



RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO- LÍQUIDO USANDO CONTACTOR DE MEMBRANA

Evelyn Cristine Evangelista da Silva Antunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Frederico Araujo Kronemberger

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-
LÍQUIDO USANDO CONTACTOR DE MEMBRANA

Evelyn Cristine Evangelista da Silva Antunes

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. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Dr^a Neuman Solange de Resende, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2018

Antunes, Evelyn Cristine Evangelista da Silva

Recuperação de Ácido Succínico Através de Extração Líquido-líquido Usando Contactador de Membrana/ Evelyn Cristine Evangelista da Silva Antunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XV, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Frederico Araujo Kronemberger

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 92-99.

1. Extração Líquido-líquido. 2. Contactador de Membrana. 3. Ácido Succínico. I. Habert, Alberto Cláudio *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"I am built to fly away. Never learned how to stay"
Monday Morning, Death Cab for Cutie

AGRADECIMENTOS

A caminha do mestrado, enfim, chegou ao fim e “se vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”. Dessa forma, nada mais justo que reconhecer os gigantes que contribuíram para o sucesso dessa jornada.

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por, a cada manhã, renovar as minhas forças para que eu pudesse enfrentar e vencer os diversos obstáculos, tornando possível a conclusão deste trabalho.

À minha família, pelo apoio incondicional. À minha mãe Simone por estar sempre disposta a sair de Natal-RN e vir para o Rio de Janeiro quando a saudade apertava por aqui. Ao meu pai Adhemar pelos incentivos diários a distância (*Se não tem talento, vença pelo esforço*) e ao meu irmão Victor.

Aos meus queridos amigos, pela compreensão e paciência devido aos recorrentes momentos de ausência.

Aos meus orientadores prof. Dr. Claudio Habert e prof. Dr. Frederico Kronemberger, pela confiança, paciência e pelos inúmeros ensinamentos em sala de aula e nas reuniões de orientação descontraídas. Sou grata porque a vossa competência profissional e humildade tornaram a caminhada do mestrado mais leve.

Aos laboratórios PAM e LaBiM, por concederem as suas instalações para realização deste trabalho. Agradeço ao Bob (PAM) pela ajuda preciosa e indispensável na montagem do sistema e ao Fábio (LaBiM) pelas lições valiosas sobre cromatografia líquida de alta performance e muitos outros tópicos aleatórios.

Aos meus companheiros de mestrado da turma 2017 pela companhia e risadas durante os almoços quase sempre corridos (*Tô rindo, mas é de desespero!*)

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE por fornecer os instrumentos necessários para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de estudos.

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

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO SUCCÍNICO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO USANDO CONTACTOR DE MEMBRANA

Evelyn Cristine Evangelista da Silva Antunes

Dezembro/2018

Orientadores: Alberto Cláudio Habert

Frederico Araujo Kronemberger

Programa: Engenharia Química

A extração líquido-líquido (ELL) representa um método de separação promissor para a recuperação primária de ácidos carboxílicos obtidos através de fermentação. O principal objetivo deste trabalho foi investigar o processo de extração assistida por contactores de membrana hidrofílica microporosa (ECM) na recuperação do ácido succínico. Ensaio de extração convencional foram conduzidos para avaliar o efeito de variáveis operacionais (pH e temperatura) na eficiência de extração. Duas configurações para o sistema de ECM foram estudadas: processos de extração e reextração desacoplados e processo simultâneo de extração e reextração. O coeficiente de distribuição (K_D) não foi significativamente afetado por variações da temperatura e foi observado o seu aumento com a diminuição do pH. Um modelo matemático para o processo de ECM foi proposto e apontou que, considerando idênticas condições de extração e reextração, quanto menor o valor de K_D , maior é a eficiência do processo. Esse comportamento foi verificado experimentalmente através de ensaio utilizando ácido oleico como solvente. A eficiência da etapa de extração do ácido succínico para esse solvente passou de 2,54 % (extração por contato direto) para 50,78% ao utilizar o processo acoplado de extração assistida por contactores de membrana, o que comprova a potencialidade da ELL como método de separação do ácido succínico.

