

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE ÁCIDO SUCCÍNICO USANDO
CONTACTORES COM MEMBRANAS DE FIBRA OCA

Luciana de Souza Moraes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Dr. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Roberto Fernando de Souza Freitas, Ph.D.

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2011

Moraes, Luciana de Souza

Extração Líquido-Líquido de Ácido Succínico Usando Contactores com Membranas de Fibra Oca. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIV, 90 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Helen Conceição Ferraz

Alberto Cláudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 78-86.

1. Extração Líquido-Líquido. 2. Contactores com Membrana. 3. Ácidos Orgânicos. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão. Perder com classe e vencer com ousadia. Pois o triunfo pertence a quem mais se atreve. (...) E a vida é muito para ser insignificante.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me incentivaram, colaboraram e tornaram a realização deste trabalho possível.

Aos meus pais, Elza e José, incentivadores de todos os momentos. Agradeço por terem acreditado neste e em tantos outros sonhos. A vocês devo tudo o que hoje sou e o que conquistei. À minha irmã Ligya, pela amizade e principalmente por nunca ter me deixado desanimar.

Aos meus estimados orientadores, Helen Ferraz e Cláudio Habert, por terem aceitado o desafio de me conduzirem nesta jornada, pela prontidão em ajudar e pelo conhecimento transmitido. Obrigada pela amizade, pela inspiração e por todas as palavras incentivadoras ditas nos momentos mais difíceis destes últimos meses.

A todos meus queridos amigos, por compartilhar os dias de intenso trabalho e também os de completa diversão. À Elisabeth e Priscila Celestino, amigas de muito tempo, por me ajudarem nos primeiros dias na nova cidade. Às grandes amizades construídas neste período – Priscilla Paulino, Amanda, Celia, Leon (como foi bom ter podido contar com vocês!) e Clarissa, com quem dividi a moradia e longas conversas (ah!, como sinto saudade delas...)

Ao Fábio, pela paciência, carinho e compreensão. Foi muito importante ter sempre encontrado seus braços abertos para me confortar.

Aos companheiros de laboratório, pela companhia e pelas conversas. Agradecimentos especiais a Mary, pela ajuda com as questões burocráticas, e à Cristina e à Beth, pelas dicas e conselhos importantes para o trabalho diário. À Mariana pelas análises de MEV e à Paula e ao Walter, pela “consultoria” em sistemas de extração e cromatografia líquida.

Dedico este trabalho a cada um de vocês, que de uma maneira especial e muito particular me ajudou a construir momentos inesquecíveis. Como teria conseguido sem tamanho apoio?!

À Rohm and Haas, pela doação das aminas Primene JM-T® e Primene TOA® e ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE ÁCIDO SUCCÍNICO USANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS DE FIBRA OCA

Luciana de Souza Moraes

Fevereiro/2011

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Alberto Cláudio Habert

Programa: Engenharia Química

A utilização em grande escala de ácidos orgânicos obtidos por fermentação para a produção de polímeros biodegradáveis depende da substituição do método de separação do ácido do meio fermentativo por outro, de menor custo. Este trabalho investiga a extração líquido-líquido intermediada por contactores com membrana como alternativa ao método da precipitação, atualmente empregado. Este processo garante elevada área superficial para contato entre as fases e ainda as mantém isoladas, graças à presença da membrana. Foi investigada a extração de ácido succínico por cinco diferentes extratores (1-octanol e a mistura deste com aminas primárias e terciárias), utilizando um módulo comercial de fibras ocas como contactor, com membranas densas de diacetato de celulose. Foram obtidas isotermas de equilíbrio líquido-líquido e determinada a eficiência da extração com membrana, tendo sido obtido 45% de recuperação do ácido ao ser empregada a amina terciária tris(2-etilhexil)amina, uma trioctilamina. Este extrator foi selecionado para avaliar o efeito de três variáveis do processo – vazão das fases aquosa e orgânica e concentração de amina no extrator – sobre a recuperação do ácido. Os valores estimados para os coeficientes específicos de transferência de massa do ácido succínico nas fases líquidas, para todos os extratores avaliados ficaram na faixa de 2 a $5 \cdot 10^{-6}$ m/s, enquanto na membrana resultou em $8,9 \cdot 10^{-9}$ m/s, concordantes com registros da literatura. O desempenho alcançado para o módulo empregado mostra que o processo tem potencial para uma futura aplicação em escala industrial.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF SUCCINIC ACID USING CONTACTORS WITH HOLLOW FIBER MEMBRANES

Luciana de Souza Moraes

February/2011

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Alberto Cláudio Habert

Department: Chemical Engineering

The manufacture in large scale of organic acids obtained by fermentation for use in biodegradable polymers depends on improvements in the separation of these acids from the fermentation media, at lower costs. This work investigates the liquid-liquid extraction using membrane contactors as an alternative method to the precipitation process which is currently used. This process ensures high superficial area for contact among phases and maintains the two liquid streams isolated by the membrane. Succinic acid liquid-liquid extraction was investigated using five different extractors (1-octanol and its mixtures with primary and tertiary amines), using a commercial hollow fiber module with dense cellulose diacetate membranes as contactor. Liquid-liquid equilibrium isotherms were obtained and membrane extraction efficiency was evaluated, revealing 45% of succinic acid recovery when tris(2-ethylhexyl)amine, a trioctylamine, was used as extractor. This compound was also selected to evaluate the effect of three process variables – aqueous and organic flow rates and the amine concentration in the extractor – on the acid separation. The estimated values for the specific mass transfer coefficients of succinic acid in the liquid phases, ranged from 2 to $5 \cdot 10^{-6}$ m/s, and an average of $8,9 \cdot 10^{-9}$ m/s for the membrane phase, within the range of values reported in the literature. The performance of dense membrane as contactor indicates that the process is eligible for consideration for industrial applications.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	Remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos.....	6
2.2	Extração líquido-líquido	9
2.2.1	<i>Determinação do coeficiente de atividade.....</i>	17
2.3	Contactores com membrana	19
2.3.1	<i>Extração de ácidos orgânicos</i>	26
2.3.2	<i>Transferência de massa em contactores com membrana.....</i>	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Insumos utilizados.....	33
3.2	Preparo das soluções	35
3.3	Metodologia analítica	35
3.4	Extração por contato direto.....	35
3.4.1	<i>Cinética de extração</i>	35
3.4.2	<i>Testes de equilíbrio líquido-líquido</i>	36
3.5	Testes de extração usando contactor com membrana	36
3.6	Variáveis operacionais.....	37
3.7	Procedimentos complementares.....	38
3.7.1	<i>Obtenção das condições de equilíbrio na extração usando contactor com membrana.....</i>	38
3.7.2	<i>Avaliação do efeito do pH na recuperação.....</i>	39
3.7.3	<i>Caracterização estrutural da membrana.....</i>	39
3.7.4	<i>Preparo de membranas planas.....</i>	40
3.7.5	<i>Sorção de ácido succínico na membrana.....</i>	41
3.7.6	<i>Determinação experimental da densidade e da viscosidade das soluções utilizadas.....</i>	41
3.7.7	<i>Determinação da tensão superficial das soluções de ácido succínico em meio aquoso e em 1-octanol.....</i>	42
3.8	Cuidados operacionais	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Caracterização da fibra oca	43
4.1.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	43

4.1.2	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..</i>	43
4.2	Caracterização da membrana plana preparada a partir das fibras	46
4.3	Propriedades físicas das soluções	48
4.4	Determinação do coeficiente de atividade.....	48
4.5	Teste de extração líquido-líquido por contato direto	51
4.5.1	<i>Cinética de extração</i>	51
4.5.2	<i>Testes de equilíbrio líquido-líquido</i>	52
4.6	Teste de extração usando contactor com membranas	58
4.7	Efeito do pH na recuperação	64
4.8	Efeito das condições de operação.....	66
4.9	Estimativa dos coeficientes de transferência de massa na extração.....	70
4.9.1	<i>Determinação das condições de equilíbrio.....</i>	70
4.9.2	<i>Coeficientes específicos de transferência de massa.....</i>	71
4.10	Estabilidade química da membrana	74
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	75
5.1	Conclusões.....	75
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	76
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	ANEXO 1	87
	ANEXO 2	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Contactor com Membrana (Adaptado de SIRKAR, 2008).	3
Figura 2.1. Separação entre duas fases fluidas em contactores líquido-líquido, em função da membrana empregada.	22
Figura 2.2: Perfil de concentração do soluto em extração em contactor com membrana porosa hidrofóbica (a), hidrofílica (b) ou densa (c).	23
Figura 2.3: Direção do fluxo em contactores com membrana. (a) Fluxo paralelo, (b) fluxo tangencial (Adaptado de DINDORE et al., 2005).	24
Figura 2.4: Representação de um sistema de extração em contactor com membrana (Adaptado de HOSSAIN e MAISURIA, 2008).	25
Figura 2.5: Resistências à transferência de massa (a) específicas e (b) global.	28
Figura 3.1: Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (BAXTER HEALTHCARE).	34
Figura 3.2: Sistema de extração.	37
Figura 4.1: Fotomicrografias da fibra oca (DICEA 170, Baxter).....	44
Figura 4.2: Espectro de FTIR para a membrana DICEA 170.	45
Figura 4.3: Comparação entre os espectros de FTIR da fibra oca e da membrana plana de diacetato de celulose.....	46
Figura 4.4: Membrana plana produzida a partir de fibras ocas DICEA 170.	47
Figura 4.5: Comparação entre os espectros de FTIR da fibra oca e da membrana plana obtida a partir da fibra oca.....	47
Figura 4.6: Determinação experimental do coeficiente de atividade do ácido succínico em meio aquoso (a) e em 1-octanol (b).	49
Figura 4.7: Cinética de extração do ácido succínico, a 25 °C.....	52
Figura 4.8: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por 1-octanol. .	53
Figura 4.9: Influência da temperatura na extração de ácido succínico pela amina Primene JM-T.	54
Figura 4.10: Influência da temperatura na extração de ácido succínico pela amina Primene TOA.....	55
Figura 4.11: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por n-BDEA. .	55
Figura 4.12: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por TOA.....	56
Figura 4.13: Influência de T no coeficiente de distribuição, para os extratores avaliados.	57
Figura 4.14: Carga das aminas testadas na extração de ácido succínico.	57
Figura 4.15: Variação de massa nas fases líquidas para a extração acoplada à recuperação de ácido succínico em (a)1-Octanol, (b) Primene JM-T, (c) Primene TOA, (d) n-BDEA e (e) TOA (T = 25 ± 2 °C).....	59

Figura 4.16: Eficiência global do processo de extração do ácido succínico em contactor com membrana ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).....	60
Figura 4.17: Eficiência da etapa de extração ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	60
Figura 4.18: Eficiência da etapa de recuperação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	61
Figura 4.19: Fluxo permeado médio na etapa de extração.	63
Figura 4.20: Fluxo permeado médio na etapa de recuperação.	64
Figura 4.21: Variação do pH na fase aquosa para a recuperação de ácido succínico de uma fase orgânica composta por Primene JM-T diluída em 1-Octanol.	65
Figura 4.22: Recuperação de ácido succínico de uma fase orgânica composta por Primene JM-T diluída em 1-Octanol.....	65
Figura 4.23: Variação de massa nas fases líquidas para a extração acoplada à recuperação de ácido succínico em TOA, nas diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	68
Figura 4.24: Eficiência global da extração de ácido succínico em diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	69
Figura A.1.1: Curva de calibração para soluções aquosas de ácido succínico.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Características de Contactores com Membranas (MULDER, 1996).....	3
Tabela 2.1: Coeficientes de distribuição para o ácido succínico em diferentes extratores.....	12
Tabela 3.1: Reagentes empregados nos testes de extração.....	33
Tabela 3.2: Estruturas químicas dos compostos utilizados.	34
Tabela 3.3: Níveis das variáveis escolhidas para o plano fatorial.....	38
Tabela 3.4: Plano meio fatorial.	38
Tabela 4.1: Freqüências de absorção características do acetato de celulose (FERREIRA JÚNIOR, 2009; YANG, 1999).	45
Tabela 4.2: Propriedades físicas das soluções utilizadas nos testes de extração.	48
Tabela 4.3: Subgrupos e parâmetros do método UNIFAC para as moléculas em estudo (POLING et al., 2000, NINNI et al., 1999).	50
Tabela 4.4: Parâmetros a_{mn}^* do método UNIFAC (POLING et al., 2000).	50
Tabela 4.5: Coeficiente de atividade para o ácido succínico.	51
Tabela 4.6: Remoção de ácido succínico na extração por contato direto.....	52
Tabela 4.7: Comparação entre os coeficientes de distribuição obtidos para a extração (integrada com a re-extração) em contactor com membrana, e por contato direto.....	62
Tabela 4.8: Extração de ácido succínico para uma fase orgânica composta pela amina Primene JM-T diluída em 1-Octanol.....	64
Tabela 4.9: Condições de operação.	67
Tabela 4.10: Número de Reynolds obtido para as etapas de extração e de recuperação, a diferentes condições de operação.....	67
Tabela 4.11: Eficiência das etapas de extração e de recuperação, após 2h ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).....	69
Tabela 4.12: Valores das variáveis utilizadas para a determinação dos coeficientes específicos de transferência de massa nas fases líquidas.....	72
Tabela 4.13: Coeficientes específicos de transferência de massa para a etapa de extração, para os diferentes extratores investigados ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	72
Tabela 4.14: Coeficientes específicos de transferência de massa obtidos para a extração de ácido succínico com TOA em 1-octanol a diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	73
Tabela 4.15: Coeficientes globais de transferência de massa para os diferentes extratores investigados ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).....	73
Tabela 4.16: Coeficientes globais de transferência de massa obtidos para a extração de ácido succínico com TOA em 1-octanol nas diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).	74

LISTA DE SÍMBOLOS

a	área superficial da membrana, m ²
C_{amina}	Concentração de amina no extrator, % m/m
C_{aq}^{ent}	Concentração de ácido succínico na fase aquosa, na entrada do contactor, g/L
C_{aq}^{sai}	Concentração de ácido succínico na fase aquosa, na saída do contactor, g/L
$C_{eq,aq}$	Concentração de ácido succínico na fase aquosa, no equilíbrio, g/L
$C_{eq,memb}$	Concentração de ácido succínico na membrana, no equilíbrio, g/L
$C_{eq,org}$	Concentração de ácido succínico na fase orgânica, no equilíbrio, g/L
C_{org}^{ent}	Concentração de ácido succínico na fase orgânica, na entrada do contactor, g/L
C_{org}^{sai}	Concentração de ácido succínico na fase orgânica, na saída do contactor, g/L
d	Diâmetro do módulo de membranas, m
d_e	Diâmetro externo da fibra oca, m
d_h	Diâmetro hidráulico, m
d_i	Diâmetro interno da fibra oca, m
e	Espessura da fibra oca, m
E_{Ext}	Eficiência da etapa de extração do ácido, %
E_G	Eficiência global de extração, %
E_{Rec}	Eficiência da etapa de recuperação do ácido, %
$F_{P,Ext}$	Fluxo permeado médio da etapa de extração
$F_{P,Rec}$	Fluxo permeado médio da etapa de recuperação
k_{aq}	Coefficiente de transferência de massa na fase aquosa, m/s
K_D	Coefficiente de distribuição
$K_{D,m}$	Coefficiente de distribuição na membrana
k_{memb}	Coefficiente de transferência de massa na membrana, m/s
k_{org}	Coefficiente de transferência de massa na fase orgânica, m/s
l	Comprimento da fibra oca, m
L	Comprimento útil do módulo, m

$m_{\text{Ácido}}$	Massa de ácido orgânico, na alimentação ou na água de recuperação, g
N	Número de fibras do módulo de membranas
Q_{aq}	Vazão de solução de ácido succínico na extração, mL/s
$Q_{aq, ext}$	Vazão de solução de ácido succínico na extração, mL/s
$Q_{aq, rec}$	Vazão de água de recuperação, mL/s
Q_{org}	Vazão de extrator (fase orgânica), mL/s
R	Constante universal dos gases, J/(mol.K)
T	Temperatura, °C ou K
v	Velocidade do fluido
Z	Carga (<i>loading</i>)

Letras Gregas

γ	Coeficiente de atividade
Γ	Adsorção relativa
μ	Viscosidade, kg/(m.s)
ν	Viscosidade cinemática, m ² /s
π	Pressão superficial, mN/m
π^0	Pressão superficial dos componentes puros, mN/m
π^*	Pressão superficial reduzida, mN/m
ρ	Densidade, kg/m ³
σ	Tensão superficial da solução, mN/m
σ_1	Tensão superficial do solvente puro, mN/m
σ_2	Tensão superficial do soluto puro, mN/m
ϕ	Densidade de empacotamento do contactor

1 INTRODUÇÃO

Ácidos orgânicos são insumos de grande importância para a indústria química, em função de suas diversas aplicações. Além de serem utilizados pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, estes ácidos ainda são matérias-primas para a síntese de ampla gama de produtos, como os produzidos via reações de condensação, esterificação, polimerização, redução e substituição (PAL *et al.*, 2009). Atualmente, as reações de polimerização são as que despertam maior interesse por parte da indústria. Isto se deve ao fato de que ácidos orgânicos são monômeros que levam à formação de polímeros biodegradáveis, e a crescente preocupação da sociedade com questões relacionadas ao meio ambiente e à sustentabilidade tem aumentado a demanda por produtos biodegradáveis, chamados “ambientalmente amigáveis”. Além de substituir o plástico convencional, produzido a partir de derivados de petróleo, estes polímeros também encontram outros tipos de aplicação, bastante específicos. Por exemplo, na área médica, tem-se utilizado polímeros biodegradáveis para a produção de próteses artificiais e para a liberação controlada de medicamentos (WASEWAR, 2005).

São duas as possíveis rotas para a obtenção de ácidos orgânicos. A primeira delas é a síntese química. Através de reações catalíticas, os ácidos orgânicos são produzidos a partir de derivados de petróleo. Contudo, são necessárias diversas etapas, e forma-se uma quantidade considerável de CO₂, gás que provoca o efeito estufa (BECHTOLD *et al.*, 2008). A alternativa é a rota fermentativa, em que podem ser utilizados soro de queijo, amidos e outras fontes de carbono de baixo custo como meio de cultivo. Os ácidos orgânicos são o produto final do metabolismo de bactérias, fungos ou leveduras, anaeróbios ou aeróbios facultativos (OKINO *et al.*, 2008). Alguns destes microrganismos produzem apenas um ácido, outros produzem diversos deles, em concentrações reduzidas. Atualmente, há diversos grupos de pesquisa trabalhando no melhoramento da produção de ácidos orgânicos por fermentação. Para tanto, são empregados microrganismos geneticamente modificados (HONG, 2007; OKINO *et al.*, 2008).

O aumento do custo do petróleo e a busca por matérias-primas oriundas de fontes renováveis têm levado ao aumento da demanda por ácidos produzidos por fermentação. No entanto, a exploração de todo o potencial existente depende da melhoria do processo de separação do produto do meio fermentativo. Os problemas

mais comuns quando se trata da remoção de ácidos carboxílicos de correntes aquosas, como é o caso dos meios fermentativos, são a baixa concentração em que estes se encontram e a variedade de substâncias presentes no meio (RODRIGUEZ *et al.*, 2006). O processo atualmente empregado nas indústrias envolve a formação e precipitação de sais de cálcio pela adição de hidróxido de cálcio. Em seguida, o sal é removido por filtração, e por reação de hidrólise com ácido sulfúrico, faz-se a conversão do sal a ácido orgânico. Nestas etapas, o ácido ainda se encontra diluído, sendo necessários outros processos para concentrá-lo (WASEWAR *et al.*, 2004). A precipitação é um processo de custo elevado, em que uma grande quantidade de efluente é gerada: para cada mol de ácido carboxílico produzido, são consumidos um mol de ácido sulfúrico e um mol de hidróxido de cálcio, gerando um mol de sulfato de cálcio no efluente (TUNG e KING, 1994). No total, este processo de separação responde por cerca de 60% do custo total de produção dos ácidos orgânicos (WASEWAR *et al.*, 2004).

Diversos são os processos estudados como alternativa à precipitação. Entre eles estão processos convencionais, como a adsorção, destilação direta, troca iônica, e extração por solvente, e os processos com membranas – eletrodialise e osmose inversa (WASEWAR *et al.*, 2004). Outro processo que tem se mostrado como uma alternativa técnica e economicamente promissora é a extração utilizando membranas como contactores, foco deste trabalho. A integração e incorporação em um único dispositivo dos processos de extração líquido-líquido e separação por membranas sugere que as principais vantagens de cada sejam amplamente exploradas, resultando um processo de maior eficiência (KLAASSEN *et al.*, 2008).

Contactores com membranas são tipicamente dispositivos do tipo casco e tubo, análogos aos trocadores de calor convencionais, mas contendo feixe de membranas de fibra oca de diâmetro extremamente reduzido, o que permite obter elevada razão entre área de troca e volume de módulo. Uma das fases fluidas circula pelo interior das fibras, enquanto a outra circula pelo casco, com a operação podendo ser tanto concorrente quanto contracorrente. A Figura 1.1 mostra uma representação de um contactor com membrana, com indicação de suas partes componentes e alguns acessórios adicionados com a finalidade de melhorar a operação – por exemplo, os tubos distribuidores e coletores e o defletor (SIRKAR, 2008). Módulos com configuração simplificada não apresentam estes componentes. Adicionalmente, é representada a trajetória percorrida pelo fluido no interior do módulo, sendo a operação contracorrente.

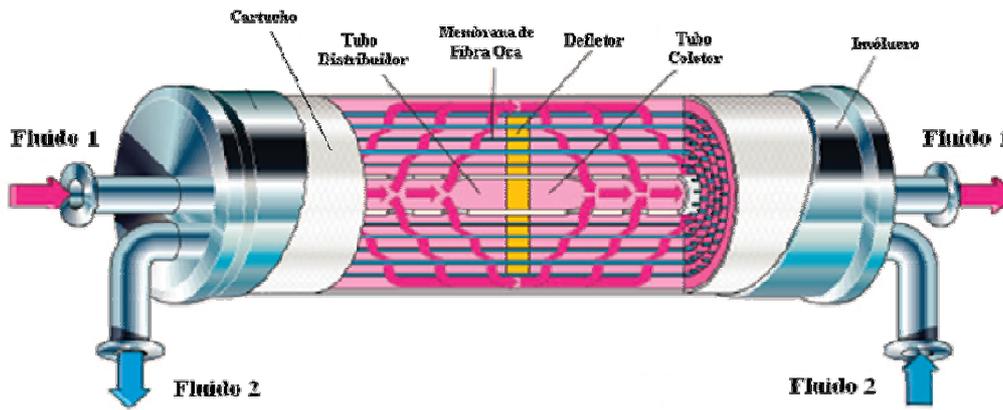


Figura 1.1: Contactor com Membrana (Adaptado de SIRKAR, 2008).

As principais características de contactores com membranas são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Características de Contactores com Membranas (MULDER, 1996).

Membranas	Porosas, não-porosas ou compostas, hidrofílicas ou hidrofóbicas
Espessura	20 a 100 μm (parede da fibra)
Força motriz	Diferença de concentração ou de pressão de vapor
Princípio de Separação	Diferença de solubilidade (alimentação/extrator)
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de CO_2 e H_2S de gás natural • Oxigenação do sangue • Remoção de metais pesados • Recuperação e purificação de produtos de fermentação

Este trabalho aborda o uso de contactores com membranas para separações líquido-líquido, usando composto orgânico como extrator. Diferentemente da extração convencional, aproveita-se o aumento da relação (área de contato/unidade de volume) resultante da presença da membrana, e a transferência de massa ocorre sem dispersão de uma fase líquida na outra, uma vez que a membrana separa fisicamente os fluidos, que escoam em lados opostos da mesma (BAKER, 2004; GABELMAN e HWANG, 1999).

A utilização de contactores com membranas para tornar a extração mais eficiente também depende da escolha adequada do composto utilizado como extrator.

O mesmo deve ser altamente seletivo para o componente de interesse, evitando-se assim que o produto recuperado se contamine, demandando outras etapas para sua purificação. A afinidade entre o soluto a ser extraído e o solvente extrator também deve ser elevada, para garantir a transferência do primeiro para a fase orgânica. No entanto, esta forte interação soluto/solvente extrator faz com que a etapa de re-extração utilizando apenas água não seja eficiente, ou seja, nem o produto é purificado, nem o extrator é recuperado, podendo retornar ao processo, e torna necessária a adição de insumos à fase aquosa da re-extração, com a finalidade de elevar o percentual de produto recuperado (LEE *et al.*, 2008). O composto escolhido ainda deve possuir, preferencialmente, boa degradabilidade biológica e baixa toxicidade, além de baixo preço e boa disponibilidade (WASEWAR, 2005).

O uso de contactores com membranas não se limita apenas a processos envolvendo duas fases líquidas. São também aplicados com muito sucesso para casos em que uma das fases é um gás ou vapor. O Laboratório de Processos de Separação com Membranas do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ já desenvolveu trabalhos empregando contactores gás-líquido. KRONENBERGER (2007) utilizou um contactor para a oxigenação de um meio de cultura destinado à produção de biossurfactantes. O problema da remoção de H₂S e CO₂ do gás natural foi estudado por AMARAL (2009), utilizando módulos de membrana de fibra oca como contactor e soluções aquosas de NaOH e dietanolamina como absorventes.

À luz do problema apresentado, e aproveitando-se a experiência do Laboratório de Processos de Separação com Membranas – PAM – com um problema tecnológico correlacionado a este fracionamento, o presente trabalho objetiva estudar o processo de extração de ácidos orgânicos, investigando tanto a extração para a fase extratora quanto a recuperação para uma nova fase aquosa, de forma a obter ácido purificado, por meio de módulos de fibras ocas como contactores. De modo específico, pretende-se estudar a extração utilizando alcoóis e aminas como extratores, avaliar a eficiência alcançada com módulos de membranas de acetato de celulose como contactor e investigar o efeito de variáveis operacionais sobre a extração.

Para tanto, foi escolhido o ácido succínico, e como extratores, o álcool primário 1-octanol e as aminas de origem comercial Primene JM-T[®], Primene TOA[®], n-Butildietanolamina e Tris(2-etilhexil)amina, uma trioctilamina. Neste trabalho, o álcool 1-octanol tem tanto papel de extrator, quanto de diluente para as aminas. Inicialmente, planejou-se a obtenção de dados de equilíbrio a partir de testes de extração por

contato direto. Em seguida, avaliou-se a extração em contactores com membrana. A influência de algumas variáveis de processo também foi estudada para o líquido extrator de melhor eficiência.

Partindo-se da introdução aqui apresentada, esta dissertação apresenta o trabalho da pesquisa realizada em outros seis capítulos. O Capítulo 2, Fundamentos e Revisão Bibliográfica, aborda os principais conceitos que envolvem os processos de extração líquido-líquido e da extração em contactores com membranas, complementando com o estado da arte sobre as diferentes metodologias empregadas para a recuperação e purificação de ácidos orgânicos de meios fermentativos. Materiais e Métodos, capítulo 3, relata os materiais e a metodologia de trabalho utilizados. No capítulo 4, Resultados e Discussão, os resultados dos testes experimentais são mostrados, discutidos e comparados com aqueles encontrados na literatura. As conclusões obtidas neste estudo e as sugestões de futuros trabalhos constam do Capítulo 5. O Capítulo 6 enumera as referências bibliográficas utilizadas. Os apêndices finais se destinam a apresentar discussões complementares ao trabalho.

2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão discutidos neste capítulo os fundamentos e princípios que envolvem os processos estudados, e apresentada a revisão de trabalhos que abordam a recuperação de ácidos carboxílicos de meios fermentativos pelos mais diversos métodos. Maior ênfase será dada aos processos de extração líquido-líquido e em contactores com membranas, apresentando as descrições fenomenológica e matemática, quando pertinente.

