaCl), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), bem como o indicador vermelho de metilo, utilizado na aferição do HCl com o bórax, e a fenolftaleína para as titulações de NaOH e HCl, foram fornecidos pela Merck.

2.2. Determinação das propriedades físicas/químicas da resina de permuta iónica

Neste trabalho começou-se por caraterizar a resina de permuta iónica PA316 através da determinação de algumas das propriedades físicas: massa específica real, massa específica aparente, massa específica da resina húmida e massa específica do leito de resina, assim como, o teor de humidade e a porosidade interna da resina húmida. Além destas propriedades, determinou-se também a capacidade de permuta iónica.

Para a determinação das propriedades físicas da resina de permuta iónica atrás referidas, realizaram-se ensaios experimentais tendo por base a técnica de picnometria. Na determinação da capacidade de permuta iónica recorreu-se à técnica de análise volumétrica para a determinação da concentração de iões OH^- permutados entre uma amostra de resina e uma solução de volume conhecido.

Antes de se proceder a qualquer aplicação com a resina, foi efetuado o seu condicionamento, que consistiu numa “limpeza” da resina, com o objetivo de eliminar as substâncias orgânicas solúveis e as substâncias inorgânicas, como ferro e cálcio que a resina pudesse conter. O procedimento consistiu em fazer passagens de uma solução concentrada de HCl 2M, água destilada e uma solução concentrada de NaOH 2M, sucessivamente, com uma duração média de 30 minutos cada, através de um leito de resina empacotado (coluna XK 26/40, com uma altura de 35 cm e diâmetro interno de 26 mm). Por fim, para converter a resina à forma OH⁻, passou-se uma solução concentrada de NaOH pelo leito de resina durante cerca de uma hora.

2.2.1. Técnica de picnometria e de análise volumétrica

Para a determinação das propriedades físicas da resina de permuta iónica, recorreu-se à técnica de picnometria. Esta técnica consiste na determinação de massas volúmicas utilizando picnómetros de vidro com baixo coeficiente de dilatação. É uma técnica laboratorial muito utilizada por ser simples, mas requer rigor na sua execução para que os erros experimentais sejam mínimos (Carvalho, et al., 2012). Já para a determinação da capacidade da resina recorreu-se à técnica de análise volumétrica. Já para a determinação da capacidade da resina recorreu-se à técnica de análise volumétrica. A análise volumétrica é uma técnica laboratorial, mais conhecida como titulação volumétrica, e consiste na determinação de quantidades ou concentrações de soluções desconhecidas por medição do volume usado para fazer reagir essa solução com uma outra de quantidade/concentração conhecida (solução padrão). Para que se saiba qual o volume utilizado de solução, é necessário saber quando se deve parar a titulação, ou seja, quando é que cessa a reação. Nalgumas reações é visível o término da reação pela alteração de cor da solução, mas noutras reações essa mudança de cor não é visível, sendo necessário o uso de um reagente auxiliar, o indicador, que muda de cor quando a reação termina. Assim, conhecendo-se o volume gasto de solução e através da reação (estequiometria) calcula-se a concentração/quantidade dessa solução. Esta análise pode ser feita de várias maneiras, sendo necessário que a reação seja rápida e quantitativa, logo a escolha da solução padrão é bastante importante (Constantino, et al., 2004)

2.2.2. Procedimento experimental para a determinação das massas volúmicas e da percentagem de humidade

Na determinação das propriedades volúmicas da resina PA316, seguiu-se o procedimento descrito.

Começou-se por efetuar uma filtração por vácuo, num funil de Büchner, de uma amostra de resina condicionada e convertida à forma de OH-, para se remover a água sobrenadante. Em seguida pesaram-se seis picnómetros vazios e limpos numa balança de precisão (AB 204 Mettler Toledo). Após o registo das suas massas, encheram-se três dos picnómetros com água destilada e os restantes com n-heptano, e novamente, registaram-se as massas dos mesmos agora cheios. Esvaziaram-se os picnómetros e colocaram-se na estufa para secarem, guardando-os, posteriormente, em local seco.

Da resina filtrada retiram-se seis amostras de cerca de 1 g de resina húmida para colocar em cada um dos picnómetros, registando-se as massas dos picnómetros com as amostras de resina. Posteriormente, metade dos picnómetros (devidamente identificados) foram cheios com água destilada e os restantes com n-heptano e registadas as suas massas. Depois de remover o líquido sobrenadante, os picnómetros com a resina húmida são colocados numa estufa (P-Selecta 210) a uma temperatura de 100°C durante 24 horas, para que a resina secasse por completo.

Após as 24 horas, retiram-se os picnómetros da estufa e deixaram-se arrefecer num exsiccador, registando *a posteriori* as massas dos picnómetros com a resina seca. Voltaram-se a colocar os picnómetros na estufa e repetiram-se as pesagens de modo a obter-se concordância entre os valores de massa registados.

Com os valores registados nas pesagens obteve-se toda a informação necessária à determinação do teor da humidade, massa específica da resina húmida, massa específica aparente, massa específica real e porosidade interna da resina húmida, através das equações apresentadas anteriormente (Equações (6), (3), (4), (2) e (1), respetivamente) (Capítulo 1).

Para se determinar a massa volúmica do leito de resina, colocou-se uma certa quantidade de resina (na forma em que foi armazenada) numa proveta de 50 mL e perfez-se o volume com água destilada, deixando-se em repouso durante 24 horas, até as partículas de resina se encontrarem bem compactadas e registou-se o volume ocupado por estas. A massa volúmica do leito foi determinada de acordo com a Equação (5) (Capítulo 1).

2.2.3. Procedimento experimental para a determinação da capacidade de permuta iónica

Na determinação da capacidade de permuta iónica, seguiu-se o procedimento descrito.

Preparou-se 1 L de uma solução de HCl 0,1 M, por diluição de um volume conveniente da solução concentrada de HCl (37% w/w). Depois de lavar a bureta, esta foi passada 3 vezes com a solução do ácido titulante e cheia com o mesmo acima do traço correspondente ao zero da escala. Eliminaram-se as bolhas de ar e em seguida acertou-se o traço zero com a parte inferior do menisco do líquido.

De seguida, pesou-se num vidro de relógio três amostras independentes do sal $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, que foi transferido, sem perdas, para três Erlenmeyers e dissolveu-se em água destilada, identificando-se as soluções. Este método é o método das pesagens independentes, uma vez que cada pesagem e dissolução são independentes umas das outras.

Procedeu-se à aferição da solução de HCl 0,1 M, adicionando uma a duas gotas do indicador vermelho de metilo. Colocou-se o Erlenmeyer, contendo a solução de bórax com a massa exata, sobre uma folha de papel branco na base do suporte da bureta. Deixou-se cair lentamente a solução de HCl, agitando o Erlenmeyer. A adição do ácido foi suspensa logo que a solução mudou de cor para rosa pálido, registando-se o volume de ácido utilizado. Voltou-se a encher a bureta e repetiu-se a titulação descrita até três ensaios para que se obtivesse valores de volume gasto da solução de HCl concordantes.

Após se efetuarem as titulações anteriores, preparou-se 1 L de uma solução aquosa de NaOH de concentração 0,1 M, que se titulou com a solução aquosa de HCl 0,1 M. Para a aferição da solução de NaOH, mediu-se 25,00 mL da solução em questão para um Erlenmeyer, juntou-se 2 a 3 gotas de solução de fenolftaleína e procedeu-se à sua titulação com a solução de HCl anterior, até que ocorreu a mudança de cor-de-rosa para incolor. Registou-se o volume de HCl gasto e repetiu-se o procedimento até três determinações com valores concordantes.

Em seguida, pesaram-se três amostras de resina hidratada (≈ 1 g), depois de condicionada e convertida à forma OH^- , em Erlenmeyers e adicionaram-se 50,00 mL de solução aquosa de HCl 0,1 M, contendo NaCl na proporção de 50 g/L. Os Erlenmeyers foram selados e deixaram-se com agitação magnética durante 48 h, de forma a atingir o equilíbrio.

Após as 48 h, a solução sobrenadante foi filtrada para um frasco de vidro esmerilado (boca larga) e titulou-se um volume conhecido dessa solução com a solução aquosa de NaOH de concentração 0,1 M, para determinar a quantidade de iões Cl^- permutados (que é igual ao número de iões OH^- que passaram para a solução sobrenadante). A resina, cuja massa húmida é conhecida, foi colocada num cadinho de porcelana, e seca numa estufa a 100°C , durante aproximadamente 48 h. Após este tempo, retirou-se o cadinho da estufa e deixou-se arrefecer no exsiccador, registando-se a massa de resina seca.

A capacidade de permuta iónica determinou-se dividindo o número de moles de iões Cl⁻ permutados pela massa de resina seca.

2.3. Cinética de permuta iónica

Neste trabalho realizaram-se experiências para determinar a cinética de permuta iónica dos aminoácidos fenilalanina e tirosina, a partir de soluções diluídas, na resina macroporosa PA316.

Para a realização das experiências de cinética de permuta iónica utilizou-se uma instalação experimental, que teve por base um trabalho realizado por Costa e Rodrigues (1985), desenvolvido para estimar coeficientes de transferência de massa. Saunders et al (1989) concluíram, a partir de resultados experimentais, que para caudais de circulação elevados, instalações experimentais semelhantes às utilizadas por Costa e Rodrigues (1985) simulavam o comportamento de adsorvedores descontínuos perfeitamente agitados. Neste caso, em cada instante, garantia-se assim que a concentração do aminoácido era a mesma em cada ponto do sistema, tratando-se, por isso, de um sistema perfeitamente agitado. Assim, com este tipo de instalação experimental, a funcionar em condições de operação idênticas às de uma coluna de leito fixo, é possível determinar a difusividade intraparticular de aminoácidos em resinas, tendo por base os princípios de um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado.

A instalação experimental usada na realização das experiências encontra-se esquematizada na Figura 2.1, e consiste numa coluna diferencial construída para o efeito, com 20,2 cm de comprimento e 1,55 cm de diâmetro de interno, tendo-se colocado no centro desta uma camada diferencial de partículas de resina PA316 de diâmetro médio igual a 0,5 mm, com cerca de 0,59 cm de espessura (o que corresponde a uma massa de resina seca igual a 0,3126 g). A restante altura da coluna foi preenchida com um enchimento constituído por esferas de vidro de dimensão semelhante às partículas de resina. A coluna foi inserida num sistema fechado, com circulação constante de líquido, assegurado por uma bomba peristáltica (Gilson miniplus), que promovia a circulação das soluções através da mesma. As soluções eram inseridas num vaso de alimentação com 1 L de capacidade (Labbox 1000mL Boro 3.3), agitado por um agitador magnético digital (Ika biq squid).

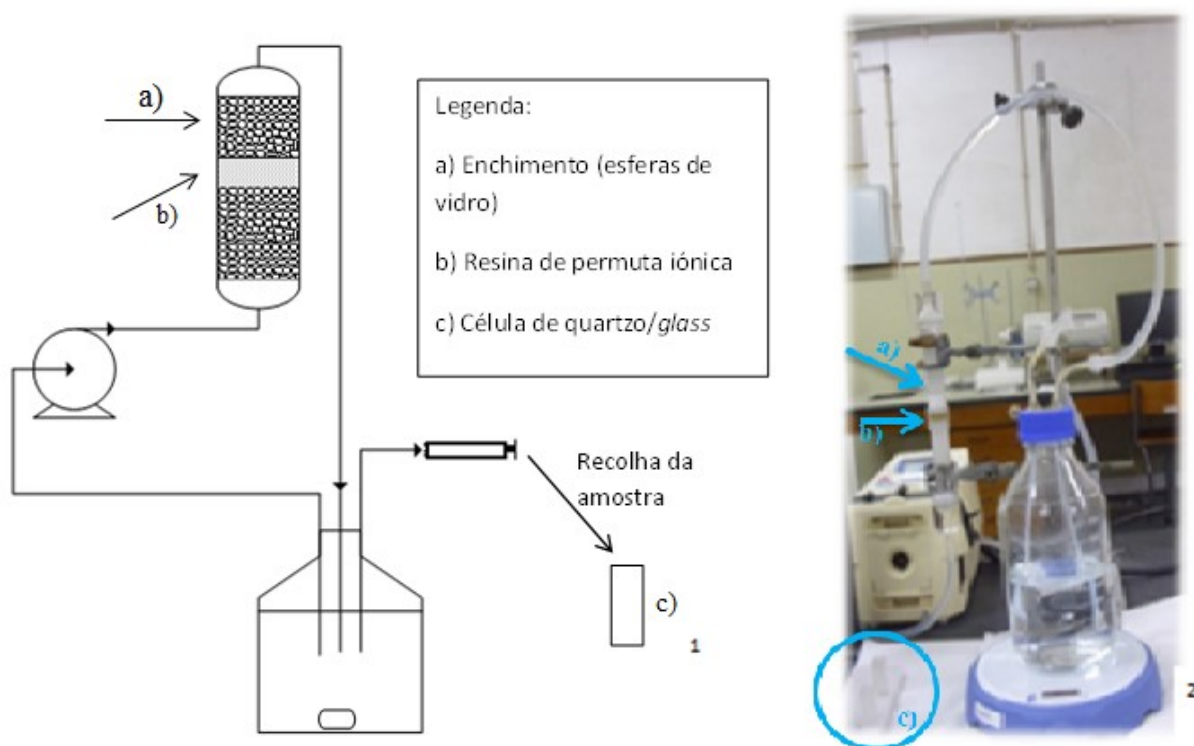


Figura 2.1: Esquema do sistema de operação (1-esquema em visio, 2 – imagem real)

Os valores das absorvâncias das soluções dos aminoácidos foram medidos num espectrofotómetro UV/Visível (UNICAM Heλios), usando uma célula de quartzo. As leituras efetuadas no espectrofotómetro foram, depois, convertidas em concentrações dos aminoácidos, mediante curvas de calibração obtidas em cada uma das experiências realizadas (Anexo B).

2.3.1. Técnica de Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica de análise ótica muito utilizada em análises físico-químicas e baseia-se no princípio de que qualquer substância pode absorver energia radiante. Assim, a luz ao passar por determinada amostra é absorvida em parte (absorvância) e a restante é transmitida (transmitância), o que leva a que cada substância tenha um espectro próprio e único. Os compostos orgânicos e, em particular, os aminoácidos absorvem energia na região do ultravioleta (Klaassen, et al., 2010). No que diz respeito aos aminoácidos usados no presente trabalho, a fenilalanina apresenta a sua máxima absorvância a um comprimento de onda de 257,2 nm e a tirosina a 274 nm.

A radiação ultravioleta não provoca alterações nas transições eletrónicas, mas faz com que haja uma vibração de maior intensidade dos átomos absorvendo energia. Quando os átomos voltam ao seu estado normal, libertam essa energia anteriormente absorvida emitindo então sinal para o espectrofotómetro (aparelho utilizado na medição de absorvâncias ou transmitâncias). Assim, por comparação entre valores para os quais existe absorção consegue-se identificar moléculas presentes na amostra e concentrações de um determinado componente, ou seja, a espectrofotometria permite em pouco tempo obter várias informações acerca de uma amostra

2.3.2. Descrição do modo operativo

Antes da realização das experiências com o objetivo de avaliar a cinética de permuta iónica dos aminoácidos, efetuaram-se alguns ensaios prévios de forma a garantir que a instalação experimental construída simulava de facto o comportamento de um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado. Depois da resina ter sido devidamente condicionada, já no interior da coluna diferencial, foi garantida que esta se encontrava na forma OH⁻, fazendo passar uma de solução de NaOH 1M em excesso e, de seguida, foi lavada com água destilada. Depois deste procedimento a coluna foi ligada em circuito fechado e seguidamente encheu-se o reservatório com água destilada para testar possíveis fugas do sistema e de modo a eliminar bolhas de ar existentes na coluna.

Entretanto, mediu-se o pH (medidor 691 pH Meter Metrohm) da solução de alimentação e colocou-se 500 cm³ desta (solução de fenilalanina 2mM, previamente preparada) no vaso de alimentação que se encontrava sobre o agitador digital (800 rpm). Por fim, impôs-se o caudal pretendido na bomba peristáltica Gilsonminiplus e iniciou-se a experiência.

O tempo foi contabilizado através de um cronómetro (Oregon Scientific). Inicialmente retiraram-se amostras da solução, diretamente do reservatório (a partir de uma seringa), para uma célula de quartzo (Hellma 10mm do tipo 100QS Quartsuprasil), de 2 em 2 minutos, posteriormente de 4 em 4 minutos e por fim de 10 em 10 minutos, medindo as absorvâncias no espectrofotómetro UNICAM HeXlios. Após a leitura de absorvância da amostra, esta foi introduzida novamente no vaso de alimentação, para garantir que não há variação no volume total da solução. Por fim, depois de se verificar que as absorvâncias das amostras não variavam significativamente entre duas amostragens, retirou-se uma terceira amostra do sistema e mediu-se o pH da mesma.

No fim de cada experiência foi necessário proceder à regeneração da resina. Assim sendo, fez-se passar pelo sistema uma solução de NaOH 1M, com um caudal quatro vezes menor do que o caudal utilizado na experiência, durante 40 a 45 minutos.

Após da passagem da solução de NaOH, fez-se circular pelo sistema água destilada durante 40 a 45 minutos, ao mesmo caudal. No fim da regeneração, retira-se uma amostra à saída do sistema e mediu-se o pH da mesma.

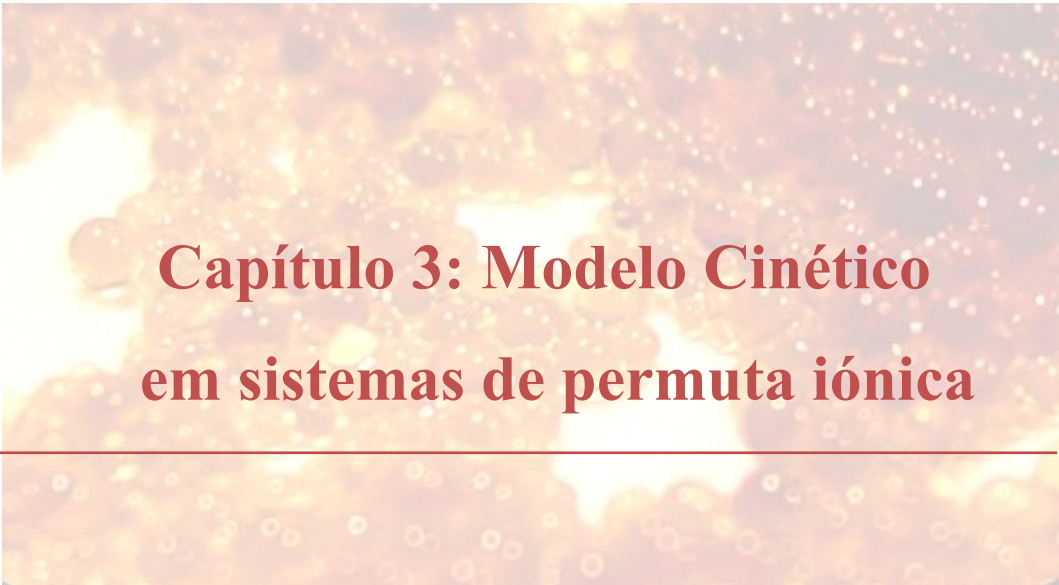
Repetiu-se o procedimento anterior para caudais de circulação de solução diferentes, mantendo-se constantes todas as outras condições de operação. Os caudais testados foram de 82 cm³ min⁻¹, 106 cm³ min⁻¹, 117cm³ min⁻¹ e 140 cm³ min⁻¹ (indicação na bomba de 25, 35, 40 e 50 rpm, respetivamente).

O procedimento estabelecido desta forma foi o usado na obtenção das curvas de adsorção dos aminoácidos (evolução da concentração dos aminoácidos, na forma livre, em solução) com o intuito de determinar as difusividades intraparticulares.

Antes de se iniciar cada experiência houve o cuidado de obter a curva de calibração referente ao aminoácido utilizado, a partir de seis a oito soluções padrão do aminoácido.