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

RECOVERY OF SUCCINIC ACID BY LIQUID-LIQUID EXTRACTION USING MEMBRANE CONTACTOR

Evelyn Cristine Evangelista da Silva Antunes

December/2018

Advisors: Alberto Cláudio Habert

Frederico Araujo Kronemberger

Department: Chemical Engineering

Liquid-liquid extraction (ELL) represents a promising separation method for primary recovery of carboxylic acids that are obtained by fermentation. This work aims at investigating the recovery of succinic acid by liquid-liquid extraction assisted by porous membrane contactor (ECM). Conventional extraction tests were carried to evaluate the effect of operational variables (pH and temperature) on extraction efficiency. Two configurations for the ECM system were studied: uncoupled extraction and re-extraction processes (u-ECM) and simultaneous extraction and re-extraction (s-ECM). The distribution coefficient was not significantly affected by temperature and it increased as pH decreased. A mathematical model for the ECM process was proposed and it indicated that the lower the distribution coefficient, the higher the process efficiency, considering the same exact conditions for extraction and re-extraction. This trend was also experimentally verified. It was found that the s-ECM process increased the extraction efficiency from 2.54% (conventional extraction) to 50.78% using oleic acid as solvent. This demonstrates that liquid-liquid extraction assisted by membrane contactor is a technically feasible separation method for recovery of succinic acid.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura da dissertação	3
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Ácido succínico: síntese e aplicações	5
2.2 Métodos de separação primária do ácido succínico	7
2.3 Extração líquido-líquido.....	19
2.3.1 Definições.....	19
2.3.2 Influência das variáveis do sistema de extração	20
2.3.3 Estado da arte	24
2.4 Contactores de Membrana	30
2.4.1 Definições.....	30
2.4.2 Transferência de massa em contactores de membrana.....	33
2.4.3 Modelagem matemática do processo	36
2.4.4 Extração líquido-líquido usando contactores de membrana.....	40
2.5 Considerações finais	44
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 Preparo das soluções.....	46
3.2 Extração líquido-líquido convencional	47
3.3 Sistema de extração usando contactores de membrana	48
3.4 Extração assistida por contactores de membrana	50
3.4.1 Processo desacoplado	50
3.4.2 Processo acoplado	51
3.5 Metodologia analítica	52
3.6 Procedimentos complementares	53
3.6.1 Caracterização da membrana.....	53

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Extração líquido-líquido convencional	54
4.1.1 Triagem dos extratantes	54
4.1.2 Efeito da Temperatura	56
4.1.3 Efeito do pH da fase aquosa.....	59
4.1.4 Considerações finais	62
4.2 Extração assistida por contactores de membrana	64
4.2.1 Caracterização estrutural da membrana	64
4.2.2 Processo desacoplado utilizando 1-octanol como solvente	65
4.2.3 Processo desacoplado utilizando óleo de girassol como solvente	72
4.2.4 Processo acoplado de extração usando óleo de girassol como solvente.....	74
4.2.5 Processo acoplado de extração usando ácido oleico como solvente.....	76
4.3 Análise da influência de variáveis operacionais no desempenho do sistema acoplado de extração através de simulação computacional.....	79
4.3.1 Efeito do coeficiente de distribuição.....	80
4.3.2 Efeito dos volumes das fases orgânica e aquosa de reextração.....	85
4.3.3 Efeito do coeficiente de transferência de massa global	88
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	90
5.1. Conclusões	90
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Principais aplicações do ácido succínico.....	5
Figura 2.2 – Fluxograma do processo de recuperação do ácido succínico	8
Figura 2.3 – Principais operações de separação primária do ácido succínico	9
Figura 2.4 – Sistema de eletrodialise convencional simplificado	13
Figura 2.5 – Principais fatores que afetam a extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos.....	21
Figura 2.6 – Esquema simplificado de um contactor de membrana	30
Figura 2.7 – Esquema do modelo de resistências à transferência de massa em série	33
Figura 2.8 – Esquema do balanço de massa diferencial em torno do tanque de alimentação para o processo desacoplado de extração assistida por contactores.....	36
Figura 2.9 – Esquema do balanço de massa diferencial em torno dos tanques de alimentação e da fase aquosa de reextração para o processo acoplado de extração.	39
Figura 3.1 – Módulo de membrana empregado nos ensaios de extração (BAXTER,2018)	48
Figura 3.2 - Fluxograma do processo desacoplado de extração assistida por contactor	49
Figura 3.3 - Fluxograma do processo acoplado de extração assistida por contactor..	49
Figura 4.1 – Eficiência de extração dos extratantes a 30 °C	54
Figura 4.2 – Efeito da temperatura no K_d do ácido succínico em diversos extratantes.	57
Figura 4.3 – Efeito da temperatura na E_{ex} do ácido succínico em diversos extratantes.	57
Figura 4.4 – Efeito da temperatura em E_{ext} e K_d do ácido succínico em diisocetilamina.	58
Figura 4.5 – Efeito do pH da fase aquosa em E_{ext} e K_d para os diferentes solventes	59
Figura 4.6 – Efeito do pH da fase aquosa em na solubilidade do ácido succínico em água e no coeficiente de distribuição K_d para os diferentes solventes (dados de solubilidade extraídos de Li <i>et al.</i> (2010)).....	61
Figura 4.7 – Efeito do pH da fase aquosa em na solubilidade do ácido succínico em água e no coeficiente de distribuição K_d para a diisocetilamina (dados de solubilidade extraídos de Li <i>et al.</i> (2010))	62
Figura 4.8 – (a) Solução de ácido succínico e óleo de girassol em contato antes da agitação (b) Emulsão formada após a agitação	64
Figura 4.9 – Fotomicrografias da membrana na forma de fibra oca Polyflux®.....	64
Figura 4.10 – Perfis de concentração do ácido succínico na etapa de extração do processo desacoplado de extração utilizando 1-octanol	66