2.1 Remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos

Diversos são os métodos propostos como alternativos ao tradicional método da precipitação para recuperar ácidos orgânicos de meios fermentativos. Alguns deles, como a destilação e a troca iônica, são rapidamente descartados, devidos aos altos custos envolvidos, que se assemelham aos da precipitação. Segundo TAMADA e KING (1990b), a destilação não é recomendada para recuperação de substâncias não voláteis, como os ácidos orgânicos, devido ao grande consumo de energia decorrente da vaporização da água. Além disso, meios fermentativos contêm frações muito pequenas do produto de interesse e diversos outros componentes que não podem ser fracionados em colunas de destilação. O custo das resinas e a dificuldade de regeneração destas dificultam a aplicação da troca iônica. No entanto, há estudos empregando resinas de troca iônica como etapa final da purificação de ácidos orgânicos (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).

A adsorção também tem sido estudada, em função da vantagem que apresenta por não afetar o crescimento das células, podendo-se recircular o meio fermentativo. TUNG e KING (1994) testaram cinco diferentes adsorventes na recuperação dos ácidos láctico e succínico. A resina Amberlite IRA-35, tendo como grupo funcional uma amina quaternária, apresentou o melhor resultado para o ácido láctico, com 0,40 g de ácido adsorvido por grama de resina. Para o ácido succínico, a resina Reillex 425 (grupo funcional piridina) adsorveu 0,47 g de ácido por grama de adsorvente. A seletividade das resinas para os ácidos também foi avaliada pela adição de fosfatos e

sulfatos à alimentação, e obteve-se um bom resultado, com valores acima de 4 para todos os adsorventes.

DAVIDSON *et al.* (2004) testaram 25 tipos diferentes de resinas para a adsorção de ácido succínico. O melhor resultado foi de 0,06 g de ácido succínico adsorvido para cada grama de resina. Na etapa de regeneração, usando água quente, 70% deste ácido foi recuperado, tendo sua concentração aumentada de 10 g/L para mais de 100 g/L. No entanto, após 10 ciclos de regeneração, a resina se apresentou instável, perdendo sua eficiência.

CHEN e JU (2002) acoplaram os processos de fermentação e adsorção na produção de ácido láctico. Foram utilizados poli(vinilpiridina), PVP, e carvão ativado como adsorventes, e NaOH como solução de regeneração. O meio fermentativo foi alimentado diretamente na coluna de adsorção, sem qualquer tratamento prévio. Para o PVP, a produção de ácido láctico dobrou, mas a coluna perdeu 14% de sua capacidade de adsorção a cada ciclo, limitando a sua utilização prática. O carvão ativado mostrou maior capacidade de adsorção tanto do ácido láctico quanto do íon lactato, contudo não houve nenhuma seletividade quanto a outras espécies. As células microbianas se adsorveram fortemente, diminuindo a produtividade e inutilizando a coluna.

O emprego de processos de separação com membranas tem crescido devido à necessidade de se desenvolver novos processos que consumam uma menor quantidade de materiais e de energia, e reduzam os impactos provocados ao meio ambiente (PAL *et al.*, 2009). A intensificação de processos mostra-se fundamental também durante a operação: cada vez é preciso produzir mais a um custo menor. Nos processos fermentativos, esta tendência também é observada, e as membranas surgem como uma excelente alternativa. Por serem modulares, oferecem grande flexibilidade – pode-se facilmente produzir de acordo com a demanda do mercado. Além disso, a elevada seletividade garante boa eficiência de separação, tornando desnecessárias etapas adicionais para purificação do produto.

PAL *et al.* (2009) revisam a utilização de processos de separação com membranas como alternativa para a produção contínua de ácido láctico por fermentação. Os autores apontam a necessidade de remover alguns compostos presentes no meio fermentativo, como células microbianas e o próprio ácido láctico, que em altas concentrações, inibe o crescimento microbiano, e indicam diversos processos com membranas, cada um adequado a uma aplicação. A micro e a ultrafiltração

podem ser utilizadas para separar o produto das células, contribuindo para o controle do pH do meio. No entanto, a incrustação das membranas é um problema grave, e os fluxos permeados obtidos são baixos. Biorreatores com membrana são apresentados como uma boa alternativa, especialmente por serem incorporados ao fermentador. São citadas ainda aplicações envolvendo nanofiltração, osmose inversa e eletrodialise.

LIEW *et al.* (1995) empregaram osmose inversa para a separação e purificação de ácido láctico de seus sais, livre de meio fermentativo. Foi escolhida uma membrana de poliamida para investigar os efeitos adversos dos lactatos presentes na alimentação e do pH sobre a osmose inversa. Os resultados mostraram uma queda no fluxo com o aumento do pH da alimentação. Porém, em pH = 2,2, o fluxo aumentou drasticamente e a rejeição ao soluto diminuiu, devido ao inchamento da membrana. A avaliação dos efeitos físico-químicos mostrou maior rejeição da membrana para lactato de sódio, seguido do lactato de amônio e do ácido láctico. Este resultado se explica pelo pH das soluções de alimentação, mais elevado para o sal de sódio. Em termos de variáveis operacionais, as condições ótimas foram estimadas em 7 MPa para a pressão e 900 rpm para a agitação (magnética) da solução de alimentação.

MEYNIAL-SALLES *et al.* (2008) empregam um biorreator com membrana acoplado ao fermentador seguido de uma etapa de eletrodialise para a produção de ácido succínico, obtendo uma concentração de ácido cerca de quatro vezes superior à de fermentações convencionais, nas quais não ocorre remoção de produto. Na eletrodialise, com um fluxo de cerca de 60 g/(h.m²), a recuperação atingida foi de 94% para o íon succinato. Em 15 dias de operação, não foram observadas quedas acentuadas de fluxo por incrustação nas membranas do biorreator ou do módulo de eletrodialise, sequer contaminação do meio fermentativo, mostrando que esta é uma alternativa viável para substituir o método da precipitação.

Ainda há o emprego de outros processos na recuperação de ácidos orgânicos, como reação de esterificação seguida de hidrólise (SUN *et al.*, 2006), cristalização (LI *et al.*, 2010), peneiras moleculares (DUKE *et al.*, 2008), transporte facilitado em membranas (MATSUMOTO *et al.*, 1998), e membranas líquidas suportadas (MARTÁK *et al.*, 2008; HADIK *et al.*, 2005) e emulsionadas (LEE e HYUN, 2010), que não serão objeto de maiores detalhes aqui por serem aplicações a problemas bastante específicos.

2.2 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido consiste em uma etapa de separação na qual ocorre a transferência de um soluto presente em uma solução, chamada de alimentação, para outra fase líquida, a extratora, composta por um solvente imiscível (em alguns casos, parcialmente miscível) com o solvente da solução original. Se o soluto encontra-se originalmente em um meio aquoso, o solvente extrator – chamado, a partir de agora, apenas como extrator – é um composto orgânico, que deve possuir afinidade seletiva por este soluto (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2004). Esta seletividade é a essência da extração líquido-líquido, uma vez que o soluto de interesse é removido de uma solução contendo uma mistura de dois ou mais componentes.

Este processo de separação encontra aplicação especialmente em casos no qual a destilação não é adequada. Isto ocorre quando o soluto é termosensível, ou a volatilidade relativa de dois dos componentes da mistura é próxima à unidade. A baixa concentração do soluto na mistura e a formação de azeótropos também justificam a substituição da destilação pela extração líquido-líquido (ROBBINS e CUSACK, 1999).

No processo de extração, a separação depende do equilíbrio termodinâmico de partição do componente de interesse entre as duas fases líquidas. Esta partição é quantificada pelo coeficiente de distribuição, K_D , definido pela razão entre as atividades deste componente nas fases orgânica e aquosa, no equilíbrio (ROBBINS e CUSACK, 1999). A razão pode ser escrita conforme a Equação 2.1:

$$K_D = \frac{C_{eq,org} \cdot \gamma_{org}}{C_{eq,aq} \cdot \gamma_{aq}} \quad (2.1)$$

sendo $C_{eq,org}$ e $C_{eq,aq}$ as concentrações do componente de interesse nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, no equilíbrio e γ é o coeficiente de atividade. A determinação dos valores dos coeficientes de atividade nas fases orgânica e aquosa será discutida na seção 2.2.1. Mesmo levando a resultados imprecisos, por não haver muita informação disponível sobre os coeficientes de atividade, especialmente na fase orgânica, considera-se a atividade igual à concentração. Portanto, a definição acima passa a ser escrita na forma:

$$K_D = \frac{C_{eq,org}}{C_{eq,aq}} \quad (2.2)$$

Para estudos de extração, os valores de K_D encontrados na literatura são calculados a partir da Equação 2.2. Maior rigor na determinação deste parâmetro se dá apenas em outras aplicações, como por exemplo, no estudo da emissão de compostos químicos poluentes na atmosfera (SANDLER, 1996).

O estudo da extração líquido-líquido de ácidos orgânicos teve início na metade do século passado. Os primeiros trabalhos publicados referem-se ao estudo da recuperação de ácido láctico de meios fermentativos, empregando aminas, alcoóis e cetonas como extratores.

RATCHFORD *et al.* (1951) estudaram a extração de ácido láctico utilizando aminas primárias, secundárias e terciárias. Inicialmente, os testes foram realizados com aminas puras. No entanto, como aminas primárias e secundárias são parcialmente solúveis em água, a eficiência obtida foi baixa, e então optou-se por utilizar clorofórmio como solvente, diminuindo a tendência de interação do par amina/água. Os resultados seguintes mostraram que mesmo a adição de diluente não foi suficiente para diminuir a solubilidade das aminas primárias, especialmente as de menor massa molar. Aminas secundárias de cadeias longas apresentaram melhor resultado, mas grande quantidade de ácido permaneceu na fase aquosa na forma dissociada, a qual não é extraída pelas aminas (WASEWAR *et al.*, 2004). Para as terciárias, verificou-se que o aumento do tamanho da cadeia linear acarreta aumento em K_D e que a presença de ramificações aumenta a tensão superficial e diminui a eficiência da extração, da mesma forma que a presença de grupamentos aromáticos. A trioctilamina (TOA) apresentou melhor resultado, com coeficiente de distribuição igual a 4,5.

WEISER e GEANKOPLIS (1955) apresentam um estudo detalhado sobre a extração de ácido láctico, com determinação de dados de equilíbrio para cerca de 50 diferentes extratores. Foram escolhidos alcoóis, estéres e cetonas e para alguns deles, avaliou-se também a influência da temperatura sobre o coeficiente de distribuição. Os melhores resultados foram obtidos para o álcool *terc*-amílico e para o *n*-butanol. Ao acrescentar aditivos à solução de ácido láctico, simulando um meio fermentativo, o melhor resultado foi encontrado para o álcool isoamílico.

Como os valores de K_D obtidos para alcóois e cetonas são menores que a unidade, não justificando a aplicabilidade do processo, especialmente para soluções diluídas (JUANG e HUANG, 1996), os esforços passaram então a ser concentrados na busca por extratores mais eficientes. Pesquisas realizadas apontaram duas classes de compostos como sendo bons extratores para os ácidos orgânicos: as já testadas aminas, e os fosfatos. Além disso, descobriu-se que o mecanismo envolvido é diferente. Trata-se de uma extração reativa, na qual a interação química entre ácido e amina ou ácido e fosfato leva à formação de um complexo, altamente solúvel na fase orgânica (WASEWAR *et al.*, 2004; INGALE e MAHAJANI, 1996). Para melhorar a solubilidade dos complexos, modificar propriedades físicas dos extratores (tensão superficial, viscosidade) e diminuir a corrosividade, estes compostos são dissolvidos em diluentes (TAMADA *et al.*, 1990), como hidrocarbonetos, além dos álcoois e cetonas originalmente empregados como extratores. A formação do complexo tem mecanismo baseado na transferência de prótons ou de íons, é uma reação exotérmica e depende da amina/fosfato e do solvente orgânico empregado como diluente (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).

HONG e HONG (2000) avaliaram o efeito de 1-octanol e *n*-heptano como diluentes e do tamanho da cadeia de aminas na extração de ácido succínico. Ao se utilizar 1-octanol como diluente, verificou-se que a recuperação do ácido aumentou com o aumento do tamanho da cadeia, sendo maior para a trioctilamina. Efeito contrário foi observado para as extrações com aminas em *n*-heptano, no qual a recuperação diminui com o aumento da cadeia. Os autores explicam este comportamento como função do baixo poder de solvatação do *n*-heptano, um composto apolar, o que leva a agregação do complexo ácido/amina.

RODRÍGUEZ *et al.* (2006) apresentam um método denominado *ultrafiltração extrativa* para a remoção de ácidos carboxílicos de meios fermentativos. A técnica consiste de duas etapas distintas. Na primeira delas, ácido e extrator (amina diluída em solventes orgânicos) são misturados, formando uma emulsão que é em seguida alimentada no módulo de ultrafiltração. A membrana escolhida é cerâmica (óxido de zircônia suportada em α -alumina), capaz de quebrar a emulsão por não ser permeável aos compostos da fase extratora. Dois modos de operação foram testados: recirculação total de concentrado e de permeado e modo contínuo. Foi observada uma relação inversa entre o fluxo permeado e a eficiência do processo para o primeiro, explicada pela existência de interação entre o ácido livre e a superfície da membrana. Com o aumento da concentração de extrator, foram obtidos fluxos permeados mais

elevados, sem alteração negativa da recuperação dos ácidos, chegando-se a 94,6% para ácido valérico com uma mistura 10% em volume de Amberlite LA-2 (amina secundária) em tolueno. No segundo modo de operação, com adição constante de solução aquosa, o fluxo se manteve praticamente inalterado. No entanto, a eficiência diminui com o tempo, à medida que se alcança a saturação do extrator. Para o ácido valérico extraído com mistura 10% (vol.) de Amberlite LA-2 em tolueno, a recuperação máxima foi de 90%. Portanto, para viabilizar o processo, é necessário o acoplamento de uma etapa de recuperação do solvente.

Alguns valores de coeficiente de distribuição para a extração de ácido succínico são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Coeficientes de distribuição para o ácido succínico em diferentes extratores.

Extrator	K_D	Referência
MIBK	0,193	LI <i>et al.</i> (2002)
1-octanol	0,263	
0,4 mol/L TOA em hexano	0,05	MATSUMOTO <i>et al.</i> (2001)
0,21 mol/L TOA em 1-octanol	0,3	HUH <i>et al.</i> (2006) SONG <i>et al.</i> (2007)
2 mol/L TBP em hexano	1,0	MATSUMOTO <i>et al.</i> (2001)
0,19 mol/L Amberlite LA-2 em 1-octanol	1,374	AŞÇI e İNCI (2010)
0,19 mol/L Amberlite LA-2 em MIBK	1,742	

MIBK: metil isobutil cetona; TOA: trioctilamina; TBP: tributilfosfato. Amberlite LA-2: mistura de aminas secundárias de cadeia linear.

HAN *et al.* (2000) avaliaram a extração de ácido láctico tendo como extratores tributilfosfato (TBP) e aminas terciárias, diluídos em solventes tanto polares quanto apolares. Para o TBP puro, obteve-se um coeficiente de distribuição de 0,9, com recuperação de ácido de 47%. Na re-extração, a eficiência foi de 43%. Entre as aminas, o maior valor de K_D (9,44) foi encontrado para a trioctilamina (TOA) diluída em clorofórmio, com recuperação de 90%. A análise dos efeitos da concentração de diluente e da temperatura mostrou que o primeiro tem um efeito maior sobre a extração, e esta depende da solubidade do complexo ácido/amina no diluente. A

temperatura tem efeito inverso, uma vez que a formação do complexo é uma reação exotérmica.

O efeito da mistura de tributilfosfato e trioctilamina na extração de ácidos mono e dicarboxílicos foi estudado por MATSUMOTO *et al.* (2001). Para a extração de ácidos monocarboxílicos por TOA diluída em hexano, os valores de coeficiente de distribuição dos ácidos acético, glicólico e láctico foram próximos e muito baixos (em torno de 0,05 para extrator 0,4 mol TOA/L). Já a extração de ácido propiônico resultou em K_D igual a 0,35, para a mesma concentração de extrator. Para os ácidos dicarboxílicos, os valores de K_D aumentaram, mas a tendência se manteve: para o ácido fumárico, o valor obtido foi próximo à unidade, enquanto para os demais, não ultrapassou 0,2. Para TBP em hexano, com as mesmas concentrações de extrator, os resultados foram semelhantes, porém a distribuição foi menor. A mistura de TOA e TBP em um único extrator mostrou um efeito sinérgico importante, alcançando coeficientes de distribuição acima da unidade, valores estes significativos, especialmente para os ácidos com baixo K_D quando os extratores foram empregados isoladamente. No entanto, os autores não conseguiram correlacionar este efeito com nenhuma propriedade dos ácidos. A relação da hidrofobicidade e da força do ácido com a sinergia da mistura de extratores, verificada em um trabalho anterior (NIITSU e SEKINE, 1978), não se confirmou neste caso.

Como visto, a extração com compostos organofosforados se mostra eficiente. Contudo, são necessárias concentrações elevadas, e o alto custo destas substâncias inviabiliza a operação. Com isso, os estudos mais recentes focam a utilização de aminas, dando grande ênfase para as aminas alifáticas (KESHAV *et al.*, 2009).

Aminas primárias não são aplicadas na extração de ácidos carboxílicos em função de sua solubilidade em água (WASEWAR *et al.*, 2004). No entanto, estes compostos foram testados com sucesso para a extração de aldeídos (BABIĆ *et al.*, 2009). Embora apresentem elevados valores de K_D , aminas secundárias também não são utilizadas, pois o complexo formado é estável e altamente solúvel na fase orgânica. Além disto, estes compostos tendem a formar amidas na etapa de regeneração (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010). Aminas terciárias, as mais utilizadas, possuem elevados coeficientes de distribuição, mas extraem apenas moléculas de ácido em sua forma não dissociada. Ainda, K_D para aminas terciárias apresenta tipicamente um máximo para valores intermediários de composição da fase orgânica (WASEWAR, 2005). Aminas quaternárias são capazes de extrair tanto a

forma dissociada quanto a não dissociada do ácido, mas é muito difícil recuperá-las na etapa de regeneração.

Na extração reativa com aminas, os complexos formados podem ter as mais diversas estequiometrias, dependendo do par ácido/amina envolvido e de suas concentrações, e do diluente escolhido. Também são observadas variações em função do pH do meio e da temperatura. Um parâmetro importante no estudo da formação de complexos é a carga (do inglês *loading*), Z , quantificado em função das concentrações de ácido e de amina na fase orgânica (YANKOV *et al.*, 2004):

$$Z = \frac{C_{\text{ácido, org}}}{C_{\text{amina, org}}} \quad (2.3)$$

Se o valor de Z é maior que a unidade, tem-se a sobrecarga (*overloading*) da amina, indicando que foram formados complexos com mais de uma molécula de ácido por amina. Em sistemas com complexos de estequiometria 1:1 não se observa o efeito da concentração de amina sobre a carga (TAMADA e KING, 1990a).

WASEWAR *et al.* (2002) estudaram a cinética e o equilíbrio da extração de ácido láctico pela amina terciária Alamine 336, tendo o álcool primário decanol como diluente. Para a extração com decanol puro, foi verificado um comportamento não linear para a distribuição do ácido nas fases orgânica e aquosa, explicada como um desvio à Lei de Henry a elevadas concentrações de ácido. Na extração reativa, o resultado mostrou aumento na distribuição com a concentração de amina no extrator. Os valores de equilíbrio para soluções diluídas de ácido resultaram em valores de K_D acima de 20, para 40% (vol.) de amina. A avaliação de Z mostrou uma sobrecarga da amina, indicando formação de complexos com mais de uma molécula de ácido por amina. O estudo da cinética de extração mostrou que a reação é de ordem zero em relação à amina e de primeira ordem para o ácido, com uma constante de reação de $0,21 \text{ s}^{-1}$.

A especificidade das interações ácido/amina é muito grande, e não há consenso entre os pesquisadores quanto aos complexos formados. TAMADA *et al.* (1990) estudaram a extração de ácidos orgânicos, entre eles o ácido succínico, utilizando como extrator a amina terciária Alamine 336 diluída em clorofórmio, 1-octanol, metil isobutil cetona (MIBK) e nitrobenzeno. O estudo do equilíbrio foi baseado no modelo da lei de ação das massas, com a finalidade de determinar a estequiometria dos complexos formados. Os autores concluíram que, na extração de

ácidos monocarboxílicos, a formação de complexos com mais de um ácido por amina é comum, e a proporção observada entre os diversos complexos formados depende do diluente utilizado. Para ácidos dicarboxílicos, foram obtidos majoritariamente complexos nas proporções ácido/amina iguais a 1:1 e 2:1, sendo esta última em menor quantidade. Ao se empregar 1-octanol como diluente, houve também formação de complexos 1:2.

LI *et al.* (2002) estudaram a extração de ácidos dicarboxílicos com TOA diluída em MIBK, 1-octanol e clorofórmio. Os resultados não indicam a formação de complexos 2:1 para todos os ácidos, e os autores os relacionam com as constantes de dissociação dos ácidos. Segundo eles, somente há a formação de complexos de estequiometria 2:1 se $pK_{a2} > 5,11$.

JUANG e HUANG (1996) avaliaram a formação de complexos na extração dos ácidos succínico e tartárico por tri-*n*-octilamina. A 20 °C, os resultados mostraram a formação de complexos ácido/amina na proporção 1:1 e 3:1 para o ácido succínico e 1:1, 1:2 e 3:1 para o ácido tartárico. A formação de complexos 3:1 ao invés de 2:1 é explicada pela maior estabilidade do primeiro, enquanto que o aparecimento do complexo 1:2 para o ácido tartárico resulta da maior tendência que este ácido possui em formar interações intermoleculares (o distanciamento de seus grupamentos carboxila dificulta ligações de hidrogênio intramoleculares). O efeito da temperatura também foi estudado. Para o ácido tartárico, não houve alteração na estequiometria dos complexos formados. No entanto, para o ácido succínico, houve formação apenas de complexos 1:2 e 3:1 a 30 °C, comportamento que se manteve a 40 °C.

Para utilizar um extrator em escala industrial, não basta apenas que este possua elevada capacidade de extrair o ácido. Também é necessário que a recuperação deste ácido para uma nova fase aquosa seja eficiente; ao mesmo tempo que o produto de interesse é purificado, o extrator é regenerado, podendo retornar ao processo. A recirculação do extrator é fundamental para a viabilidade do processo.

MAISURIA e HOSSAIN (2007) analisaram a recuperação de ácido láctico de uma fase orgânica composta por 10% em massa de TOA em TBP. Foram estudadas a re-extração com água pura e com soluções aquosas 0,2 mol/L de Na_2CO_3 , NaOH e NaCl. Com água pura, a eficiência da re-extração alcançou 10%, resultado semelhante aos obtidos com a adição de NaOH e NaCl; para o carbonato, a eficiência chegou a 43%. Os autores atribuem este valor à maior concentração de íons sódio presentes na

solução deste sal. Foi verificado ainda o efeito da concentração de Na_2CO_3 na re-extração, obtendo-se 91% de recuperação do ácido para uma solução 2 mol/L.

LEE *et al.* (2008) estudaram a re-extração de ácido succínico de uma fase orgânica composta por TOA diluída em 1-octanol. As variáveis testadas foram o pH, a temperatura e o volume da fase aquosa da água de re-extração, e a adição de ácido oléico, que atua como substituinte do ácido orgânico no complexo com a amina, por ter maior afinidade com esta última. No estudo do efeito da temperatura, com variação de 40°C a 90°C, não houve aumento significativo na eficiência da re-extração. O mesmo comportamento foi observado para o aumento na proporção entre os volumes das fases aquosa e orgânica, com o agravante de diluir ainda mais o ácido na fase aquosa. O aumento do pH da fase aquosa pela adição de NaOH e a utilização de ácido oléico aumentaram a eficiência da re-extração em aproximadamente 70 pontos percentuais, passando de 20% para cerca de 90%. A vantagem do aumento do pH frente a adição de substituintes reside no fato de que, nesta última, é preciso adicionar uma nova etapa ao processo, para recuperar a amina e o ácido oléico, enquanto para a primeira, isto não é obrigatoriamente necessário. Dependendo da aplicação desejada, o sal do ácido, formado ao ser adicionada a base forte, pode ser utilizado no lugar do próprio ácido. Exemplos são as reações de polimerização do ácido láctico (WASEWAR, 2005).

TAMADA e KING (1990a) empregaram mudanças de temperatura e de diluente na recuperação dos ácidos láctico e succínico, com diferentes fases orgânicas. A estratégia adotada no primeiro caso foi realizar a extração utilizando uma fase aquosa a baixa temperatura, aumentando a distribuição do ácido na fase orgânica, e em seguida, utilizar água a temperatura elevada para a re-extração. Para o ácido láctico extraído por Alamine 336 em MIBK e em clorofórmio, a mudança de temperatura não se mostrou efetiva, pois a variação de entalpia envolvida nesta transferência é baixa. Para o ácido succínico, o melhor resultado foi obtido para a fase orgânica composta por Alamine 336 em MIBK. A re-extração por mudança de diluente pode ser feita de duas formas: pela remoção do diluente ou pela adição de um novo solvente à fase orgânica. Este procedimento mostrou-se eficiente apenas para soluções de alimentação com baixa concentração de ácido, o que inviabiliza sua aplicação em larga escala. Além disso, os custos de equipamento e de operação são muito elevados.

KESHAV e WASEWAR (2010) utilizaram quatro diferentes técnicas para a recuperação de ácido propiônico de meios orgânicos contendo tri-*n*-octilamina diluída em MIBK, 2-octanol e 1-decanol: regeneração por mudança de temperatura e de diluente, e adição de NaOH e de trimetilamina (TMA). Os três primeiros processos são semelhantes aos descritos anteriormente. O último consiste na adição da amina, que é altamente volátil, em meio aquoso, seguindo-se a re-extração. O ácido é recuperado pelo aquecimento da mistura resultante. Pela mudança de temperatura (de ambiente para 90 °C), foi obtida recuperação máxima de 88% com MIBK como diluente; com os alcoóis atingiu-se 35%. Na mudança de diluente pela adição de tolueno, a eficiência de recuperação não ultrapassou 40%. Todo o ácido foi recuperado ao se adicionar NaOH ou TMA à fase aquosa da re-extração. No entanto, os autores consideram a utilização de TMA mais vantajosa por ser obtido ao final do processo o próprio ácido propiônico, e não seu sal.

Como pode ser observado, os resultados são muito dependentes das escolhas dos componentes extratores e da metodologia empregada. Porém, é inegável que aminas terciárias são os extratores de maior eficiência para a recuperação de ácidos orgânicos de meios fermentativos.

2.2.1 Determinação do coeficiente de atividade

O conhecimento do coeficiente de atividade (γ) é importante no estudo da extração líquido-líquido, uma vez que pode ser utilizado na escolha de solventes para a extração. Além disso, a partir do coeficiente de atividade é possível caracterizar o comportamento do componente de interesse no solvente, em termos da interação entre estes (GRACIA-FADRIQUE *et al.*, 2002).

Valores de γ podem ser obtidos experimentalmente ou por métodos semi-empíricos. Entre os experimentais, o mais utilizado é a determinação a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor (SMITH *et al.*, 2000). No entanto, para substâncias com baixa volatilidade, este método não é preciso. Entre os semi-empíricos, pode-se citar os métodos ASOG e UNIFAC (POLING *et al.*, 2000).

Outra metodologia empregada para estimar experimentalmente o valor de γ baseia-se em medidas de tensão superficial para a mistura binária contendo o soluto

de interesse e o respectivo solvente. A equação de estado para uma superfície não ideal é dada pela Equação de Volmer, análoga à Equação de van de Waals (BROCOS *et al.*, 2007):

$$\pi(A - A_o) = RT \quad (2.4)$$

em que π é a pressão superficial, definida pela diferença entre as tensões superficiais do solvente puro (σ_1) e da solução (σ), A é a área superficial por mol de soluto na superfície (o subscrito o indica condição de saturação), R é a constante universal dos gases e T a temperatura. A área superficial é igual ao inverso da adsorção relativa, Γ ($\Gamma = 1/A$), que é dada pela equação de Gibbs:

$$d\pi = \Gamma d\mu_2 \quad (2.5)$$

μ_2 é o potencial químico do soluto. Substituindo a equação de Gibbs na equação de Volmer, integrando e considerando condições de equilíbrio, chega-se ao seguinte resultado, que correlaciona o coeficiente de atividade a diluição infinita e a pressão superficial para componentes puros, π^o ($\pi^o = \sigma_1 - \sigma_2$):

$$\ln(\gamma^\infty) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^o}{\Gamma_m RT} \quad (2.6)$$

Γ_m é a adsorção relativa na monocamada de Gibbs. Ainda, para soluções diluídas, pode-se escrever (GRACIA-FADRIQUE *et al.*, 2002), sendo π^* a pressão reduzida ($\pi^* = \pi/\pi^o$):

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (2.7)$$

Assim, ao se representar em um gráfico $\ln(\pi^*/x)$ em função de π , os parâmetros da Equação 2.7 são determinados, e conseqüentemente, o coeficiente de atividade. No entanto, BROCOS *et al.* (2007) afirmam que são necessárias medidas experimentais de elevada precisão para que o resultado seja confiável.