A resina usada em todos os ensaios foi sempre a mesma, tendo sido várias vezes regenerada. Terminadas todas as experiências, retirou-se a resina e pesou-se após secagem, tendo-se obtido o valor de 0,3126 g. O volume total da solução em circulação usado nas experiências foi de 73 mL, onde está incluído o volume da solução existente nas tubagens e na coluna.

Todos os ensaios apresentados na secção de discussão de resultados foram realizados com estas condições operatórias, apenas se fazendo variar as concentrações da solução de alimentação.



Capítulo 3: Modelo Cinético em sistemas de permuta iónica

3. Modelo cinético em sistemas de permuta iónica

Para um bom entendimento de um processo de permuta iónica é imperativo o conhecimento da sua cinética e da sua estequiometria, de forma a identificar as equações subjacentes à transferência de massa e, a partir destas, ser possível modelar o processo.

Para se estabelecer o modelo matemático é necessário, primeiro, efetuar um estudo cinético onde se deve identificar o mecanismo subjacente ao processo bem como o passo determinante da velocidade. Só assim é possível determinar as leis de velocidade pelo qual o sistema se rege de modo a se efetuar uma previsão teórica de como varia a velocidade do processo.

Assim, num processo de permuta iónica primeiro entende-se como se efetua a troca de iões, estuda-se a transferência de massa para que se conheça os parâmetros cinéticos, formulando, no final, o modelo matemático. Após a formulação do modelo, deve-se verificar a sua aplicabilidade em sistemas de permuta iónica. Na permuta iónica, o mecanismo fundamental é a transferência de massa, pois existe transferência de iões entre a solução e a resina. Existe, portanto, convecção de massa no exterior, no seio da solução (fase líquida), difusão no filme de líquido junto da interface entre a resina e a solução, e, por último, existe difusão no interior dos macroporos da resina. Estudos feitos revelam que, na maioria das vezes, pode-se considerar a resistência à difusão externa de massa desprezável, sendo a difusão interna nos macroporos o passo determinante do processo (Moreira, 2010).

3.1. Modelo de núcleo decrescente

O modelo do núcleo decrescente é um modelo já utilizado para descrever vários processos que envolvam partículas em meios líquidos, como a redução de óxidos metálicos, ou em adsorção (Pritzker, 2005). Trata-se de um modelo aproximado a modelos de fronteira móvel, sendo esta definida como a fronteira fictícia que separa uma parte de partícula de adsorvente já convertida de uma outra porção de adsorvente que ainda se mantém na sua forma original.

Admita-se dois iões de igual carga A e B, onde o ião A é o ião inicialmente ligado aos grupos fixos da resina e o contra-ião B é o ião que vai ser adsorvido ao longo do processo. Inicialmente, a resina encontra-se na forma R-A, mas em contacto com uma solução onde existe B ocorre a permuta entre A e B. Segundo este modelo, a conversão do permutador iónico progride segundo uma fronteira (chamada de frente de reação) que separa uma concha

completamente convertida à forma R-B, de um núcleo, ainda no seu estado inicial R-A, evoluindo desde a superfície da partícula até ao seu centro (Streat, 1982).

Hipóteses do modelo:

- a) O sistema é isotérmico;
- b) As partículas de resina são de igual tamanho, esféricas e não sofrem alterações no decorrer da permuta;
- c) A velocidade de avanço da fronteira que separa a concha do núcleo é lenta relativamente à difusão através da concha, pelo que, em cada instante pode-se considerar que as condições são as de estado estacionário para a difusão do contra-íão B no interior da partícula;
- d) A permuta do contra-íão A na estrutura da resina com o contra-íão B na solução é instantânea;
- e) A difusão e a fixação ocorrem separadamente e segundo cinco passos sequenciais:
 - Difusão do contra-íão B da solução através do filme de líquido, até à superfície da partícula;
 - Penetração e difusão de B através da concha convertida, até à superfície do núcleo não reagido da resina, contendo o contra-íão A;
 - Permuta de A e B
 - Difusão de A através da concha até à superfície da partícula;
 - Difusão dos contra-íões A através do filme líquido até ao seio da solução.

A Figura 3.1 representa esquematicamente um corte de uma partícula de resina num determinado instante.

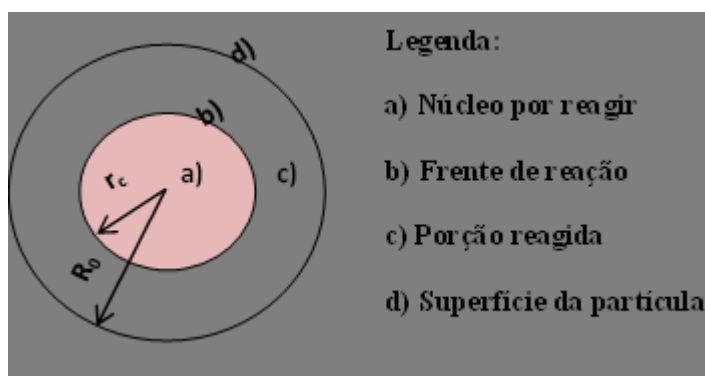


Figura 3.1: Representação da frente de reação na partícula de resina

A progressão da permuta depende da transferência de massa interna e da transferência de massa no filme. Então, o tempo decorrido pode ser descrito da seguinte forma:

$$t = f(\text{difusão no filme}) + f(\text{difusão interna}) \quad (14)$$

O gradiente da quantidade de moles do contra-íon B numa posição qualquer da concha (porção reagida), no raio r_c , é dado por:

$$\frac{\partial n_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{4}{3} \pi (R_0^3 - r_c^3 \times q_0 \rho_{ap}) \right) \quad (15)$$

Nesta equação, n_B é o número de moles de contra-íon B (aminoácido) dentro da resina num dado instante de tempo, r_c é o raio do núcleo por reagir, q_0 é a capacidade da resina, ρ_{ap} é a massa volúmica aparente da partícula e R_0 o raio da partícula.

Obtendo-se então:

$$\frac{dn_B}{dt} = -4\pi r_c^2 \times q_0 \rho_{ap} \times \frac{dr_c}{dt} \quad (16)$$

Como à medida que a permuta iónica progride, a quantidade dos contra-íons B na forma livre fixados pela resina aumenta, a necessidade do sinal negativo na Equação (16) justifica-se pelo facto do raio do núcleo não convertido decrescer com o tempo.

Se se considerar que a etapa controlante do processo é a transferência de massa do contra-íon B através do filme de líquido em torno da partícula de resina, obtém-se:

$$\frac{dn_B}{dt} = k_f \times (C_B^0 - 0) \times 4\pi R_0^2 \quad (17)$$

Onde k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme de líquido, C_B^0 é a concentração do contra-íon B no seio do líquido e, como se admitiu que o processo de permuta entre os contra-íons é instantâneo, a concentração do contra-íon B na solução em contacto com a superfície da resina é nula.

Igualando as Equações (16) e (19) obtém-se:

$$k_f \times (C_B^0 - 0) \times 4\pi R_0^2 = -4\pi r_c^2 \times q_0 \rho_{ap} \times \frac{dr_c}{dt} \quad (18)$$

Integrando entre $t = 0$, em que $r_c = R_0$ (ainda não houve permuta entre os contra-íons) e um instante t , em que o raio do núcleo não convertido é r_c ,

$$\int_{R_0}^{r_c} r_c^2 \partial dr_c = \frac{-k_f \times R_0^2 \times C_B^0}{q_0 \rho_{ap}} \int_0^t dt \quad (19)$$

Resulta:

$$(r_c^3 - R_0^3) = 3 \frac{-k_f \times R_0^2 \times C_B^0 \times t}{q_0 \rho_{ap}} \quad (20)$$

Resolvendo a equação anterior em ordem a t , obtém-se:

$$t = \frac{q_0 \rho_{ap} R_0}{3 k_f C_B^0} \times \left[1 - \left(\frac{r_c}{R_0} \right)^3 \right] \quad (21)$$

Se o fenómeno de transporte limitante for a difusão no interior dos macroporos da partícula de resina e, admitindo, em cada instante as condições de estado estacionário, a taxa de difusão do contra-íão B, dn_B/dt , é obtida através da 1ª lei de Fick:

$$\frac{dn_B}{dt} = - \frac{D_B \times \varepsilon_p}{\tau_p} \times 4\pi r_c^2 \times \frac{dC_B}{dr_c} \quad (22)$$

onde D_B é a difusividade molecular para o contra-íão B, τ_p é a tortuosidade dos poros na partícula de resina e ε_p é a porosidade da partícula de resina, estando a equação sujeita às condições fronteira seguintes,

$$r_c = R_0 \rightarrow C_B = C_B^0 \quad (23)$$

$$r_c = r_c \rightarrow C_B = 0 \quad (24)$$

considerando que o volume da solução do contra-íão B livre é suficiente grande para a variação de concentração não ser significativa durante o processo de permuta (meio infinito).

Integrando a equação anterior entre as condições fronteira e rearranjando,

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{-D_B \varepsilon_p \times R_0 r_c \times C_B^0 \times 4\pi}{(-r_c + R_0) \tau_p} \quad (24)$$

Igualando, agora, as Equações (16) e (25), tendo em atenção que a taxa de difusão do contra-íão B, dn_B/dt , é uma grandeza negativa, obtém-se,

$$-4\pi r_c^2 \times q_0 \rho_{ap} \times \frac{dr_c}{dt} = \frac{D_B \varepsilon_p \times R_0 r_c \times C_B^0 \times 4\pi}{(-r_c + R_0) \tau_p} \quad (25)$$

e integrando entre R_0 para $t = 0$ e r_c para um instante genérico t ,

$$\int_{R_0}^{r_c} (-r_c + R_0) \times r_c dr_c = \frac{-D_B \varepsilon_p \times R_0 \times C_B^0}{\tau_p q_0 \rho_{ap}} \int_0^t dt \quad (26)$$

Obtém-se,

$$-\left[\frac{r_c^3}{3}\right]_{R_0}^{r_c} + R_0 \left[\frac{r_c^2}{2}\right]_{R_0}^{r_c} = \frac{-D_B \varepsilon_p \times R_0 \times C_B^0}{\tau_p q_0 \rho_{ap}} (t - 0) \quad (27)$$

Que, por sua vez, é igual a:

$$-2(r_c^3 - R_0^3) + 3R_0(r_c^2 - R_0^2) = 6 \times \frac{-D_B \varepsilon_p \times R_0 \times C_B^0}{\tau_p q_0 \rho_{ap}} \times t \quad (29)$$

Que, rearranjando vem,

$$-2\left(\frac{r_c^3}{R_0^3}\right) + 2 + 3\left(\frac{r_c^2}{R_0^2}\right) - 3 = 6 \times \frac{-D_B \varepsilon_p \times C_B^0 \times t}{\tau_p q_0 \rho_{ap} \times R_0^2} \quad (30)$$

E, finalmente, explicitando em ordem a t , obtém-se,

$$t = \frac{R_0^2 \times \tau_p q_0 \rho_{ap}}{6D_B \varepsilon_p \times C_B^0} \left(2\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 - 3\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^2 + 1 \right) \quad (31)$$

Substituindo-se a Equação (21) e a Equação (31) na Equação (14) obtém-se, então, que:

$$t = \frac{q_0 \rho_{ap} R_0}{3k_f C_B^0} \times \left(1 - \left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \right) + \frac{R_0^2 \times \tau_p q_0 \rho_{ap}}{6D_B \varepsilon_p \times C_B^0} \left(2\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 - 3\left(\frac{r_c}{R_0}\right)^2 + 1 \right) \quad (32)$$

quando os passos sequenciais relativos à transferência de massa no exterior e no interior da partícula de resina têm que ser considerados em simultâneo, pelo facto de não existir um mecanismo dominante para a transferência do contra-íão B.

Definindo-se o fator de conversão da resina (F) por

$$F = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \quad (33)$$

que não é mais do que a razão entre o volume da concha já reagida no interior da partícula e o volume total da partícula.

A equação anterior pode, ainda, ser reescrita como:

$$F = 1 - \left(\frac{r_c}{R_0}\right)^3 \quad (34)$$

Da adimensionalização da equação global e introduzindo o fator de conversão, obtém-se a seguinte equação:

$$\theta = \frac{D_B q_0 \rho_{ap}}{3k_f C_B^0 R_0} F + \frac{\tau_p q_0 \rho_{ap}}{6\varepsilon_p \times C_B^0} \left(2(1 - F) - 3(1 - F)^{\frac{2}{3}} + 1\right) \quad (35)$$

Onde θ corresponde ao tempo na sua forma adimensionalizada e é dado por:

$$\theta = \frac{t D_B}{R_0^2} \quad (36)$$

3.2. Simulações matemáticas

Os modelos matemáticos são usados para traduzir matematicamente um processo físico ou químico. Através do modelo do núcleo decrescente é possível prever como pode variar a concentração de um aminoácido no sistema fechado, perfeitamente agitado descrito anteriormente. Para tal, foi necessário ter em conta todos os parâmetros cinéticos do modelo matemático, bem como as condições de operação usadas.

Ao analisar o modelo do núcleo decrescente constata-se que a equação final (Equação (35)) é constituída por dois termos. O primeiro termo diz respeito à transferência do aminoácido no filme no filme de líquido que envolve a partícula de resina, que corresponde à primeira fase da transferência de massa, e o segundo termo corresponde à difusão interna do aminoácido, onde ocorre a adsorção na porção não “reagida” da partícula.

Nas simulações que se seguem assumiu-se que o contra-íão B seria a fenilalanina e considerou-se que a concentração inicial da fenilalanina (Phe) na solução era $C_{Phe}^0 = 2\text{mM}$. Os restantes parâmetros relativos à resina: $q_0 = 2,3 \text{ mmol/g}$, $\varepsilon_p = 0,7018$ e $\rho_{aparente} = 0,3517\text{g/cm}^3$, foram obtidos experimentalmente, tal como se indicou na secção experimental. O valor de τ_p foi assumido como sendo igual à unidade.

De modo a estudar a influência de cada termo na evolução da conversão da resina (F) à forma iónica do aminoácido Phe, foram realizadas algumas simulações. Primeiro, realizaram-se simulações tendo em conta apenas a transferência de massa do aminoácido Phe no filme de líquido, ou seja, assumiu-se que a resistência à transferência de massa no interior da partícula era desprezável (segundo termo da equação nulo). Assim, obtiveram-se valores da evolução

de F com o tempo, variando apenas o parâmetro k_f (coeficiente de transferência de massa para o exterior da partícula) entre valores de 1×10^{-2} m/s a 5×10^{-4} m/s, mantendo todos os restantes parâmetros constantes.

Segue-se a Figura 3.2, representativa dos resultados obtidos para a simulação descrita.

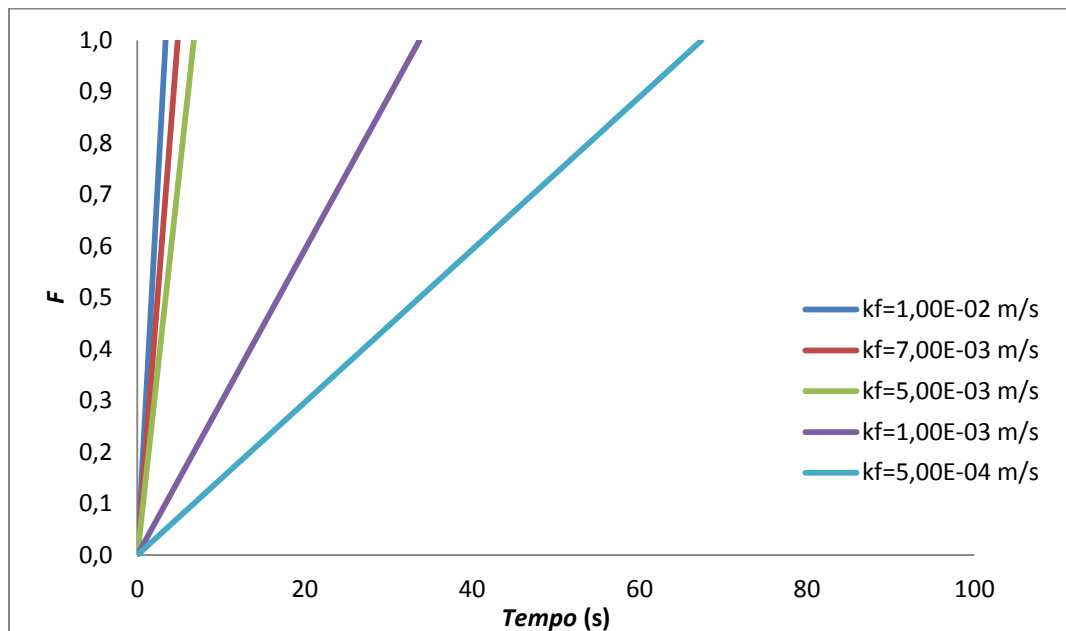


Figura 3.2: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo de núcleo decrescente, para diferentes valores de k_f .

Analisando a Figura 3.2. constata-se que a conversão da resina é mais rápida para valores de k_f maiores, tal como seria de esperar. Como se admitiu para desenvolver o modelo do núcleo decrescente que a permuta dos contra-íões é instantânea, o processo de permuta iónica é controlado pela transferência de massa do aminoácido *Phe*, neste caso, no filme de líquido em torno das partículas de resina. Ora, como para coeficientes de transferência de massa superiores corresponde uma maior taxa de transferência do aminoácido *Phe* em direção ao contra-íão da resina, a evolução da conversão da resina é mais rápida. Para o valor maior de k_f usado nas simulações (1×10^{-2} m/s) a conversão da resina de permuta iónica é total ao fim de 3,37 s, tal como se pode ver na Figura 3.2.

Considerando, agora, que a resistência à transferência de massa do aminoácido *Phe* é desprezável (primeiro termo da Equação (36) nulo), fizeram-se novas simulações. Considerando, então, apenas a difusão interna (D_{Phe}), o parâmetro alterado foi a difusividade do aminoácido, D_{Phe} , entre valores 5×10^{-8} m²/s e 8×10^{-10} m²/s, mantendo-se todos os restantes parâmetros constantes. Os resultados obtidos estão representados na figura seguinte

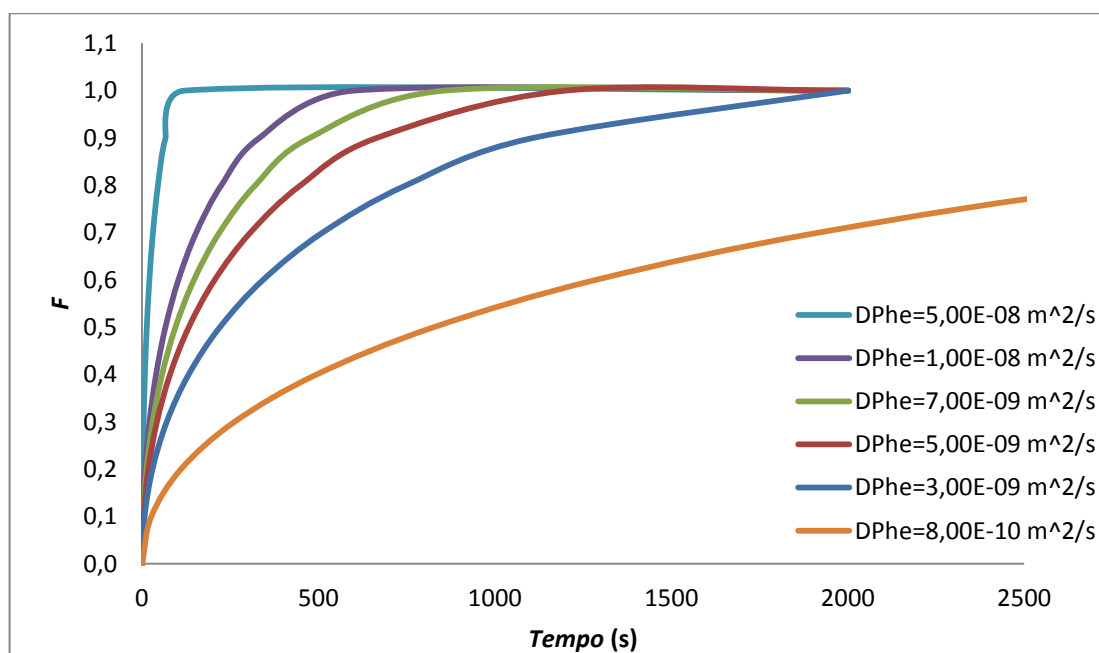


Figura 3.3: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo de núcleo decrescente, para diferentes valores de difusividade.