Figura 4.11 – Fluxo do ácido succínico na etapa de extração do processo desacoplado utilizando 1- octanol e para a condição de vazão de (a): $Q_{aq}=44$ L/h e (b): $Q_{org}=72$ L/h	68
Figura 4.12 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de reextração para o processo desacoplado utilizando 1-octanol e $Q_{aq} = 44$ L/h.....	69
Figura 4.13 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de reextração para o processo desacoplado utilizando 1-octanol e $Q_{fa} = 72$ L/h	70
Figura 4.14 – Fluxo do ácido succínico na etapa de reextração do processo desacoplado utilizando 1-octanol e para $Q_{aq,ext}= 72$ L/h	71
Figura 4.15 – Perfis de concentração do ácido succínico na etapa de extração do processo desacoplado utilizando óleo de girassol como solvente com conc. inicial do ácido succínico de (a) 10 g/L e (b) 30 g/L	73
Figura 4.16 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de extração do processo acoplado utilizando óleo de girassol como solvente	75
Figura 4.17 – (a): Cromatograma típico de solução aquosa de ácido succínico (b): cromatograma obtido para as amostras coletadas do tanque da fase aquosa de reextração.....	75
Figura 4.18 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de extração e reextração do processo acoplado utilizando ácido oleico como solvente	77
Figura 4.19 – Fluxo do ácido succínico nas etapas de extração e reextração do processo acoplado de extração utilizando ácido oleico como solvente	77
Figura 4.20 – Efeito de K_D na eficiência de extração, reextração e global.....	81
Figura 4.21 – Eficiência de extração, reextração e global para valores pequenos de K_D	81
Figura 4.22 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,EXT} = K_{D,REXT}$) nos perfis de concentração na (a) alimentação, (b) fase orgânica e (c) fase aquosa de reextração e no fluxo de (d) extração e (e) reextração.	83
Figura 4.23 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,ext} \neq K_{D,ext}$) na eficiência global do processo	84
Figura 4.24 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,ext} \neq K_{D,ext}$) nos fluxos máximo do ácido succínico na (a) extração e (b) reextração.....	84
Figura 4.25 – Efeito do volume da fase orgânica na (a) eficiência de extração (E_{ext}), (b) reextração (E_{rext}) e (c) global (E_{global}) e no nos fluxos máximo do ácido succínico na (d) extração e (e) reextração.....	86
Figura 4.26 – Efeito do volume da fase aquosa de reextração na eficiência de extração (E_{ext}), reextração (E_{rext}) e global (E_{global}) e no nos fluxos máximo do ácido succínico na (a) extração e (b) reextração	87
Figura 4.27 – Efeito do coeficiente de transferência de massa na eficiência de: (a) extração (E_{ext}), (b): reextração (E_{rext}) e (c): global (E_{global}) e no nos fluxos máximo do ácido succínico na (d) extração e (e) reextração.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Desempenho das operações de sorção como método de separação primária.....	10
Tabela 2.2 – Desempenho da eletrodialise como método de separação primária	15
Tabela 2.3 – Principais vantagens e limitações de diferentes métodos de separação empregado na recuperação de ácido succínico	18
Tabela 2.4 – Desempenho de diferentes classes de extratantes empregados na extração líquido-líquido de ácido succínico	29
Tabela 2.5 – Principais vantagens do uso de contactores de membrana	32
Tabela 2.6 – Correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa individuais.....	34
Tabela 2.7 – Desempenho de sistemas de extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana empregados na separação de ácidos carboxílicos.....	41
Tabela 3.1 – Insumos químicos utilizados nos experimentos	46
Tabela 3.2 – Especificações do módulo de membrana empregado nos ensaios de extração.....	48
Tabela 3.3 – Condições experimentais dos ensaios de extração assistida por contactores de membrana desacoplado	50
Tabela 3.4 – Propriedades físicas das fases empregadas nos ensaios de extração desacoplado	51
Tabela 3.5 – Condições experimentais dos ensaios de extração assistida por contactores de membrana acoplado.....	52
Tabela 3.6 –Propriedades físicas das fases empregadas no ensaio de extração acoplado usando óleo de girassol.....	52
Tabela 3.7 – Propriedades físicas das fases empregadas no ensaio de extração acoplado usando ácido oleico.....	52
Tabela 4.1 – Coeficiente de distribuição K_d para os extratantes testados a 30 °C	55
Tabela 4.2 – Coeficientes de distribuição em função do pH obtidos para os diferentes extratantes testados a 30 °C	60
Tabela 4.3 – Número de Reynolds para ensaio de extração desacoplado usando 1-octanol.....	65
Tabela 4.4 – Coeficiente de transferência de massa global ($K_{G,ext}$) e parâmetros estimados do modelo matemático para o processo desacoplado de extração	67
Tabela 4.5 – Resultados do processo desacoplado de extração utilizando 1-octanol.	71
Tabela 4.6 – Número de Reynolds para extração desacoplada usando óleo de girassol	72
Tabela 4.7 – Resultados do processo desacoplado de extração utilizando óleo de girassol.....	73