2.3 Contactores com membrana

Como visto, em processos convencionais de contato entre fases, o principal desafio é garantir a maior área possível para contato e evitar formação de emulsões e espumas. A utilização de recheios em colunas empacotadas proporciona aumento na área, mas não impede a formação de emulsões e/ou espumas. Membranas aumentam a área e ainda garantem um contato não dispersivo entre as fases (GABELMAN & HWANG, 1999).

Contactores com membrana são caracterizados pela separação física das duas fases fluidas, que escoam em lados opostos da membrana. As fases fluidas podem ser tanto líquidos, quanto vapores ou gases. A morfologia da membrana utilizada também é variada: podem ser usadas membranas densas, porosas ou compostas (membrana microporosa coberta por uma fina pele densa). É mais comum o emprego de membranas porosas, mesmo sendo necessário o controle das pressões das fases fluidas para evitar ruptura da interface existente entre as mesmas. Embora formem sistemas mais estáveis por não haver interface, a aplicação de membranas densas é restrita por estas constituírem uma resistência adicional à transferência de massa (MULDER, 1996).

Ao contrário de outros processos com membranas, em contactores a membrana não atua como barreira seletiva; apenas tem a função de imobilizar a interface e promover aumento de área de contato, sendo este último o fator que os caracteriza e torna sua aplicação mais atrativa que dispositivos convencionais de contato de fases (MULDER, 1996). Comparativamente, colunas empacotadas apresentam valores de área superficial por unidade de volume que variam entre 30 e 300 m²/m³, enquanto que em contactores com membrana, esta faixa se situa entre 1600 e 6600 m²/m³, representando uma redução de tamanho de 5 a 20 vezes (SIRKAR, 2008). Mesmo não havendo participação efetiva da membrana no processo de separação, ao se optar pela morfologia densa é preciso cuidado na sua escolha, pois é preciso que ocorra a difusão do componente de interesse pela membrana para que a extração possa ocorrer (REED *et al.*, 1995).

Dentre as vantagens apresentadas pela extração em contactores com membranas frente a processos convencionais destacam-se (REED *et al.*, 1995; BAKER, 2004; GABELMAN e HWANG, 1999):

- **Elevada área superficial.** Por utilizar, normalmente, membranas de fibra oca, a área superficial de contactores (e, portanto, a área de contato entre as fases fluidas) é elevada, o que garante o tamanho reduzido dos dispositivos. Comparando-se com equipamentos de contato direto, contactores podem ter áreas superficiais por unidade de volume até cem vezes maiores.
- **Área de contato conhecida e constante.** Ao contrário de dispositivos convencionais, na qual a área de contato depende da vazão das fases fluidas e, em alguns casos, do tamanho das bolhas formadas, este valor se mantém constante em contactores, e é igual à área superficial da membrana.
- **Não há formação de emulsão.** Quando há contato direto, a dispersão de uma fase na outra pode levar à formação de emulsão. Em contactores, como não há dispersão inter-fases, também não ocorre formação de emulsão, o que permite, muitas vezes, utilizar extratores não adequados ao processo convencional.
- **Facilidade de operação.** A existência da membrana, que impede a dispersão das fases, também facilita a operação. Não é necessária diferença de densidade entre os fluidos e as vazões destes podem ser ajustadas de forma independente, sem levar à inundação do equipamento, diferentemente do que ocorreria com colunas empacotadas, por exemplo (AMARAL, 2009). Além disso, contactores não possuem partes móveis, facilitando a limpeza.
- **Processo modular.** Além do tamanho reduzido decorrente da área superficial disponível, o escalonamento é direto. Desconsiderando-se as limitações de outros equipamentos que compõem o sistema de extração (tubulações, bombas), o escalonamento pode ser feito apenas pela adição de novos módulos de membranas.
- **Operação asséptica.** Processos biológicos requerem completa assepsia, caso contrário pode ocorrer inibição de formação de produto, ou mesmo morte de microrganismos. Isto dificulta, ou mesmo impede a utilização da extração convencional. Contactores garantem a assepsia desejada, e ainda podem ser acoplados ao fermentador, incorporando ambos os processos no mesmo equipamento.
- **Aumento de rendimento.** Reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, ou processos biológicos nos quais a formação de produto inibe o crescimento

microbiano podem ter seu rendimento melhorado pela utilização de contactores com membranas. Com a remoção do produto, o equilíbrio é deslocado, e a conversão aumenta. Ainda, reagentes ou meios de cultivo podem ser recirculados, sem prejuízo ao processo devido a contaminações.

Algumas desvantagens identificadas podem ser mencionadas (GABELMAN e HWANG, 1999):

- **Resistência à transferência de massa.** A membrana adiciona mais uma componente à resistência à transferência de massa, além das resistências nas fases fluidas, existentes também nos dispositivos convencionais de extração. A membrana deve ser escolhida de modo a minimizar os efeitos desta resistência.
- **Caminhos preferenciais.** Contactores com membranas de fibra oca estão sujeitos à formação de caminhos preferenciais para o escoamento do fluido que circula externamente às fibras. Uma forma de minimizar o efeito se dá pela adição de defletores.
- **Incrustações.** A presença de contaminantes na alimentação do módulo de extração pode levar a formação de incrustações. Isto é especialmente relevante no caso de extração a partir de meios de cultivo, como os fermentativos, devido a presença de microrganismos. Para contornar o problema emprega-se processos como a microfiltração com a finalidade de remover estes contaminantes (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).
- **Ataque químico.** Componentes do módulo de membranas, como por exemplo a resina utilizada como adesivo, podem estar sujeitos a ataques químicos pelos compostos orgânicos empregados como extratores.

Separações gás-líquido constituem a classe mais ampla de aplicação de contactores. Destaca-se a utilização destes para a oxigenação de sangue e de meios fermentativos (SIRKAR, 1997; KRONEMBERGER, 2007), carbonatação de bebidas (MULDER, 1996), remoção de CO₂ e H₂S de gás natural (AMARAL, 2009) e CO, CO₂, H₂S e NO_x de gases de chaminé (QI e CUSSLER, 1985). Para sistemas com duas fases líquidas, os principais empregos são na recuperação de produtos de fermentação (D'ELIA *et al.*, 1986; SCHLOSSER *et al.*, 2005), extração de metais

pesados (ALEX *et al.*, 2009) e remoção de poluentes (GABELMAN e HWANG, 1999; PRASAD e SIRKAR, 1988).

A Figura 2.1 representa esquematicamente as possíveis distribuições dos fluidos em contactores líquido-líquido, dependendo da membrana utilizada. Na Figura 2.1(a), tem-se uma membrana de morfologia porosa. Neste caso, há contato físico das fases fluidas pela formação de uma interface, localizada na abertura dos poros da membrana. Em (b), tem-se uma membrana composta com pele densa e em (c), uma membrana isotrópica densa. Para estas duas morfologias, não há contato direto entre as fases, e a transferência de massa do soluto se dá pela sua difusão através da membrana. A definição das fases líquidas 1 e 2 depende das características da membrana. Sendo esta hidrofílica, será molhada pela fase aquosa, correspondendo à fase líquida 1 na figura. Se a membrana for hidrofóbica, a fase 1 é a orgânica, e a 2, a aquosa.

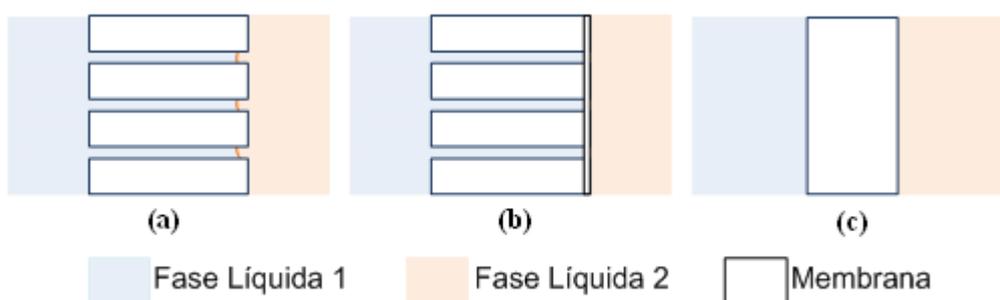


Figura 2.1. Separação entre duas fases fluidas em contactores líquido-líquido, em função da membrana empregada.

Para cada fibra, em qualquer posição do contactor, existe um gradiente de concentração do soluto em função da sua difusão através das fases e da membrana. Os perfis de concentração observados são mostrados na Figura 2.2. O número 1 representa a fase orgânica, 2 a membrana e 3, a fase aquosa. Pode-se verificar que tanto em (a) quanto em (b), com membrana porosa, o perfil de concentração é contínuo entre esta e a fase que a molha – orgânica para a membrana hidrofóbica (a), e aquosa para a hidrofílica (b), uma vez que há preenchimento dos poros pela fase líquida (PRASAD e SIRKAR, 1988). No gráfico (c), em que a membrana é densa, há diferença entre a concentração de soluto nas fases e na superfície da membrana, em ambos os lados da fibra (MULDER, 1996).

A utilização de membranas densas em contactores tem se restringido a sistemas gás-líquido. Para os casos em que as duas fases são líquidas a preferência é

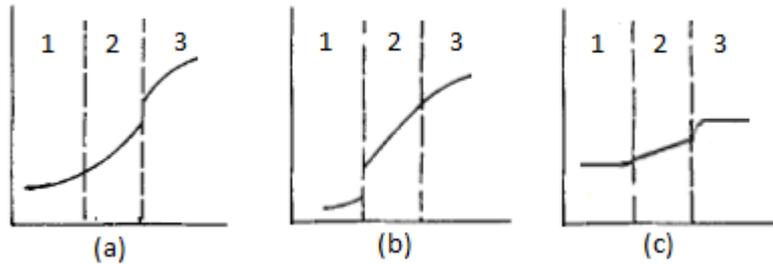


Figura 2.2: Perfil de concentração do soluto em extração em contactor com membrana porosa hidrofóbica (a), hidrofílica (b) ou densa (c).

por membranas microporosas. A principal motivação para esta escolha é evitar a resistência à transferência de massa na camada densa da membrana, uma vez que as moléculas dos solutos são maiores nesse tipo de sistema (SCHLOSSER *et al.*, 2005). Porém, esta resistência pode ser reduzida promovendo-se o inchamento da membrana ou diminuindo-se a espessura da camada densa, tornando o processo tão eficiente quanto ao se empregar membranas porosas (MULDER, 1996).

LEE *et al.* (1976) propõem em uma patente o uso de membranas de fibra oca densas, em estado inchado, para extração em sistemas líquido-líquido, entre os quais, meios fermentativos. Com a membrana na forma de “gel”, forma-se um sistema multicomponente, mas com apenas uma fase, composta por membrana, solvente e soluto. A transferência do componente de interesse se dá pela difusão do mesmo através da matriz polimérica inchada. Os autores salientam que a resistência à transferência de massa na membrana pode ser bastante reduzida, desde que o solvente escolhido tenha boa interação com o material da membrana.

Quanto à configuração, são empregados módulos de fibra oca, com maior relação entre área superficial e volume. Há poucos casos em que são usadas membranas planas. JUANG e LO (1994) utilizaram uma célula com duas câmaras, separadas por uma membrana hidrofóbica microporosa, para estudar a transferência de massa na extração de metais pesados. Aparato semelhante foi utilizado para avaliar a cinética da extração dos ácidos lático e succínico por TOA (JUANG e HUANG, 1997; JUN *et al.*, 2007) e na modelagem da transferência de massa no processo de extração dos ácidos cítrico e lático (JUANG e CHEN, 2000).

Diferentes possibilidades para o escoamento das fases pelo contactor também são exploradas. Com relação ao modo, a preferência é pela operação contracorrente, que garante a existência de um gradiente de concentração (força motriz do processo) em toda a extensão do contactor. Em termos de direção do fluxo, há duas alternativas,

os fluxos paralelo e tangencial, representados na Figura 2.3. No primeiro deles, as fases escoam paralelamente ao eixo das fibras, sendo a melhor opção nos casos em que etapa controladora do processo seja a transferência de massa do soluto na membrana ou na fase contida no interior das fibras. Para a segunda alternativa, o fluido que circula externamente às fibras escoa perpendicularmente às mesmas, formando um ângulo reto com o fluido no interior das fibras, que escoam paralelamente ao eixo destas. O fluxo tangencial é ideal para processos controlados pela transferência de massa no fluido circulando no lado externo das fibras. Além disso, essa configuração minimiza a formação de caminhos preferenciais e diminui a queda de pressão do escoamento externo à membrana (DINDORE *et al.*, 2005). Em módulos de membrana de fibra oca com tubos distribuidores ou defletores, o fluxo é tangencial.

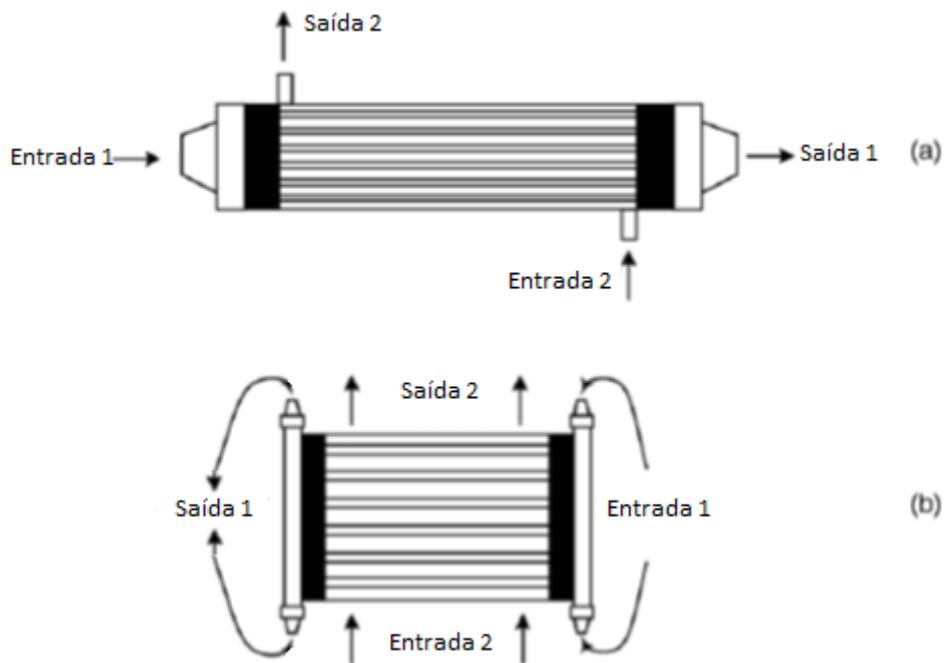


Figura 2.3: Direção do fluxo em contactores com membrana. (a) Fluxo paralelo, (b) fluxo tangencial (Adaptado de DINDORE *et al.*, 2005).

O sistema comumente utilizado nos testes de extração em contactor é representado na Figura 2.4. O mesmo é composto por um módulo de membranas, dois reservatórios, um para a solução de alimentação, contendo o soluto que se deseja recuperar, e outro para o extrator, e uma bomba para cada fase. Sendo a membrana porosa, o sistema também deve contar com manômetros, para monitorar a pressão dos líquidos (HOSSAIN e MAISURIA, 2008). Para incluir a etapa de regeneração do extrator e recuperação do ácido em uma nova fase aquosa, é preciso

adicionar outro módulo de membranas e uma bomba. O extrator, então, circulará pelos dois módulos.

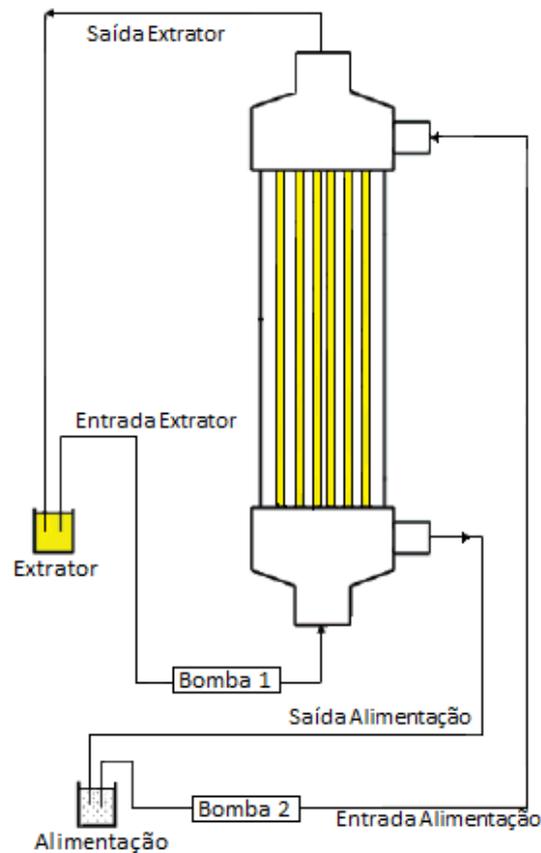


Figura 2.4: Representação de um sistema de extração em contacto com membrana (Adaptado de HOSSAIN e MAISURIA, 2008).

Como módulos de fibra oca estão sujeitos à formação de caminhos preferenciais, tem-se sugerido modificações nesta configuração, para melhorar o escoamento do fluido pelo lado externo às fibras. PENG *et al.* (2008) propõem, em uma patente, a adição de um cilindro posicionado no eixo central do módulo, com a função de distribuir um dos fluidos. Ainda, as fibras ocas são enroladas ao redor deste cilindro, formando uma espiral, para aumentar a turbulência do escoamento. No entanto, os autores não fazem qualquer menção à queda de pressão do fluido, provavelmente muito alta. O diferencial deste módulo é que as membranas, quando necessário, podem ser facilmente substituídas, sem perda da estrutura do módulo.

2.3.1 Extração de ácidos orgânicos

A extração de ácidos orgânicos em contactores com membrana tem sido amplamente estudada. Normalmente, a membrana escolhida é microporosa, de polipropileno (hidrofóbica), e o extrator é composto por uma mistura da amina terciária TOA e um diluente. Para este último, grande variedade de compostos tem sido empregada, destacando-se alcoóis primários e hidrocarbonetos. Em alguns casos, a mistura extratora apresenta ainda compostos fosforados em sua composição.

ALEX *et al.* (2009) avaliaram o efeito do acoplamento da extração e da re-extração para a recuperação de ácido láctico. Foram utilizadas soluções aquosas com 1%, 5% e 10% em massa de ácido láctico. Uma mistura de 20% m/m de Cyanex (mistura de compostos fosforados) em heptano compõe a fase orgânica. Ambas as fases circulam a uma vazão de 1 L/min, com gradiente de pressão entre fases de 5 psig. Os resultados mostraram que para pequenas concentrações de ácido na alimentação, o acoplamento da re-extração não altera significativamente o equilíbrio da extração. Aumentando a concentração, este efeito torna-se mais pronunciado, melhorando a eficiência de recuperação.

HARINGTON e HOSSAIN (2008) estudaram a extração de ácido láctico em contactores com membrana de fibra oca microporosas de polipropileno. Diversos extratores foram utilizados; as soluções aquosa e orgânica foram mantidas em recirculação, a uma vazão de aproximadamente 300 mL/min. A mistura de 15% de Aliquat 336 (amina quaternária) com 15% de TOA (em massa), diluída em óleo de girassol apresentou o melhor resultado, com 33% de ácido extraído. O estudo do efeito das variáveis operacionais mostrou melhor resultado para a mistura de 15% de TOA e 15% (em massa) de Aliquat 336 diluída em TBP (tributilfosfato) e óleo de girassol (35% cada), em pH = 5 e 35°C, com cerca de 70% de extração. Também foi estudado o processo de re-extração, utilizando soluções aquosas de carbonato e de cloreto de sódio. Com a solução de carbonato, foi recuperado 90% do ácido contido na fase orgânica. Em outro trabalho, os mesmos autores prosseguem o estudo, comparando a extração com ácido láctico puro e um meio fermentativo sintético. Mesmo com variação do pH da solução de alimentação, a eficiência da extração manteve-se aproximadamente constante (HOSSAIN e MAISURIA, 2008).

Embora a utilização de fosfatos na mistura extratora aumente a distribuição de ácido na fase orgânica, estes compostos são caros e muito tóxicos, não justificando sua utilização em grande escala.

TONG *et al.* (1998) investigaram a extração de ácido láctico de um meio fermentativo por cloreto de tri-*n*-octilmetilamônio (TOMAC, um sal de amônio quaternário) diluído em ácido oléico utilizando um módulo de fibra oca microporosa de poliolefina (hidrofílica) como contactor. Baixas vazões foram utilizadas, levando a tempos de retenção para a fase aquosa da ordem de minutos. A eficiência obtida na extração foi de cerca de 80%.

Em outro trabalho (TONG *et al.*, 1999), o mesmo grupo de autores estudou a re-extração deste ácido da fase orgânica. Na fase aquosa da re-extração foram testados diferentes sais e hidróxido de sódio, além da água pura. Para que ocorra a re-extração, duas reações devem ocorrer, levando à formação de lactato de sódio e de um outro complexo entre a amina e o ânion do sal. Na re-extração por contato direto, sais monovalentes apresentaram perto de 100% de recuperação de ácido, sendo mais eficientes que os divalentes. Isso pode ser explicado pelo tamanho do cátion de TOMAC, que não reage com os ânions divalentes, por impedimento estérico. No teste em contactor, foi escolhida a mesma membrana do trabalho anterior (poliolefina) e solução aquosa de cloreto de sódio. Os fluidos escoam em modo concorrente, a vazões extremamente baixas (cerca de 10^{-3} mL/s), levando a tempos de residência de cerca de 10 minutos. Foram avaliados, em experimentos isolados, o efeito da variação das vazões das fases aquosa e orgânica e da concentração de NaCl. Em todos os casos, a recuperação de ácido ficou abaixo de 10%. Para melhorar a eficiência do processo, os autores sugerem operar o sistema com escoamento contracorrente, e aumentar o empacotamento do módulo.

2.3.2 *Transferência de massa em contactores com membrana*

Processos de separação baseados em equilíbrio de fases sempre envolvem mais de uma fase, e portanto, existe uma interface através da qual ocorre a transferência das espécies (SIRKAR, 2008). Em contactores com membranas, existem duas interfaces, a primeira entre a fase aquosa e a membrana, e a segunda entre a membrana e a fase orgânica. Se a membrana for porosa, há ainda a interface entre as duas fases fluidas. Portanto, estão presentes três resistências à transferência de massa, nas fases aquosa e orgânica e na membrana. Desta forma, a resistência global à transferência de massa pode ser obtida somando-se as contribuições individuais à resistência à transferência de massa de cada uma das fases, da mesma forma como é obtida a resistência global para um circuito elétrico (Lei de Ohm). Para

uma membrana densa, tem-se um modelo conforme representado na Figura 2.5(b) (DRIOLI *et al.*, 2005).

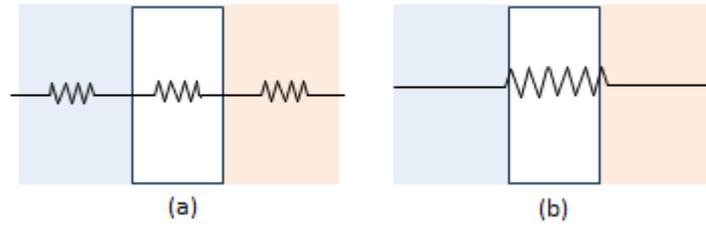


Figura 2.5: Resistências à transferência de massa (a) específicas e (b) global.

Considerando-se resistências em série, o coeficiente global de transferência de massa (k_G) pode ser escrito como:

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{k_{memb}} + \frac{1}{K_D \cdot k_{org}} \quad (2.8)$$

sendo k_{aq} , k_{memb} e k_{org} os coeficientes de transferência de massa na fase aquosa, na membrana e na fase orgânica, respectivamente, e K_D é o coeficiente de distribuição (REED *et al.*, 1995). Para membranas porosas, há diversos modelos derivados da Equação 2.8, em função da membrana utilizada (hidrofílica ou hidrofóbica) e da fase que esco internamente às fibras (PRASAD e SIRKAR, 1988).

O coeficiente global de transferência de massa também pode ser determinado por balanço de massa, a depender, assim como exemplificado para o modelo das resistências, das características da membrana e do escoamento. Além disso, estas equações são válidas para uma única passagem do fluido pelo contactor. No entanto, considerando-se a média aritmética da força motriz, que neste caso é a concentração de ácido na fase aquosa, pode-se obter uma equação para determinar o coeficiente global de transferência de massa médio, baseado na fase aquosa (PRASAD e SIRKAR, 1992):

$$k_G = \frac{1}{a \cdot \left(\frac{\Delta C_1 + \Delta C_2}{2}\right)} \cdot Q_{aq} \cdot (C_{aq}^{ent} - C_{aq}^{sai}) \quad (2.9)$$

$$\Delta C_1 = C_{aq}^{ent} - \frac{C_{org}^{sai}}{K_D} \quad (2.9a)$$

$$\Delta C_2 = C_{aq}^{sai} - \frac{C_{org}^{ent}}{K_D} \quad (2.9b)$$

com a sendo a área superficial de membrana, Q_{aq} a vazão da fase aquosa, C_{aq} e C_{org} as concentrações de ácido nas fases aquosa e orgânica. Os índices *ent* e *sai* indicam a entrada e a saída dos líquidos no contactor, respectivamente.

O coeficiente global de transferência de massa para a extração de ácido láctico em contactores com membrana de fibra oca microporosas de polipropileno com diferentes extratores foi determinado por HOSSAIN e MAISURIA (2008). Os coeficientes foram calculados a partir da equação do balanço de massa para a extração, e os valores obtidos situam-se na faixa de $0,4 \cdot 10^{-5}$ cm/s a $2,3 \cdot 10^{-5}$ cm/s.

A determinação dos coeficientes específicos de transferência de massa, em cada uma das fases fluidas, é obtida por meio de correlações. Para o fluido escoando externamente às fibras, com fluxo paralelo, tem-se (REED *et al.*, 1995):

$$k_{ext} = 1,3 \cdot \frac{D}{d_h} \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v_o}{L \cdot \nu} \right)^{0,80} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0,33} \quad (2.10)$$

em que d_h é o diâmetro hidráulico do contactor, calculado pela Equação 2.11 (ABACI, 2008). D é o coeficiente de difusão do ácido na fase líquida (aquosa ou orgânica), L é o comprimento do módulo, v_o a velocidade do fluido e ν a viscosidade cinemática.

$$d_h = \frac{d^2 - N \cdot d_e^2}{d - N \cdot d_e} \quad (2.11)$$

d é o diâmetro interno do contactor, d_e o diâmetro externo da fibra oca e N o número de fibras contido no módulo, determinado pela razão entre a área superficial total das fibras e a área de uma fibra (CLARK e GAO, 2002).

O escoamento externo às fibras de contactores ainda não é bem entendido, e não há uma correlação que seja aplicável a uma grande gama de sistemas. Isto se deve às variadas geometrias que contactores apresentam.

Para a extração líquido-líquido em membranas microporosas, PRASAD e SIRKAR (1988) apresentam a seguinte correlação, que leva em consideração as características da membrana (densidade de empacotamento e hidrofobicidade ou hidrofobicidade):

$$k_{ext} = \beta \cdot \frac{D}{d_h} \cdot \left[\frac{d_h(1-\phi)}{L} \right] \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v_o}{L \cdot \nu} \right)^{0,60} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0,33} \quad (2.12)$$

β é uma contante, cujo valor é igual a 5,8 para membrana hidrofóbica e 6,1 para membrana hidrofílica e ϕ é a densidade de empacotamento do módulo.

GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA (2000) estudaram a cinética da extração por solvente em contactores com membranas de fibra oca e concluíram que, além das resistências à transferência de massa nas fases fluidas, o tipo de membrana têm grande influência sobre o desempenho do contactor, sendo o empacotamento das fibras o fator limitante. De acordo com os autores, as correlações propostas na literatura para o coeficiente de transferência de massa para escoamento externo às fibras são obtidas em módulos pequenos, com densidade de empacotamento baixa, não sendo adequadas para correlacionar resultados obtidos na maioria dos módulos comerciais, com elevado empacotamento. GABELMAN e HWANG (1999) já haviam levantado este problema, chamando a atenção para a diversidade de correlações existentes para escoamento externo à membrana, muitas delas adequadas a problemas muito específicos. Desta forma, GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA (2000) propuseram uma nova correlação, Equação 2.13, aplicável a módulos com densidade de empacotamento elevada.

$$k_{ext} = 0,09 \cdot \frac{D}{d_h} \cdot (1 - \phi) \cdot Re^{(0,8-0,16\phi)} Sc^{0,33} \quad (2.13)$$

Nesta equação, Re e Sc são os números adimensionais de Reynolds e de Schmidt, definidos pelas Equações 2.13 (a) e (b):

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \quad (2.13a)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.13b)$$

Já o escoamento interno às fibras é bem compreendido, e há consenso quanto a correlação empregada, apresentada na Equação 2.14 (REED *et al.*, 1995)

$$k_{int} = 1,62 \cdot \frac{D}{d_i} \cdot \left(\frac{d_i^2 \cdot v_o}{L \cdot D} \right)^{1/3} \quad (2.14)$$

em que d_i é o diâmetro interno da fibra oca.

Para a membrana, têm-se três correlações possíveis, dependendo das características desta. Para membranas porosas hidrofílicas e hidrofóbicas, tem-se as equações 2.15 e 2.16, respectivamente (REED *et al.*, 1995):

$$k_{memb} = \frac{D}{L} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \quad 2.15$$

$$k_{memb} = \frac{K_D \cdot D}{L} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right) \quad 2.16$$

Nestas correlações, D é coeficiente de difusão do ácido na fase que molha os poros da membrana, L o comprimento da fibra oca, K_D o coeficiente de distribuição (definido pela Equação 2.2) e ϵ e τ são a porosidade e a tortuosidade da membrana, respectivamente.

Para uma membrana densa, hidrofílica ou hidrofóbica,

$$k_{memb} = \frac{D \cdot K_{D,m}}{L} \quad (2.17)$$

$$K_{D,m} = \frac{C_{eq,memb}}{C_{eq,a \text{ lim}}} \quad (2.17a)$$

sendo D o coeficiente de difusão e $K_{D,m}$ o coeficiente de distribuição do ácido na membrana (REED *et al.*, 1995).

TONG *et al.* (1998) determinaram os coeficientes específicos de transferência de massa na extração de ácido láctico com TOMAC/ácido oléico em contactor com membrana (fibra oca microporosa de poliolefina). Os valores encontrados variaram entre $0,5 \cdot 10^{-5}$ e $3 \cdot 10^{-5}$ cm/s para a transferência de massa na fase aquosa, $3,7 \cdot 10^{-5}$ a $4,2 \cdot 10^{-5}$ cm/s para a fase orgânica e $6,0 \cdot 10^{-5}$ a $7,7 \cdot 10^{-5}$ cm/s para a membrana.

PRASAD e SIRKAR (1988) determinaram os coeficientes de transferência de massa em membranas porosas de polipropileno e de celulose regenerada para a extração de ácido succínico em *n*-butanol e de ácido acético em MIBK e xileno. Os valores obtidos variaram entre $0,7 \cdot 10^{-4}$ cm/s e $16 \cdot 10^{-4}$ cm/s, sendo maiores para a membrana de polipropileno. Para o ácido succínico, foi obtido $0,7 \cdot 10^{-4}$ cm/s para o coeficientes de transferência de massa na membrana de celulose regenerada e $2 \cdot 10^{-4}$ cm/s para o polipropileno. A diferença observada se deve ao fato de que o coeficiente de distribuição para este sistema é igual a 1,5, ou seja, o ácido tem

preferência pela fase orgânica. Então, o coeficiente de transferência de massa é maior em uma membrana hidrofóbica, cujos poros são preenchidos pela fase orgânica.

Os autores concluem, portanto, que para sistemas em que o coeficiente de distribuição é maior que um, a membrana escolhida deve ser hidrofóbica; caso contrário, a utilização de uma membrana hidrofílica resultaria em menores valores para o coeficiente de transferência de massa.

LEE *et al.* (1976) apresentam resultados de testes de extração em membranas planas hidrofílicas, utilizando como solutos ϵ -caprolactona (composto aromático, $C_6H_{11}NO$, 113,16 g/mol) e dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$, 98,96 g/mol) em diferentes solventes. Em todos os casos, o valor coeficiente de difusão na membrana é de cerca de 10^{-11} m²/s. Resultado semelhante foi obtido para extração de furfural (composto aromático, $C_5H_4O_2$, 96,07 g/mol) em contactor com membrana de fibra oca em operação contracorrente, sendo os solventes água e tolueno.

Tendo em vista o que foi apresentado, neste trabalho optou-se por utilizar uma membrana densa hidrofílica para investigar a extração de ácido succínico por aminas. Além de estimar os coeficientes de transferência de massa para uma membrana densa, esta escolha também possibilitará avaliar o desempenho de aminas primárias como extratores, estudo que não poderia ser realizados em membranas porosas, uma vez que esta classe de aminas apresenta certa solubilidade em água.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição dos materiais utilizados durante o trabalho, bem como a metodologia empregada na realização dos testes de extração, tanto por contato direto quanto em membrana, além de outros experimentos que complementam o trabalho. Todos foram executados nas dependências dos laboratórios do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM), ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

3.1 Insumos utilizados

Os principais produtos químicos utilizados nos testes de extração são listados na tabela a seguir. A estrutura química de cada um deles encontra-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Reagentes empregados nos testes de extração.

Reagente	Pureza	Fabricante
Ácido Succínico	Acima de 99%	Sigma Aldrich
1-Octanol	99%	Vetec Química
Amina Primene JM-T [®]	80%	Room and Haas
Amina Primene TOA [®]	99%	Room and Haas
<i>n</i> -Butildietanolamina	98,6%	Sigma Aldrich
Tris(2-etilhexil)amina	93%	TCI America

Tabela 3.2: Estruturas químicas dos compostos utilizados.

<p style="text-align: center;">Ácido Succínico</p> $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} - (\text{CH}_2)_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	<p style="text-align: center;">1-Octanol</p> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{OH}$
<p style="text-align: center;">Primene JM-T</p> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p style="text-align: center;">Primene TOA</p> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p style="text-align: center;"><i>n</i>-Butildietanolamina</p> $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \\ \diagdown (\text{CH}_2)_2 - \text{OH} \end{array}$	<p style="text-align: center;">Tris(2-etilhexil)amina</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} - \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \end{array}$

Para a realização dos testes de extração em contactor com membrana, foi escolhido um módulo comercial, usualmente utilizado como dialisador em procedimentos de hemodiálise (Dicea 170, Baxter Healthcare). O mesmo é composto de fibras ocas de diacetato de celulose, com diâmetro interno e espessura nominais de 200 μm e 15 μm , respectivamente e 1,7 m^2 de área superficial (BAXTER HEALTHCARE). A Figura 3.1 apresenta o módulo de membrana utilizado neste trabalho. Esta escolha baseou-se no conhecimento prévio adquirido pelo Laboratório PAM para um problema de separação semelhante.



Figura 3.1: Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (BAXTER HEALTHCARE).

3.2 Preparo das soluções

Todos os reagentes foram utilizados tais quais recebidos dos fabricantes. Soluções de ácido succínico foram preparadas com concentrações variando entre 1 g/L e 60 g/L, faixa que engloba a concentração tipicamente encontrada em processos fermentativos, que é de 20 g/L (HUH *et al.*, 2006). Quanto aos extratores, houve preparo de soluções apenas para as aminas. Estas foram diluídas, na proporção de 10% em massa, em 1-octanol.

3.3 Metodologia analítica

A concentração de ácido succínico na fase aquosa foi determinada por análise cromatográfica, utilizando um cromatógrafo de fase líquida HPLC (Shimadzu Corp.) equipado com coluna empacotada de copolímero de estireno e divinilbenzeno (Shimadzu Shim-pack, SCR 102H), e pré-coluna com solução de ácido ortofosfórico 5 mmol/L como fase móvel, a uma vazão de 0,6 mL/min. A detecção é baseada no índice de refração, utilizando o detector RID 10A (Shimadzu Corp.). Na fase orgânica, a concentração de ácido foi calculada por balanço de massa.

3.4 Extração por contato direto

3.4.1 Cinética de extração

Em tubos de polipropileno, tipo Falcon, de 50 mL foram adicionados 20 mL de solução 20 g/L de ácido succínico e 20 mL de extrator. Os mesmos foram levados para agitação a 120 rpm em incubadora, em ambiente à temperatura controlada (25°C). O tempo de agitação variou entre 1 min e 60 min. Após completado o período de agitação, a mistura foi centrifugada a 3500 rpm (aproximadamente 5000 g), por 30 min, para a completa separação das fases. Foram recolhidas amostras da fase aquosa, e a concentração foi determinada por cromatografia líquida. A concentração de ácido na fase orgânica foi determinada por balanço de massa.

3.4.2 Testes de equilíbrio líquido-líquido

Para este experimento, foi seguida metodologia semelhante ao teste da cinética de equilíbrio. Em tubos tipo Falcon de 50 mL, foram adicionados 20 mL de extrator e 20 mL de solução de ácido orgânico, variando as concentrações do mesmo, conforme as faixas apresentadas anteriormente. Todas as amostras foram agitadas em ambiente a temperatura controlada por 60 min (tempo suficiente para garantir que o equilíbrio foi atingido). Os testes foram realizados a três temperaturas diferentes: 25°C, 40°C e 60°C. Terminada a agitação, os tubos foram levados para centrifugação, a 3500 rpm, por 30 min. Novamente, foram coletadas amostras da fase aquosa, analisadas por cromatografia líquida. A concentração de ácido na fase orgânica foi determinada por balanço de massa.

3.5 Testes de extração usando contactor com membrana

Os testes de extração em contactor realizados simulam o que seria obtido ao se empregar este processo na extração do ácido de um meio fermentativo. Por ser seletivo, o extrator deve remover apenas o ácido do meio. Em seguida, o ácido contido agora na fase orgânica é re-extraído, obtendo-se, então, ácido purificado.

O sistema montado para os testes consistiu em dois módulos de membranas acoplados: no primeiro deles, ocorria a extração propriamente dita. No segundo, o ácido foi novamente extraído para uma nova fase aquosa, composta apenas por água destilada, pH 5. Além disso, nesta etapa ocorria a regeneração do extrator, que voltava para o reservatório. A Figura 3.2 apresenta o sistema de extração utilizado. As letras A, B e C indicam os reservatórios da solução de ácido succínico, de água e de extrator, respectivamente. As bombas estão indicadas por D e os módulos de membrana, por E. A linha cheia representa a circulação de extrator; a tracejada, a de solução de ácido, e a pontilhada, de água.

Em cada teste, foram empregados 1 L de solução de ácido succínico 20 g/L, 1 L de água destilada e 500 mL de extrator, todos em recirculação. O extrator circulou no interior das fibras, a uma vazão de 10 mL/s, enquanto a solução de ácido e a água de recuperação circularam pelo casco, a 35 mL/s, aproximadamente. A duração total da extração foi de 24 horas, e a temperatura medida do sistema foi de

aproximadamente 25 °C. Amostras da alimentação e da água de re-extração foram coletadas para determinação da concentração de ácido.

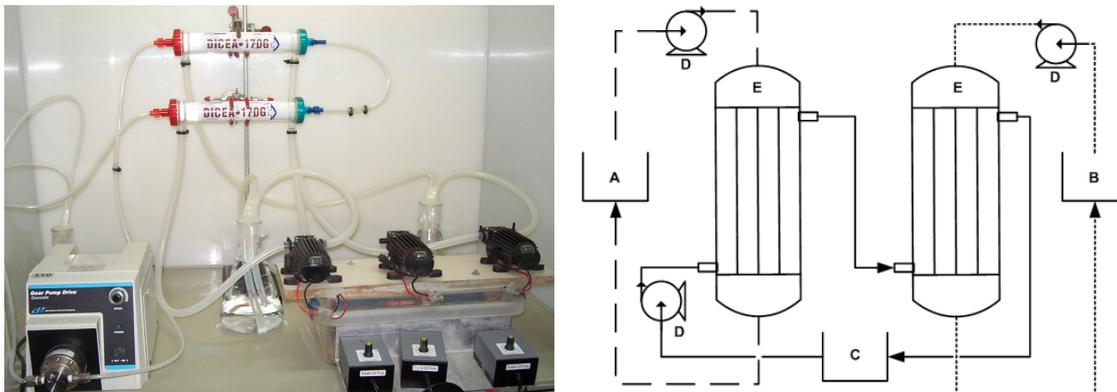


Figura 3.2: Sistema de extração.

3.6 Variáveis operacionais

A partir dos resultados obtidos nos testes de extração em contactor, foi escolhido o extrator com melhor eficiência, para avaliar o efeito das condições de operação sobre o processo de extração. Foram escolhidas três variáveis: a concentração de amina no extrator (C_{amina}) e as vazões das fases aquosas (Q_{aq}) e da fase orgânica (Q_{org}).

Quanto a estratégia dos testes, optou-se por utilizar um plano meio fatorial (MONTGOMERY e RUNGER, 2003) a dois níveis, com três réplicas no ponto central. Os níveis escolhidos são apresentados na Tabela 3.3, e o plano obtido, na Tabela 3.4.

O procedimento realizado nestes testes foi o mesmo utilizado para os testes de extração em contactor descritos anteriormente. Os mesmos volumes de solução foram utilizados, com fase orgânica circulando pelo interior das fibras e as fases aquosas, externamente às fibras, a concentrações variadas. Para estes experimentos, a duração foi de 2 horas, com coleta de amostras das fases aquosas para determinação da concentração de ácido succínico por cromatografia.

Tabela 3.3: Níveis das variáveis escolhidas para o plano fatorial.

	-1	0	1
C_{amina} (% m/m)	10	20	30
Q_{aq} (mL/s)	20	30	40
Q_{org} (mL/s)	10	20	30

Tabela 3.4: Plano meio fatorial.

Experimento	Nível		
1	-1	-1	1
2	-1	1	-1
3	1	-1	-1
4	1	1	1
5	0	0	0
6	0	0	0
7	0	0	0

3.7 Procedimentos complementares

Além dos testes até aqui apresentados, foram realizadas ainda algumas análises com o intuito de complementar o estudo e também de auxiliar a análise dos resultados obtidos nas extrações.

3.7.1 Obtenção das condições de equilíbrio na extração usando contactor com membrana

Com a integração da re-extração para recuperar o extrator, o equilíbrio da extração é deslocado, sendo possível aumentar a eficiência da recuperação do ácido. No entanto, não é possível obter informações sobre o equilíbrio do processo, necessários para a determinação dos coeficientes de transferência de massa. Assim, um experimento foi realizado mantendo as características de operação empregadas nos testes que acoplam extração e recuperação, mas com apenas um módulo de

membrana, no qual ocorre a extração do ácido succínico. Foi utilizado 1 L de solução aquosa de ácido succínico 20 g/L, e 500 mL de extrator, ambos em recirculação. O extrator circula no interior das fibras, a uma vazão de 10 mL/s, enquanto a solução de ácido circula pelo casco, a 35 mL/s, aproximadamente. A duração total da extração é de 4 horas, a temperatura ambiente. Amostras da alimentação foram coletadas para determinação da concentração de ácido.

3.7.2 Avaliação do efeito do pH na recuperação

Em um béquer, uma mistura contendo 500 mL de solução aquosa de ácido succínico 20 g/L e 500 mL de extrator (10% m/m de amina em 1-octanol) foi levada à agitação mecânica, a 1200 rpm, por 3 horas. Este volume foi transferido para frascos com tampa e levados a centrifugação, a 3500 rpm, por 30 minutos, para completa separação das fases. A fase orgânica contendo o ácido extraído foi então coletada e armazenada. Amostras da fase aquosa, antes e após a extração, foram coletadas e analisadas por cromatografia líquida, para determinar a concentração de ácido na fase orgânica.

A seguir, a fase aquosa da re-extração foi preparada a diferentes pHs (1 a 14). Para valores abaixo de 5, o pH foi corrigido pela adição de solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico. Acima deste valor, foi adicionada solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Volumes iguais da fase orgânica e da água de re-extração foram adicionados em tubos tipo Falcon e levados a agitação (120 rpm, 1 hora). Terminado este período, as fases foram separadas por centrifugação. Amostras da fase aquosa foram coletadas para análise por cromatografia. A recuperação percentual do ácido é calculada pela razão entre as concentrações de ácido na fase aquosa após a re-extração e na fase orgânica, inicialmente, conforme mostra a Equação 3.1.

$$\% R = \frac{C_{\text{ácido, FA}}}{C_{\text{ácido, FO, inicial}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

3.7.3 Caracterização estrutural da membrana

A membrana utilizada foi caracterizada, através da avaliação da morfologia da fibra oca, obtida por análise de microscopia eletrônica de varredura – MEV (FEI Company). As fibras foram imersas em etanol e em nitrogênio líquido, e em seguida

foram fraturadas, para visualização de sua seção transversal e da superfície interna. A imersão em etanol teve por objetivo remover a umidade e facilitar a fratura, uma vez que, por ter pequeno diâmetro (da ordem de 200 μm), a fibra se deforma com facilidade. As fibras preparadas foram ainda metalizadas antes da análise em microscópio.

A composição polimérica da camada superficial externa foi determinada pela obtenção do espectro no infravermelho (FTIR). Foi utilizado um espectrômetro com ATR – refletância total atenuada (Perkin Elmer). O espectros foram obtidos no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , com 16 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.4 *Preparo de membranas planas*

As dimensões da fibra oca utilizada impedem que algumas caracterizações sejam feitas. Não é possível verificar se a membrana é integral ou composta, nem é possível determinar propriedades físicas do polímero, como o inchamento em água. Para tanto, optou-se por produzir membranas planas a partir das fibras ocas comerciais. Estas foram preparadas a partir lavagem das fibras em etanol, para remoção da umidade e posterior solubilização em acetona (Vetec Química, 99,5%). O teor de polímeros em solução foi estabelecido em 10% em massa. A solução polimérica foi espalhada em placas de vidro e a secagem ocorreu lentamente, com a placa tampada e em estufa, a 60 °C.

Ainda, como apenas é possível verificar a composição polimérica da superfície externa da fibra, foi produzida outra membrana plana através da solubilização de diacetato de celulose (Sigma Aldrich). O procedimento para obtenção destas membranas foi o mesmo utilizado para o preparo da membrana plana a partir da dissolução das fibras.

As membranas obtidas foram caracterizadas por FTIR e por determinação do inchamento em água. Neste, amostras das membranas planas, com 5 cm x 3 cm, foram imersas em água por um período de 24 horas. Suas massas foram determinadas antes e após a imersão. O inchamento é dado pela razão entre o acréscimo de massa na membrana e sua massa inicial, conforme mostra a Equação 3.2:

$$I (\%) = \frac{m_{f,i} - m_{f,s}}{m_{f,s}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde I é o percentual de inchamento, $m_{f,s}$ a massa da membrana seca e $m_{f,i}$, a massa da membrana inchada.

3.7.5 Sorção de ácido succínico na membrana

Para determinar a distribuição do ácido succínico entre a fase aquosa e a membrana, foi realizado um teste de sorção. Para tanto, membranas planas, (produzidas a partir da solubilização das fibras ocas), com 3 cm x 3 cm foram imersas em solução aquosa de ácido succínico, 20 g/L, por um período de 7 dias. A concentração de ácido na fase aquosa antes e após a imersão da membrana foi determinada por cromatografia líquida. O coeficiente de distribuição do ácido na membrana ($K_{D,m}$) foi determinado conforme apresentado na Equação 2.17(b). O teste foi realizado em triplicata.

3.7.6 Determinação experimental da densidade e da viscosidade das soluções utilizadas.

Para caracterizar adequadamente o processo de extração, é necessário caracterizar o escoamento dos fluidos pelo contactor. Por isso, é imprescindível conhecer as propriedades físicas dos fluidos, como a densidade (ρ), e a viscosidade, (μ).

Os valores das propriedades utilizadas neste trabalho foram determinados experimentalmente. A densidade das misturas foi obtida utilizando um picnômetro de 10 mL, tendo sido a massa do mesmo determinada antes e após a adição de solução. A densidade foi então calculada pela Equação 3.3.

$$\rho = \frac{m_{pic+liq} - m_{pic}}{10 \text{ mL}} \quad (3.3)$$

com $m_{pic+liq}$ sendo a massa do picnômetro preenchido com solução e m_{pic} a massa do picnômetro vazio.

A viscosidade foi determinada utilizando um reômetro (Haake Rheo Stress 1), com rotor de titânio (C60/1), de 60 milímetros de diâmetro e um grau de inclinação.

Foram coletados 100 pontos, durante um período de 300 segundos, com frequência variando de $0,01 \text{ s}^{-1}$ a 1000 s^{-1} , mantendo a temperatura em 23°C .

3.7.7 Determinação da tensão superficial das soluções de ácido succínico em meio aquoso e em 1-octanol.

Foram preparadas soluções aquosas de ácido succínico com concentrações variando entre 0,1 e 60 g/L e soluções em 1-octanol na faixa de 0,1 a 1,0 g/L. A determinação da tensão superficial destas soluções e da água e do 1-octanol puros foi feita em tensiômetro, modelo Sigma 70 (KSV Instruments). O corpo de prova utilizado foi um anel padrão de Du Nouy, com 9,545 mm de diâmetro. A medida de todas as amostras foi tomada em triplicata. Para avaliar a confiabilidade das análises realizadas, entre cada uma das amostras testadas foi determinada a tensão superficial da água pura.

3.8 Cuidados operacionais

Devido às características corrosivas dos compostos utilizados como extratores, a montagem do sistema de extração foi feita com extremo cuidado. A escolha da bomba foi criteriosa, para evitar a corrosão das partes internas da bomba, levando a vazamento de extrator. Além disso, no período entre testes, foi necessário manter os módulos de membrana preenchidos com as fases líquidas, para evitar ressecamento e quebra das fibras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os resultados obtidos nos testes experimentais realizados, começando pela caracterização da membrana comercial e das propriedades físicas das soluções utilizadas. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados dos testes de extração, por contato direto e em membrana. Nesta última etapa, foi escolhido um dos extratores para avaliar o efeito de três variáveis operacionais – vazão das fases aquosas e orgânica e concentração de amina no extrator – na recuperação do ácido succínico, buscando verificar a viabilidade de uma aplicação futura deste processo na extração a partir de meios fermentativos reais.

4.1 Caracterização da fibra oca

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.1 apresenta as imagens obtidas por microscopia (MEV) para as membranas na forma de fibra oca do contactor. O diâmetro externo da fibra é de cerca de 200 μm , e sua espessura de 10 μm . Trata-se de uma membrana densa, com pequenos defeitos ao longo de sua seção transversal e com superfícies interna e externa homogêneas.

4.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Em função deste trabalho utilizar uma membrana comercial, foi utilizada a técnica de caracterização por FTIR para confirmar a composição polimérica das fibras ocas. O espectro de absorção no infravermelho obtido para uma amostra da membrana é mostrado na Figura 4.2. Foram observadas três frequências de absorção com bandas acentuadas, nas regiões de número de onda de 1733 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} . A banda larga encontrada em 3364 cm^{-1} resulta de associação polimérica do grupo funcional OH. As frequências de absorção características de cada uma das

bandas do espectro de FTIR observado para o acetato de celulose são descritas na Tabela 4.1.

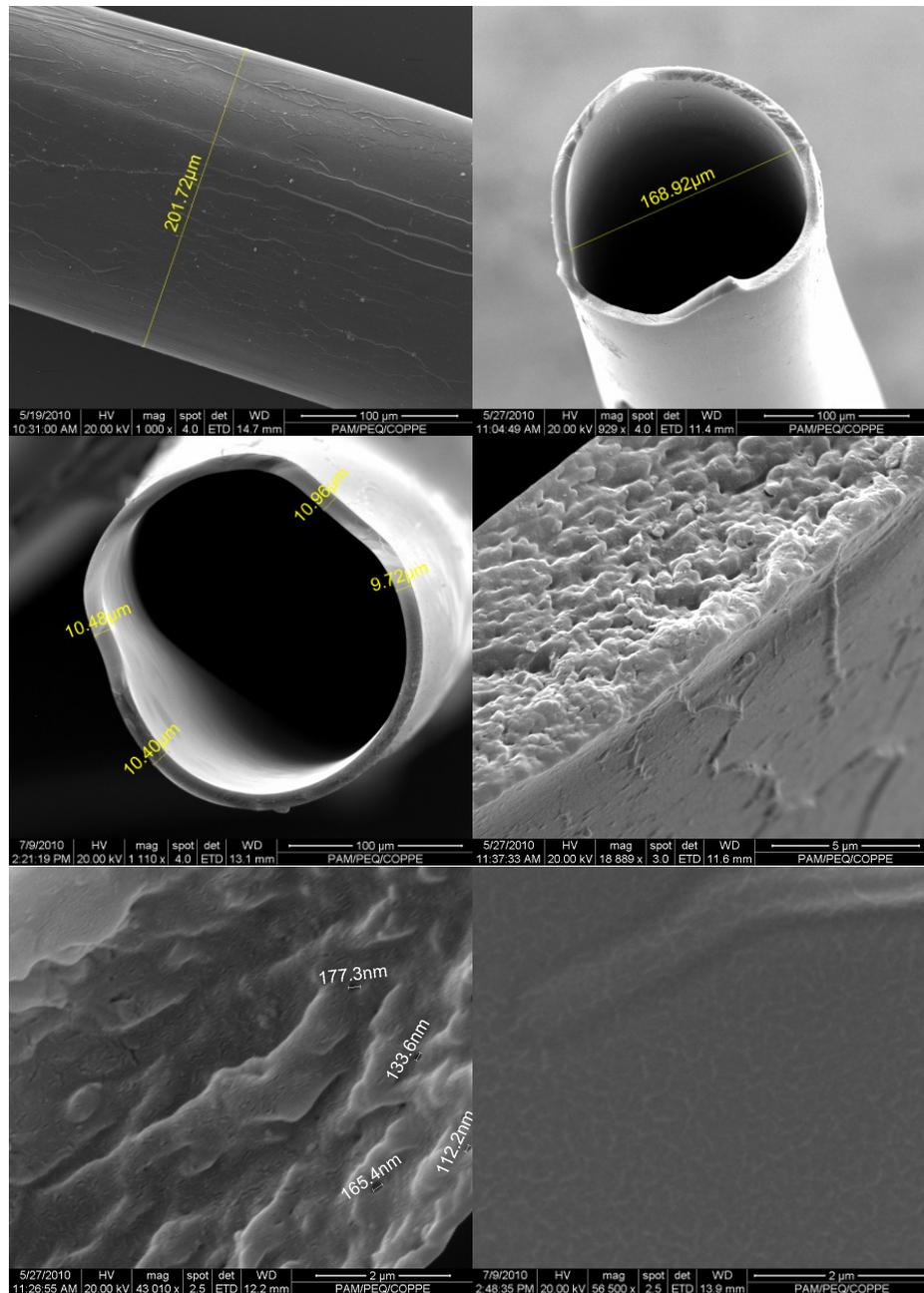


Figura 4.1: Fotomicrografias da fibra oca (DICEA 170, Baxter).