Para esta simulação verifica-se que não existe linearidade entre o fator de conversão e a difusividade, como se constatou na simulação anterior entre o mesmo fator e o k_f .

Analisando para os tempos obtidos, constata-se claramente que o tempo para obter um dado grau de conversão é muito superior aos tempos obtidos na simulação anterior. Pode-se concluir assim que, entre a difusão no filme e a difusão interna, esta última é o passo determinante da adsorção do aminoácido por permuta iónica.

Posteriormente, foram realizadas as simulações tendo em conta os dois tipos de difusão em simultâneo. Na Figura 3.4 apresentam-se os resultados da influência doacima k_f e mantendo-se D_{phe} constante e igual a $6,432 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor foi obtido através da correlação empírica de Wilke e Chang, que se encontra no Anexo C (Wilke, et al., 1955).

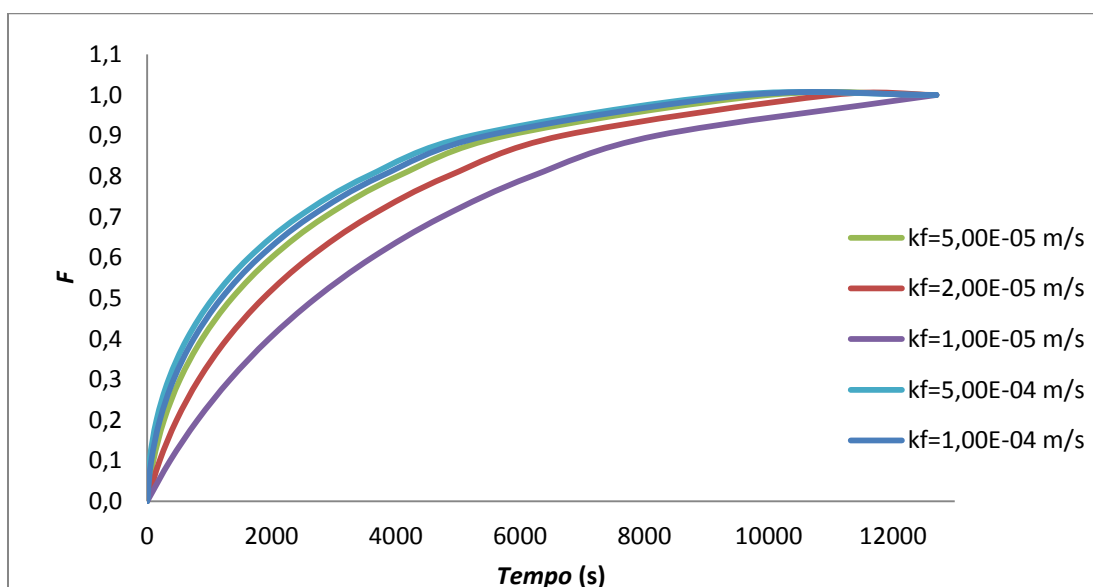


Figura 3.4: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo do núcleo decrescente, tendo em conta convecção no filme de líquido exterior e difusão no interior da resina, para valores diferentes de k_f .

Numa segunda fase foram feitas simulações mantendo o valor de k_f constante e alterando o valor de D_{Phe} . O valor para o coeficiente de transferência de massa para o aminoácido *Phe* foi obtido através de correlações empíricas devidas a três autores diferentes (Carberry, 1960), (Kataoka, et al., 1773) e (Wakao, et al., 1375-1384), referidas no anexo D. Nas simulações foi usada a média das três estimativas obtidas para k_f ($k_f = 6,67 \times 10^{-5} m/s$). Os resultados estão representados de seguida, na Figura 3.5.

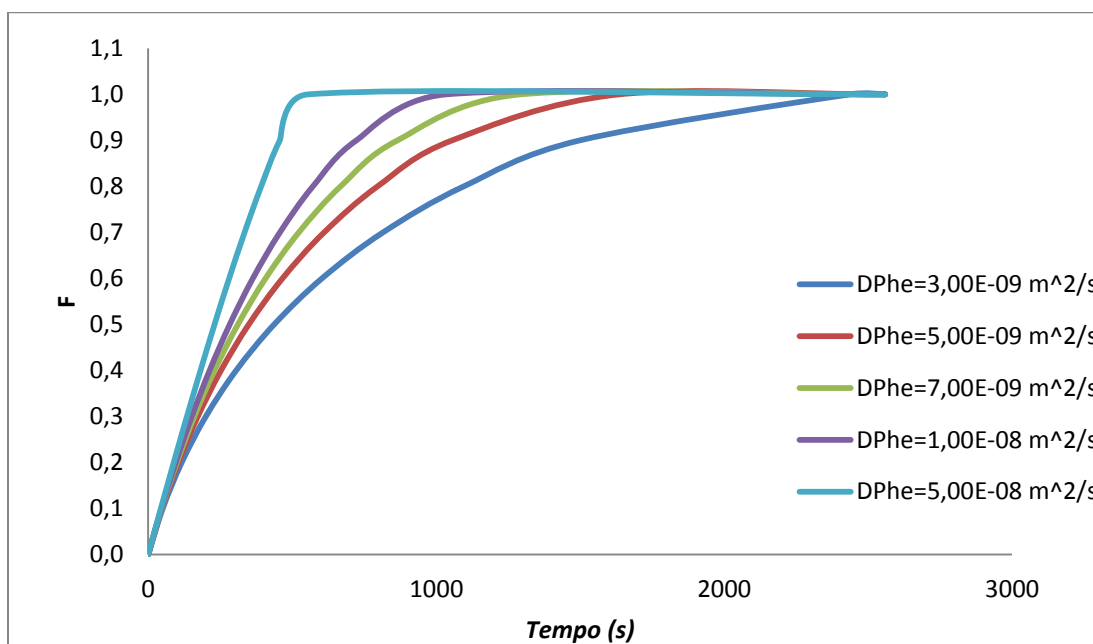


Figura 3.5: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo de núcleo decrescente tendo em conta os dois tipos de difusão para valores diferentes de difusividades.

Depois de analisar os resultados das simulações acima referidas, constata-se (ver Figura 3.4) que garantindo coeficientes de transferência de massa suficientemente elevados (superiores a $5,00 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) o fator determinante da conversão da resina à forma *Phe* é a difusão interna. De facto, para valores elevados de k_f a resistência à transferência de massa no filme de líquido no exterior passa a ser desprezável face à resistência oferecida à difusão do aminoácido no interior dos poros da resina de permuta iónica. Assim, o fator determinante para os tempos de conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, é a difusão interna.

Como nas experiências realizadas se garantiu que o caudal de recirculação da solução do aminoácido através do leito de partículas de resina era suficientemente elevado para a resistência à transferência de massa no exterior ser desprezável, os parâmetros cinéticos do modelo do núcleo decrescente ajustados foram os relativos à difusão interna, usando-se o valor de coeficiente de transferência de massa para o exterior obtido através de correlações empíricas.

Até aqui as simulações efetuadas resultaram da variação de parâmetros inerentes à transferência de massa na equação que traduz o modelo do núcleo decrescente: k_f e D_{Phe} . De seguida, apresentam-se estudos da influência da concentração do aminoácido em solução no fator de conversão e, ainda, das propriedades da resina de permuta iónica, como a porosidade interna, o raio da partícula e a sua capacidade de permuta iónica. Nas simulações que se seguem, a fenilalanina é o contra-íão e utilizam-se parâmetros que se mantêm constantes: a difusividade da fenilalanina (D_{Phe}) igual a $6,432 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, o k_f igual a $6,0559 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ e o $\rho_{aparente}$ igual a $0,3517 \text{ g/cm}^3$.

Para se entender de que forma a concentração inicial de aminoácido na solução externa afeta a cinética prevista pelo modelo do núcleo decrescente, realizaram-se as simulações sintetizadas na Figura 3.6, sendo $\varepsilon_p = 0,7018$, $R_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $q_0 = 2,3 \text{ mmol/grs.}$

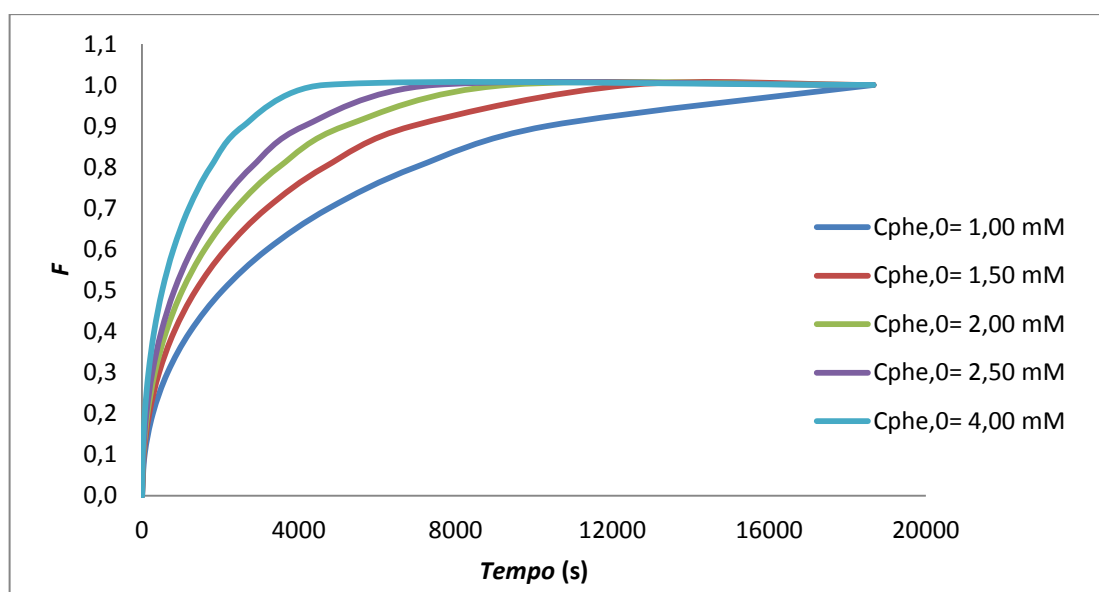


Figura 3.6: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo de núcleo decrescente, para valores diferentes da concentração inicial da solução externa ($C_{Phe,0}$).

Da análise da Figura 3.6 conclui-se que, quanto maior a concentração de aminoácido inicial, mais rápida é a conversão da resina, uma vez que há um maior diferencial de concentração de iões disponíveis na solução para efetuar a permuta iónica.

Com a Figura 3.7 pretende-se avaliar a influência do raio das partículas da resina, na conversão da partícula. Assim, fez-se variar o valor do raio da partícula e todos os outros restantes parâmetros forma mantidos fixos e iguais aos usados na simulação anterior, sendo que a concentração de fenilalanina ($C_{Phe,0}$) é igual a 2,0 mM e o raio da partícula variou entre $1,5 \times 10^{-4}$ m e 4×10^{-4} m.

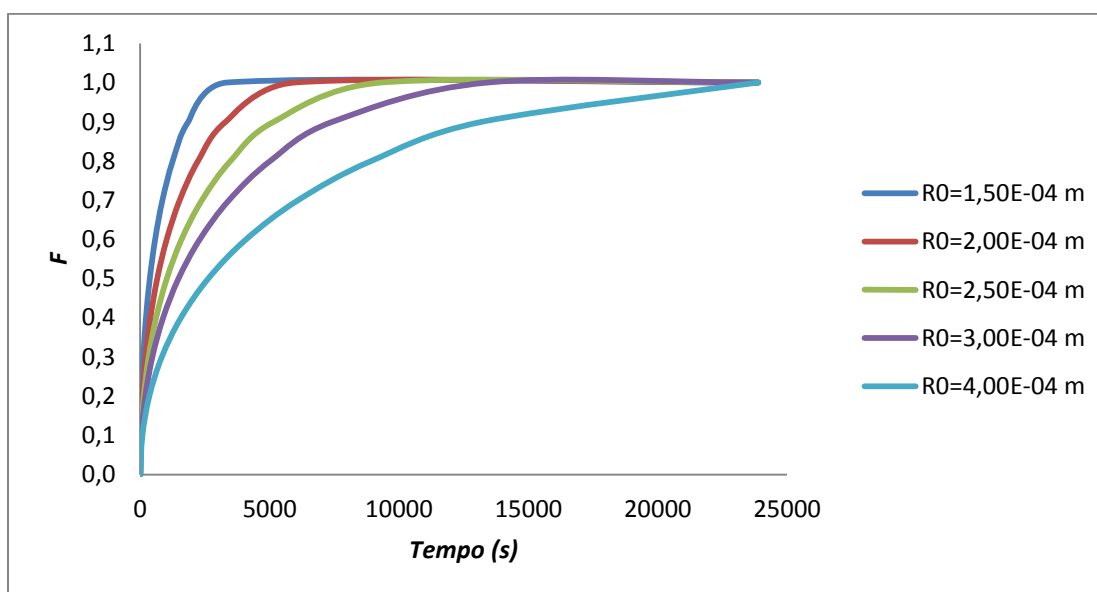


Figura 3.7: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo do núcleo decrescente, para valores diferentes do raio da partícula de resina.

Ao analisar o gráfico obtido, verifica-se que aumentando o raio da partícula, a conversão da mesma é mais lenta. Para partículas de resina de permuta iónica com dimensões maiores, existe um aumento de centros ativos e o percurso para a difusão do aminoácido no interior é também maior, o que contribui aumentar o tempo necessário para obter uma dada conversão de partícula.

De seguida, variou-se a porosidade interna da partícula de resina húmida, mantendo-se os restantes parâmetros constantes. A variação deste parâmetro fixou-se entre 0,20 e 0,90.

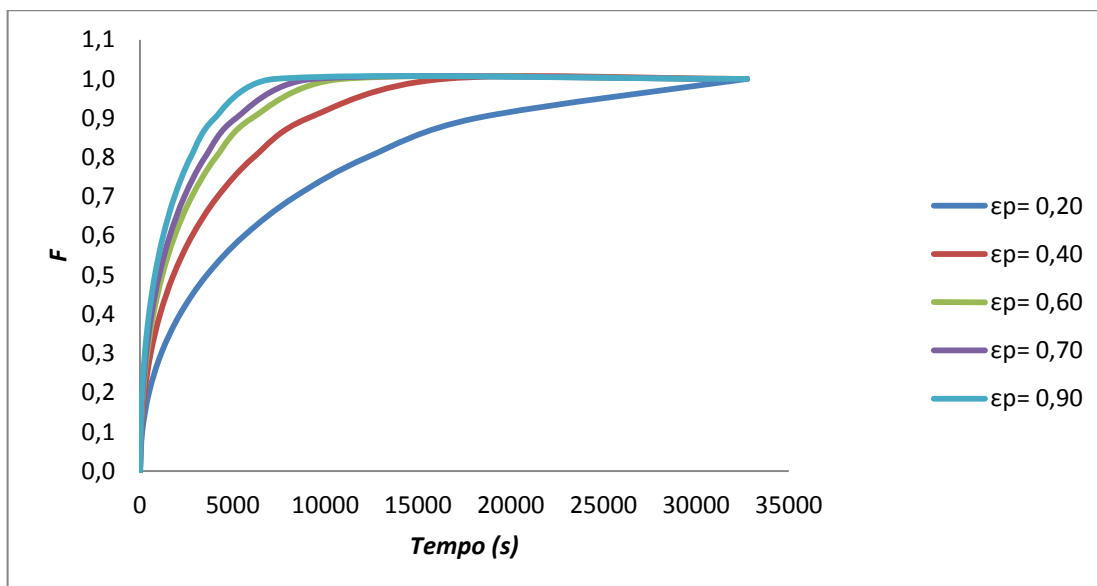


Figura 3.8: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo do núcleo decrescente, para valores diferentes da porosidade interna da partícula de resina húmida.

Por análise da Figura 3.8, verifica-se que o aumento da porosidade leva a uma conversão na partícula mais rápida uma vez que, se a resina é mais porosa, existem mais espaços vazios na sua estrutura, o que conduz a uma rápida acessibilidade do aminoácido aos centros ativos, sendo mais rápida a permuta iónica.

A última simulação efetuada foi a variação da capacidade de permuta da resina, variando o seu valor entre 1,5 mmol/grs e 4,0 mmol/grs. Os restantes parâmetros mantiveram-se constantes. O resultado obtido da simulação encontra-se representado na Figura 3.9.

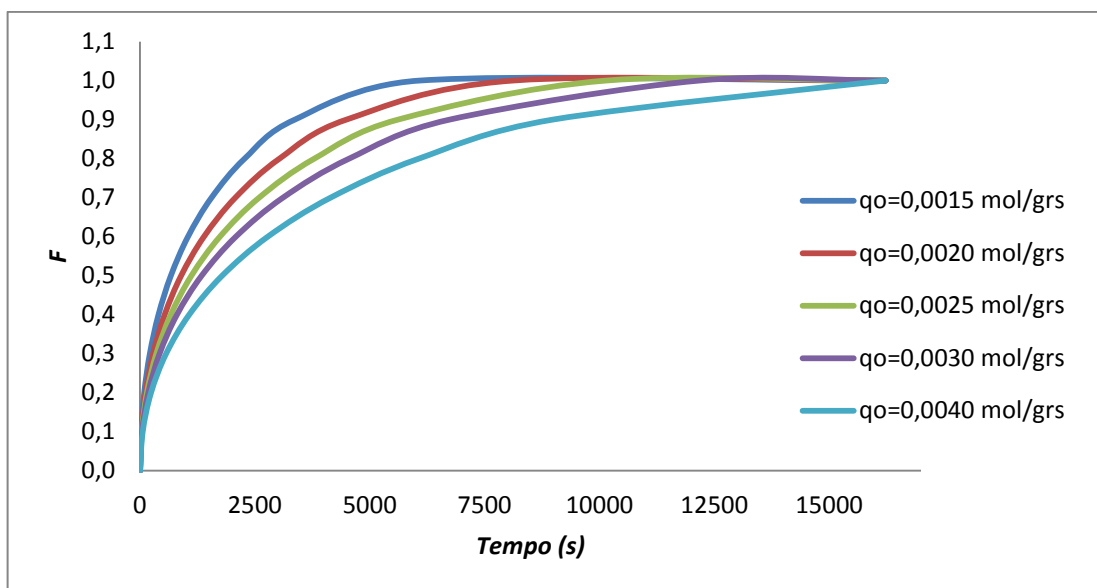
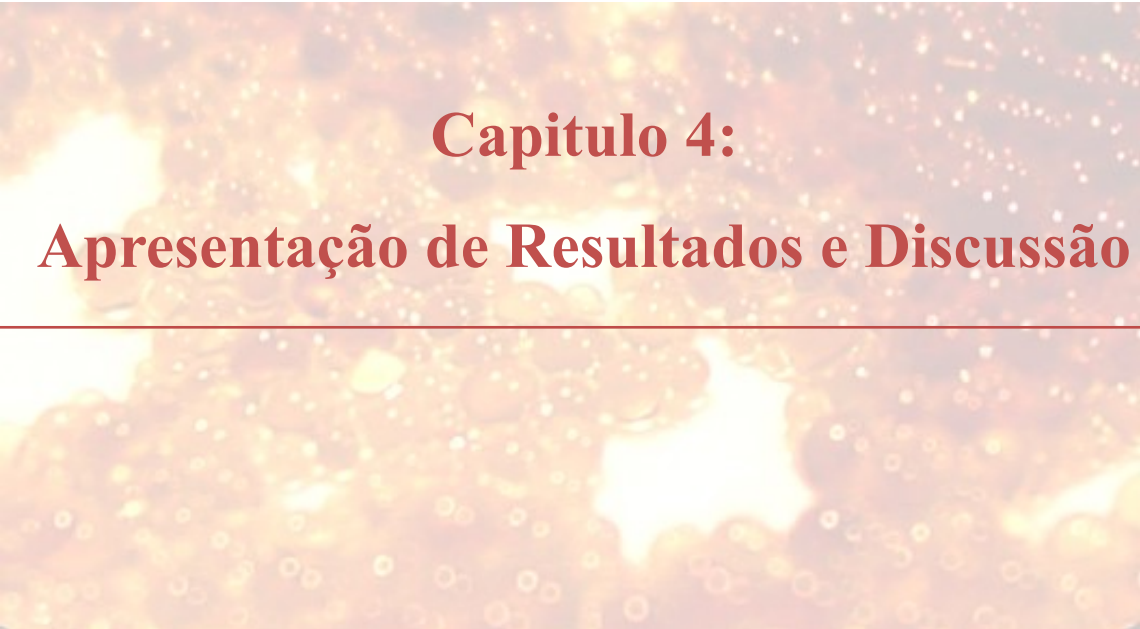


Figura 3.9: Curva da evolução da conversão da resina de permuta iónica, à forma *Phe*, obtida com o modelo do núcleo decrescente, para diferentes valores de capacidade de permuta (q_0) da resina.