Tabela 4.8 -Número de Reynolds para ensaio de extração acoplado usando óleo de girassol	74
Tabela 4.9 - Número de Reynolds ensaio de extração acoplado usando ácido oleico	76
Tabela 4.10 – Resultados do processo acoplado de extração utilizando ácido oleico	77
Tabela 4.11 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração	80
Tabela 4.12 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração: efeito do volume da fase orgânica e da fase aquosa de reextração.....	85
Tabela 4.13 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração: efeito do coeficiente de transferência de massa	88

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do módulo de fibra oca, m^2
C	Concentração do ácido succínico, g/L
D	Coeficiente de difusão, m^2/s
d_e	Diâmetro externo da fibra oca, m
d_i	Diâmetro interno, m
d_{ln}	Diâmetro médio logaritmo, m
d_h	Diâmetro hidráulico, m
E	Eficiência, %
Gz	Número de Graetz
J	Fluxo do soluto, $g/h \cdot m^2$
K_{casco}	Coeficiente de transferência de massa individual no casco, m/s
K_D	Coeficiente de distribuição
K_{fibra}	Coeficiente de transferência de massa individual na fibra, m/s
K_G	Coeficiente de transferência de massa global, m/s
l	Comprimento da fibra, m
Q	Vazão, m^3/s
r	Raio do poro da membrana, m
R	Constante universal dos gases, $Pa \cdot m^3/mol \cdot K$
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
T	Temperatura, K
t	Tempo, s
V	Volume, m^3

ΔP^{rup} Pressão de ruptura, bar

x Fração molar

Subscritos

0 Inicial

aq Fase aquosa

eq Equilíbrio

ext Extração

global Global

memb Membrana

org Fase orgânica

rext Reextração

Letras Gregas

γ Coeficiente de atividade

ρ Densidade, Kg/m³

ε Porosidade

θ Ângulo de contato (°)