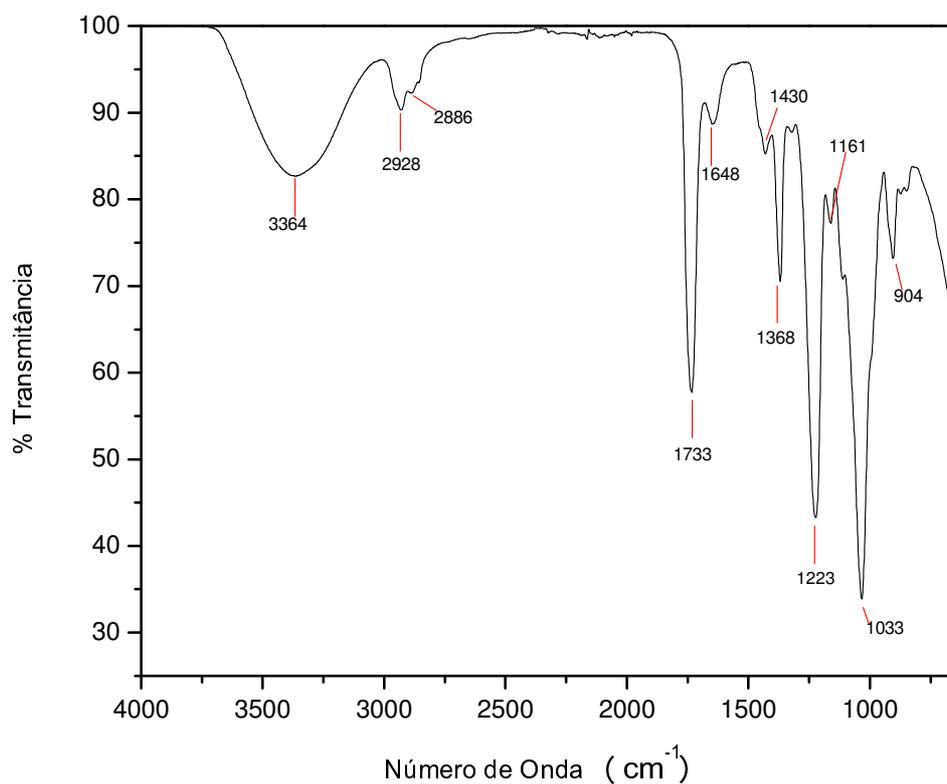


Figura 4.2: Espectro de FTIR para a membrana DICEA 170.

Tabela 4.1: Freqüências de absorção características do acetato de celulose (FERREIRA JÚNIOR, 2009; YANG, 1999).

Freqüência das bandas (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
~3400	Estiramento OH
~2950	Estiramento CH ₃ assimétrico
~2860	Estiramento CH ₃ simétrico
~1750	Estiramento C=O
~1432	Deformação assimétrica CH ₃
~1370	Deformação simétrica CH ₃
~1235	Estiramento C-C-O de acetato
~1050	Estiramento C-O

Comparando as freqüências de absorção destacadas na Figura 4.2 e as contidas na Tabela 4.1, pode-se afirmar que se trata realmente de uma membrana de acetato de celulose. Para confirmar o resultado obtido, este espectro também foi comparado com o obtido para uma membrana plana de diacetato de celulose, produzida a partir do polímero puro.

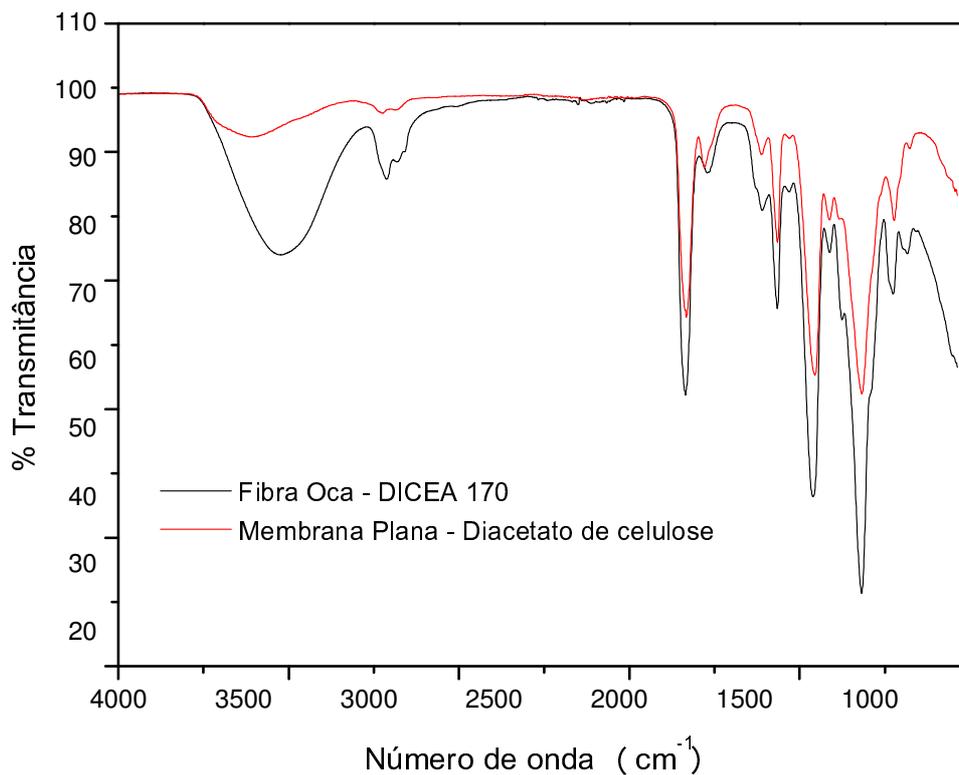


Figura 4.3: Comparação entre os espectros de FTIR da fibra oca e da membrana plana de diacetato de celulose.

A sobreposição das bandas contidas em ambos os espectros confirma o resultado apresentado anteriormente: a membrana é composta unicamente de acetato de celulose.

4.2 Caracterização da membrana plana preparada a partir das fibras

A membrana plana foi preparada pela solubilização das fibras ocas em acetona, conforme descrito no capítulo 3. Foram obtidas membranas transparentes, de característica densa. A figura a seguir apresenta, à esquerda, uma fotografia da membrana produzida, e à direita, a fotomicrografia da seção transversal da mesma, comprovando sua morfologia.

O espectro de FTIR obtido para esta membrana pode ser visto na Figura 4.5. A fim de verificar a possibilidade de ocorrência de modificação na composição da membrana, por possível presença de aditivos, o resultado é comparado com o espectro obtido para a superfície externa da fibra oca.

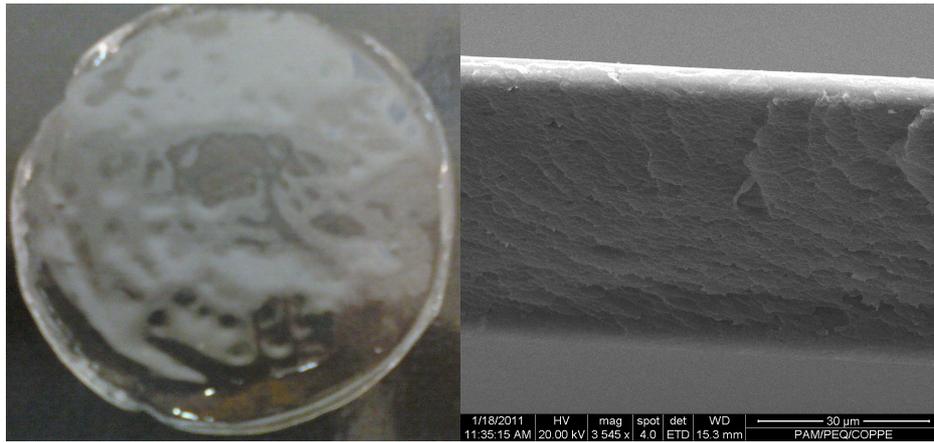


Figura 4.4: Membrana plana produzida a partir de fibras ocas DICEA 170.

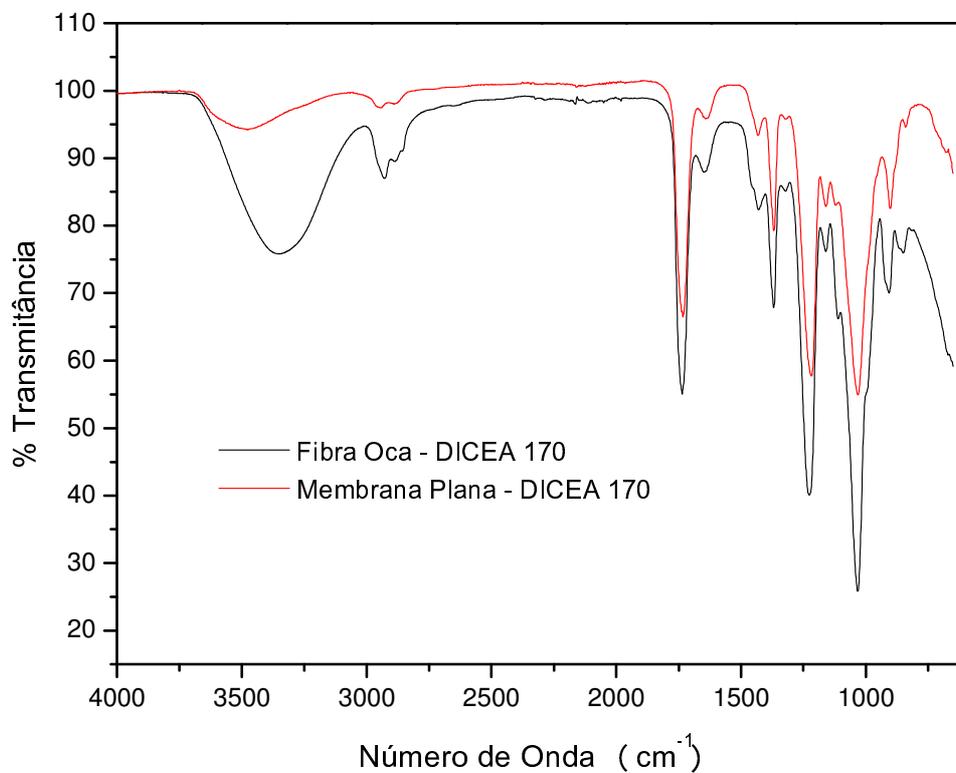


Figura 4.5: Comparação entre os espectros de FTIR da fibra oca e da membrana plana obtida a partir da fibra oca.

Da mesma forma que na comparação entre os espectros obtidos para a fibra oca e a membrana de diacetato de celulose, novamente as bandas dos espectros coincidem. Isto indica que não havia aditivos presentes na fibra oca utilizada na produção da membrana plana, ou que o teor destes é baixo, e não afeta a composição da membrana preparada.

A avaliação do inchamento em água mostrou um aumento de massa da membrana de 7,9%, característico do polímero acetato de celulose (YANG, 1999). Este resultado também foi confirmado pelo inchamento da membrana produzida a partir do polímero puro, cujo valor obtido foi de 8,1%.

4.3 Propriedades físicas das soluções

Nesta etapa, foram determinadas experimentalmente a densidade (ρ) e a viscosidade (μ) das soluções utilizadas nos testes de extração. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.2. Estes resultados serão empregados posteriormente, para o cálculo do número de Reynolds e dos coeficientes de transferência de massa.

Tabela 4.2: Propriedades físicas das soluções utilizadas nos testes de extração.

	ρ (g/cm ³)	μ (cP)
Água tratada por osmose inversa	0,981	1,01±0,07
Solução Aquosa de Ácido Succínico (20g/L)	0,989	1,02±0,07
1-Octanol	0,816	8,55±0,13
10% (m/m) Primene JM-T em 1-Octanol	0,817	7,56±0,09
10% (m/m) Primene TOA em 1-Octanol	0,814	6,66±0,08
10% (m/m) n-Butildietanolamina em 1-Octanol	0,831	8,64±0,09
10% (m/m) Tris(2-etilhexil)amina em 1-Octanol	0,815	6,89±0,09

4.4 Determinação do coeficiente de atividade

Além da tensão superficial das soluções de ácido succínico, também foram determinadas as dos solventes puros. Os valores obtidos foram de (72,47 ± 0,086) mN/m para a água e (25,893 ± 0,026) mN/m e para o 1-octanol, em concordância com os valores teóricos, de 71,9 mN/m e 27,1 mN/m, respectivamente (LIDE, 2007). Para o ácido succínico puro, foi utilizado o valor de 47,67 mN/m, estimado por correlação. (HYVÄRINEN *et al.*, 2006).

A partir da tensão superficial das soluções de ácido succínico em meio aquoso e em 1-octanol, a diferentes concentrações, a pressão superficial (π) foi determinada. A representação gráfica de $\ln \pi^*/x$ em função de π para os dois casos é apresentada na Figura 4.6.

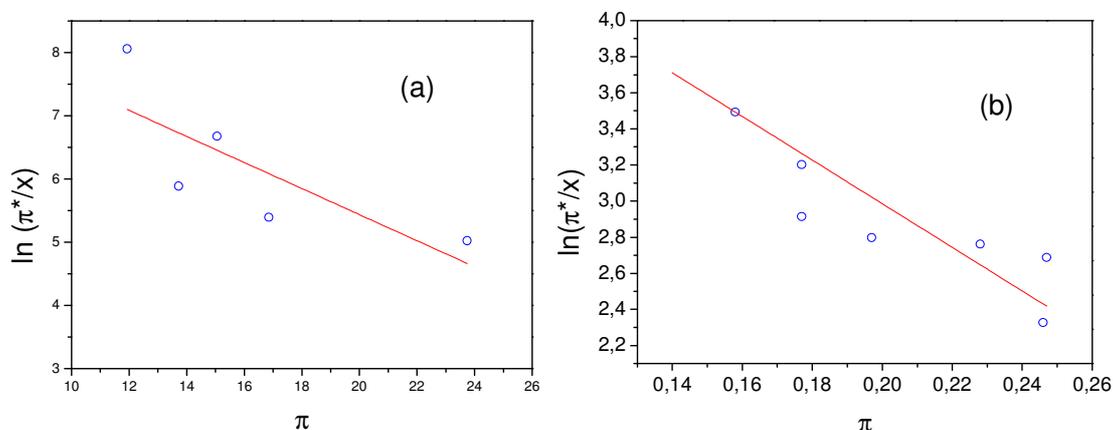


Figura 4.6: Determinação experimental do coeficiente de atividade do ácido succínico em meio aquoso (a) e em 1-octanol (b).

Nos gráficos acima, os pontos azuis indicam os pontos experimentais, e a linha vermelha, o melhor ajuste, com R^2 igual a 0,476 para (a) e 0,775 para (b). Os dados experimentais obtidos no tensiômetro (medida da tensão superficial) não foram satisfatoriamente reprodutíveis para as diferentes réplicas, observando-se, em consequência, certa dispersão dos pontos calculados na Figura 4.6. Para reduzir erros na determinação do coeficiente de atividade, optou-se por estimá-los através de método alternativo, o UNIFAC, descrito no Anexo 2. Desta forma, tanto os coeficientes para as misturas binárias quanto para as ternárias puderam ser obtidos.

As Tabelas 4.3 e 4.4 contêm a divisão em subgrupos das moléculas em estudo, e os valores dos parâmetros do modelo UNIFAC para cada um deles. Para a Primene JM-T, que contém uma mistura de aminas, foi considerada uma molécula de composição intermediária.

Os resultados obtidos estão na Tabela 4.5. De acordo com o apresentado, é esperado que a eficiência dos extratores siga a relação: Primene JM-T > Primene TOA > Tris(2-etilhexil)amina > *n*-Butildietanolamina > 1-Octanol. Ainda, apenas para a amina JM-T o coeficiente de distribuição deve ser maior que a unidade, uma vez que o coeficiente de atividade do ácido succínico neste extrator é maior que o encontrado para o meio aquoso.

Tabela 4.3: Subgrupos e parâmetros do método UNIFAC para as moléculas em estudo (POLING *et al.*, 2000, NINNI *et al.*, 1999).

	Fórmula Molecular	Subgrupos	v_i	R_i	Q_i
Ácido Succínico	(CH ₂) ₂ COOH	CH ₂	2	0,6744	0,540
		COOH	2	1,3013	1,224
Água	H ₂ O	H ₂ O	1	0,9200	1,400
1-Octanol	CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	CH ₃	1	0,9011	0,848
		CH ₂	7	0,6744	0,540
		OH	1	1,0000	1,200
Primene JM-T*	(CH ₃) ₃ (CH ₂) ₁₄ CNH ₂	CH ₃	3	0,9011	0,848
		CH ₂	14	0,6744	0,540
		CNH ₂	1	0,9143	0,696
Primene TOA	(CH ₃) ₃ (CH ₂) ₄ CNH ₂	CH ₃	3	0,9011	0,848
		CH ₂	4	0,6744	0,540
		CNH ₂	1	0,9143	0,696
<i>n</i> -Butil-dietanolamina	CH ₃ (CH ₂) ₇ (OH) ₂ N	CH ₃	1	0,9011	0,848
		CH ₂	6	0,6744	0,540
		OH	2	1,0000	1,200
		CH ₂ N	1	0,9597	0,632
Tris(2-etilhexil)amina	(CH ₃) ₆ (CH ₂) ₁₅ (CH) ₃ N	CH ₃	6	0,9011	0,848
		CH ₂	14	0,6744	0,540
		CH	3	0,4469	0,228
		CH ₂ N	1	0,9597	0,632

- Molécula de composição intermediária.

Tabela 4.4: Parâmetros a_{mn} * do método UNIFAC (POLING *et al.*, 2000).

	CH ₃	CH ₂	CH	OH	H ₂ O	CNH ₂	CH ₂ N	COOH
CH ₃	0	0	0	986,5	1318,0	391,5	206,6	663,5
CH ₂	0	0	0	986,5	1318,0	391,5	206,6	663,5
CH	0	0	0	986,5	1318,0	391,5	206,6	663,5
OH	156,4	156,4	156,4	0	353,5	8,6	-323,0	199,0
H ₂ O	300,0	300,0	300,0	-229,1	0	48,9	304,0	-14,1
CNH ₂	-30,5	-30,5	-30,5	-242,8	-330,4	0	-41,1	-
CH ₂ N	-84,0	-84,0	-84,0	28,6	-598,8	38,9	0	-
COOH	315,3	315,3	315,3	-151,0	-66,2	-	-	0

* Valores em K.

Tabela 4.5: Coeficiente de atividade para o ácido succínico.

Ácido Succínico/Água	3,13
Ácido Succínico/1-Octanol	2,37
Ácido Succínico/1-Octanol/Primene JM-T	3,18
Ácido Succínico/1-Octanol/Primene TOA	2,97
Ácido Succínico/1-Octanol/ <i>n</i> -Butildietanolamina	2,46
Ácido Succínico/1-Octanol/Tris(2-etilhexil)amina	2,77

4.5 Teste de extração líquido-líquido por contato direto

Para simplificar a apresentação dos resultados, as misturas de extrator serão nominadas apenas pela respectiva amina, sem menção ao diluente utilizado, 1-octanol. Além disso, a nomenclatura utilizada para as aminas *n*-Butildietanolamina e Tris(2-etilhexil)amina será a abreviatura comumente empregada para cada uma delas, *n*-BDEA e TOA, respectivamente.

4.5.1 Cinética de extração

Os resultados obtidos para a cinética de extração a 25°C para os cinco extratores testados são apresentados na Figura 4.7, e mostram a redução da concentração de ácido succínico na fase aquosa com o tempo de extração. Como pode ser visto, para todos os casos, o equilíbrio é atingido antes de 20 minutos de extração. Também já é possível observar a diferença na capacidade de extração de cada um destes extratores, sendo a mistura Primene JM-T/1-Octanol a de melhor resultado. As aminas Primene TOA e *n*-BDEA apresentaram capacidade de extração reduzida, verificada pela pequena variação na concentração de ácido succínico na fase aquosa. O resultado para estes dois extratores é ainda menor que o obtido para o álcool 1-octanol, no qual a extração é física, ou seja, não há reação de complexação. Para a amina Primene TOA, este resultado se explica pela formação de emulsão durante a agitação, o que impede que a molécula de ácido se transfira para a fase orgânica. Para a *n*-BDEA, houve formação de outro composto, identificado pelo surgimento de um segundo pico nos cromatogramas. No entanto, não foi possível caracterizar este composto, impedindo sua quantificação.

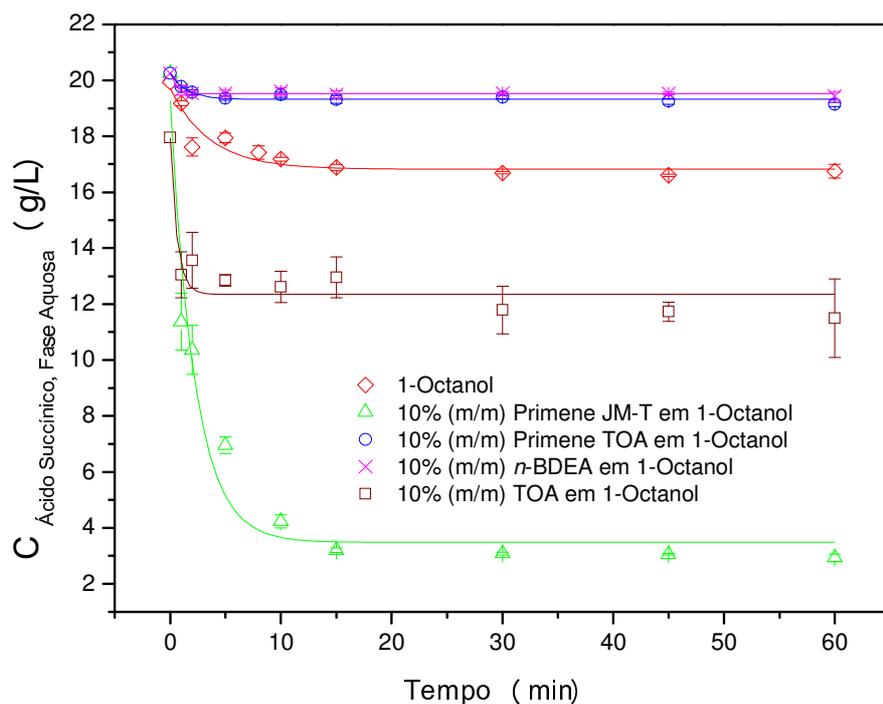


Figura 4.7: Cinética de extração do ácido succínico, a 25°C.

A Tabela 4.6 apresenta o percentual de ácido removido da fase aquosa, para cada um dos extratores investigados. O extrator mais eficiente, a amina Primene JM-T, removeu 86% do ácido presente na fase aquosa.

Tabela 4.6: Remoção de ácido succínico na extração por contato direto.

Extrator	% Extração
1-Octanol	15,9
Primene JM-T	86,0
Primene TOA	4,8
n-BDEA	3,7
TOA	32,0

4.5.2 Testes de equilíbrio líquido-líquido

Os dados de equilíbrio para cada um dos extratores testados foram obtidos a três diferentes temperaturas, 25°C, 40°C e 60°C. Os gráficos que se seguem mostram a relação entre a concentração de ácido succínico nas fases aquosa e orgânica, após ser atingido o equilíbrio da extração.

A Figura 4.8 apresenta as isotermas para a extração de ácido succínico em 1-octanol. Verificou-se que relação entre as concentrações, no equilíbrio, é linear para toda faixa de composições estudada, e que a extração pouco variou com a temperatura. Por regressão linear, foi determinado o coeficiente de distribuição, conforme a Equação 2.2. A 25°C, o valor encontrado foi de 0,2, não muito distante do apresentado por LI *et al.* (2002), que obteve $K_D = 0,26$, empregando soluções aquosas de ácido succínico de concentrações mais elevadas.

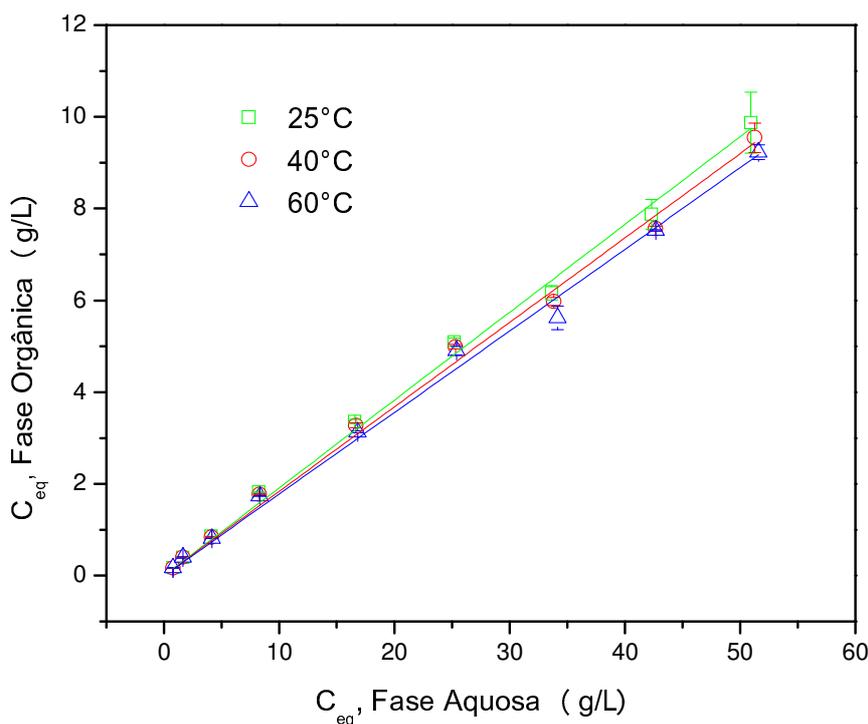


Figura 4.8: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por 1-octanol.

Na extração com aminas, foi observado um comportamento não-linear para concentrações mais elevadas de ácido na fase aquosa, mostrando um desvio à Lei de Henry, conforme descrito por WASEWAR *et al.* (2002). As únicas exceções foram as aminas *n*-BDEA e TOA. A primeira, a 25°C e a 60°C, apresentou comportamento linear, e a amina TOA, em particular, exibiu comportamento não linear em toda a faixa de concentrações.

Este comportamento reflete a dependência do coeficiente de atividade da concentração de ácido. Portanto, para os extratores compostos por misturas de aminas, o coeficiente de distribuição foi calculado a partir de um valor fixo, o da concentração inicial de ácido na fase aquosa (20 g/L), utilizando a Equação 2.2.

Avaliando a amina Primene JM-T, cujo resultado é apresentado na Figura 4.9, não foi verificada alteração na capacidade de extração com a temperatura, para soluções diluídas. Este comportamento se manteve com o aumento da concentração, a 25°C e a 40°C. No entanto, a 60°C, houve um aumento significativo na capacidade de extração, indicando que pode ter ocorrido modificação no mecanismo de reação, com formação de complexos com outras estequiometrias, que não a presumida 1:1, conforme proposto por TAMADA *et al.* (1990). Para a menor temperatura, $K_D = 6,55$, valor que mostra que este composto tem grande potencial para a extração de ácido succínico.

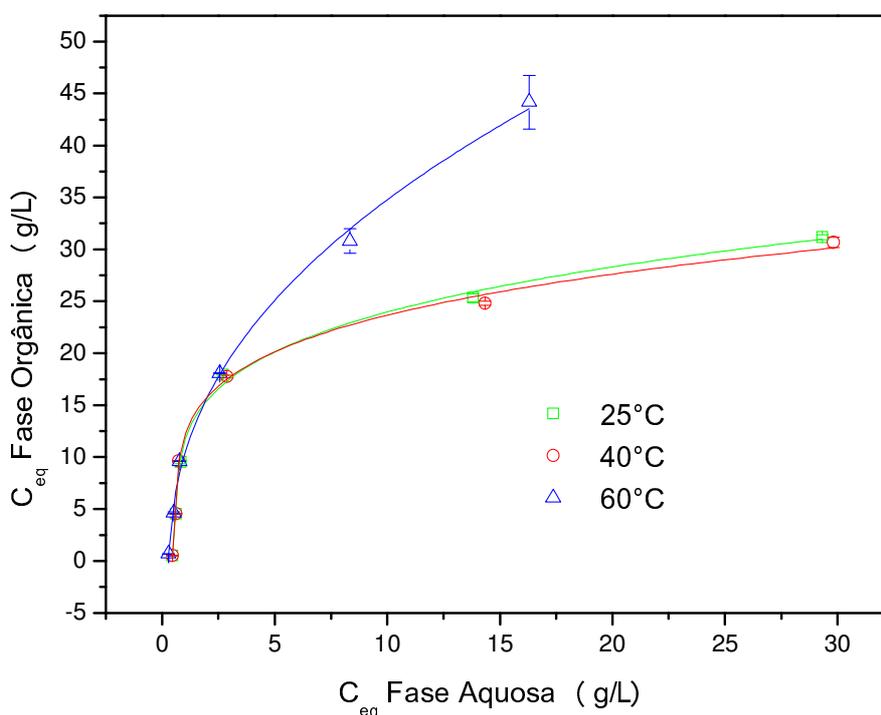


Figura 4.9: Influência da temperatura na extração de ácido succínico pela amina Primene JM-T.