Conversões mais rápidas correspondem a capacidade de resina menor, tal como se pode observar da Figura 3.9, uma vez que uma menor capacidade leva a que haja menos locais ativos capazes de fixarem iões.

Através dos resultados das simulações obtidas verifica-se que a conversão da resina à forma iónica do aminoácido Phe é mais rápida para valores de concentração de aminoácido inicial, de porosidade interna da resina húmida e k_f maiores, tendo o efeito contrário quando os valores do raio da partícula e q_0 são maiores. O passo limitante à transferência de massa é a difusão interna, uma vez que a variação de D_{Phe} causa uma maior variação nos tempos de conversão da resina do que a variação do k_f .



Capítulo 4:

Apresentação de Resultados e Discussão

4. Apresentação de Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos ao longo do trabalho, de acordo com os procedimentos experimentais descritos na secção anterior, assim como os ajustes às experiências cinéticas, obtidas com o modelo do núcleo decrescente.

4.1. Propriedades físicas e químicas da resina PA316

Como já foi referido anteriormente, as propriedades da resina têm uma grande importância para a compreensão do comportamento da resina e da sua capacidade como meio para uma separação. Na Tabela 4.1, apresentam-se os resultados obtidos para as propriedades físicas e químicas obtidas para a resina utilizada (PA316).

Tabela 4.1. Propriedades físicas obtidas experimentalmente para a resina PA316.

$\rho_{\text{real}} (\text{g}_{\text{rs}} / \text{cm}^3_{\text{rs}})$	1,1794
$\rho_{\text{húmida}} (\text{g}_{\text{rh}} / \text{cm}^3_{\text{rh}})$	1,0073
$\rho_{\text{aparente}} (\text{g}_{\text{rs}} / \text{cm}^3_{\text{rh}})$	0,3517
$\rho_{\text{leito}} (\text{g}_{\text{rh}} / \text{cm}^3_{\text{leito}})$	0,1012
$\varepsilon_p (\text{adimensional})$	0,7018
$H (\%)$	52,6967

O valor da massa específica real ($1,1794 \text{ g}_{\text{r.s.}} / \text{cm}^3_{\text{r.s.}}$), enquadra-se nos valores expectáveis, uma vez que se aproxima dos valores obtidos em trabalhos anteriormente realizados com a mesma resina ou semelhantes (Alegria, 2012), (Moreira, et al., 2005). A resina tem uma taxa de reticulação baixa (8%), o que significa que o número de ligações de divinilbenzeno (as ligações cruzadas), não são muito elevadas, tornando a matriz da resina mais elástica e, consequentemente, a percentagem de humidade da resina irá ser elevada. A percentagem de humidade obtida para a resina foi cerca de 53%, um pouco acima do intervalo apresentado na Tabela A.1, em anexo (Anexo A).

As resinas, na presença de solventes polares como a água, aumentam de volume (Helfferich, 1962). O intumescimento das partículas de resina, que é um comportamento comum em resinas de permuta iónica, resulta de um alongamento das cadeias da matriz da resina e deve-

se, entre outras razões, ao facto do interior da resina ser comparável a uma solução iónica muito concentrada, o que justifica que a matriz adsorva solvente com o objectivo de diluir essa solução. Quanto maior for a elasticidade da matriz da resina, maior a percentagem de humidade e maior a porosidade interna. A resina, ao ter uma elevada percentagem de humidade, terá também um valor de massa volúmica aparente ($\rho_{aparente}$) baixa, pois esta propriedade é inversamente proporcional ao volume das partículas de resina.

O valor da porosidade interna da partícula, calculado através das massas volúmicas real e aparente, determinadas para a resina (Equação (1)), é de 0,7018. O facto do valor da massa volúmica aparente ser baixo, faz com que a porosidade aumente e, numa resina muito porosa, o acesso aos centros ativos é maior. De registar que estas duas propriedades referidas são diferentes de valores obtidos em trabalhos publicados anteriormente (Moreira, 2010).

Na Tabela 4.2 apresentam-se os resultados obtidos das titulações para o número de moles de OH^- permutados, da massa de resina seca e húmida usadas e a capacidade de permuta iónica determinada para a resina PA316, de acordo com o procedimento experimental descrito no Capítulo 2.

Tabela 4.2: Capacidade de permuta iónica da resina PA316 (resina na forma OH^-).

Ensaio	n_{OH^-} permutados (mol)	m_{resina} seca (g)	m_{resina} húmida (g)	q_0 (mmol/g _{rs})	q_0 médio (mmol/g _{rs})	q_0 (mmol/g _{rh})	q_0 médio (mmol/g _{rh})
1	$8,3856 \times 10^{-4}$	0,3407	1,0037	2,4614	2,3181	0,8355	0,7868
	$7,4093 \times 10^{-4}$			2,1748		0,7382	
	$7,8974 \times 10^{-4}$			2,3181		0,7868	
2	$8,3856 \times 10^{-4}$	0,3421	1,0079	2,4511	2,2133	0,8320	0,7513
	$7,8974 \times 10^{-4}$			2,3084		0,7836	
	$6,4331 \times 10^{-4}$			1,8804		0,6383	
3	$8,3856 \times 10^{-4}$	0,3436	1,0122	2,4407	2,3460	0,8284	0,7963
	$7,4093 \times 10^{-4}$			2,1566		0,7320	
	$8,3856 \times 10^{-4}$			2,4407		0,8284	

A capacidade de permuta iónica obtida com base na média de três ensaios foi de 2,30 mmol por massa de resina seca e de aproximadamente 0,78 mmol tendo por base massa de resina húmida.

4.2. Estudo da cinética de permuta iónica

4.2.1. Estabelecimento das condições de operação

Antes de se realizarem as experiências cinéticas propriamente ditas, efectuaram-se alguns ensaios de forma a garantir que a instalação experimental construída e os procedimentos de operação, simulavam um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado.

As Figuras 4.1 a 4.3 permitem avaliar o efeito do caudal volumétrico de circulação da solução de aminoácido através do leito de partículas de resina. Cada curva representa a concentração de *Phe* presente no líquido em circulação, em função do tempo. À exceção do caudal volumétrico, todos os outros parâmetros operatórios se mantiveram constantes (concentração inicial de *Phe* na solução, temperatura, massa de resina no leito, pH da solução, etc). Os ensaios realizados decorreram na instalação descrita na secção experimental, sendo as condições de operação as seguintes: temperatura ambiente ($T \approx 25^{\circ}\text{C}$), $C_{Phe} = 2 \text{ mM}$ e $C_{NaOH} = 1 \text{ M}$.

As concentrações de *Phe* na solução em circulação foram obtidas através de retas de calibração, que se apresentam no Anexo B. Estas foram determinadas antes de se iniciar cada uma das experiências cinéticas.

Para um caudal de circulação igual a $82 \text{ cm}^3/\text{min}$, obtiveram-se os valores experimentais apresentados na Figura 4.1 para a concentração ao longo do tempo, tendo em conta a equação obtida para a reta de calibração e as leituras das absorvâncias no espectrofotómetro.

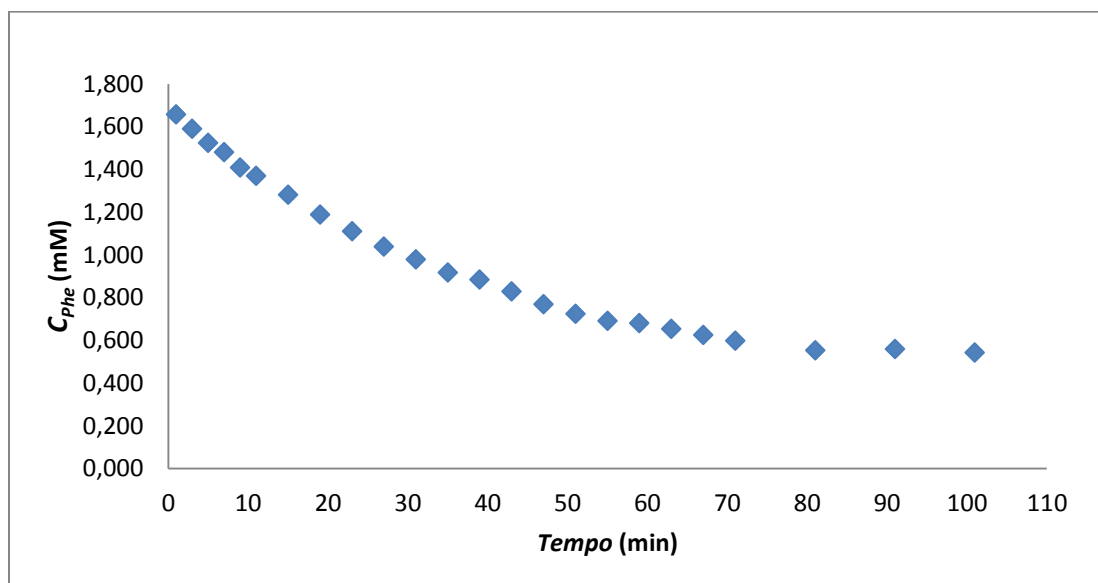


Figura 4.1: Evolução da concentração de *Phe* com o tempo para um caudal de circulação de $82 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Verificou-se que, após aproximadamente 70 min, a concentração de *Phe* no vaso de alimentação estabilizou, indiciando que a resina atingiu o equilíbrio com a solução de aminoácido e, por isso, a permuta iónica cessou e se atingiu o menor valor de concentração de aminoácido na solução. Para se assegurar a reprodutibilidade dos valores experimentais obtidos, repetiu-se a experiência para as mesmas condições de operação, tal como se apresenta na Figura 4.2.

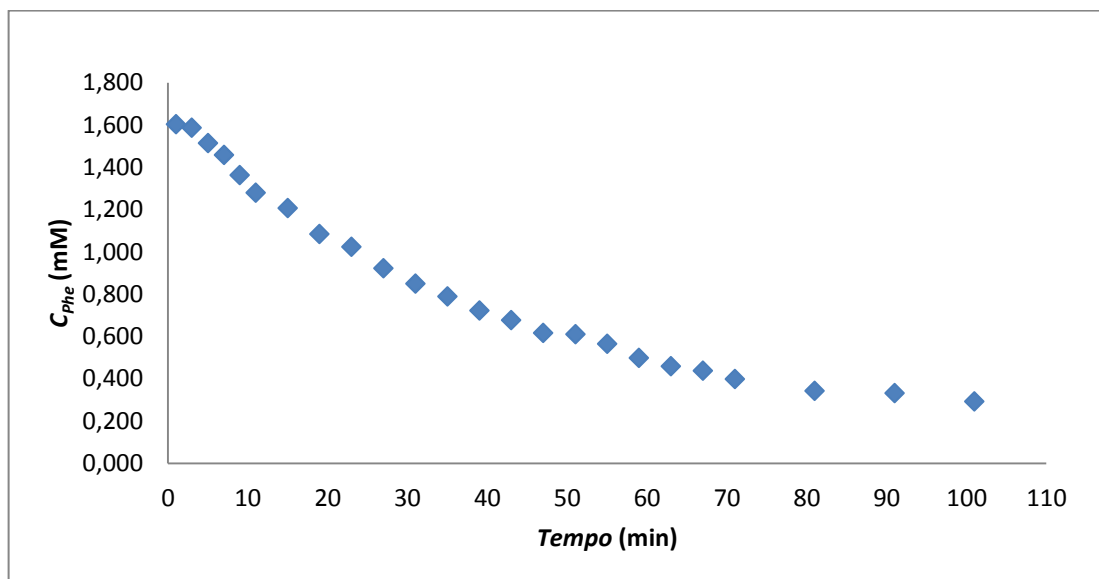


Figura 4.2: Evolução da concentração de *Phe* com o tempo para um caudal de circulação de $82 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Neste segundo ensaio verificou-se, também, que a concentração de aminoácido tendeu a estabilizar para um valor de equilíbrio, ao fim de aproximadamente o mesmo tempo de operação. Contudo, comparativamente à experiência anterior, esse valor de concentração de *Phe* é inferior. Tal situação sugere um erro experimental, uma vez que a concentração inicial de alimentação foi a mesma, assim como as restantes condições de operação. Este erro deveu-se ao facto da regeneração da resina, que antecedeu este ensaio, ter sido mais eficaz do que a do ensaio anterior, uma vez que se aumentou a concentração da solução de NaOH usada para o efeito, assim como o tempo de passagem da solução, o que garantiu que o número de iões OH^- , fosse suficiente para regenerar a resina de permuta iónica, de modo a que todos os centros ativos se encontrassem convertidos à forma OH^- . Desta forma, foi possível estabelecer a concentração e o tempo de circulação desta solução para uma regeneração eficaz.

O mesmo procedimento foi repetido para caudais crescentes de circulação, com duas réplicas para cada caudal. Entre cada ensaio, foi-se otimizando o procedimento de operação, nomeadamente no que respeita à recolha das amostras de solução do vaso da alimentação. Inicialmente retirava-se a amostra, com a ajuda de uma seringa, usando um tubo (de pequeno

diâmetro) imerso na solução do vaso de alimentação e voltava-se a colocar a mesma no sistema. Depois da realização de alguns ensaios (que se rejeitaram) passou-se a proceder à renovação da solução retida no tubo de recolha da amostra, movimentando o êmbolo da seringa três vezes antes desta, ser recolhida. Este procedimento influenciou os resultados, uma vez que permitiu obter amostras mais representativas da solução em circulação no sistema, para um determinado instante. Na Figura 4.3, pode-se avaliar o efeito do caudal de circulação da solução no sistema na evolução da concentração de *Phe* com o tempo. Verifica-se que, para baixos caudais de circulação, a instalação não simula o comportamento de um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado. Porém, os ensaios realizados a caudais progressivamente mais elevados dão origem a curvas de adsorção mais próximas, o que evidencia um comportamento similar ao de um sistema descontínuo perfeitamente agitado. A partir dos $117 \text{ cm}^3/\text{min}$ as curvas são quase coincidentes para os momentos iniciais. Com base nestes resultados experimentais, todas as experiências cinéticas de permuta iónica realizadas, decorreram com um caudal volumétrico de circulação de $140 \text{ cm}^3/\text{min}$. Assim, garantiu-se que as condições experimentais usadas proporcionam um bom contacto fluido/partícula, com uma boa reprodutibilidade das condições hidrodinâmicas do fluido. Uma vez que as partículas de resina se encontram em condições similares às existentes em experiências num leito fixo, o coeficiente de transferência de massa pôde ser estimado recorrendo a correlações empíricas aplicáveis a leitos fixos.

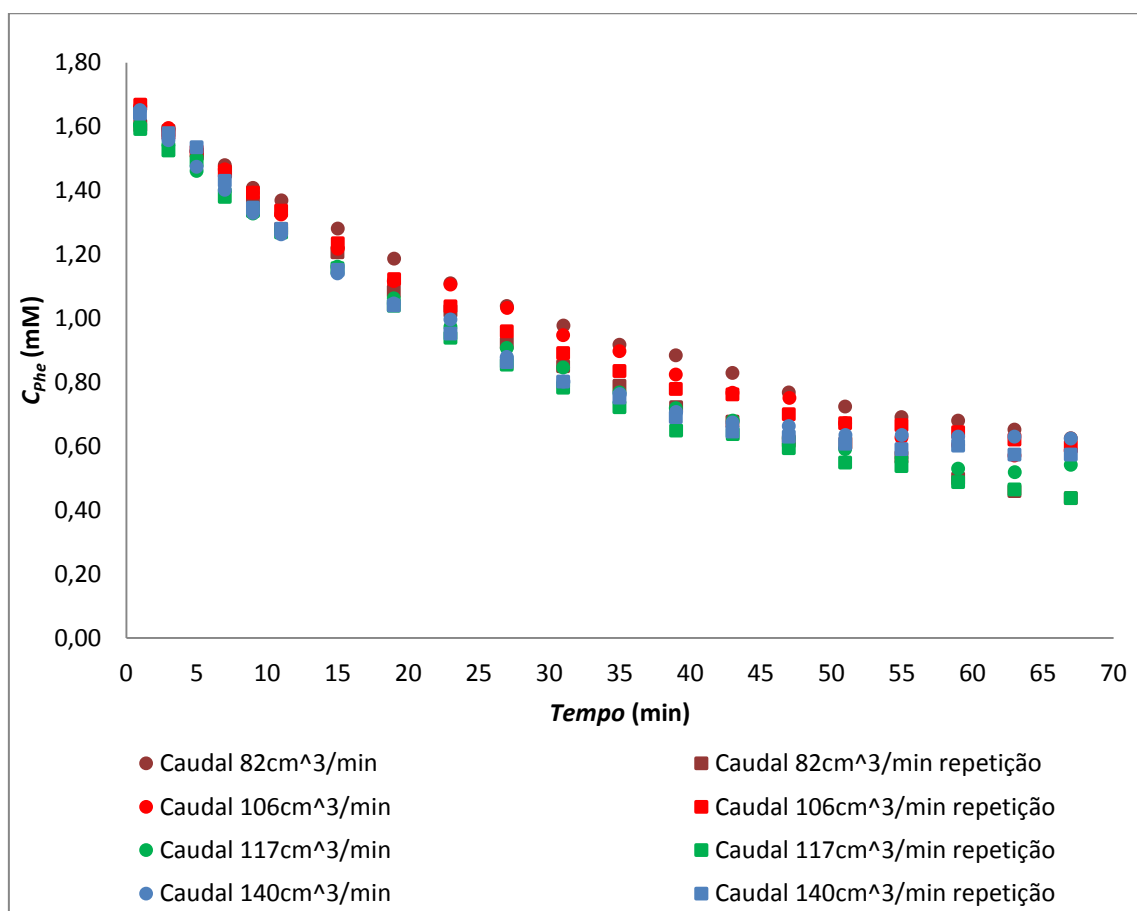


Figura 4.3: Representação do efeito do caudal de circulação na evolução da concentração de *Phe* em solução.

A Tabela 4.3 resume os valores de pH da solução nas experiências realizadas a valores variáveis de caudal volumétrico.

Tabela 4.3: Valores do pH da água de circulação antes da experiência, solução inicial de *Phe*, solução final de *Phe* e água após a regeneração, correspondente às experiências realizadas para caudais de circulação variável.

Caudal (cm ³ /min)	82 (a)	82 (b)	106 (a)	106 (b)	117 (a)	117 (b)	140 (a)	140 (b)
pH _{solução de saída no sistema inicial (só água destilada)}	6,22	7,45	6,59	6,28	6,59	6,28	6,64	7,29
pH _{solução de Phe (alimentação)}	5,61	5,90	6,63	6,09	6,63	6,09	6,52	6,24
pH _{solução de Phe no fim da experiência}	7,70	7,56	7,65	7,96	7,65	7,96	7,56	7,96
pH _{solução de saída após a regeneração}	7,20	7,01	8,69	7,54	8,69	7,54	8,30	9,88

O pH foi um parâmetro que se manteve acima do ponto isoelétrico do aminoácido ($pI_{Phe}=5,67$) (CRC Handbook, 2002), verificando-se sempre um aumento deste valor no final das experiências, uma vez que a permuta iónica expulsa iões OH^- da resina para a solução.