ϕ Densidade de empacotamento do módulo

τ Tortuosidade dos poros

σ Tensão interfacial, N/m

μ Potencial químico

λ Parâmetro da correlação de Prasad e Sirkar (1988)

η Viscosidade dinâmica, Pa.s

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Motivação

A comodidade e a praticidade das atividades cotidianas vivenciadas pela sociedade contemporânea são conferidas, em parte, pelos mais diversos produtos fabricados pela indústria petroquímica. No entanto, a crescente conscientização quanto ao esgotamento das reservas de petróleo e os problemas ambientais gerados por esse setor produtivo evidenciam a necessidade de se reduzir a dependência dessa fonte não renovável. Diante dessa problemática, rotas biotecnológicas representam alternativas ambientalmente favorável para a geração de insumos químicos de interesse econômico. Nesse sentido, essa rota biotecnológica apresenta como vantagens a menor demanda energética e a utilização fontes renováveis como matéria prima (BEAUPREZ *et al.*, 2010; NGHIEM *et al.*, 2017).

A fim de fornecer métricas para as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de processos fermentativos, o departamento americano de energia listou os 12 intermediários químicos (denominados *building blocks*) de maior potencial econômico (WERPY *et al.*, 2004; BOZELL e PETERSEN, 2010). Desta lista, destaca-se o ácido succínico (AS), um ácido dicarboxílico formado por 4 átomos de carbono. Uma das aplicações do ácido succínico é como substituto do anidrido maléico na produção de 1,4-butanodiol e tetrahidrofurano, os quais representam insumos químicos de extensa demanda industrial. Igualmente, o AS também pode ser empregado na síntese de plásticos biodegradáveis (NGHIEM *et al.*, 2017).

O ácido succínico é produzido naturalmente por bactérias como *Actinobacillus succinogenes*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* e *Mannheimia succiniciproducens* ou por *Escherichia coli* modificada. Em geral, a fermentação é conduzida em pH neutro ou ácido e utiliza uma ampla variedade de substratos como fonte de carbono, como por exemplo o glicerol, agregando valor, portanto, ao subproduto do biodiesel (CARVALHO *et al.*, 2014). Ao final do processo fermentativo, uma mistura multicomponente é obtida, composta essencialmente pelo produto de interesse (concentração entre 20 a 50 g/L dependendo do microrganismo) e outros

subprodutos (como o ácido acético e fórmico), além de sais residuais (fosfato dipotássico, cloreto de sódio e carbonato de magnésio) (BEAUPREZ *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2014). A fim de garantir a adesão do mercado à produção de ácido succínico, é necessário que a rota biotecnológica seja economicamente competitiva em relação à rota petroquímica vigente.

Sendo assim, o principal desafio a ser superado é desenvolver um processo de separação que seja efetivo e, principalmente, de baixo custo uma vez que o *downstream* da produção do ácido succínico compreende de 50 a 70% do custo total (CHENG *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2016). De fato, os principais métodos de separação propostos na literatura para separação de ácidos carboxílicos, como adsorção, precipitação e eletrodialise, são efetivos. No entanto, limitações como a regeneração do adsorvente, geração de resíduos sólidos, custo das membranas e alta demanda energética impedem a aplicação em larga escala (CHENG *et al.*, 2012).

A extração líquido-líquido representa uma alternativa promissora para a separação de ácidos carboxílicos. Segundo Treybal (1951), esse método baseia-se no fenômeno de partição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis devido à diferença de solubilidade. No contexto de recuperação de ácidos carboxílicos, a extração líquido-líquido consiste na transferência do ácido do meio aquoso para uma fase orgânica. O projeto de um sistema de extração líquido-líquido envolve a consideração de aspectos fundamentais, como a natureza do extratante, a natureza do diluente e o tipo de equipamento a ser utilizado. Quanto à escolha do equipamento, atualmente colunas estáticas (empacotadas ou de pratos) ou agitadas são empregadas para promover o contato entre as fases, de maneira a maximizar a sua área interfacial e, portanto, favorecer a transferência de massa (SEADER *et al.*, 2011)

No entanto, devido à necessidade de se dispersar uma fase na outra para que a transferência de massa ocorra, formação de emulsões e espumas são problemas frequentemente observados. A necessidade de haver uma diferença expressiva de densidade entre as fases e baixa densidade de empacotamento da coluna são outras limitações (GABELMAN e HWANG, 1999). Uma solução para estes problemas é o uso de contactores de membrana: dispositivos do tipo casca e tubo compostos por membranas de fibra oca e que promovem o contato não dispersivo entre as fases.