Na extração com a amina Primene TOA, a Figura 4.10 mostra que essa mesma tendência de comportamento foi seguida, mas o valor do coeficiente de distribuição é menor a baixas temperaturas ($K_D = 0,06$, a 25°C), provavelmente devido à formação de emulsão, que impede o contato entre as fases, e consequentemente, a transferência de massa entre elas. A 60°C, quando não se nota emulsificação, K_D alcançou o valor de 0,8.

Conforme verificado na Figura 4.11, para a mistura *n*-BDEA/1-Octanol, a extração leva a isotermas lineares, a 25°C e a 60°C, mas com significativo aumento de K_D , que passou de 0,05 para 1,3. A 40°C, o desvio da Lei de Henry foi verificado para

uma concentração mais elevada de ácido na fase aquosa. Embora tenham diferentes causas, estes efeitos (aumento de K_D e desvio da lei de Henry) podem estar mostrando alteração na estequiometria do complexo formado.

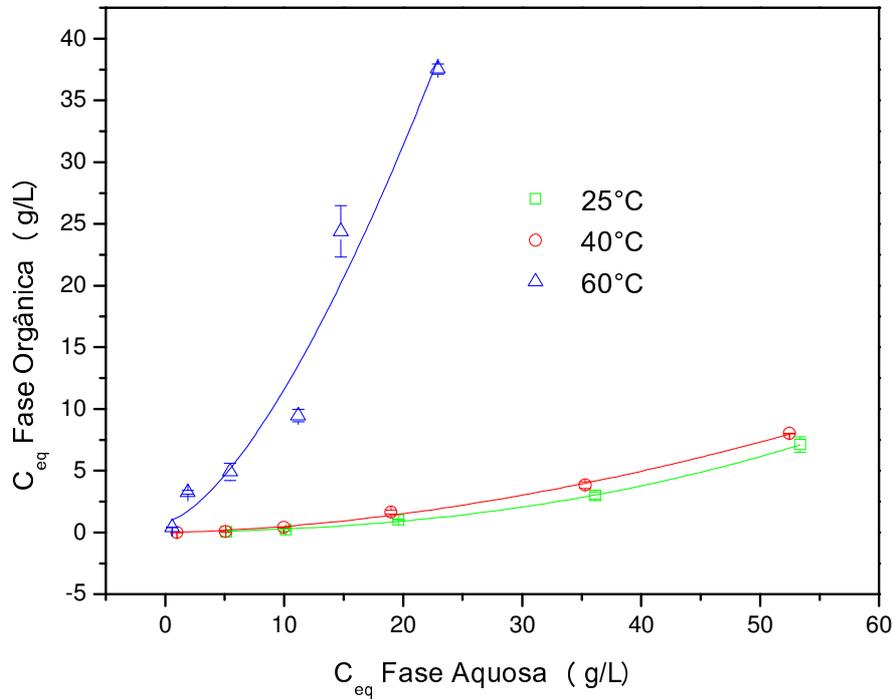


Figura 4.10: Influência da temperatura na extração de ácido succínico pela amina Primene TOA.

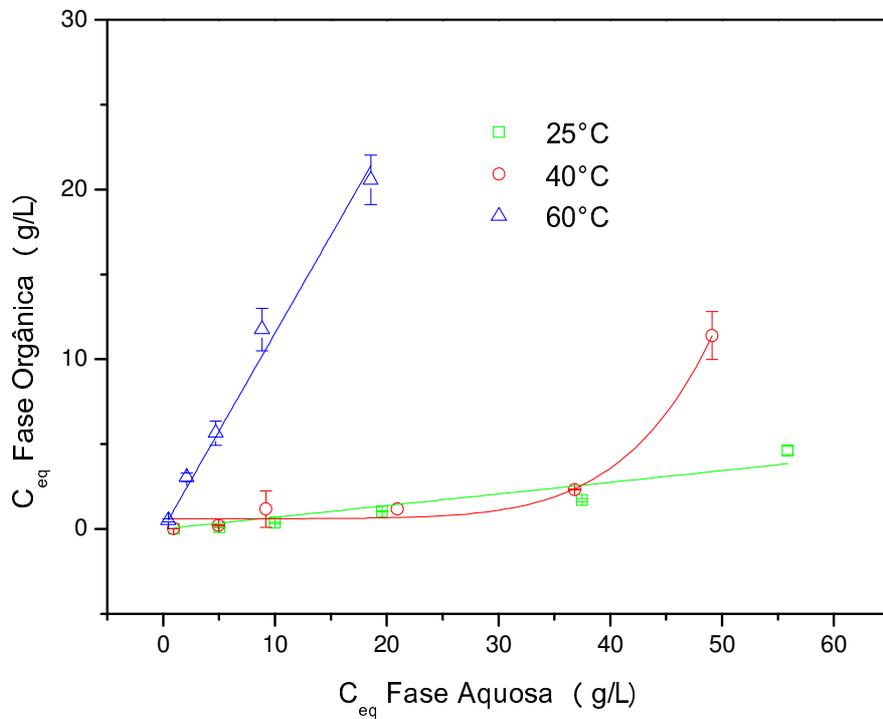


Figura 4.11: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por *n*-BDEA.

O teste de equilíbrio com a amina TOA, apresentado na Figura 4.12, mostrou comportamento não-linear para toda a faixa de concentração investigada. Mais uma vez, o coeficiente de distribuição é menor a 40°C que a 25°C (já que se trata de um processo exotérmico), e volta a aumentar a 60°C, provavelmente devido à já citada formação de novos complexos. A 25°C, foi obtido um coeficiente de distribuição igual a 0,3, mesmo resultado obtido por HUH *et al.* (2006) e SONG *et al.* (2007), utilizando uma mistura de 6,5% em massa de tri-*n*-octilamina em octanol.

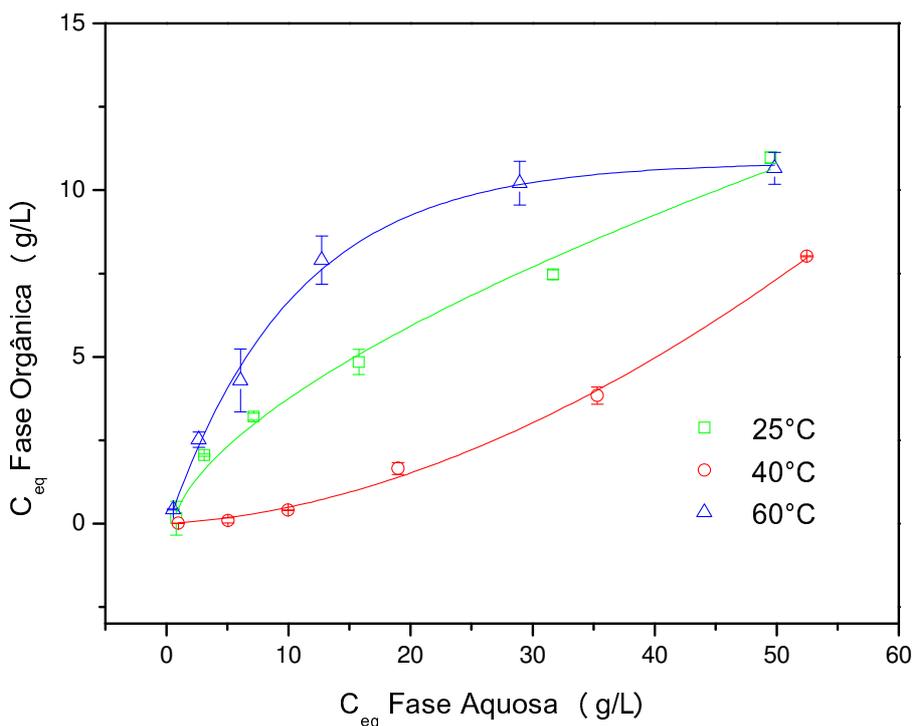


Figura 4.12: Influência da temperatura na extração de ácido succínico por TOA.

As Figuras 4.13 e 4.14 resumem os valores de coeficiente de distribuição, K_D , e de carga, Z , para todos os testes de equilíbrio realizados. No primeiro gráfico, fica claro o melhor desempenho da amina Primene JM-T, cinco vezes superior à segunda melhor condição (*n*-BDEA, 60°C). Quanto à carga, foi excedido o valor de 1 para a amina JM-T, a 60°C, o que pode ser interpretado como um reforço à hipótese da formação de complexos com estequiometria diferente de 1:1, como por exemplo, aqueles com proporção ácido/amina iguais a 2, 3 ou 1/2, conforme relatado por JUANG e HUANG (1996).

Para os outros extratores, mesmo tendo sido obtidas cargas abaixo da unidade, não se pode afirmar que apenas estão presentes complexos na proporção

1:1, já que o aumento da temperatura e da concentração de extrator favorece a formação de outras espécies.

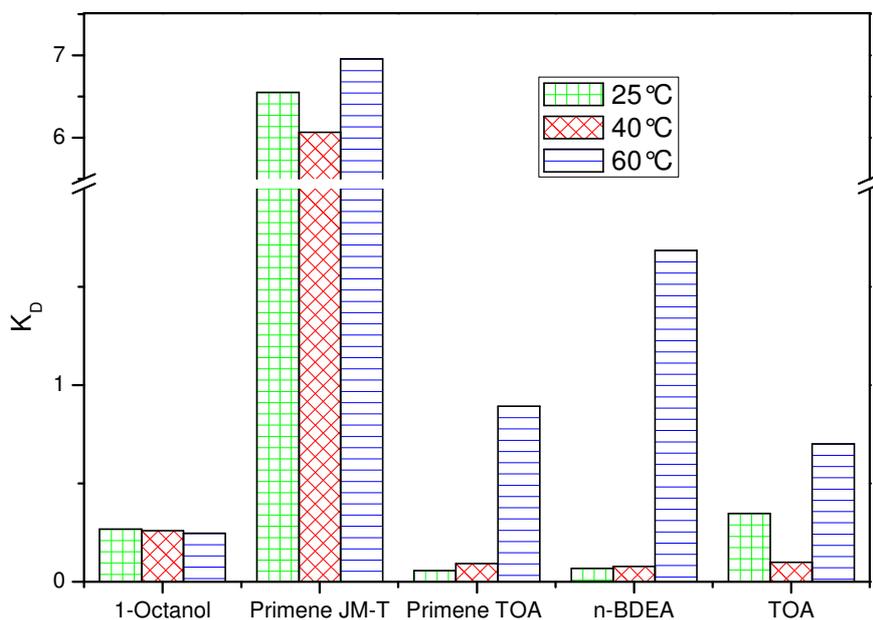


Figura 4.13: Influência de T no coeficiente de distribuição, para os extratores avaliados.

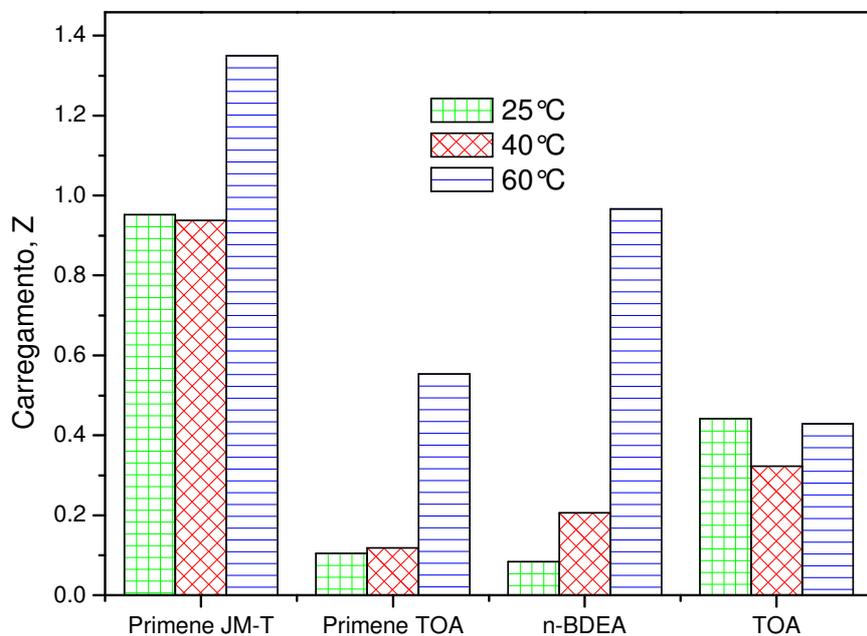


Figura 4.14: Carga das aminas testadas na extração de ácido succínico.

4.6 Teste de extração usando contactor com membranas

Na extração em contactor com membrana, foram acopladas as duas etapas do processo – a extração do ácido da fase aquosa (alimentação) para a fase orgânica (extrator) e a re-extração deste da fase orgânica para uma nova fase aquosa (recuperação), obtendo-se, assim, o ácido purificado. Nos testes realizados, foi utilizada uma solução de ácido succínico puro, com a finalidade de avaliar o desempenho da membrana e dos extratores escolhidos sem a interferência de contaminantes.

A Figura 4.15 apresenta a variação da massa de ácido succínico nas três fases que compõem o sistema. A diminuição da massa de ácido na alimentação e o aumento nas outras duas fases confirmam a extração. Verifica-se que o equilíbrio do processo foi atingido rapidamente, à exceção da amina Primene TOA. Para a *n*-BDEA, Figura 4.15(d), a formação de um composto desconhecido, conforme comentado mais acima, interferiu na quantificação da extração, tendo sido observada a presença de ácido succínico na fase aquosa da recuperação somente 6 horas após o início do teste. Ainda assim, a quantidade de ácido removida da alimentação foi baixa, dada a pequena diminuição na massa contida na fase aquosa da extração. Para a amina JM-T, houve considerável acúmulo de ácido na fase orgânica, indicado pelos pontos azuis na Figura 4.15(b).

A eficiência (E) do processo de separação pode ser determinada de três formas, conforme apresentado nas Equações 4.1 a 4.3. Nas duas primeiras, avalia-se separadamente a extração e a recuperação e na última o processo global é avaliado, mostrando quanto de ácido extraído da alimentação foi recuperado na fase aquosa da corrente de saída. Esta é chamada de eficiência global, E_G .

$$E_{Ext} (\%) = \frac{m_{\text{Ácido, FO}}}{m_{\text{Ácido, Inicial, FA, Ext}}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$E_{Rec} (\%) = \frac{m_{\text{Ácido, FA, Rec}}}{m_{\text{Ácido, FO}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$E_G (\%) = \frac{m_{\text{Ácido, FA, Rec}}}{m_{\text{Ácido, Inicial, FA, Ext}}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$m_{\text{Ácido, FO}}$ e $m_{\text{Ácido, FA, Rec}}$ são as massas de ácido succínico na fase orgânica e na corrente final, respectivamente, após atingido o equilíbrio da extração e $m_{\text{Ácido, Inicial, FA, Ext}}$, a massa de ácido inicial da alimentação.

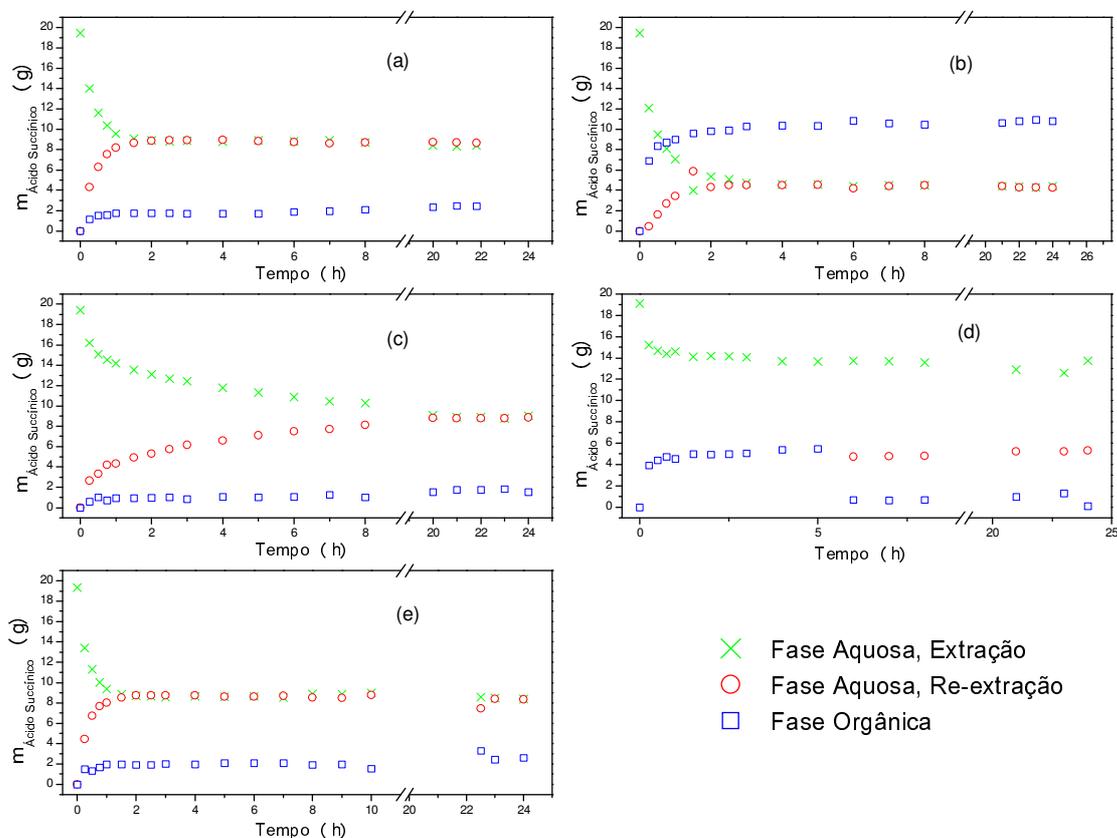


Figura 4.15: Variação de massa nas fases líquidas para a extração acoplada à recuperação de ácido succínico em (a) 1-Octanol, (b) Primene JM-T, (c) Primene TOA, (d) *n*-BDEA e (e) TOA ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

A eficiência global obtida para a extração em contactor com membrana para todos os extratores testados é apresentada na Figura 4.16. Para a amina *n*-BDEA, somente foi possível determinar este valor a partir de 6 horas de operação, haja visto que não foi identificado ácido succínico na fase aquosa da re-extração antes desse período.

Como pode ser observado, após atingido o equilíbrio da extração, três extratores apresentaram resultados semelhantes, com cerca de 45% de ácido recuperado: as aminas Primene TOA e TOA e o álcool 1-octanol. No entanto, para o primeiro, a cinética é mais lenta. Para a *n*-BDEA, a baixa recuperação condiz com o já obtido para a extração por contato direto (formação de novo composto, desconhecido e não-quantificável). No caso da amina Primene JM-T, a recuperação foi muito baixa,

sendo necessário avaliar as duas etapas separadamente. A eficiência das etapas de extração e recuperação é apresentada nas Figuras 4.17 e 4.18.

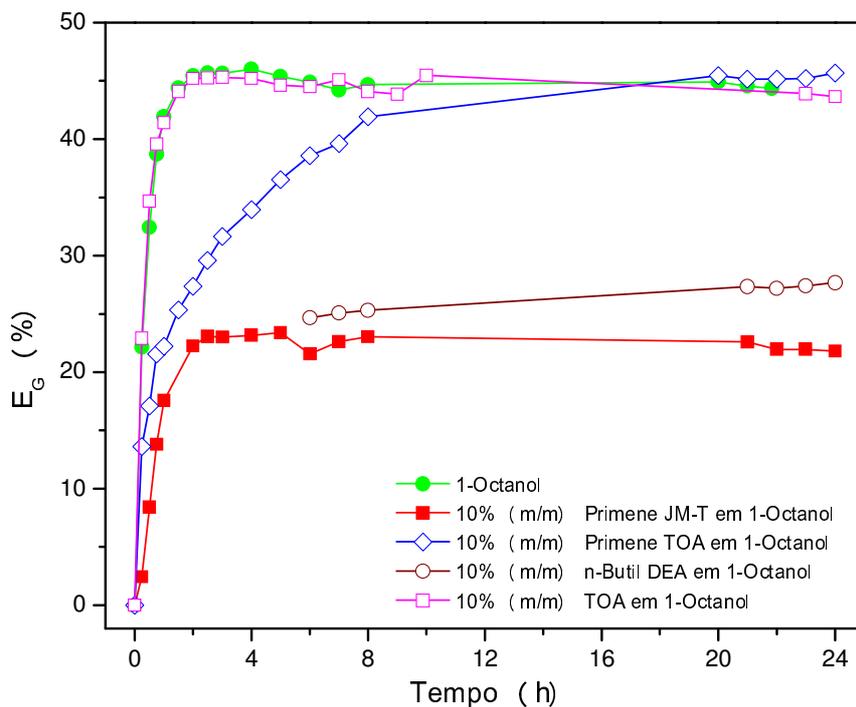


Figura 4.16: Eficiência global do processo de extração do ácido succínico em contactor com membrana ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

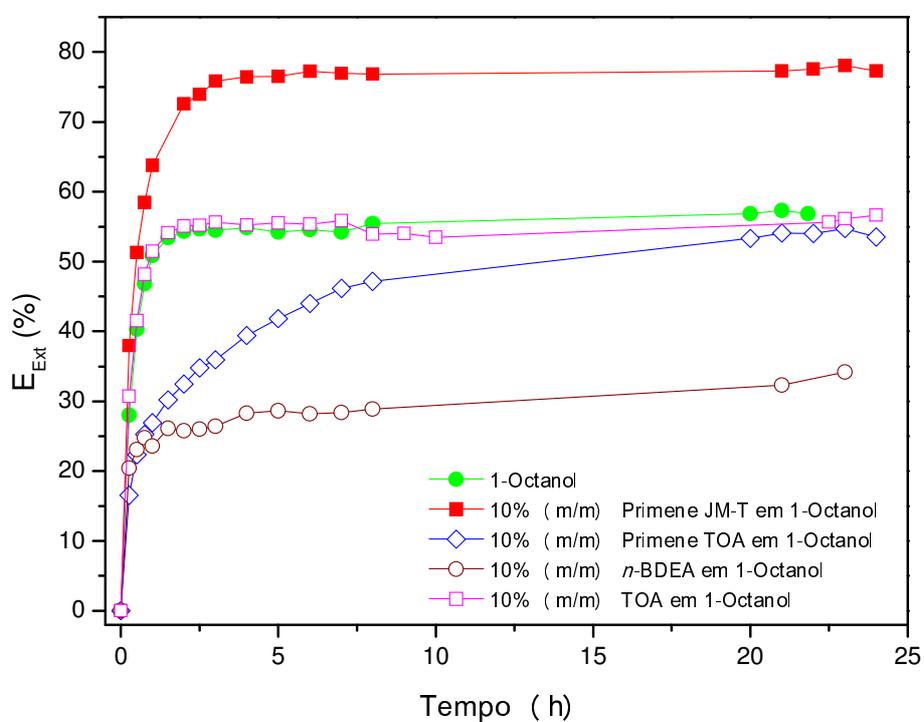


Figura 4.17: Eficiência da etapa de extração ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

O gráfico acima mostra que a amina Primene JM-T apresentou elevada capacidade de extração, tendo removido 77% da massa de ácido contida na alimentação, valor quase 50% superior ao dos demais extratores investigados. Contudo, a recuperação para fase aquosa final (Figura 4.18) foi deficiente, e apenas 30% deste ácido foi resgatado. Isso pode ser devido ao tamanho da molécula do complexo formado, que dificulta a sua difusão pela matriz polimérica da membrana, ou devido à estabilidade do complexo formado na fase orgânica, reduzindo sua dissociação e portanto, sua transferência para a fase aquosa. Para averiguar esta segunda possibilidade, foi realizado um teste com a finalidade de avaliar o efeito do pH da água na recuperação de ácido succínico, apresentado no item 4.7. Para as demais aminas, a re-extração foi altamente eficiente, com recuperação de cerca de 80%, o que tornou a eficiência global aproximadamente igual à eficiência da extração primária.

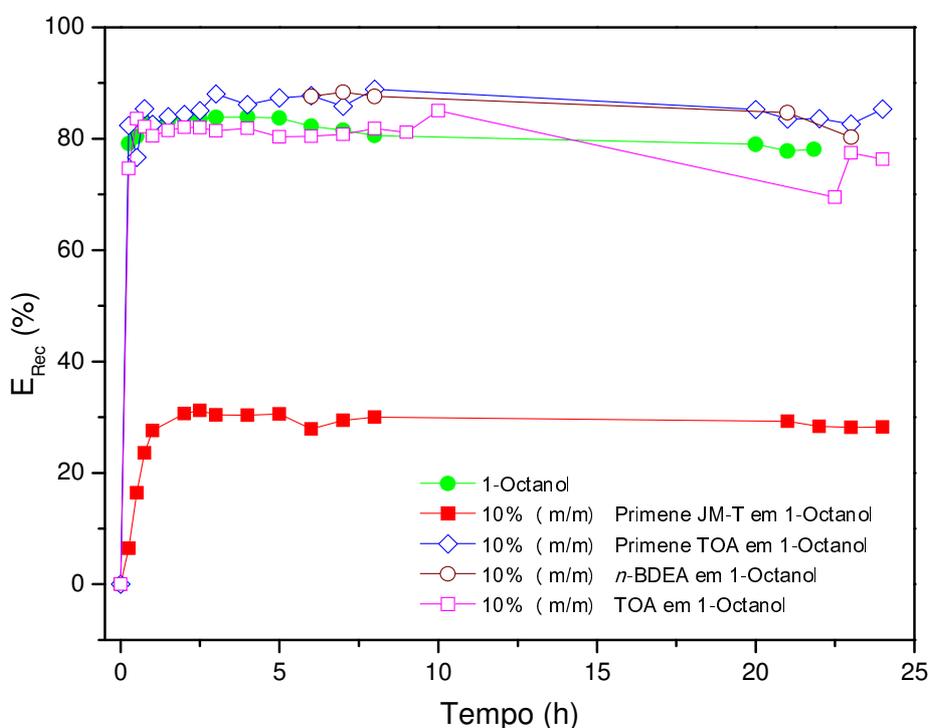


Figura 4.18: Eficiência da etapa de recuperação (T = 25 ± 2°C).

À exceção da amina Primene JM-T, as eficiências obtidas para a etapa de extração, para os extratores avaliados, são menores que as obtidas para a extração utilizando membranas porosas, para os quais a remoção de ácido pode chegar a 75%, utilizando aminas terciárias (HOSSAIN e MAISURIA, 2008). No entanto, o emprego de membranas com morfologia densa permite explorar outras classes de extratores, como as aminas primárias, que formam emulsão em contato com soluções aquosas.

Além disso, a eficiência do processo pode ser melhorada, utilizando módulos operando em série.

Assim como obtido para a extração por contato direto, na extração utilizando membranas também pode-se calcular os valores do coeficiente de distribuição, K_D , cujos valores para os extratores avaliados são apresentados na Tabela 4.7. A terceira coluna contém os valores obtidos para a extração por contato direto.

Tabela 4.7: Comparação entre os coeficientes de distribuição obtidos para a extração (integrada com a re-extração) em contactor com membrana, e por contato direto.