4.2.2. Estudos cinéticos com variação da concentração de aminoácido inicial

Nesta secção apresentam-se as experiências de adsorção de *Phe* e *Tyr* para diferentes concentrações iniciais de aminoácido na solução inicial. As Tabelas 4.4 e 4.5, resumem as condições operatórias para os ensaios realizados. Também neste caso se determinaram as retas de calibração dos aminoácidos antes do início das experiências de adsorção e, à semelhança dos ensaios para a determinação das condições operatórias, também aqui se realizaram duas réplicas (a e b) por experiência. Nestas experiências o caudal volumétrico de circulação de solução no sistema foi o estabelecido anteriormente, 140 cm³/min, e todas as condições de operação se mantiverem iguais às usadas nas experiências anteriores.

Tabela 4.4: Condições experimentais usadas nos estudos da cinética de adsorção da *Phe* pela resina PA316.

Ensaio	pH _{inicial}	pH _{final}	C _{Phe} ⁰ (mM)
1a	5,74	7,24	1,757
1b	5,85	7,77	1,797
2a	5,77	7,62	3,526
2b	5,37	7,24	3,451

Tabela 4.5: Condições experimentais usadas nos estudos da cinética de adsorção da *Tyr* pela resina PA316.

Ensaio	pH _{inicial}	pH _{final}	C _{Tyr} ⁰ (mM)
1a	5,51	7,51	0,955
1b	5,52	8,44	0,935
2a	5,77	7,62	1,275
2b	5,78	8,01	1,298

As Figuras 4.5 a 4.7 apresentam os resultados experimentais para a evolução da concentração do aminoácido em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para as diferentes concentrações iniciais.

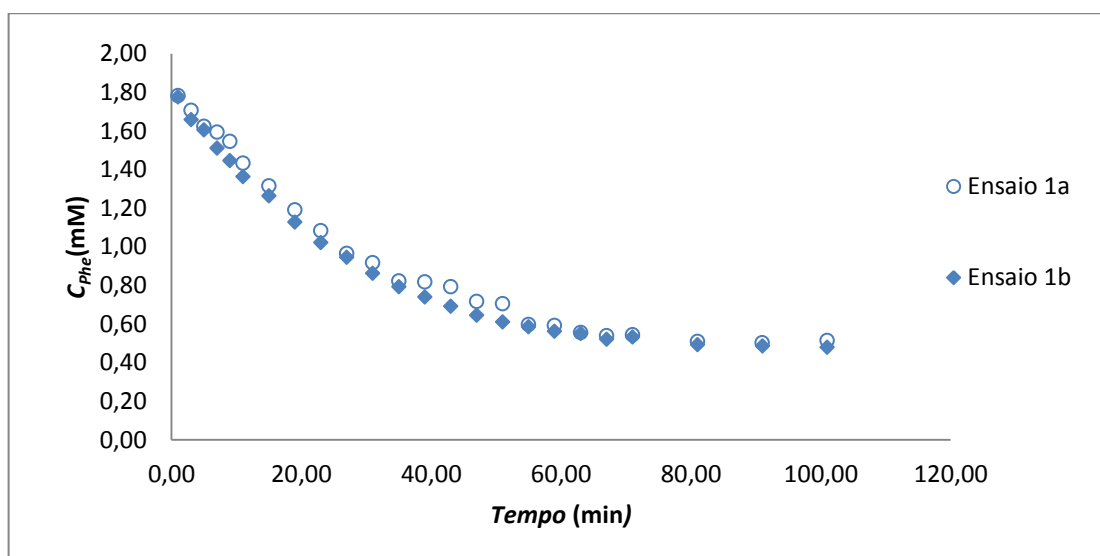


Figura 4.4: Evolução da concentração de *Phe*, C_{Phe}^0 , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 1a e 1b.

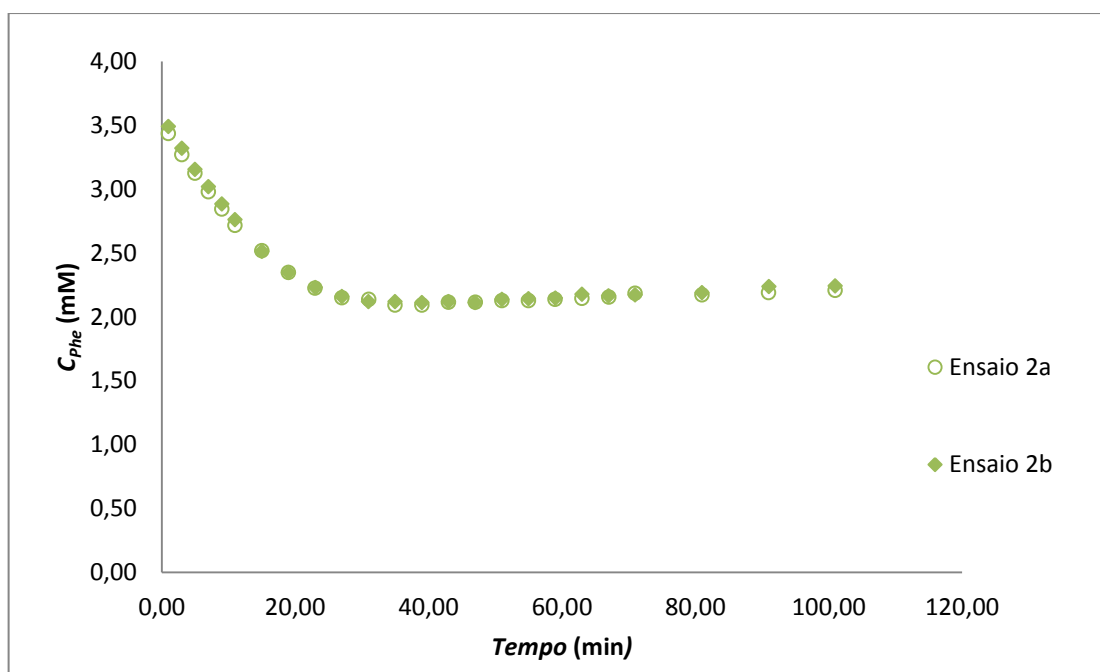


Figura 4.5: Evolução da concentração de *Phe*, C_{Phe}^0 , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 2a e 2b.

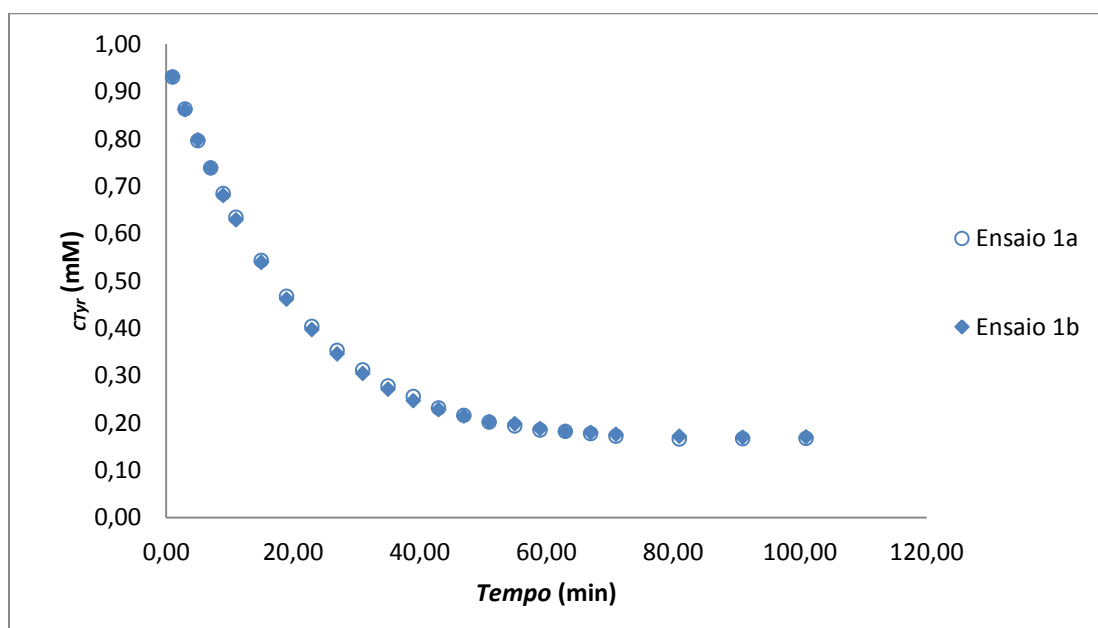


Figura 4.6: Evolução da concentração de Tyr, C_{Tyr}^0 , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 1a e 1b.

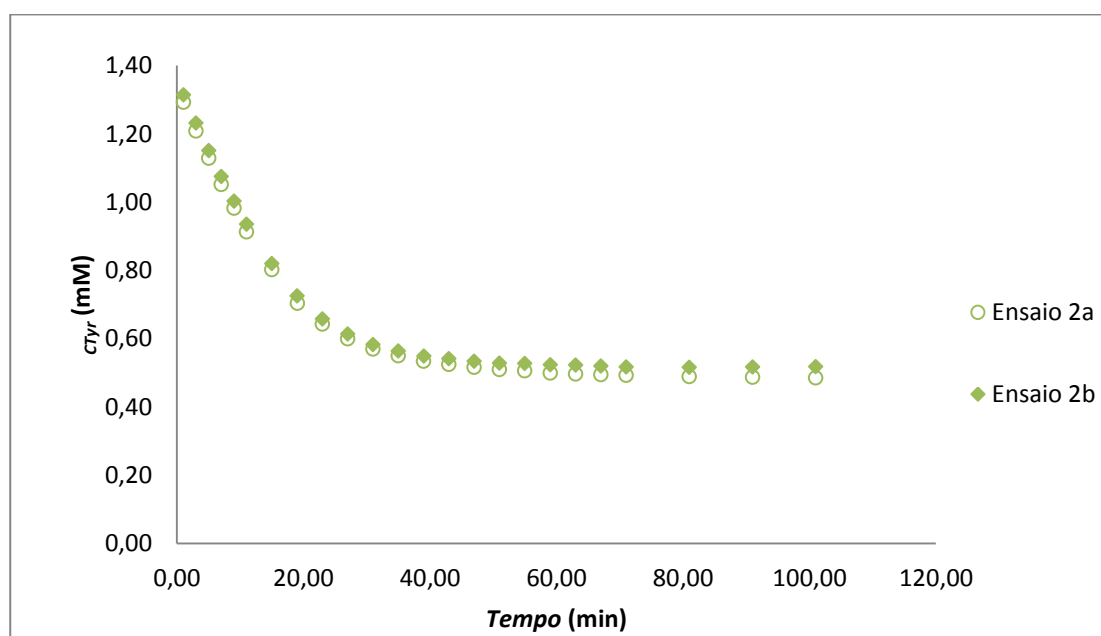


Figura 4.7: Evolução da concentração de Tyr, C_{Tyr}^0 , em solução ao longo do tempo, durante o processo de adsorção, para os ensaios 2a e 2b.

A concentração final do aminoácido na solução depende da concentração inicial, uma vez que o equilíbrio que se estabelece entre a solução e a resina de permuta iónica depende da concentração da solução. Em todos os ensaios se verifica que a concentração final do aminoácido é muito baixa, quando comparada com a concentração inicial. Este comportamento era espectável, uma vez que as experiências decorrem para condições de equilíbrio extremamente favoráveis, dado que os valores do pH da solução são maiores do que os valores dos pontos isoelétricos dos aminoácidos.

4.3. Determinação das difusividades da Fenilalanina e da Tirosina

A determinação das difusividades dos aminoácidos na resina PA316, para cada ensaio, resultou do ajuste do modelo do núcleo decrescente aos pontos experimentais. Para adequar os resultados experimentais à equação 36, apresentada no capítulo 3, procedeu-se à transformação dos resultados experimentais, *concentração vs. tempo* em grau de conversão (F) *vs. tempo*. Assim, determinaram-se os valores de conversão através da equação:

$$F = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_f} \quad (39)$$

Na equação acima, C_0 representa a concentração de aminoácido para o instante inicial ($t = 0$), C é a concentração de aminoácido medida em cada instante t e C_f é a concentração de aminoácido no reservatório perfeitamente agitado, no fim da experiência.

O coeficiente de transferência de massa no filme, k_f , foi determinado a partir de correlações empíricas de três autores (Carberry, 1960), (Kataoka, et al., 1972), (Wakao, et al., 1978), sendo o valor de coeficiente de transferência de massa utilizado nas simulações a média dos três valores. Os cálculos que dizem respeito à obtenção deste parâmetro encontram-se no anexo D. Todos os parâmetros do modelo do núcleo decrescente foram determinados experimentalmente, à exceção de D_B/τ_p , e encontram-se na Tabela 4.1, apresentada anteriormente.

Através da alteração do parâmetro D_B/τ_p , na equação do modelo do núcleo decrescente, obtém-se, por tentativas, uma aproximação do modelo aos valores experimentais.

As figuras abaixo representadas (4.8 e 4.9) são referentes ao ajuste matemático obtido nos ensaios realizados com o aminoácido Phe.

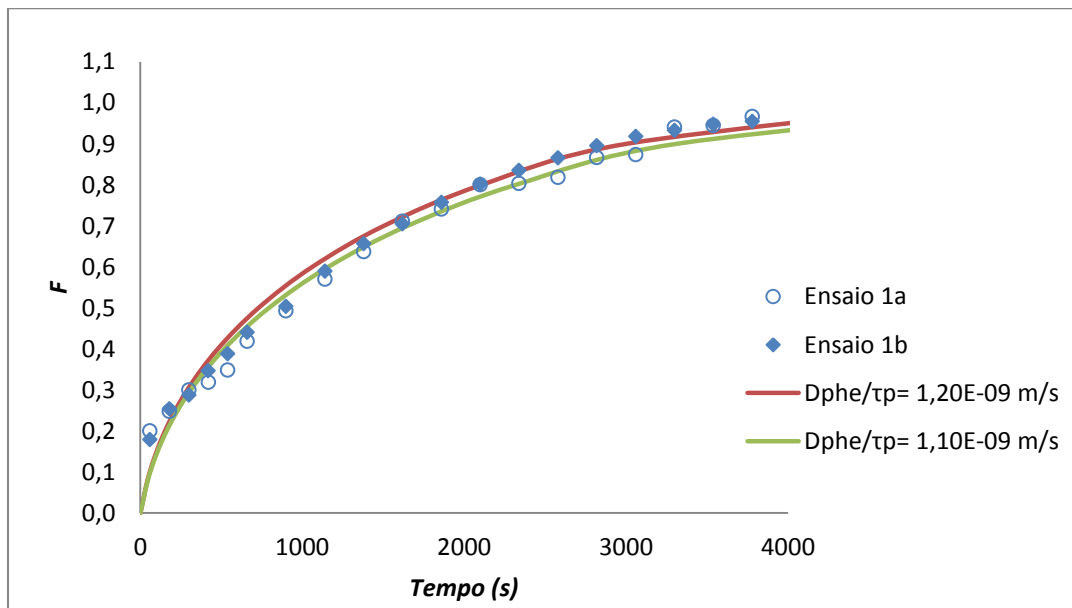


Figura 4.8: Dados experimentais e calculados pelo modelo do núcleo decrescente, para a evolução da Phe na solução externa ao longo do tempo, durante a adsorção, para os ensaios 1a e 1b.

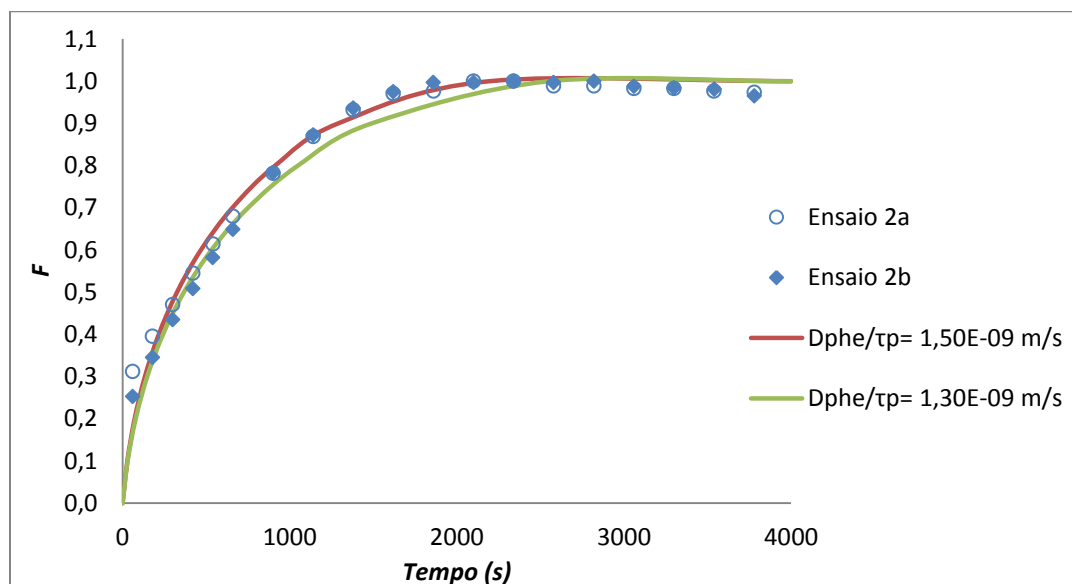


Figura 4.9: Dados experimentais e calculados pelo modelo do núcleo decrescente, para a evolução da Phe na solução externa ao longo do tempo, durante a adsorção, para os ensaios 2a e 2b.

Observa-se que, no geral, existe um bom ajuste do modelo do núcleo decrescente aos valores experimentais para a Phe.

Para os ensaios 1a e 1b, nos instantes iniciais, o modelo não ajusta bem os resultados experimentais, evidenciando-se uma velocidade de adsorção mais rápida do que o modelo é capaz de prever. Nos ensaios 2a e 2b verifica-se um afastamento da curva do modelo na fase final da experiência, com um decréscimo do grau de conversão experimental. Este facto ficou

a dever-se a possíveis oscilações na *baseline* do espectrofotómetro onde se realizaram as leituras das absorvâncias, tal como foi confirmado no final das experiências.

O mesmo estudo foi efetuado para a Tyr, recorrendo-se, neste caso, a concentrações iniciais mais baixas, devido à baixa solubilidade da Tyr em água. Os resultados apresentam-se nas Figuras 4.10 e 4.11

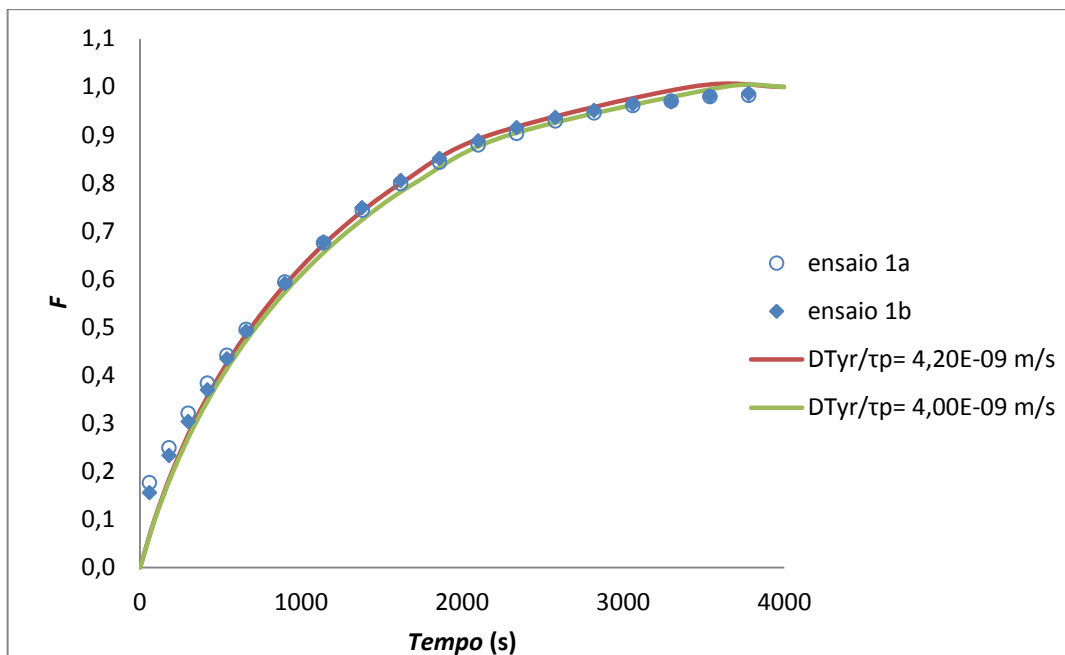


Figura 4.10: Dados experimentais e ajuste matemático do modelo de núcleo decrescente, para os ensaios 1a e 1b, para a tirosina.