Com isso, evita-se a formação de emulsões, além de consistir em um equipamento de alta densidade de empacotamento e modular. As desvantagens dos contactores, como resistência adicional extra à transferência de massa e ataques químicos da membrana, podem ser minimizadas através da escolha correta do

material do contactor de membrana (GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA, 2000; MULDER, 1996).

A extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana é um tema já em desenvolvimento no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. O trabalho mais recente, elaborado por Moraes (2015), utilizou aminas alifáticas e 1-octanol, que também atuou como diluente das aminas, como solvente nos experimentos de extração de ácido succínico utilizando contactores de membrana.

Já as principais contribuições deste trabalho consistem em compreender a influência do efeito do pH da alimentação na eficiência de extração, além de empregar outros solventes extratores a fim de que a eficiência do processo possa ser melhorada.

1.2 Objetivos

Esta dissertação investiga o uso de contactores de membrana na extração líquido-líquido do ácido succínico. Especificamente, este trabalho visa:

- i. Identificar o solvente extratante mais adequado para a extração do ácido succínico, através de ensaios de extração convencional;
- ii. Estabelecer a influência de condições operacionais (pH e temperatura) na eficiência de extração do ácido succínico;
- iii. Desenvolver um modelo matemático para descrever o processo de extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana;
- iv. Validar o modelo matemático através de ensaios de extração líquido-líquido assistida por contactor de membrana para o processo acoplado e desacoplado;
- v. Avaliar, através de simulação, o efeito do coeficiente de transferência de massa global, do coeficiente de distribuição e do volume das fases orgânica e aquosa de reextração na eficiência e no fluxo do ácido succínico no processo acoplado de extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação estrutura-se em 5 capítulos. O *Capítulo 1* visa demonstrar a relevância científica e econômica do ácido succínico, bem como a lacuna existente na

literatura quanto a processos de separação que sejam efetivos e de baixo custo, voltados à recuperação de ácidos carboxílicos obtidos a partir de fermentação.

Já o *Capítulo 2* apresenta uma revisão bibliográfica dos principais métodos de recuperação do ácido succínico, bem como conceitos fundamentais da extração líquido-líquido e dos contactores de membrana. Além disso, o estado da arte da extração líquido-líquido do ácido succínico e do emprego de contactores de membrana para esse fim é apresentado.

O *Capítulo 3* é voltado para a descrição dos materiais e a metodologia empregada nos experimentos. O *Capítulo 4* discute os resultados obtidos nos ensaios de extração bem como na modelagem matemática e simulação do processo.

Por fim, as conclusões obtidas, tendo em vista os objetivos desse estudo, e as sugestões para trabalhos futuros constam no *Capítulo 5*.

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura

2.1 Ácido succínico: síntese e aplicações

O ácido succínico consiste em um ácido dicarboxílico contendo 4 átomos de carbono que, devido ao seu caráter versátil, é considerado uma plataforma química, ou seja, pode ser utilizado em uma ampla variedade de aplicações (**figura 2.1**). De forma direta, o ácido succínico é convencionalmente empregado na produção de surfactantes, revestimentos e pigmentos. Além disso, a indústria alimentícia também utiliza esse ácido carboxílico como acidulante, aromatizante e biocida. A fabricação de produtos farmacêuticos, como antibióticos, aminoácidos e vitaminas, também utiliza o ácido succínico como aditivo (MORALES *et al.*, 2016; PATERAKI *et al.*, 2016).