Extrator	K_D (contactor) ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)	K_D (contato direto) $T = 25^\circ\text{C}$
1-Octanol	0,55	0,27
10% (m/m) Primene JM-T em 1-Octanol	4,85	6,55
10% (m/m) Primene TOA em 1-Octanol	0,37	0,06
10% (m/m) <i>n</i> -BDEA em 1-Octanol	0,19	0,07
10% (m/m) TOA em 1-Octanol	0,64	0,35

Embora os valores de coeficiente de distribuição tenham sido calculados considerando-se apenas a etapa de extração, os testes foram realizados acoplado-se a fase de recuperação do ácido para uma nova fase aquosa. Nos testes de extração por contato direto, foram utilizados volumes iguais de ácido e de solução de amina; em contactor com membrana, foi usada a metade do volume de amina em relação ao de ácido. Portanto, era esperado que os valores do coeficiente de distribuição na membrana fossem menores que os encontrados para contato direto, uma vez que o volume de extrator utilizado foi menor. No entanto, com o acoplamento da etapa de recuperação, o equilíbrio da extração é deslocado, possibilitando maior remoção do ácido contido na alimentação, conseqüentemente aumentando o valor de K_D . A única exceção observada foi a amina Primene JM-T, com maior distribuição na fase orgânica para a extração por contato direto. Isto ocorreu porque para este extrator, a etapa de re-extração é ineficiente, não sendo possível observar um deslocamento significativo do equilíbrio.

As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam os fluxos permeados médios de ácido succínico, F_P , para as etapas de extração e de recuperação. Estes valores foram calculados tomando-se a quantidade de ácido transferida desde o início da extração

até um determinado tempo t , para a área de membrana utilizada. Para a extração, o fluxo permeado é definido pela Equação 4.4, e para a recuperação, pela Equação 4.5.

$$F_{P, Ext} = \frac{m_{\text{Ácido, FA, Ext.}}(t=0) - m_{\text{Ácido, FA, Ext.}}(t=t')}{a \cdot t'} \quad (4.4)$$

$$F_{P, Rec} = \frac{m_{\text{Ácido, FA, Rec.}}(t=t')}{a \cdot t'} \quad (4.5)$$

sendo $m_{\text{Ácido, FA, Ext.}}(t=0)$ a massa de ácido inicial da alimentação e $m_{\text{Ácido, FA, Ext.}}(t=t')$ e $m_{\text{Ácido, FA, Rec.}}(t=t')$ as massas de ácido contidas na fase aquosa da extração e da recuperação, respectivamente, no instante $t' > 0$ e a corresponde à área superficial do módulo de membrana utilizado ($1,7 \text{ m}^2$).

Foi observada uma queda acentuada no fluxo permeado médio logo no início da extração, explicada pela cinética rápida da extração. Tendo sido atingido o equilíbrio, a concentração de ácido em cada uma das fases se manteve aproximadamente constante, isto é, os fluxos de ácido transferido da fase aquosa para a orgânica e recuperado para a fase aquosa final em cada uma das etapas do processo se tornaram aproximadamente iguais.

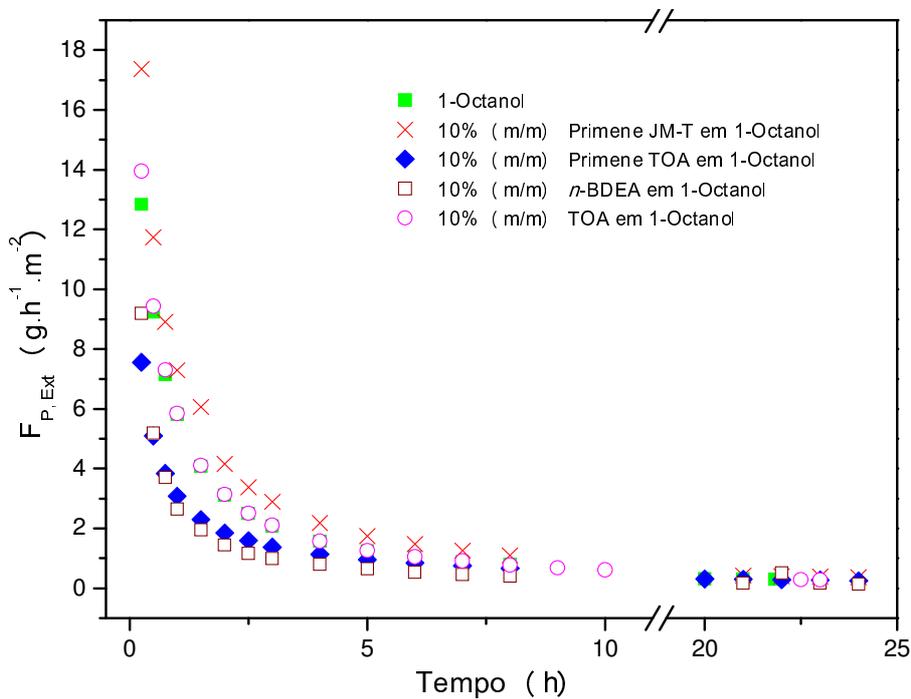


Figura 4.19: Fluxo permeado médio na etapa de extração.

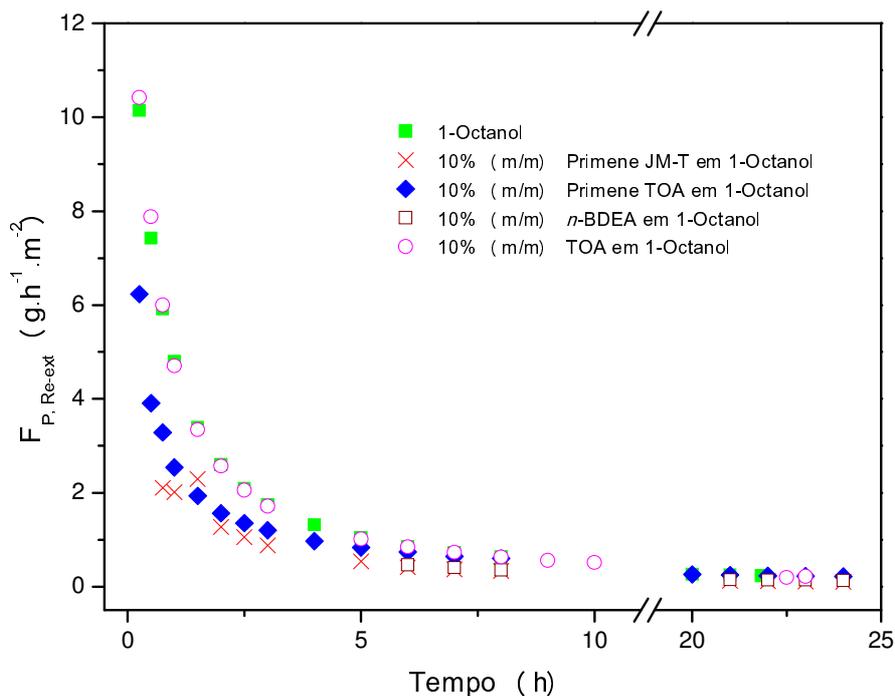


Figura 4.20: Fluxo permeado médio na etapa de recuperação.

4.7 Efeito do pH na recuperação

A avaliação do efeito do pH da água na recuperação de ácido succínico de um meio orgânico composto pela mistura da amina Primene JM-T em 1-Octanol foi feita pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, tendo sido obtidas soluções aquosas com pH variando de 1 a 14. A Tabela 4.8 mostra o resultado obtido na extração feita por contato direto entre as fases aquosa e orgânica.

Tabela 4.8: Extração de ácido succínico para uma fase orgânica composta pela amina Primene JM-T diluída em 1-Octanol.

$C_{\text{ácido, FA, Inicial}}$ (g/L)	20,574
$C_{\text{ácido, FA, Final}}$ (g/L)	2,813
$C_{\text{ácido, FO, Final}}$ (g/L)	17,761
Eficiência Extração (%)	86,3

Os resultados obtidos na etapa de recuperação são apresentados nos gráficos das Figuras 4.21 e 4.22. Examinando o pH da fase aquosa após a extração, verificou-

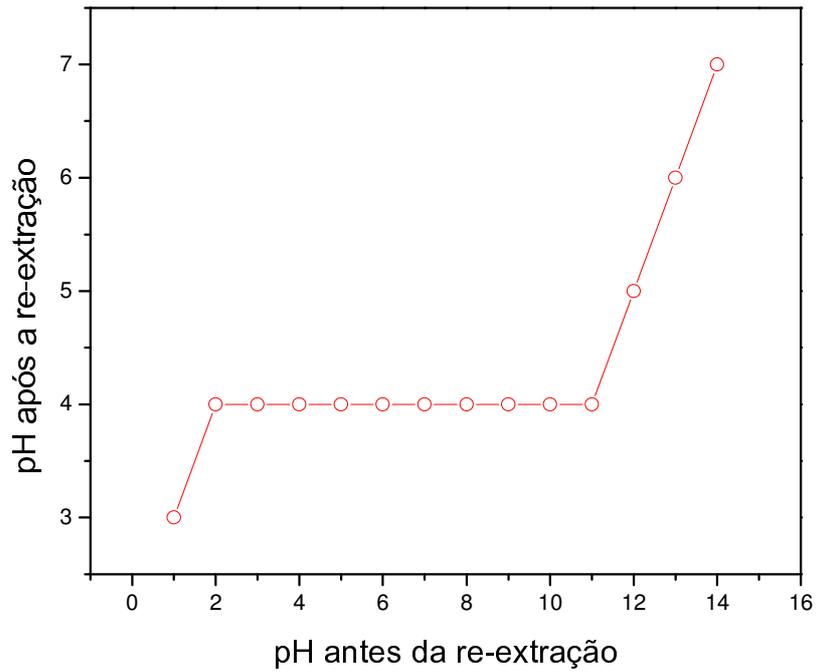


Figura 4.21: Variação do pH na fase aquosa para a recuperação de ácido succínico de uma fase orgânica composta por Primene JM-T diluída em 1-Octanol.

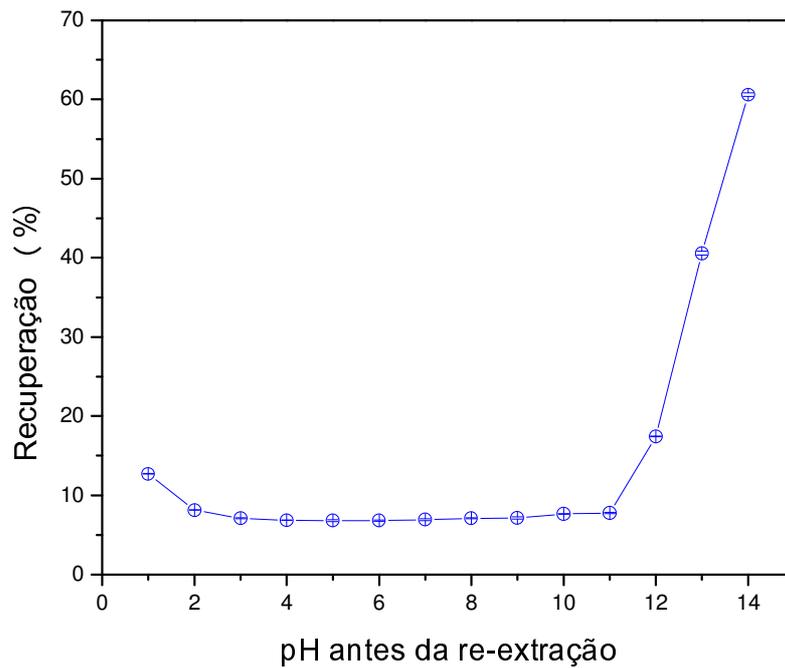


Figura 4.22: Recuperação de ácido succínico de uma fase orgânica composta por Primene JM-T diluída em 1-Octanol.

se o surgimento de uma extensa região tamponante, na qual a eficiência de recuperação foi extremamente baixa. Para as soluções de pH inicial mais elevado, foi observado um aumento significativo da recuperação do ácido para a fase aquosa,

tendo sido extraído cerca de 60% do ácido contido na fase orgânica. Este resultado mostrou que o aumento do pH do meio leva à dissociação do complexo ácido-amina, e com a presença de íons sódio, forma-se succinato de sódio, sal que se solubiliza na fase aquosa. LEE *et al.* (2008) e MAISURIA e HOSSAIN (2007) obtiveram resultados semelhantes ao estudar o efeito da adição de íons sódio na re-extração de ácido succínico e láctico, respectivamente, de uma fase orgânica composta por tri-*n*-octilamina em octanol.

A maior recuperação do ácido da fase orgânica melhora a eficiência global do processo. Para a fase aquosa com pH = 14, a eficiência da re-extração foi de 60,5%, o que corresponde a uma eficiência global de 52,2%. Em relação ao resultado obtido para a extração com contactor com membrana, o aumento observado foi de cerca de 30 pontos percentuais.

4.8 Efeito das condições de operação

Para melhorar a eficiência da recuperação de ácido succínico da fase orgânica composta por Primene JM-T diluída em 1-octanol, seria necessário utilizar uma solução aquosa de hidróxido de sódio pH = 14. No entanto, o diacetato de celulose mantém-se estável apenas em pH na faixa de 2 a 8 (YANG, 1999), o que impede a realização de testes a pH elevado na membrana escolhida para este trabalho.

Sendo assim, optou-se por utilizar a amina TOA na avaliação do efeito das variáveis de operação sobre a extração, sem alterar o pH da fase aquosa utilizada na etapa de recuperação. As variáveis escolhidas são a concentração de amina na fase orgânica (C_{amina}), a vazão das fases aquosas (Q_{aq}) e a vazão da fase orgânica (Q_{org}), nas condições apresentadas na Tabela 4.9. Os experimentos 5, 6 e 7 correspondem ao ponto central do plano meio fatorial.

Para estas condições, foram calculados os valores do número de Reynolds, (Equação 4.6) nas etapas de extração e recuperação, presentes na Tabela 4.10.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu} \quad (4.6)$$

Nesta equação, ρ e μ são, respectivamente, a densidade e a viscosidade da solução, v é a velocidade do fluido, igual a razão entre a vazão do fluido e o diâmetro d equivalente da seção reta do canal de escoamento, nas fibras ou no módulo. Para a fase aquosa, que circula externamente às fibras, d é o diâmetro hidráulico, calculado pela Equação 2.10. Já para a fase orgânica, escoando internamente às fibras, d é o diâmetro interno da fibra. Em todos os experimentos, tanto para a fase aquosa quanto para a orgânica, o regime de escoamento resultou laminar.

Tabela 4.9: Condições de operação.

Experimento	C_{amina} (% m/m)	Q_{aq} (mL/s)	Q_{org} (mL/s)
1	10	20	30
2	10	40	10
3	30	20	10
4	30	40	30
5	20	30	20
6	20	30	20
7	20	30	20

Tabela 4.10: Número de Reynolds obtido para as etapas de extração e de recuperação, a diferentes condições de operação.

Experimento	Extração		Recuperação	
	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Fase Orgânica
1	10,5	1,5	10,7	1,0
2	22,8	0,6	21,1	0,3
3	10,8	0,6	11,0	0,3
4	22,4	1,8	21,1	0,9
5	15,4	1,2	16,1	0,8
6	15,5	1,1	15,4	0,9
7	15,5	1,1	15,4	0,9

Os experimentos foram realizados na seqüência numerada, utilizando os mesmos módulos para todos os testes. A exceção foi dada para os experimentos 6 e 7, para os quais foi necessário substituir o módulo da etapa de re-extração devido a passagem do extrator para a fase aquosa, por ruptura de fibras.

Na Figura 4.23, tem-se a variação da massa de ácido succínico nas três fases que compõem o sistema de extração em contactor com membrana, para os testes realizados. O gráfico dos experimentos no ponto central apresenta os erros associados à extração. Verificou-se que, após duas horas, a massa de ácido recuperada na fase aquosa da re-extração é aproximadamente a mesma, para todas as condições avaliadas. No entanto, a cinética da extração difere em cada caso, tendo sido atingido o equilíbrio mais rapidamente para as condições do Experimento 1.

A Tabela 4.11 lista as eficiências individuais das etapas de extração e de recuperação do ácido. O erro associado à re-extração foi muito alto, e pode ter sido decorrente da substituição do módulo de membranas para a realização dos experimentos 6 e 7. Também foi observada uma pequena variação da eficiência da extração com as variáveis investigadas. Para a re-extração, a faixa de valores obtida foi maior, o que se explica pelo maior volume de fase aquosa utilizado, em comparação à fase orgânica.

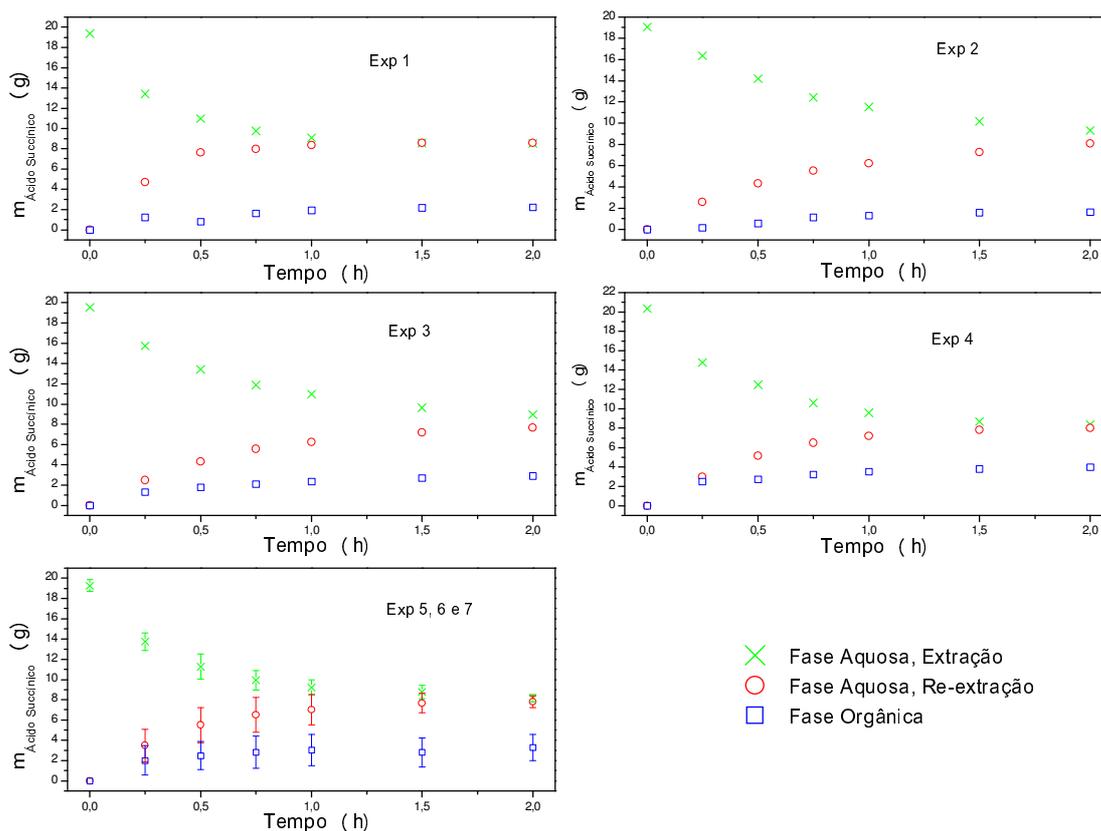


Figura 4.23: Variação de massa nas fases líquidas para a extração acoplada à recuperação de ácido succínico em TOA, nas diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 4.11: Eficiência das etapas de extração e de recuperação, após 2h ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Experimento	E_{Ext} (%)	E_{Rec} (%)
1	55,9	79,4
2	51,0	83,1
3	54,2	72,5
4	58,9	66,9
Ponto central	$57,6 \pm 2,5$	$70,8 \pm 10,1$

A eficiência global de extração obtida para as diferentes condições de operação avaliadas é apresentada na Figura 4.24. Os diferentes pontos correspondem aos resultados experimentais e as barras verticais, ao erro associado às medidas do ponto central. Este gráfico mostra que, em todas as condições, o resultado encontra-se dentro da faixa de erro. Portanto, embora a análise individual aponte diferenças entre as condições investigadas, não se pode afirmar que alguma delas seja seguramente mais eficiente, considerando o intervalo de confiança de 95% escolhido.

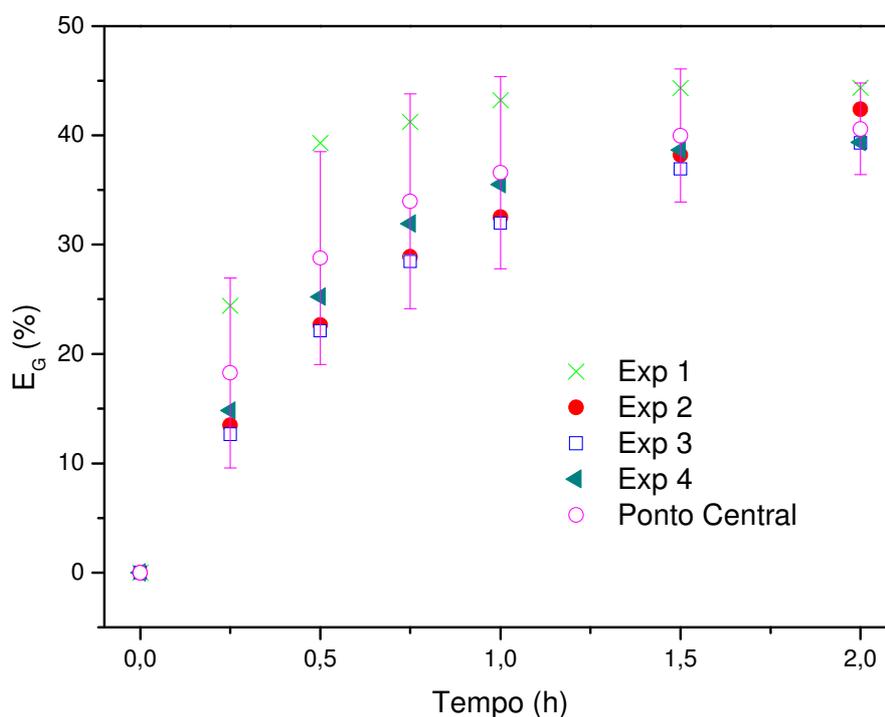


Figura 4.24: Eficiência global da extração de ácido succínico em diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

A fim de verificar o efeito individual de cada uma das variáveis investigadas sobre a eficiência global da extração, foi realizada uma análise estatística. No entanto, os resultados não foram conclusivos, pois há efeitos combinados entre estas variáveis, para a faixa investigada, em função do tipo de planejamento escolhido.

4.9 Estimativa dos coeficientes de transferência de massa na extração

Para estimar o coeficiente de transferência de massa na membrana, e conseqüentemente, obter o coeficiente global de transferência de massa, é preciso conhecer, além das condições de equilíbrio para a extração, o valor do coeficiente de difusão do ácido succínico em membrana densa de diacetato de celulose, com pequeno grau de inchamento em água. Como não foi encontrado o valor experimental na literatura, optou-se por determiná-lo indiretamente, a partir dos valores dos coeficientes de transferência de massa para a etapa de extração do ácido da fase aquosa para a fase orgânica, ou seja, sem a etapa de recuperação.

Foram estimados os coeficientes específicos de transferência de massa para a etapa de extração. Para a segunda etapa, a de recuperação do ácido para uma nova fase aquosa, esta determinação requeria conhecer a natureza dos complexos formados e suas propriedades, ou então fazer simplificações em demasia nas estimativas, o que certamente acarretaria resultados imprecisos.

4.9.1 Determinação das condições de equilíbrio

Como o acoplamento da etapa de recuperação afeta o equilíbrio da extração, foi realizado um teste apenas com a etapa de extração na membrana para determinar as condições de equilíbrio. Para esta etapa, foi escolhida a mistura composta pela amina terciária TOA e 1-octanol, com concentração de amina de 10% (em massa). Após 4 horas de operação, obteve-se 16% de extração do ácido, resultando em um coeficiente de distribuição de 0,157. O valor do coeficiente global de transferência de massa, calculado pela Equação 2.9, foi de $8,7 \cdot 10^{-9}$ m/s. A partir do modelo das resistências, apresentado no Capítulo 2, Equação 2.8, obteve-se um coeficiente específico de transferência de massa na membrana de $8,87 \cdot 10^{-9}$ m/s.

Do teste de sorção, realizado para determinar a distribuição de ácido succínico entre a fase aquosa e a membrana, foi obtido $K_{D,m} = 0,01$. Substituindo este valor na Equação 2.17, obteve-se um coeficiente de difusão do ácido succínico na membrana de $1,33 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. LEE *et al.* (1976) obtiveram valores na faixa de $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para o coeficiente de difusão de moléculas de tamanho semelhante difundindo-se em uma membrana densa de poliolefina, hidrofílica.

4.9.2 Coeficientes específicos de transferência de massa

Os coeficientes específicos de transferência de massa para as fases líquidas aquosa e orgânica, e para a membrana foram estimados a partir das correlações apresentadas nas Equações 2.10, 2.14 e 2.17, respectivamente.

Para a membrana, como o coeficiente de difusão foi considerado constante, o coeficiente de transferência de massa também será constante, e igual a $8,87 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$. Conforme esperado, estes valores são muito menores que os encontrados na literatura, onde a membrana empregada é microporosa, e cujos valores de coeficiente de transferência de massa são da ordem de 10^{-7} m/s (PRASAD e SIRKAR, 1988). O pequeno inchamento e a relativamente elevada espessura da membrana densa também dificultam a difusão da molécula de ácido succínico. Como alternativa para diminuir esta resistência, poder-se-ia optar por empregar uma membrana com maior hidrofiliabilidade ou reduzir a espessura, utilizando uma membrana composta (assimétrica).

Os valores das variáveis utilizadas no cálculo dos coeficientes de transferência de massa nas fases líquidas, aquosa e orgânica, são apresentados na Tabela 4.13. O coeficiente de difusão do ácido succínico em meio orgânico foi determinado utilizando a equação de Wilke e Chang, Equação 4.7 (POLING *et al.*, 2000). Por simplificação, foi considerada apenas a mistura binária ácido succínico/1-octanol.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (4.7)$$

ϕ_B é o fator de associação do solvente B (para o álcool 1-octanol, seu valor é igual a 1), M_B é a massa molar (130,23 g/mol) e μ_B a sua viscosidade, determinada

experimentalmente (seção 4.3). V_A é o volume molar do ácido succínico (75 cm³/mol) e T , a temperatura (25 °C).

Tabela 4.12: Valores das variáveis utilizadas para a determinação dos coeficientes específicos de transferência de massa nas fases líquidas.

Coeficiente de difusão do ácido succínico em água (LIDE, 2007)	$9,40 \cdot 10^{-10}$ m ² /s
Coeficiente de difusão do ácido succínico em 1-octanol	$2,21 \cdot 10^{-10}$ m ² /s
Diâmetro hidráulico do módulo	$3,36 \cdot 10^{-4}$ m
Diâmetro interno da fibra	$1,50 \cdot 10^{-4}$ m
Comprimento útil do módulo	0,239 m
Comprimento da fibra	0,239 m
Viscosidade cinemática da solução aquosa de ácido succínico	$1,03 \cdot 10^{-6}$ m ² /s

Os coeficientes específicos de transferência de massa estimados para cada uma das substâncias extratoras testadas são apresentados na Tabela 4.13. Na Tabela 4.14, constam os resultados obtidos para a extração com TOA, nas diferentes condições de operação explicitadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.13: Coeficientes específicos de transferência de massa para a etapa de extração, para os diferentes extratores investigados ($T = 25 \pm 2$ °C).

Extrator	k_{aq} (10^6 m/s)	k_{org} (10^6 m/s)
1-Octanol	2,05	5,01
10% (m/m) Primene JM-T em 1-Octanol	2,08	4,96
10% (m/m) Primene TOA em 1-Octanol	2,05	4,94
10% (m/m) <i>n</i> -BDEA em 1-Octanol	2,13	5,05
10% (m/m) TOA em 1-Octanol	1,95	5,18

Tabela 4.14: Coeficientes específicos de transferência de massa obtidos para a extração de ácido succínico com TOA em 1-octanol a diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Experimento	k_{aq} (10^6 m/s)	k_{org} (10^6 m/s)
1	1,26	7,24
2	2,34	5,20
3	1,29	5,30
4	2,30	7,58
5	1,71	6,66
6	1,72	6,54
7	1,72	6,54

Para todos os casos, os coeficientes específicos de transferência de massa estimados são um pouco maiores que os relatados na literatura. Por exemplo, TONG *et al.* (1998) encontraram valores que variam entre $0,5 \cdot 10^{-07}$ a $3,0 \cdot 10^{-07}$ m/s para o coeficiente de transferência de massa na fase aquosa e $3,7 \cdot 10^{-07}$ a $4,2 \cdot 10^{-07}$ m/s para a fase orgânica, na extração de ácido láctico com uma amina quaternária. Os menores coeficientes obtidos por estes autores resultam da baixa vazão utilizada.