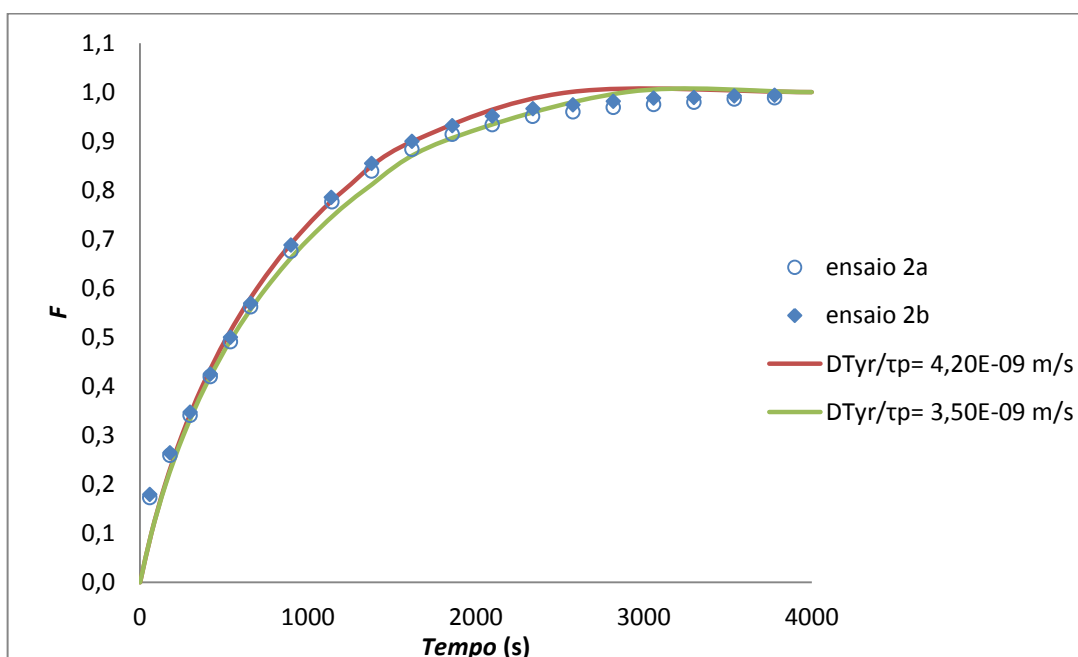


Figura 4.11: Dados experimentais e ajuste matemático do modelo de núcleo decrescente, para os ensaios 2a e 2b, para a tirosina.

O modelo do núcleo decrescente também foi ajustado às experiências de adsorção da Tyr, tendo-se verificado um bom ajuste do modelo aos valores experimentais. Nas quatro experiências realizadas, verificou-se um ligeiro afastamento do modelo nos instantes iniciais.

Como foi referido anteriormente, a partir do ajuste do modelo de núcleo decrescente às experiências efetuadas, conseguiu-se obter, o valor de difusividade para cada aminoácido ($D_{Phe/Tyr}$) dividido por τ_p nos macroporos da resina PA316.

A difusividade efetiva, D_{Phe} , que é uma característica não só do aminoácido mas também da resina de permuta iónica usada, é definida como (Le Van, et al., 1999):

$$D_{ef} = \frac{D_B \times \varepsilon_p}{\tau_p} \quad (40)$$

onde D_B é a difusividade molecular (determinada no anexo C), ε_p é a porosidade da partícula de resina húmida e τ_p é a tortuosidade da partícula.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 encontram-se sintetizados os parâmetros do modelo do núcleo decrescente usados na obtenção das curvas que se apresentaram anteriormente. O valor das difusividades intraparticulares, que correspondem às difusividades efetivas, obtidas para cada aminoácido indicia que estas não dependem da concentração inicial do aminoácido na solução. Este aspeto é mais evidente nas experiências realizadas com a Tyr do que com a Phe, uma vez que as difusividades efetivas determinadas, em cada ensaio não apresentam um grande desvio relativamente ao seu valor médio.

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos do modelo do núcleo decrescente para o sistema Phe/resina PA316, referentes à adsorção do aminoácido.

Ensaio	k_f (m/s)	D_{Phe}/τ_p (m/s)	D_m (m ² /s)	ε_p	D_{ef} (m ² /s)	$D_{ef(médio)}$ (m ² /s)
1a	$7,77 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$6,43 \times 10^{-10}$	0,7018	$7,72 \times 10^{-10}$	$8,95 \times 10^{-10}$
1b		$1,20 \times 10^{-9}$			$8,42 \times 10^{-10}$	
2a		$1,30 \times 10^{-9}$			$9,12 \times 10^{-10}$	
2b		$1,50 \times 10^{-9}$			$1,05 \times 10^{-9}$	

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos do modelo do núcleo decrescente para o sistema Tyr/resina PA316, referentes à adsorção do aminoácido.

Ensaio	k_f (m/s)	$D_{Tyr}(m^2/s)$	$D_m(m^2/s)$	ε_p	$D_{ef}(m^2/s)$	$D_{ef(médio)}(m^2/s)$
1a	$7,65 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-9}$	$6,29 \times 10^{-10}$	0,7018	$2,81 \times 10^{-9}$	$2,79 \times 10^{-9}$
1b		$4,20 \times 10^{-9}$			$2,95 \times 10^{-9}$	
2a		$3,50 \times 10^{-9}$			$2,46 \times 10^{-9}$	
2b		$4,20 \times 10^{-9}$			$2,95 \times 10^{-9}$	

A partir dos valores de difusividade efetiva estimados pelo modelo, da difusividade molecular de cada aminoácido, determinado anteriormente pela relação de Wilke-Chang (Wilke, et al., 1955) e, ainda, da porosidade interna da resina húmida determinada experimentalmente, foi possível estimar o valor da tortuosidade da resina húmida, pela equação (40). Este parâmetro varia entre 2 e 6 para vários adsorventes (Le Van, et al., 1999). Contudo, os valores experimentais encontrados a partir da determinação das difusividades efetivas dos aminoácidos, revelam valores inferiores a 1, o que, segundo a definição de tortuosidade, é impossível.

Na tentativa de obter uma justificação capaz de explicar este resultado, não optando por argumentar apenas que o modelo do núcleo decrescente é muito simples para reproduzir um comportamento complexo como a permuta iónica e que a condição fronteira na partícula é desajustada da realidade (banho infinito), tentou-se analisar quais as propriedades experimentais envolvidas na determinação da difusividade efetiva.

As propriedades da resina que afetam diretamente o cálculo da difusividade são: a capacidade de permuta iónica e a massa volúmica aparente. Esta última, apesar de não aparecer explicitamente na equação do modelo, é importante, porque é através dela que se determina a porosidade interna da partícula de resina húmida.

De facto, já aqui foi referido que a massa volúmica aparente e a capacidade de permuta iónica, propriedades obtidas experimentalmente, apresentaram valores distantes dos determinados em trabalhos anteriores, onde tomam valores de $0,54 \text{ g}_{r.s.}/\text{cm}^3_{r.h.}$ e $3,145 \text{ mmol}/\text{g}_{r.s.}$ (Moreira, 2010). Por outro lado, a massa volúmica aparente ainda influencia o valor da porosidade interna da partícula de resina húmida, que no mesmo trabalho citado, assumia um valor de 0,54 contra os 0,7018 obtidos neste trabalho.



Capítulo 5: Conclusão

5. Conclusão

Esta tese teve como objetivo determinar as difusividades intraparticulares dos aminoácidos fenilalanina e tirosina numa resina macroporosa de permuta iónica do tipo base forte, a PA316.

O trabalho dividiu-se em duas etapas. Primeiro, determinou-se experimentalmente algumas propriedades da resina PA316, tendo-se obtido uma massa volúmica real igual a $1,1794 \text{ g}_{\text{rs}} / \text{cm}^3_{\text{rs}}$, uma massa volúmica húmida de $1,0073 \text{ g}_{\text{rh}} / \text{cm}^3_{\text{rh}}$ e uma massa volúmica aparente de $0,3517 \text{ g}_{\text{rs}} / \text{cm}^3_{\text{rh}}$. Já a massa volúmica do leito obtida foi de $0,1012 \text{ g}_{\text{rh}} / \text{cm}^3_{\text{leito}}$ e a porosidade interna da resina húmida foi calculada a partir das massas volúmicas real e aparente da resina, tendo-se obtido 0,7018, enquanto a percentagem de humidade encontrada foi de 52,697%.

Para a realização do estudo da cinética de permuta iónica usou-se uma coluna diferencial com um leito de partículas de resina de permuta iónica numa instalação a funcionar em circuito fechado com o objetivo de simular as condições de um sistema descontínuo perfeitamente agitado. Com a instalação experimental construída foi possível obter curvas de concentração de aminoácido na solução em função do tempo com uma boa reprodutibilidade de resultados, apesar de a unidade ser simples e apresentar algumas fragilidades, como o modo de recolha das amostras de solução através de uma seringa e a reintrodução destas no sistema e a dificuldade em se manter a *baseline* do espectrofotómetro, o que influenciou os resultados obtidos. Neste estudo concluiu-se que a instalação reproduzia o funcionamento de um adsorvedor descontínuo perfeitamente agitado, para caudais volumétricos de circulação iguais ou superiores a $140 \text{ cm}^3/\text{min}$.

O modelo do núcleo decrescente foi utilizado para descrever o processo de permuta iónica. Concluiu-se que, o modelo, apesar de muito simples, permitiu ajustar, com bons resultados, a cinética de adsorção dos aminoácidos obtida experimentalmente.

O coeficiente de transferência de massa foi calculado por correlações empíricas e as difusividades moleculares dos aminoácidos foram obtidas através da equação de Wilke e Chang. Os coeficientes de transferência de massa estimados foram de $7,648 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ para a fenilalanina e de $7,767 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ para a tirosina. Já a difusividade molecular calculada para a fenilalanina foi de $6,432 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e para a tirosina apresentou o valor de $6,288 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Por ajuste do modelo do núcleo decrescente aos valores experimentais, foi possível a determinação das difusividades intraparticulares a fenilalanina e para a tirosina. Como das experiências de cinética realizadas com diferentes concentrações iniciais de aminoácidos se concluiu que as difusividades intraparticulares determinadas não eram significativamente diferentes, foi possível calcular um valor médio. Os valores obtidos foram de $8,95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e de $2,79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, respetivamente, para as difusividades intraparticulares da fenilalanina e da tirosina. Estes valores apresentam um afastamento significativo relativamente a difusividades intraparticulares obtidas para os mesmos sistemas, em trabalhos anteriores. Tais diferenças podem ser atribuídas à simplicidade do modelo matemático. Os valores apresentados no presente trabalho estão influenciados pelas propriedades físicas e química obtidas experimentalmente, nomeadamente a porosidade da partícula de resina húmida, que apresentou um valor superior ao esperado para uma resina macroporosa com uma percentagem de reticulação de 8%.

Num trabalho futuro, seria vantajoso efetuar o mesmo estudo com o sistema operacional melhorado, por exemplo, através da medida contínua das absorvâncias da solução. Ou seja, um sistema onde não seja necessário efetuar recolhas pontuais de amostras de solução, sendo possível eliminar os erros experimentais relacionados com essa operação e que permitisse uma avaliação contínua da concentração dos solutos na solução em circulação..



Capítulo 6: Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

Alegria Ricardo J.M.R. Estudo de transferência de massa intraparticularentre resinas de permuta iônica e aminoácidos [Livro]. - Coimbra : Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2012.

Amabis José Mariano e Martho Gilberto Rodrigues Biologia [Livro]. - [s.l.] : Moderna, 2004.

Carberry AIChE Journal [Jornal]. - 1960. - Vol. 6.

Carvalho Paulo Simões [et al.] "Ensino Experimental das Ciências: um guia para professores do Ensino Secundário Física e Química" [Livro]. - Porto : Universidade do Porto Editorial, 2012. - 1ª edição.

Constantino Mauricio Gomes, Silva Gil Valdo José da e Donate Paulo Marcos "Fundamentos de Química Experimental" [Livro]. - São Paulo : EDUSP, 2004. - Vol. 53.

CRC Handbook CRC Handbook of Chemistry and Physics [Livro]. - Florida : CRC Press, 2002. - 82ª.

DeSilva Francis J. Essencials of Ion Exchange [Conferência] // 25th Annual WQA Conference. - 1999.

Evans Jon Commercial Amino Acids [Artigo]. - USA : BBC Research, 2011.

Fernandes Sandra e Gando-Ferreira Licínio M. Kinetic modeling analysis for the removal of Cr(III) by Diphonix resin [Jornal]. - [s.l.] : The Chemical Engineering Journal, 2011.

Greene Wiston Aromatic Amino Acids: Phrnylalanine, Tyrosine, Tryptophan- General Discusson [Online] // DCnutrition.com. - DataDrive, 2000. - 18 de Fevereiro de 2015. - <http://www.dcnutrition.com>.

Harvey Richard A. e Ferrier Denise R. Biochemistry [Livro]. - Baltimore : Williams & Wilkins, 2008.

Helfferrich F. Ion Exchange [Livro]. - New York : McGraw-Hill Series in Adv.Chem., 1962.

Helfferrich Friedrich G. Ion Exchange [Livro]. - Toronto : General Publishing Company Ltd., 1995.

Ikeda M. Eng.Biotech [Livro]. - [s.l.] : Adv Biochem., 2003.

Kataoka T., Yoshida H. e Yamada T. "Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model" [Jornal]. - [s.l.] : Jornal of Chemical Engineering of Japan, 1973. - Vol. 6.

Kataoka T., Yoshida H. e Yamada T. "Liquid phase mass transfer in ion exchange based on the hydraulic radius model" [Jornal]. - [s.l.] : Jornal of Chemical Engineering of Japan, 1972. - Vol. 6.

Klaassen Curtis D. e Walkins John B. Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull [Livro]. - Nova Iorque : Mc Graw-Hill, 2010.

Konishita S., Nakayama K. e Kituda S.J. Gen. Application Microbiol. [Livro]. - 1958.

Le Van M.D., Carta G. e Yon C.M. "Adsorption and ion exchange" [Livro]. - New York : McGraw Hill, 1999. - 7ª.

Machado Joana Fenilcetonúria e suas variantes: Revisão Bibliográfica. - Porto : [s.n.]. - Professora associada: Inês Lopes Cardoso.

Mendes Adélio M.M. Manual de Laboratório de Engenharia, Separações Avançadas-Experiência 11- Estudo duma Resina de Permuta Catiónica [Livro]. - Porto : FEUP Edições, 1999. - pp. 279-297.

Mitsubishi Chemical Corporation Manual of ion exchange resins and synthetic adsorbent 1. [Livro]. - Japão : Mitsubishi Chemical Corporation-Separation materials department, 1995. - 2º.

Moore S, Spackman D.H. e Stein N.H. Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins [Livro]. - [s.l.] : Analytical Chemistry, 1950. - Vol. 30.

Moreira M. e Ferreira L. Equilibrium studies of phenylalanine and tyrosine on ion-exchange resins [Artigo] // Chem. Eng. Sci.. - 2005. - Vol. 60.

Moreira Maria J.A. Separação de aminoácidos por permuta iónica [Livro]. - Coimbra : Departamento de Engenharia Química- Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010.

Murray RK [et al.] Harper's Biochemistry [Livro]. - Estados Unidos da América : Pentrice-Hall International, Inc, 1996. - 24^a.

Perry Robert e Green Don Perry's Chemical Engineers' Handbook [Livro]. - [s.l.] : The McGraw-Hill Companies, 2008.

Pritzker Mark Shrinking Core Model for uptake of water soluble species onto an ion exchange resin involving distinct reaction fronts [Livro]. - [s.l.] : Separation and Purification, 2005. - Vol. 42.

Saldanha Carlota Aspectos Bioquímicos e clínicos da Fenilcetonúria [Conferência] // Actas Bioq.. - 2007.

Simon Gábor [et al.] Chemical Engineering Science [Artigo] // Preparative scale separation of amino acids by using thermal ion exchange parametric pumping. - Great Britain : Elsevier Science, 18 de Julho de 1996. - Vol. 52. - pp. 467-480.

Streat M. Kinetics of Slow Diffusing Species in Ion Exchangers [Jornal]. - London : Elsevier Science Publishers B.V., 17 de Dezembro de 1982. - pp. 79-91.

Wakao N. e Funazkri T. "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds" [Livro]. - [s.l.] : Chemical Engineering Science, 1375-1384. - Vol. 33.

Wakao N. e Funazkri T. "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds" [Livro]. - [s.l.] : Chemical Engineering Science, 1978. - Vol. 33.

Wilke C.R. e Chang Pin Correlation of Difusion Coeficients in Dilute Solutions [Jornal]. - [s.l.] : A.I.Ch.E.Journal, 1955.

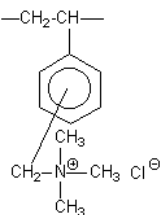
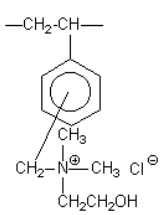
Zezza F. [et al.] Rapid determination of amino acids by high-performance liquid chromatography [Livro]. - Amesterdão : Journal of Chromatography, 1992.



A. Propriedades da resina DIANON PA316

A Tabelas A.1 representa todas as propriedades catalogadas da resina utilizada ao longo deste trabalho. Esta resina, PA316, é uma resina macroporosa do tipo base forte utilizada na forma condicionada de OH⁻.

Tabela A.1: Propriedades das resinas da família PA300 (Mitsubishi Chemical Corporation, 1995)

Base	type I			type II/th>		
Product	DIAION™ PA308	DIAION™ PA312	DIAION™ PA316	DIAION™ PA408	DIAION™ PA412	DIAION™ PA418
Chemical structure						
Ionic form	Cl					
Appearance index	> 90					
Apparent density (g/L-R)	700	670	680	725	680	690
Ion-exchange capacity (meq/mL)	> 1.0	> 1.2	> 1.3	> 0.9	> 1.1	> 1.3
Water content (%)	57-67	49-55	44-50	57-64	46-52	38-44
Particle size distribution > 1180 m < 300 m	<5 % <1 %					
Effective size (mm)	> 0.40					
Uniformity coefficient	> 1.6					
Maximum temperature (°C)	<60 (OH form) <80 (Cl form)			<40 (OH form) <60 (Cl form)		
Crosslikage (%)	4	6	8	4	6	9

B. Retas de calibração

No estudo da cinética procedeu-se à determinação de retas de calibração para o aminoácido da fenilalanina, pois é através desta que se determina as concentrações obtidas ao longo do ensaio realizado. Como os ensaios não se realizaram todos no mesmo dia, foi necessário determinar várias retas de calibração.

Segue-se a representação das retas de calibração obtidas para os ensaios realizados.

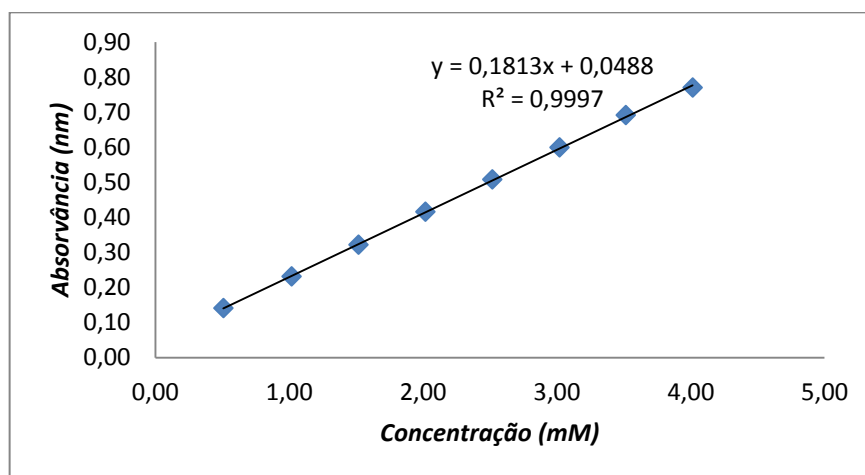


Figura B.1: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de 82cm³/min.

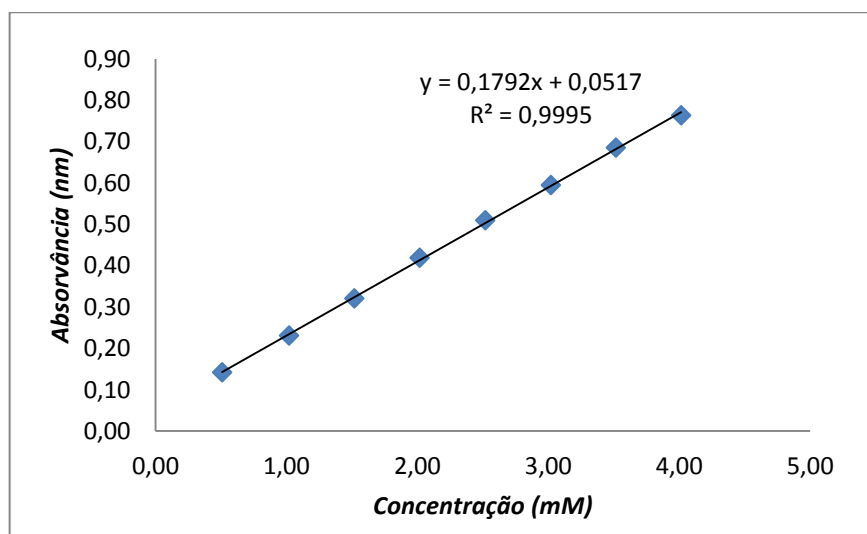


Figura B.2: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de 82cm³/min repetição e caudal 117cm³/min repetição.

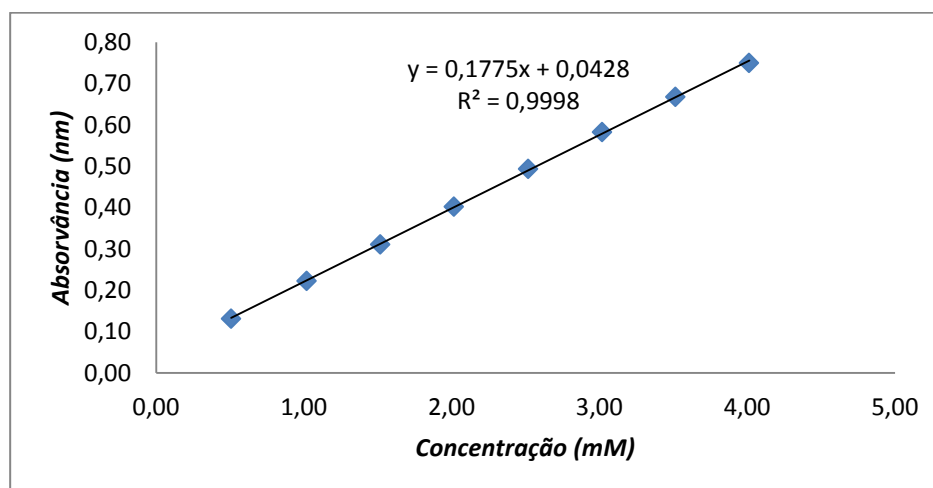


Figura B.3: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de 106 cm³/min e 106 cm³/min repetição.

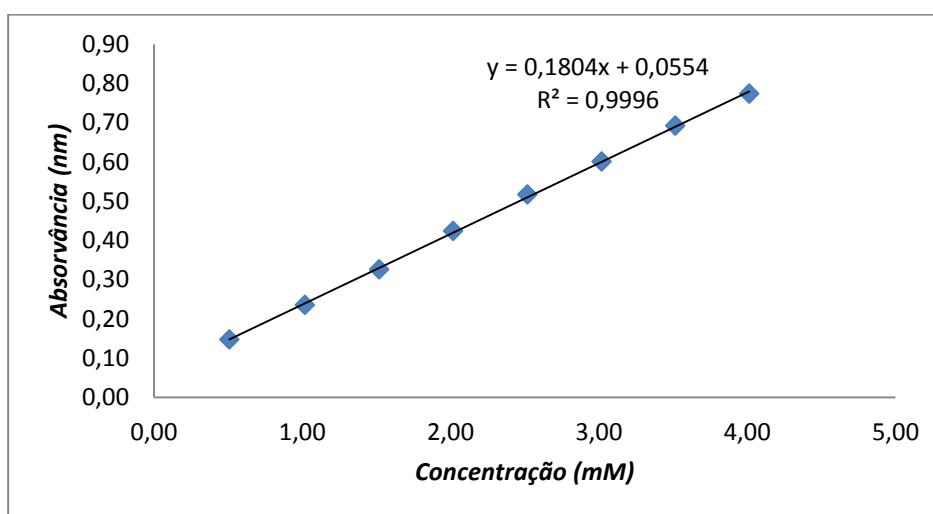


Figura B.4: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de 117 cm³/min.

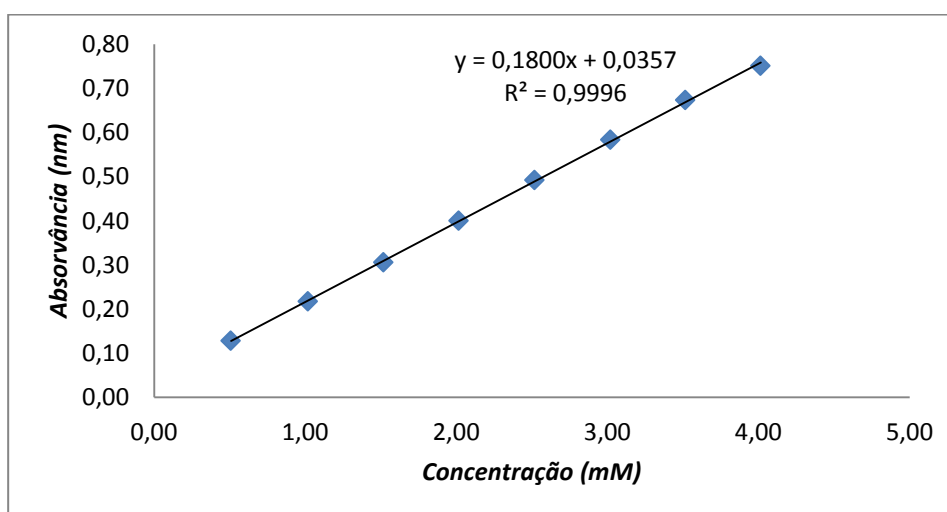


Figura B.5: Reta de calibração obtida para o ensaio do caudal de 140 cm³/min e 140 cm³/min repetição.

Para os ensaios realizados para a determinação das difusividades também foram determinadas as retas de calibração, sendo que neste caso foram determinadas para a fenilalanina como para a tirosina. As retas obtidas para o estudo com a fenilalanina encontram-se descritas de seguida, sendo que o ensaio 1a corresponde a uma concentração de fenilalanina inicial de 2mM e o ensaio 2a corresponde à concentração inicial de 4mM. Os ensaios 1b e 2b correspondem às repetições dos ensaios 1a e 2a respetivamente.

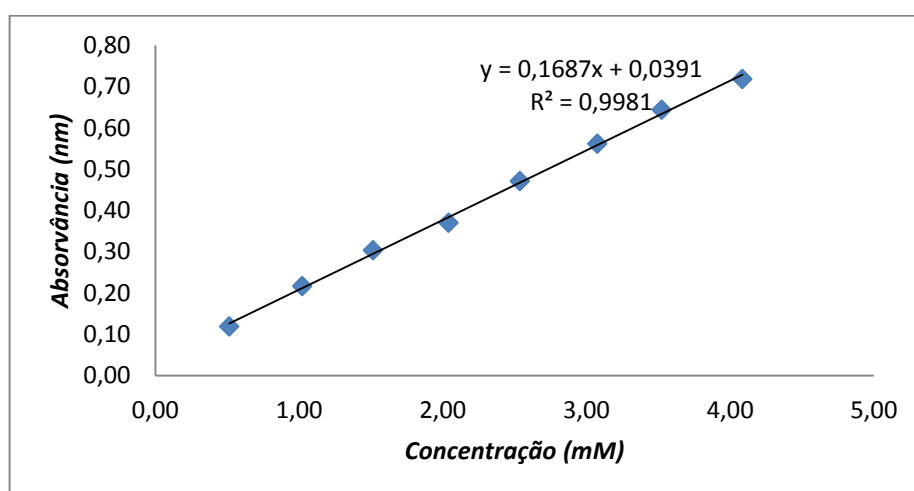


Figura B.6: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 1a).

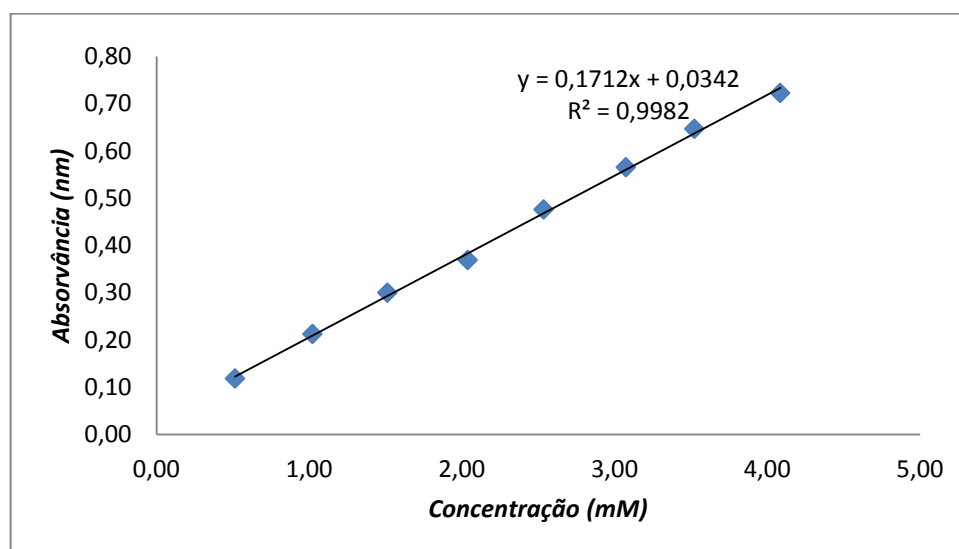


Figura B.7: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 2a).

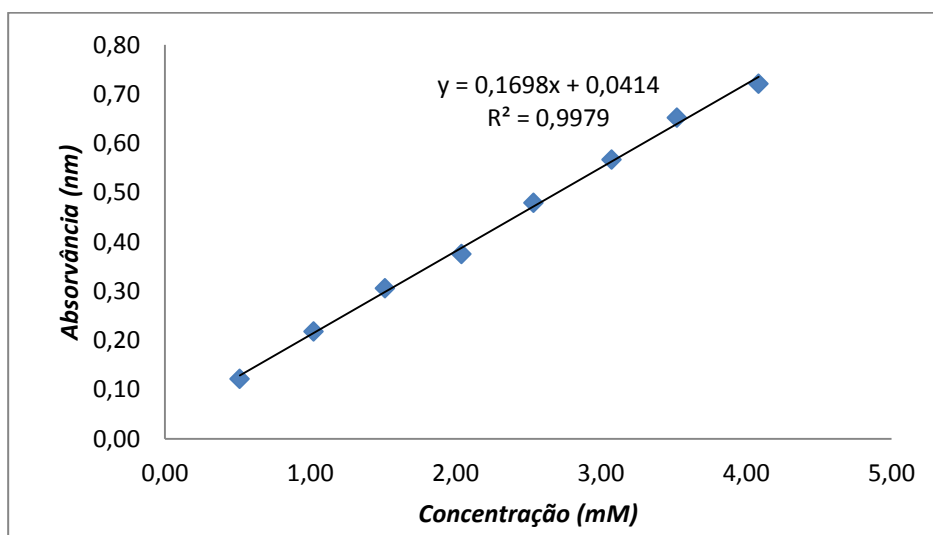


Figura B.8: Reta de calibração obtida para o ensaio da fenilalanina (ensaio 1b e 2b)

As retas obtidas para o estudo da cinética com o uso da tirosina encontram-se descritos de seguida. Aqui o ensaio 1a corresponde a uma concentração inicial de 1mM e o ensaio da sua repetição representa-se por 1b. Já o ensaio 2a corresponde à concentração de 1,5mM e a sua repetição é o ensaio 2b.

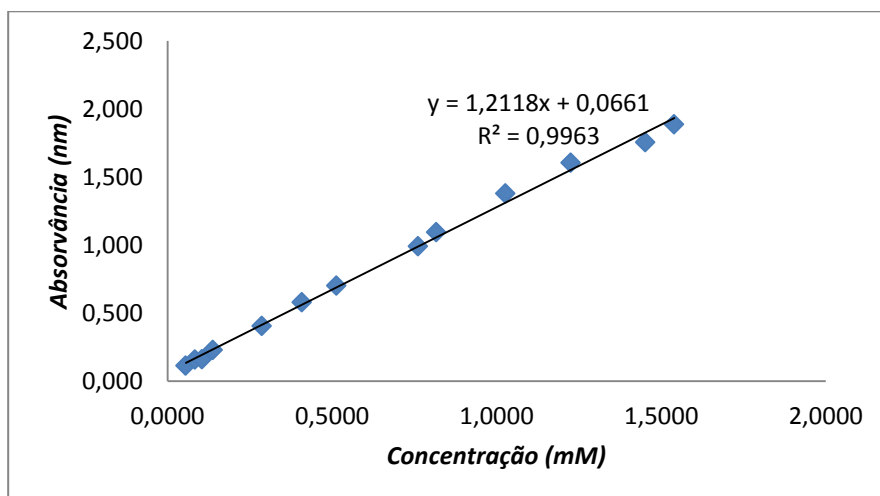


Figura B.9: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 1a)

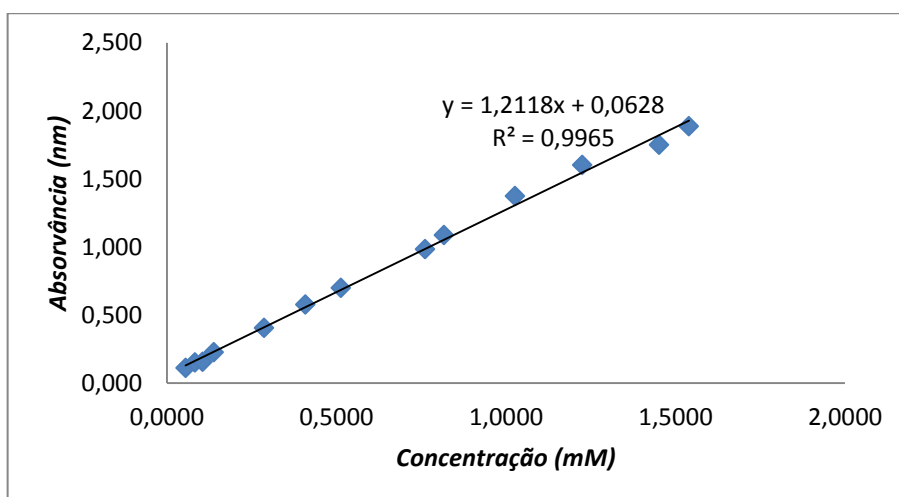


Figura B.10: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 1b)

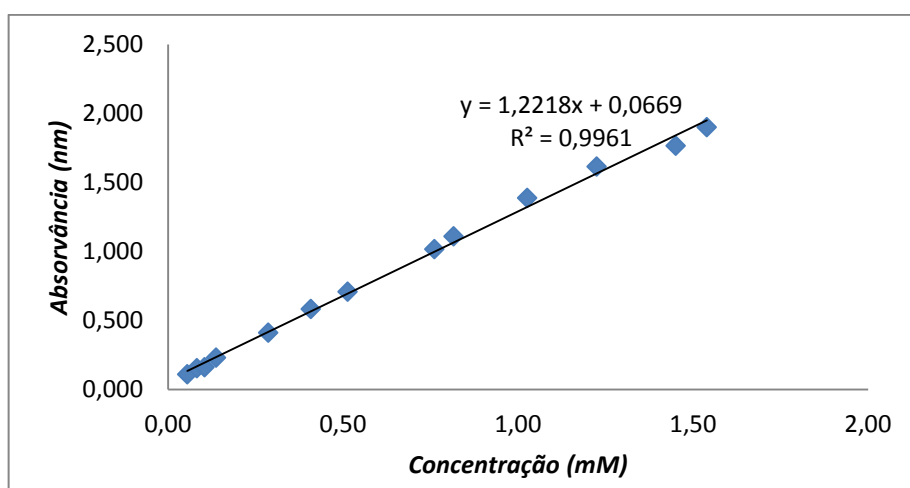


Figura B.11: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 2a)

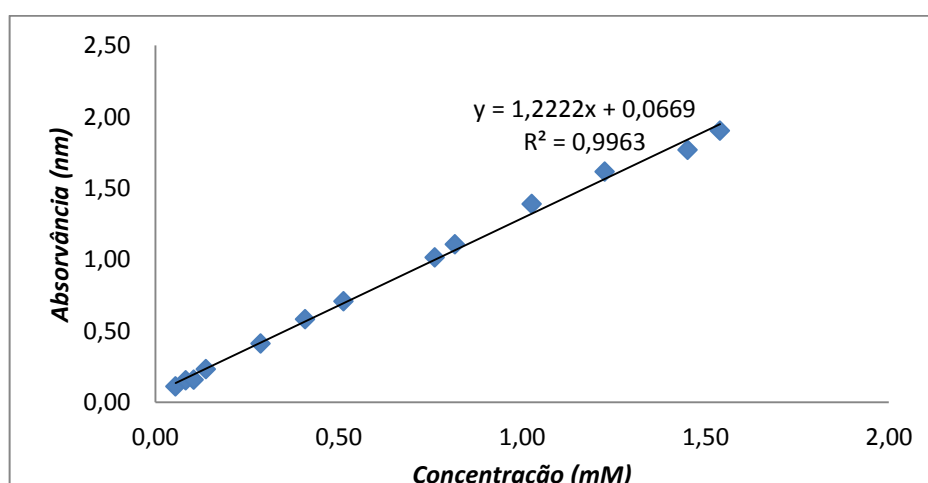


Figura B.12: Reta de calibração obtida para o ensaio da tirosina (ensaio 2b)

C. Difusividades moleculares

As difusividades moleculares da fenilalanina e da tirosina foram calculados pela equação de Wilke e Chang em 1995.

$$D_{mi} = 7.4 \times 10^{-8} \times \frac{(x \times M_{sol})^{1/2} \times T}{\mu \times V_{Mi}^{0.6}} \quad (C.1)$$

Sendo que D_{mi} representa a difusividade molecular do composto i e V_{Mi} , o volume molecular do mesmo composto i . A massa molecular do solvente, neste caso da água é representada na equação por M_{sol} e de valor igual a 18,0 g/mol. Já x representa um parâmetro de associação do solvente sendo igual a 2,6 segundo Jacobsen, e μ é a viscosidade da solução à temperatura ambiente ($T = 293,15K$) e igual a 0,982 cP.

O volume molecular da fenilalanina e da tirosina foram obtidos através da adição de volumes atômicos proposto por LesBas, obtendo-se um valor de volume molecular de 200,3 cm³/mol para a tirosina e de 192,93cm³/mol para a fenilalanina.

A equação C.1 não é valida para soluções com eletrólitos, sendo por isso necessário recorrer à equação de Nernst-Haskell para o cálculo da difusividade para moléculas que se dissociam em iões.

$$D_{mi} = \frac{RT \left(\frac{1}{Z_+} \right) + \frac{1}{Z_-}}{F_{ar}^2 \left(\frac{1}{\lambda_+} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_-} \right)} \quad (C.2)$$

Para o cálculo de difusividade de iões livres, a equação acima referida necessita de uma modificação apresentando-se a mesma de seguida.

$$D_{\pm} = \frac{RT}{F_{ar}^2} \frac{\lambda_{\pm}}{|Z_{\pm}|} \quad (C.3)$$

Sendo $D_{\pm}$ a difusividade do ião livre, R a constante dos gases perfeitos igual a 8,314 J/mol.K, T é a temperatura de 293,15 K, F_{ar} é a constante de Faraday (96500 coulomb/g-equiv), $\lambda_{\pm}$ representa a condutância limitante do ião H^+ e é igual a 349,8 A/cm² e $Z_{\pm}$ representa a carga do ião, que neste caso é igual a 1.