Os valores para o coeficiente global de transferência de massa, calculados a partir do modelo das resistências (Equação 2.8) são apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.15: Coeficientes globais de transferência de massa para os diferentes extratores investigados ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Extrator	k_G (10^9 m/s)
1-Octanol	8,80
10% (m/m) Primene JM-T em 1-Octanol	8,83
10% (m/m) Primene TOA em 1-Octanol	8,79
10% (m/m) <i>n</i> -BDEA em 1-Octanol	8,75
10% (m/m) TOA em 1-Octanol	8,81

Tabela 4.16: Coeficientes globais de transferência de massa obtidos para a extração de ácido succínico com TOA em 1-octanol nas diferentes condições de operação ($T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$).

Experimento	$k_G (10^9 \text{ m/s})$
1	8,79
2	8,79
3	8,79
4	8,82
5	8,81
6	8,81
7	8,80

Os resultados observados mostram claramente que a transferência de massa na membrana é a etapa controladora do processo de extração. Este é um resultado que não surpreende, uma vez que a membrana é densa. No entanto, como já citado anteriormente, pode-se reduzir esse efeito, utilizando um polímero mais hidrofílico e uma membrana assimétrica com camada densa de espessura muito menor.

4.10 Estabilidade química da membrana

Para verificar a estabilidade química quanto aos solventes orgânicos empregados, optou-se por utilizar um mesmo módulo de membrana para vários testes de extração, para uma mesma mistura extratora. Os testes duraram cerca de 60 horas; além disso, no período entre testes (cerca de três meses), os módulos permaneceram cheios, e a membrana mostrou-se inalterada. Quando necessário remover o líquido para armazenamento dos módulos, foi realizada uma limpeza com etanol seguida de água, para remoção da mistura extratora. No entanto, as dimensões da fibra impedem uma limpeza eficiente, e o resíduo de extrator presente no interior das fibras levou a um ressecamento destas. Ao reutilizar os módulos secos, as fibras se romperam, provocando vazamento de extrator na fase aquosa.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O estudo realizado nesta dissertação mostrou que o uso de contactores com membrana na extração líquido-líquido visando a recuperação de ácidos orgânicos é uma tecnologia promissora e viável, tendo potencial para substituir o método da precipitação que atualmente é empregado na remoção destes ácidos obtidos de meios fermentativos.

Nos testes de extração de ácido succínico por contato direto, a mistura da amina primária Primene JM-T com 1-octanol mostrou-se mais eficiente que os demais extratores testados (1-octanol, e a mistura deste com as aminas Primene TOA, *n*-Butildietanolamina e Tris(2-etilhexil)amina). Obteve-se um valor de coeficiente de distribuição (K_D) de 6,55 para a amina Primene JM-T à temperatura de 25°C, enquanto para os outros extratores testados, os valores encontrados situaram-se na faixa entre 0,05 e 0,4. A avaliação do efeito da temperatura mostrou aumento em K_D a 60°C, sendo mais significativo para as aminas Primene TOA e *n*-Butildietanolamina, para o qual os valores passaram de aproximadamente 0,05, a 25°C, para 0,8 e 1,3, respectivamente.

A formação de emulsão no uso da amina Primene TOA e a presença de um novo composto na extração com *n*-BDEA impediram, no escopo deste trabalho, uma avaliação precisa destes extratores.

A amina Primene JM-T apresentou capacidade de extração significativamente superior aos demais extratores testados também na extração usando contactores com membrana. Enquanto para o primeiro foi obtido 77% de extração, para os demais, a eficiência ficou limitada a 52%. No entanto, a recuperação global do ácido foi relativamente baixa (30%), o que ainda limita o processo. Um modo de contornar esta situação é a utilização de solução contendo íons sódio como fase aquosa, obtendo-se, assim, succinato de sódio.

Para avaliar o efeito das condições de operação sobre a recuperação de ácido, foi escolhido como extrator a combinação da amina terciária tris(2-etilhexil)amina -

TOA, e 1-octanol. No entanto, o extrator não revelou melhorias na eficiência do processo para as condições e faixas de trabalho escolhidas.

Os coeficientes específicos de transferência de massa obtidos para as fases aquosa e orgânica foram da ordem de $2 \cdot 10^{-6}$ e de $5 \cdot 10^{-6}$ m/s, respectivamente, valores estes dentro das faixas observadas na literatura, para extrações semelhantes. A resistência à transferência de massa na membrana foi maior que a relatada para a membrana porosa, fato atribuído a natureza densa da membrana, bem como a seu menor inchamento.

O emprego de módulos comerciais de fibra oca de diacetato de celulose com morfologia densa mostrou-se eficaz em todas as condições operacionais testadas, demonstrando que aminas primárias, com grande capacidade de extração, porém parcialmente solúveis em água, podem ser empregadas, superando a limitação de módulos com membranas microporosas. A eficiência do processo pode ser melhorada pela utilização de membranas anisotrópicas com pele ultrafina e de módulos operando em série.

A estabilidade da membrana celulósica, mantida em contato com a mistura extratora TOA/1-octanol por longos períodos, revelou-se muito boa, sem evidências de alterações morfológicas e de propriedades. Portanto, módulos de membrana podem ser empregados em processos contínuos, sem que haja necessidade de trocas freqüentes.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

O trabalho realizado mostrou oportunidades de pesquisa importantes para a aplicação e melhor conhecimento científico da extração de ácidos orgânicos usando contactores com membranas. A seguir, são apresentadas algumas propostas para trabalhos futuros:

- Realizar a extração em contactor alimentando nos módulos de membrana um meio fermentativo real, visando avaliar o desempenho do processo sob tais condições;
- Utilizar membrana composta, para diminuir a resistência à transferência de massa na camada densa;

- Mudar a natureza química da membrana, empregando um material de maior hidrofiliçidade, propiciando maior inchamento e, portanto, menor resistênçia à transferência de massa do soluto;
- Escolher uma membrana polimérica com maior resistênçia a variações de pH, para avaliar o efeito da adição de hidróxido de sódio à fase aquosa da recuperação;
- Avaliar o efeito do tamanho da cadeia do extrator sobre a eficiência da extração;
- Investigar o efeito da temperatura no processo usando contactor com membrana, trabalhando com extração e recuperação a diferentes temperaturas, a fim de melhorar a eficiência dos extratores;
- Ampliar a faixa das variáveis escolhidas para avaliar o efeito das condições de operação e testar o efeito de outras variáveis, como o pH da fase aquosa da etapa de recuperação e a temperatura, por exemplo.
- Propor a modelagem matemática do processo, visando determinar com mais precisão os coeficientes de transferência de massa e de difusão na membrana, bem como permitir uma estimativa da área de membrana necessária para determinada capacidade de produção do ácido orgânico.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABACI, H. E., 2008, *Modeling of Hemodialysis Operation*. M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey.
- ALEX, S., BIASOTTO, F., AROCA, G., 2009, "Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions Using Hollow Fibre Liquid-Liquid Contactor", 2009, *Desalination*, v. 241, pp. 337-341.
- AMARAL, R. A., 2009, *Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- AŞÇI, Y. S., İNCI, İ., 2010, "Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, pp. 847-851.
- BABIĆ, K., van der HAM, a. G. J., HAAN, A. B., 2009, "Reactive Extraction of Aldehydes from Aqueous Solutions with Primene[®] JM-T", *Separation and Purification Technology*, v. 66, pp. 525-531.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2 ed. England, John Wiley and Sons.
- BAXTER HEALTHCARE. *High Performance Dialyzers for Total Patient Care*. Catálogo de Produto, 2010. Disponível em <http://www.baxter.com/downloads/health_care_professionals/products/AL09086_cellulosic_brochure_final.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2010, 20:45.
- BECHTOLD, I., BRETZ, K., KABASCI, S. *et al.*, 2008, "Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers form Renewable Resources", *Chemical Engineering & Technology*, v. 31, n. 5, pp. 647-654.
- BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M., 2004, *Manual de Operações Unitárias*. Brasil, Editora Hemus.
- BROCOS, P., PIÑERO, A., AMIGO, A. *et al.*, 2007, "A Proposal for the Estimation of Binary Mixture Activity Coefficients from Surface Tension Measurements

- Throughout the Entire Concentration Range”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 260, pp. 343-353.
- CHEN, C. C., JU, L.-K., 2002, “Coupled Lactic Acid Fermentation and Absorption”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 59, pp. 170-174.
- CLARK, W. R., GAO, D., 2002, “Properties of Membranes Used for Hemodialysis Therapy”, *Seminars in Dialysis*, v. 15, n. 1 (Jan), pp. 191-195.
- D’ELIA, N. A., DAHURON, L., CUSSLER, E.L., 1986 “Liquid-Liquid Extractions with Microporous Hollow Fibers”, *Journal of Membrane Science*, v. 29, pp. 309-319.
- DAVIDSON, B. H., NGHIEM, N. P., RICHARDSON, G. L., 2004, “Succinic Acid Adsorption from Fermentation Broth and Regeneration”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 113, pp. 653-669.
- DINDORE, V. Y., BRILMAN, D. W. F., VERSTEEG, G. F., 2005, “Modelling of Cross-Flow Membrane Contactors: Physical Mass Transfer Processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 251, pp. 209-222.
- DRIOLI, E., CURCIO, E., DI PROFIO, G., 2005, “State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors”, *Trans IChemE, Part A*, v. 83, n. A3, pp. 223-233.
- DUKE, M. C., LIM, A., LUZ, S. C. *et al.*, 2008, “Lactic Acid Enrichment with Inorganic Nanofiltration and Molecular Sieving Membranes by Pervaporation”, *Food and Bioproducts Processing*, v. 86, pp. 290-295.
- FERREIRA JÚNIOR, M. F., 2009, *Reciclagem do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.
- GABELMAN, A., HWANG, S.-T., 1999, “Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.
- GAWROŃSKI, R., WRZESIŃSKA, B., 2000, “Kinetics of Solvent Extraction in Hollow-Fiber Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 168, pp. 213-222.

- GRACIA-FADRIQUE, J., BROCOS, P., PIÑERO, A. *et al.*, 2002, "Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data", *Langmuir*, v. 18, pp. 3604-3608.
- HADIK, P., KOTSIS, L., ENISZNÉ-BÓDOGH, M. *et al.*, 2005, "Lactic Acid Enantioseparation by Means of Porous Ceramic Disc and Hollow Fiber Organic Membrane", *Separation and Purification Technology*, v. 41, pp. 299-304.
- HAN, D. H., HONG, Y. K., HONG, W. H., 2000, "Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping", *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 5 (Sep), pp. 528-533.
- HARINGTON, T., HOSSAIN, Md. M., 2008, "Extraction of Lactic Acid into Sunflower Oil and its Recovery into an Aqueous Solution", *Desalination*, v. 218, pp. 287-296.
- HONG, S. H., 2007, "Systems Approaches to Succinic Acid-producing Microorganisms", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 12, pp. 73-79.
- HONG, Y. K., HONG, W. H., 2000, "Equilibrium Studies on Reactive Extraction of Succinic Acid from Aqueous Solutions with Tertiary Amines", *Bioprocess Engineering*, v. 22, pp. 477-481.
- HOSSAIN, Md. M., MAISURIA, J. L., 2008, "Effects of Organic Phase, Fermentation Media, and Operating Conditions on Lactic Acid Extraction", *Biotechnology Progress*, v. 24, pp. 757-765.
- HYVÄRINEN, A.; LIHAVAINEN, H.; GAMAN, A. *et al.*, 2006, "Surface Tensions and Densities of Oxalic, Malonic, Succinic, Maleic, Malic, and cis-Pinonic Acids", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, pp. 255-260.
- HUH, Y. S., JUN, Y.-S., HONG, Y. K. *et al.*, 2006, "Effective Purification of Succinic Acid from Fermentation Broth Produced by *Mannheimia succiniciproducens*", *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 1461-1465.
- INGALE, M. N., MAHAJANI, V. V., 1996, "Recovery of Carboxylic Acids, C₂-C₆, from an Aqueous Waste Stream Using Tributylphosphate (TBP): Effect of Presence of Inorganic Acids and Their Sodium Salts", *Separations Technology*, v. 6, pp. 1-7.

- JUANG, R.-S., CHEN, J.-D., 2000, "Mass Transfer Modeling of Citric and Lactic Acids in a Microporous Membrane Extractor", *Journal of Membrane Science*, v. 164, pp. 67-77.
- JUANG, R.-S., HUANG, R.-H., 1996, "Comparison of Extraction Equilibria of Succinic and Tartaric Acids from Aqueous Solutions with Tri-*n*-octylamine", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 1944-1950.
- JUANG, R.-S., HUANG, R.-H., 1997, "Kinetic Studies on Lactic Acid extraction with Amine Using a Microporous Membrane-Based Stirred Cell", *Journal of Membrane Science*, v.129, pp. 185-196.
- JUANG, R.-S., LO, R.-H., 1994, "Mass Transfer Characteristics of a Membrane Permeation Cell and its Application to the Kinetic Studies of Solvent Extraction", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 4, pp. 1001-1010.
- JUN, Y.-S., LEE, E. Z., HUH, Y. S. *et al.*, 2007, "Kinetic Study for the extraction of Succinic Acid with TOA in Fermentation Broth; Effects of pH, Salt and Contaminated Acid", *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, pp. 8-13.
- KESHAV, A., CHAND, S., WASEWAR, K. L., 2009, "Recovery of Propionic Acid from Aqueous Phase by Reactive Extraction Using Quaternary Amine (Aliquat 336) in Various Diluents", *Chemical Engineering Journal*, v. 152, pp. 95-102.
- KESHAV, A., WASEWAR, K. L., 2010, "Back Extraction of Propionic Acid from Loaded Organic Phase", *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 2751-2757.
- KLAASSEN, R., FERON, P., JANSEN, A., 2008, "Membrane Contactor Applications", *Desalination*, v. 224, pp. 81-87.
- KRONEMBERGER, F. A., 2007, *Produção de Ramnolipídeos por Pseudomonas aeruginosa PA1 em Biorreator com Oxigenação por Contactor de Membranas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- KURZROCK, T., WEUSTER-BOTZ, D., 2010, "Recovery of Succinic Acid from Fermentation Broth", *Biotechnology Letters*, v. 32, pp. 331-339.
- LEE, L. T. C., HO, W.-S., LIU, K.-J., 1976, *Membrane Solvent Extraction*, US Patent, No. 3,956,112.

- LEE, E. Z., HUH, Y. S., JUN, Y.-S., *et al.*, 2008, "Effect of Operating Variables on Back-extraction Characteristics of Succinic Acid from Organic Phase", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 13, pp. 342-346.
- LEE, S. C., HYUN, K.-S., 2010, "Development of an Emulsion Liquid Membrane System for Separation of Acetic Acid from Succinic Acid", *Journal of Membrane Science*, v. 350, pp. 333-339.
- LI, Q., WANG, D., WU, Y. *et al.*, 2010, "One Step Recovery of Succinic Acid from Fermentation Broths by Crystallization", *Separation and Purification Technology*, v. 72, pp. 294-300.
- LI, Z., QIN, W., WANG, M. *et al.* 2002, "Equilibrium of Extraction of Succinic, Malic, Maleic and Fumaric Acids with Trioctylamine", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 10, n. 3 (Jun), pp. 281-285.
- LIDE, D. R., 2007, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version of 87th edition*. Disponível em <<http://www.hbcnetbase.com>>. Acesso em: 05 abr.2010, 18:32.
- LIEW, M. K. H., TANAKA, S., MORITA, M., 1995, "Separation and Purification of Lactic Acid: Fundamental Studies on the Reverse Osmosis Down-Stream Process", *Desalination*, v. 101, pp. 269-277.
- MAISURIA, J. L., HOSSAIN, Md. M., 2007, "Equilibrium Studies of the Extraction and Re-extraction of Lactic Acid", *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, pp. 665-670.
- MARTÁK, J., SCHLOSSER, Š., VLČKOVÁ, S., 2008, "Pertraction of Lactic Acid Through Supported Liquid Membranes Containing Phosphonium Ionic Liquid", *Journal of Membrane Science*, v. 318, pp. 298-310.
- MATSUMOTO, M., OTONO, T., KONDO, K., 2001, "Synergistic Extraction of Organic Acids with Tri-*n*-octylamine and Tri-*n*-butylphosphate", *Separation and Purification Technology*, v. 24, pp. 337-342.
- MATSUMOTO, M., TAKAGI, T., KONDO, K., 1998, "Separation of Lactic Acid Using Polymeric Membrane Containing a Mobile Carrier", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 85, n. 5, pp. 483-487.

- MEYNIAL-SALLES, I., DOROTYN, S., SOUCAILLE, P., 2008, "A New Process for the Continuous Production of Succinic Acid from Glucose at High Yield, Titer and Productivity", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 99, n. 1 (Jan), pp. 129-135.
- MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., 2003, *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3 ed., USA, John Wiley and Sons.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- NIITSU, M., SEKINE, T., 1978, "Solvent Extraction Equilibria of Acids. VI. The Extraction of Several Mono- and Dicarboxylic Acids with Trioctylphosphine Oxide in Hexane, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 51, p. 705.
- NINNI, L., CAMARGO, M. S., MEIRELLES, A. J. A., 1999, "Modeling and Prediction of pH and Water Activity in Aqueous Amino Acid Solutions", *Computers and Chemical Engineering Supplement*, pp. S383-S386.
- OKINO, S., NOBURYU, R., SUDA, M. *et al.*, 2008, "An Efficient Succinic Acid Production Process in a Metabolically Engineered *Corynebacterium glutamicum* Strain", *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 81, pp. 459-464.
- PAL, P., SIKDER, J., ROY, S. *et al.*, 2009, "Process Intensification in Lactic Acid Production: A review of Membrane Based Process", *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, pp. 1549-1559.
- PENG, Z.-G., ZHOU, T., SHIEH, J.-J. *et al.*, 2008, Membrane Contactor, International Patent No. WO 2008/088293 A1
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., 2000. *The Properties of Gases and Liquids*. 5 ed. McGraw-Hill.
- PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1988, "Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules", *AIChE Journal*, v. 34, n.2 (Feb.), pp. 177-188.
- PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1992, "Membrane-Based Solvent Extraction". In: Ho, W. S. W. e Sirkar, K. K. (eds), *Membrane Handbook*, chapter 41, New York, USA. Van Nostrand.

- QI, Z., CUSSLER, E. L., 1985, "Microporous Hollow Fibers for Gas Adsorption", *Journal of Membrane Science*, v. 23, pp. 321-345.
- RATCHFORD, W. P., HARRIS Jr., E. H., FISHER, C. H. *et al.*, 1951, "Extraction of Lactic Acid from Water Solution by Amine-Solvent Mixtures", *Engineering and Process Development*, v. 43, n. 3 (Mar), pp. 778-781.
- REED, B. W., SEMMENS, M. J., CUSSLER, E. L., 1995, "Membrane Contactors". In: Noble, R. D., Stern, S. A. (eds), *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, chapter 10, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B. V.
- ROBBINS, L. A., CUSACK, R. W., 1999, "Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment". In: Perry, R. H., Green, D. W. (eds), *Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7 ed., chapter 15*, New York, USA. McGraw-Hill.
- RODRIGUEZ, M., GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J., LUQUE, S. *et al.*, 2006, "Extractive Ultrafiltration for the Removal of Carboxylic Acids", *Journal of Membrane Science*, v. 274, pp. 209-218.
- SANDLER, S. I., 1996. "Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical Environmental and Biochemical Engineering", *Fluid Phase Equilibria* v.116, pp. 343-353.
- SCHLOSSER, Š, KERTÉSZ, R., MARTÁK, J., 2005 "Recovery and Separation of Organic Acids by Membrane-Based Solvent Extraction and Pertraction: An Overview with a Case Study on Recovery of MPCGA", *Separation and Purification Technology*, n. 41, pp. 237-266.
- SIRKAR, K. K., 1997, "Membrane Separation Technologies: Current Developments", *Chemical Engineering Communications*, v. 157, pp. 145-184.
- SIRKAR, K. K., 2008, "Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes – An Overview", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, pp. 5250-5266.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., 2000. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora.
- SONG, H., HUH, Y. S., LEE, S. Y. *et al.*, 2007, "Recovery of Succinic Acid Produced by Fermentation of a Metabolically Engineered *Mannheimia succiniciproducens* Strain", *Journal of Biotechnology*, v. 132, pp. 445-452.

- SUN, X., WANG, Q., ZHAO, W. *et al.*, 2006, "Extraction and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth by Esterification and Hydrolysis Method", *Separation and Purification Technology*, v. 49, pp. 43-48.
- TAMADA, J. A., KERTES, A. S., KING, C. J., 1990, "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1319-1326.
- TAMADA, J. A., KING, C. J., 1990a, "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1327-1333.
- TAMADA, J. A., KING, C. J., 1990b, "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Co-extraction, and Process Considerations", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1333-1338.
- TONG, Y., HIRATA, M., TAKANASHI, H. *et al.*, 1998, "Extraction of Lactic Acid from Fermented Broth with Microporous Hollow Fiber Membranes", *Journal of Membrane Science*, v. 143, pp. 81-91.
- TONG, Y., HIRATA, M., TAKANASHI, H. *et al.*, 1999, "Back-extraction of Lactic Acid from Microporous Hollow Fiber Membrane", *Journal of Membrane Science*, v. 157, pp. 189-198.
- TUNG, L. A., KING, C. J., 1994, "Sorption and Extraction of Lactic Acid and Succinic Acids at $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$. 1. Factors Governing Equilibria", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 3217-3223.
- WASEWAR, K. L., 2005, "Separation of Lactic Acid: Recent Advances", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 19, n. 2, pp. 159-172.
- WASEWAR, K. L., HEESINK, A. B. M., VERSTEEG, G. F. *et al.*, 2002, "Equilibria and Kinetics for Reactive Extraction of Lactic Acid Using Alamine 336 in Decanol", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, pp.1068-1075.
- WASEWAR, K. L., YAWALKAR, A. A., MOULIJN, J. A. *et al.*, 2004, "Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with reactive Extraction: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 5969-5982.

- WEISER, R. B., GEANKOPLIS, C. J., 1955, "Lactic Acid Purification by Extraction", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, n. 4 (Apr), pp.858-863.
- YANG, Y., 1999, "Cellulose Acetate". In: Mark, J. E. (ed.), *Polymer Data Handbook*, chapter 10, Oxford, England, Oxford University Press.
- YANKOV, D., MOLINIER, J., ALBERT, J. *et al.*, 2004, "Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Tri-*n*-octylamine Dissolved in Decanol and Dodecane", *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, pp. 63-71.

ANEXO 1

Curva de calibração para determinação da concentração em soluções aquosas de ácido succínico por cromatografia líquida

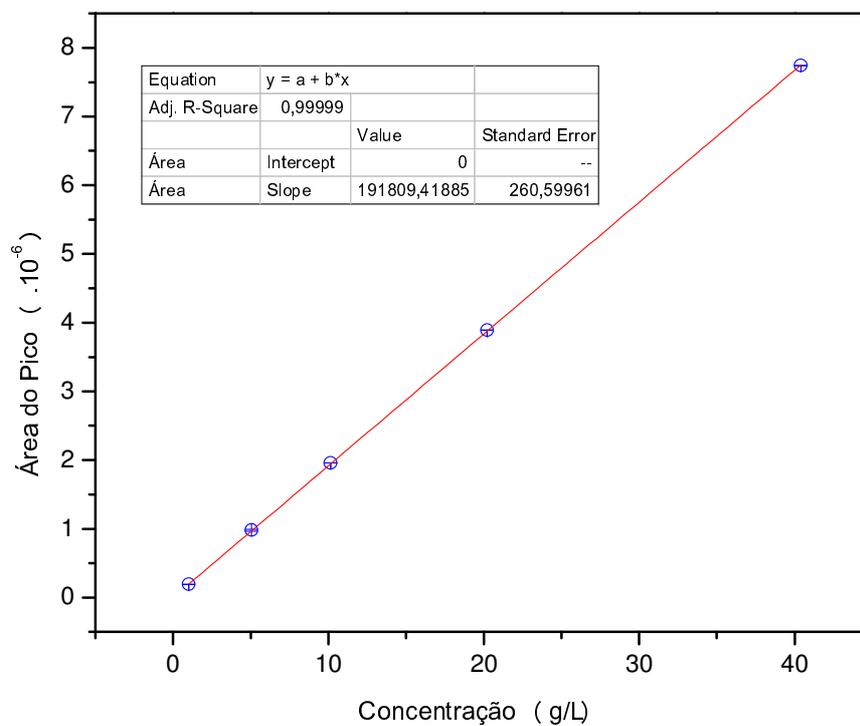


Figura A.1.1: Curva de calibração para soluções aquosas de ácido succínico.

ANEXO 2

Determinação do coeficiente de atividade do ácido succínico nos meios aquoso e orgânico pelo método UNIFAC

No método UNIFAC, o coeficiente de atividade é estimado considerando-se uma mistura líquida como sendo uma solução das unidades estruturais, chamadas subgrupos, a partir das quais as moléculas são formadas (SMITH *et al.*, 2000). Este conceito é fundamental, pois desta forma, podem ser obtidos dados de equilíbrio de fases para sistemas nos quais não há dados experimentais disponíveis a partir de informações existentes (POLING *et al.*, 2000).

Quando se é possível construir uma molécula com mais de um conjunto de subgrupos, deve-se utilizar aquele com o menor número de subgrupos diferentes (SMITH *et al.*, 2000). A grande vantagem desta metodologia é que um relativamente pequeno número de subgrupos pode formar inúmeras moléculas.

A expressão para determinar o coeficiente de atividade é dada por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A.2.1})$$

em que os sobrescritos *C* e *R* correspondem, respectivamente, às contribuições das espécies puras, em função das diferenças no tamanho e forma das moléculas e às contribuições de cada par de moléculas (interações moleculares).

Essas contribuições são obtidas a partir das seguintes equações:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \cdot l_j \quad (\text{A.2.2})$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (\text{A.2.3})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (\text{A.2.4})$$

$$q_i = \sum_k \nu_k \cdot Q_k \quad (\text{A.2.5})$$

$$r_i = \sum_k \nu_k \cdot R_k \quad (\text{A.2.6})$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.2.7})$$

com $z=10$ e

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{A.2.8})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{A.2.9})$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad (\text{A.2.10})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{A.2.11})$$

Na equação A.2.10, o valor de X_m é calculado da seguinte forma:

$$X_m = \sum_k \frac{x_k \cdot \nu_m^{(k)}}{\sum_n x_n \cdot (\sum_i \nu_i^{(n)})} \quad (\text{A.2.12})$$

Nestas equações, tem-se a seguinte simbologia:

- x_i : fração molar da molécula i na mistura;
- θ_i : fração da área correspondente à molécula i ;
- φ_i : fração segmental (similar à fração do volume) correspondente à molécula i ;
- r_i : volume molecular de van der Waals da molécula i pura;
- q_i : área superficial da molécula do componente i ;
- R_k : parâmetro de volume do grupo;
- Q_k : parâmetro de área do grupo;
- $\nu_k^{(i)}$: número de grupos do tipo k na molécula i (sempre um número inteiro);
- Γ_k : coeficiente de atividade residual do grupo;
- $\Gamma_k^{(i)}$: coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução referência contendo apenas moléculas do tipo i ;
- Θ_m : fração de área do grupo m ;
- X_m : fração molar do grupo m na mistura. Os valores de n são os valores secundários dos grupos.
- Ψ_{mn} : parâmetro de interação de grupo;

- a_{mn} : parâmetro de interação de grupo (m e n são os valores primários dos grupos);
- T : temperatura.

Os subgrupos que constituem as moléculas em estudo e os valores dos parâmetros de R_k , Q_k e a_{mn} são listados em tabelas, contidos em qualquer bibliografia que descreva o método (POLING *et al.*, 2000; SMITH *et al.*, 2000).