A tabela C.1 descreve os valores obtidos para as difusividades moleculares dos dois aminoácidos e do ião livre H^+ .

Tabela C.1: Difusividades moleculares da Tirosina, Fenilalanina e do ião H^+ .

	$D_{mi} \text{ (m}^2\text{/s)}$
Tirosina	6,288E-10
Fenilalanina	6,432E-10

D. Cálculo do coeficiente de transferência de massa na região de filme (k_f)

A transferência de massa no exterior da partícula pode-se determinar através do fluxo de transferência, j_i , representado na equação a seguir descrita.

$$j_i = k_f \times (C_i - C_{i,s}) \quad (D.1)$$

Sendo k_f é o coeficiente de transferência de massa e $(C_i - C_{i,s})$ a força diretriz de transferência que neste caso traduz-se pela concentração do soluto i no seio da solução e a concentração de soluto i na superfície das partículas da resina, respetivamente.

O coeficiente de transferência de massa k_f , é determinado com base em correlações empíricas. Neste trabalho efetuaram-se estimativas do coeficiente em questão a partir de correlações empíricas de três autores diferentes: Carberry, Kataoka e Wakao e Funazkri, tendo-se verificado as condições de aplicabilidade. As equações que se seguem evidenciam as correlações usadas bem como as condições de aplicabilidade de cada uma.

Carberry

$$Sh = 1,15 \times \left(\frac{Re_p}{\varepsilon} \right)^{0,5} \times Sc^{0,33} \quad Re_p > 1 \quad (D.2)$$

Kataoka

$$\frac{\varepsilon k_f}{u} = 1,85 \times \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^{1/3} \times Re_p'^{-2/3} Sc^{-2/3} \quad Re_p' > 100 \quad (D.3)$$

Wakao e Funazkri

$$Sh = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{0,33} \quad 3 < Re_p < 10^4 \quad (D.4)$$

Nas três equações apresentadas existem números adimensionais: Sherwood, Schmidt, Reynolds e Reynolds modificado. Estes números adimensionais obtêm-se através das seguintes equações

Sherwood

$$Sh = \frac{k_f \times d_p}{D_m} \quad (D.5)$$

onde d_p representa o diâmetro das partículas de resina, em metros, e D_m a difusividade molecular, em m^2/s .

Schmidt

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad (D.6)$$

D_m é a difusividade molecular, em m^2/s e ν é a viscosidade cinemática do fluido.

Reynolds

$$Re_p = \frac{u \times d_p}{\nu} \quad (\text{D.7})$$

Sendo que u é a velocidade superficial, em m/s , ν representa a viscosidade cinemática do fluido e d_p o diâmetro da partícula, em metros.

Reynolds modificado

$$Re'_p = \frac{Re_p}{(1 - \varepsilon)} \quad (\text{D.8})$$

onde Re_p é o numero de Reynolds da partícula e ε é a porosidade do leito.

Os valores obtidos para cada número adimensional e para o coeficiente de transferência de massa encontram-se na tabela seguinte.

Tabela D.1: Valores de caudal, Re_p , Re'_p , Sc , Sh , e k_f

		Tirosina	Fenilalanina
Sc		1596,706	1561,046
$D_m (\text{m}^2/\text{s})$		6,288E-10	6,432E-10
$k_f (\text{m/s})$	Carberry	7,721E-05	7,839E-05
	Wakao_e Funazkri	5,135E-05	5,215E-05
	Kataoka	1,009E-04	1,025E-04
	Média	7,648E-05	7,767E-05
Caudal (cm^3/min)		140	
Re_p		6,575	
Re'_p		9,393	

E. Cinética de permuta iónica

Nesta secção apresentam-se os valores obtidos no estudo da cinética para os ensaios de adsorção, apresentados no Capítulo 4, realizados para a Phe e para a Tyr.

Na Tabela E.1, evidencia-se os valores obtidos para a cinética da fenilalanina no ensaio 1a, onde a concentração inicial de fenilalanina é de 2,104 mM com um volume inicial de 500 mL. Este volume no final é de 0,573 mL, uma vez que se tem de contabilizar o líquido que está nas tubagens do sistema.

Tabela E.1: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 1a.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	0,340	1,784	1,052	1,022	0,095	0,200
3,01	0,327	1,707		0,978	0,237	0,248
5,01	0,313	1,624		0,930	0,389	0,300
7,01	0,308	1,594		0,913	0,443	0,319
9,00	0,300	1,547		0,886	0,530	0,348
11,00	0,281	1,434		0,822	0,737	0,419
15,00	0,261	1,315		0,754	0,954	0,493
19,01	0,240	1,191		0,682	1,182	0,570
23,00	0,222	1,084		0,621	1,378	0,637
27,00	0,202	0,966		0,553	1,595	0,711
31,00	0,194	0,918		0,526	1,682	0,741
35,00	0,178	0,823		0,472	1,856	0,800
39,00	0,177	0,817		0,468	1,867	0,804
43,00	0,173	0,794		0,455	1,910	0,819
47,00	0,160	0,717		0,411	2,051	0,867
51,01	0,158	0,705		0,404	2,073	0,874
55,01	0,140	0,598		0,343	2,269	0,941
59,00	0,139	0,592		0,339	2,279	0,944
63,00	0,133	0,557		0,319	2,345	0,967
67,00	0,130	0,539		0,309	2,377	0,978
71,02	0,131	0,545		0,312	2,366	0,974
81,00	0,125	0,509		0,292	2,432	0,996
91,00	0,124	0,503		0,288	2,442	1,000
101,00	0,126	0,515		0,295	2,421	0,993

A Tabela E.2 apresenta os valores obtidos do estudo da cinética de permuta iónica para a fenilalanina no ensaio 1b, onde a concentração inicial de fenilalanina é de 2,059 mM.

Tabela E.2: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 1b.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	0,343	1,776	1,029	1,018	0,037	0,179
3,00	0,323	1,658		0,950	0,253	0,254
5,00	0,314	1,605		0,920	0,350	0,287
7,00	0,298	1,511		0,866	0,523	0,347
9,00	0,287	1,446		0,829	0,642	0,388
11,00	0,273	1,364		0,782	0,793	0,440
15,00	0,256	1,264		0,724	0,977	0,504
19,00	0,233	1,128		0,647	1,225	0,590
23,00	0,215	1,022		0,586	1,419	0,657
27,00	0,202	0,946		0,542	1,559	0,705
31,00	0,188	0,863		0,495	1,711	0,757
35,00	0,176	0,793		0,454	1,840	0,802
39,00	0,167	0,740		0,424	1,937	0,836
43,00	0,159	0,693		0,397	2,024	0,866
47,00	0,151	0,645		0,370	2,110	0,896
51,00	0,145	0,610		0,350	2,175	0,918
55,00	0,141	0,587		0,336	2,218	0,933
59,00	0,137	0,563		0,323	2,261	0,948
63,00	0,135	0,551		0,316	2,283	0,955
67,00	0,130	0,522		0,299	2,337	0,974
71,01	0,132	0,534		0,306	2,315	0,966
81,00	0,125	0,492		0,282	2,391	0,993
91,01	0,124	0,486		0,279	2,401	0,996
101,00	0,123	0,481		0,275	2,412	1,000

De seguida apresentam-se as tabelas Tabela E.3 e Tabela E.4 referentes aos ensaios 2a e 2b para a fenilalanina. No ensaio 2a, a concentração inicial de fenilalanina foi de 4,041 mM e no ensaio 2b a concentração de partida foi de 3,955 mM.

Tabela E.3: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 2a.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	0,622	3,433	2,020	1,967	0,170	0,311
3,00	0,594	3,270		1,874	0,470	0,395
5,00	0,569	3,124		1,790	0,737	0,470
7,00	0,544	2,978		1,706	1,005	0,545
9,01	0,521	2,843		1,629	1,251	0,614
11,00	0,499	2,715		1,556	1,487	0,680
15,01	0,465	2,516		1,442	1,851	0,781
19,01	0,436	2,347		1,345	2,161	0,868
23,00	0,415	2,224		1,275	2,386	0,931
27,00	0,402	2,148		1,231	2,525	0,970
31,02	0,400	2,137		1,224	2,547	0,976
35,00	0,392	2,090		1,198	2,632	1,000
39,00	0,392	2,090		1,198	2,632	1,000
43,00	0,396	2,113		1,211	2,590	0,988
47,01	0,396	2,113		1,211	2,590	0,988
51,00	0,398	2,125		1,218	2,568	0,982
55,00	0,398	2,125		1,218	2,568	0,982
59,00	0,400	2,137		1,224	2,547	0,976
63,00	0,401	2,143		1,228	2,536	0,973
67,03	0,403	2,154		1,234	2,515	0,967
71,00	0,408	2,183		1,251	2,461	0,952
81,00	0,406	2,172		1,244	2,483	0,958
91,00	0,409	2,189		1,254	2,450	0,949
101,00	0,412	2,207		1,264	2,418	0,940

Tabela E.4: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a fenilalanina, no ensaio 2b.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	0,622	3,433	2,020	1,967	0,170	0,311
3,00	0,594	3,270		1,874	0,470	0,395
5,00	0,569	3,124		1,790	0,737	0,470
7,00	0,544	2,978		1,706	1,005	0,545
9,01	0,521	2,843		1,629	1,251	0,614
11,00	0,499	2,715		1,556	1,487	0,680
15,01	0,465	2,516		1,442	1,851	0,781
19,01	0,436	2,347		1,345	2,161	0,868
23,00	0,415	2,224		1,275	2,386	0,931
27,00	0,402	2,148		1,231	2,525	0,970
31,02	0,400	2,137		1,224	2,547	0,976
35,00	0,392	2,090		1,198	2,632	1,000
39,00	0,392	2,090		1,198	2,632	1,000
43,00	0,396	2,113		1,211	2,590	0,988
47,01	0,396	2,113		1,211	2,590	0,988
51,00	0,398	2,125		1,218	2,568	0,982
55,00	0,398	2,125		1,218	2,568	0,982
59,00	0,400	2,137		1,224	2,547	0,976
63,00	0,401	2,143		1,228	2,536	0,973
67,03	0,403	2,154		1,234	2,515	0,967
71,00	0,408	2,183		1,251	2,461	0,952
81,00	0,406	2,172		1,244	2,483	0,958
91,00	0,409	2,189		1,254	2,450	0,949
101,00	0,412	2,207		1,264	2,418	0,940

O estudo cinético foi, também, realizado para o aminoácido tirosina. Os valores obtidos para os ensaios 1a, 1b, 2a, 2b, estão evidenciados nas Tabela E.5, Tabela E.6, Tabela E.7, Tabela E.8, respetivamente.

As concentrações iniciais para os ensaios 1a, 1b, 2a, 2b, foram iguais a 1,094 mM, 1,071 mM, 1,461 mM, 1,488 mM, respetivamente.

Tabela E.5: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 1a.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	1,194	0,931	0,547	0,533	0,044	0,176
3,00	1,112	0,863		0,495	0,168	0,249
5,00	1,031	0,796		0,456	0,291	0,321
7,00	0,961	0,738		0,423	0,396	0,383
9,00	0,896	0,685		0,392	0,495	0,441
11,00	0,835	0,635		0,364	0,587	0,495
15,00	0,724	0,543		0,311	0,755	0,594
19,00	0,633	0,468		0,268	0,893	0,675
23,01	0,556	0,404		0,232	1,009	0,743
27,00	0,494	0,353		0,202	1,103	0,798
31,00	0,444	0,312		0,179	1,178	0,843
35,00	0,403	0,278		0,159	1,240	0,879
39,00	0,376	0,256		0,147	1,281	0,903
43,00	0,347	0,232		0,133	1,325	0,929
47,00	0,328	0,216		0,124	1,354	0,946
51,00	0,311	0,202		0,116	1,380	0,961
55,00	0,301	0,194		0,111	1,395	0,970
59,00	0,290	0,185		0,106	1,411	0,980
63,00	0,287	0,182		0,104	1,416	0,982
67,02	0,281	0,177		0,102	1,425	0,988
71,00	0,275	0,172		0,099	1,434	0,993
81,00	0,267	0,166		0,095	1,446	1,000
91,00	0,268	0,167		0,095	1,445	0,999
101,00	0,269	0,167		0,096	1,443	0,998

Tabela E.6: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 1b.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	1,191	0,931	0,536	0,533	0,007	0,156
3,00	1,107	0,862		0,494	0,134	0,233
5,00	1,030	0,798		0,457	0,251	0,303
7,00	0,958	0,739		0,423	0,359	0,369
9,00	0,887	0,680		0,390	0,467	0,434
11,00	0,825	0,629		0,360	0,561	0,491
15,00	0,716	0,539		0,309	0,725	0,591
19,00	0,622	0,461		0,264	0,868	0,677
23,00	0,544	0,397		0,228	0,986	0,748
27,00	0,482	0,346		0,198	1,079	0,805
31,00	0,432	0,305		0,175	1,155	0,851
35,00	0,392	0,272		0,156	1,216	0,887
39,00	0,362	0,247		0,141	1,261	0,915
43,00	0,339	0,228		0,131	1,296	0,936
47,00	0,323	0,215		0,123	1,320	0,951
51,00	0,308	0,202		0,116	1,343	0,964
55,00	0,303	0,198		0,114	1,350	0,969
59,00	0,291	0,188		0,108	1,368	0,980
63,00	0,284	0,183		0,105	1,379	0,986
67,00	0,281	0,180		0,103	1,383	0,989
71,01	0,276	0,176		0,101	1,391	0,994
81,00	0,271	0,172		0,098	1,399	0,998
91,00	0,269	0,170		0,098	1,402	1,000
101,00	0,270	0,171		0,098	1,400	0,999

Tabela E.7: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 2a.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	1,646	1,292	0,731	0,741	-0,032	0,173
3,00	1,543	1,208		0,692	0,122	0,259
5,00	1,446	1,129		0,647	0,268	0,341
7,00	1,352	1,052		0,603	0,409	0,419
9,00	1,267	0,982		0,563	0,536	0,491
11,00	1,182	0,913		0,523	0,664	0,562
15,01	1,047	0,802		0,460	0,867	0,675
19,05	0,927	0,704		0,403	1,047	0,776
23,00	0,852	0,643		0,368	1,159	0,839
27,00	0,799	0,599		0,343	1,239	0,883
31,00	0,763	0,570		0,326	1,293	0,914
35,00	0,739	0,550		0,315	1,329	0,934
39,00	0,719	0,534		0,306	1,359	0,951
43,00	0,708	0,525		0,301	1,375	0,960
47,00	0,697	0,516		0,296	1,392	0,969
51,00	0,690	0,510		0,292	1,402	0,975
55,00	0,685	0,506		0,290	1,410	0,979
59,00	0,677	0,499		0,286	1,422	0,986
63,00	0,674	0,497		0,285	1,426	0,988
67,00	0,671	0,494		0,283	1,431	0,991
71,00	0,669	0,493		0,282	1,434	0,992
81,00	0,664	0,489		0,280	1,441	0,997
91,01	0,662	0,487		0,279	1,444	0,998
101,00	0,660	0,485		0,278	1,447	1,000

Tabela E.8: Valores obtidos de concentração, quantidade adsorvida e taxa de conversão para a tirosina, no ensaio 2b.

t (min)	Abs	C _{Phe} (mM)	n _{inicial} (mmol)	n _{final} (mmol)	q _{adsorvida} (mmol/grs)	F
1,00	1,673	1,314	0,744	0,753	-0,028	0,179
3,00	1,572	1,231		0,706	0,123	0,264
5,00	1,474	1,151		0,660	0,270	0,347
7,00	1,381	1,075		0,616	0,410	0,425
9,00	1,292	1,002		0,574	0,543	0,500
11,00	1,210	0,935		0,536	0,666	0,569
15,00	1,069	0,820		0,470	0,878	0,688
19,00	0,953	0,725		0,415	1,052	0,785
23,00	0,871	0,658		0,377	1,175	0,854
27,00	0,817	0,614		0,352	1,256	0,900
31,00	0,779	0,583		0,334	1,313	0,932
35,00	0,756	0,564		0,323	1,347	0,951
39,01	0,738	0,549		0,315	1,374	0,966
43,00	0,729	0,542		0,310	1,388	0,974
47,00	0,720	0,534		0,306	1,401	0,981
51,00	0,713	0,529		0,303	1,412	0,987
55,00	0,711	0,527		0,302	1,415	0,989
59,00	0,707	0,524		0,300	1,421	0,992
63,00	0,706	0,523		0,300	1,422	0,993
67,00	0,702	0,520		0,298	1,428	0,997
71,00	0,699	0,517		0,296	1,433	0,999
81,01	0,698	0,516		0,296	1,434	1,000
91,01	0,699	0,517		0,296	1,433	0,999
101,00	0,700	0,518		0,297	1,431	0,998

F. Ajuste do modelo de núcleo decrescente

Para a obtenção das difusividades procedeu-se ao ajuste dos valores de conversão experimentais ao modelo do núcleo decrescente. Estes valores para os ensaios com a fenilalanina (1a, 1b, 2a, 2b) encontram-se explícitos nas tabelas seguintes.

Tabela F.1: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 1a e 1b para a fenilalanina.

F	$D_{Phe}=1,20 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$		$D_{Phe}=1,10 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	
	θ	t	θ	t
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	1,11	57,86	1,07	60,66
0,20	2,92	152,32	2,85	162,12
0,30	5,56	289,65	5,48	311,37
0,40	9,18	478,27	9,11	517,79
0,50	14,02	730,00	13,98	794,55
0,60	20,40	1062,48	20,44	1161,31
0,70	28,88	1504,33	29,04	1650,00
0,80	40,49	2108,87	40,83	2320,03
0,90	57,69	3004,56	58,34	3314,60
1,00	99,24	5168,58	100,72	5722,93

Tabela F.2: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 2a e 2b para a fenilalanina.

F	$D_{Phe}=1,50 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$		$D_{Phe}=1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	
	θ	t (s)	θ	t (s)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	0,68	28,39	0,63	30,10
0,20	1,73	72,03	1,63	78,17
0,30	3,20	133,52	3,06	147,28
0,40	5,19	216,37	5,02	241,58
0,50	7,81	325,51	7,63	366,87
0,60	11,24	468,27	11,06	531,80
0,70	15,76	656,59	15,61	750,44
0,80	21,90	912,66	21,82	1048,96
0,90	30,96	1289,99	31,00	1490,44
1,00	52,69	2195,55	53,14	2554,66

Os ajustes do modelo para os ensaios com a tirosina encontram-se nas Tabelas F3 e F4.

Tabela F.3: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 1a e 1b para a tirosina.

	$D_{Tyr}=4,20 \times 10^{-9}$		$D_{Tyr}=4,00 \times 10^{-9}$	
F	θ	t	θ	t
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	6,03	89,68	5,89	92,06
0,20	13,40	199,47	13,16	205,68
0,30	22,36	332,80	22,05	344,56
0,40	33,22	494,31	32,87	513,65
0,50	46,40	690,50	46,07	719,92
0,60	62,57	931,03	62,32	973,76
0,70	82,77	1231,65	82,69	1292,03
0,80	108,97	1621,65	109,19	1706,15
0,90	145,93	2171,59	146,67	2291,79
1,00	229,71	3418,26	231,98	3624,62

Tabela F.4: Valores obtidos do ajuste do modelo para o ensaio 2a e 2b para a tirosina.

	$D_{Tyr}=4,20 \times 10^{-9}$		$D_{Tyr}=3,50 \times 10^{-9}$	
F	θ	t	θ	t
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	4,51	67,16	3,77	67,27
0,20	10,04	149,38	8,53	152,27
0,30	16,75	249,23	14,45	258,05
0,40	24,88	370,19	21,77	388,69
0,50	34,75	517,10	30,79	549,91
0,60	46,85	697,24	42,01	750,25
0,70	61,98	922,37	56,20	1003,60
0,80	81,61	1214,43	74,80	1335,80
0,90	109,29	1626,28	101,31	1809,09
1,00	172,03	2559,90	162,23	2897,01