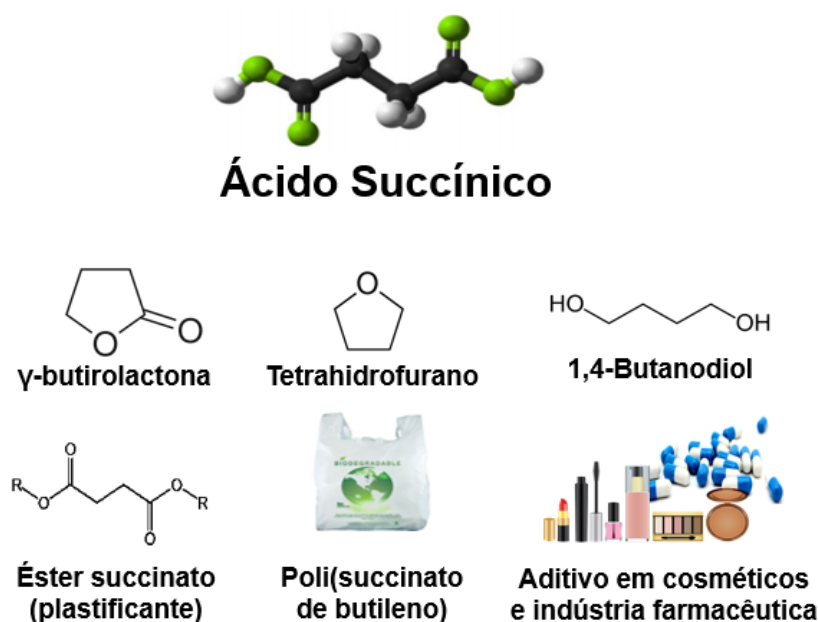


Figura 2.1 – Principais aplicações do ácido succínico

Na indústria química, a principal aplicação potencial do ácido succínico é como substituinte do anidrido maléico, o qual atua como intermediário na síntese de diversos insumos de interesse industrial, como o 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano e 2-pirrolidona. O campo de atuação diversificado desse ácido carboxílico também inclui o

uso dos derivados na produção de plástico biodegradável (polisuccinato de butileno), plastificante, poliuretano e resinas (JANSEN e VAN GULIK, 2014; LI e XING, 2017).

Tradicionalmente, o ácido succínico é obtido através de processos petroquímicos, os quais iniciam-se com a oxidação do butano, obtendo-se anidrido maléico e dióxido de carbono. O anidrido maléico, por sua vez, sofre hidrogenação catalítica, gerando o ácido succínico. Estima-se que em 2011 a produção mundial do ácido succínico foi de 40.000 toneladas, sendo 97% da produção conduzida através da rota petroquímica. As principais desvantagens dessa rota consistem no emprego de catalisadores de custo elevado e o uso de uma fonte não renovável como matéria prima, além das condições operacionais (temperatura e pressão) drásticas (WEASTRA, 2011; CAO *et al.*, 2013).

Alternativamente, essa molécula orgânica é obtida como produto final do metabolismo celular de bactérias anaeróbicas como *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens* e *Escherichia coli* recombinante, e também de certos fungos e leveduras (SONG e LEE, 2006; NGHIEM *et al.*, 2017). Dentre os produtores naturais do ácido succínico, destaca-se o *Actinobacillus succinogenes* devido a sua expressiva tolerância a altas concentrações de substrato e resistência à inibição por acúmulo do produto. Além disso, esse microrganismo é capaz de metabolizar uma ampla variedade de fontes de carbono. Nesse caso, a concentração do ácido succínico ao final da fermentação é em torno de 30 a 60 g/L (BEAUPREZ *et al.*, 2010; BECHTHOLD *et al.*, 2008).

As principais vantagens em se obter o ácido succínico através dessa rota biotecnológica consistem no emprego de fontes renováveis como substrato e no consumo de dióxido de carbono durante o processo fermentativo. Com isso, problemas ambientais associados à emissão de gases de efeito estufa são reduzidos. Além disso, a segurança do fornecimento de insumos químicos é garantida uma vez que a matéria prima é oriunda de fontes renováveis (LI e XING, 2017; PINAZO *et al.*, 2015). Essas vantagens têm estimulado o crescimento da produção mundial desse ácido e projeções apontam que até 2020 a produção mundial será de aproximadamente 700.000 toneladas (CLARK, 2014; WEASTRA, 2011).

No cenário atual, as principais empresas que produzem o ácido succínico a partir da fermentação são a Reverdia (Holanda), Myriant (EUA), Succinity (Alemanha) e BioAmber (Canadá). Dentre as quatro empresas, a Succinity é a única que emprega uma bactéria naturalmente produtora do ácido succínico (*Basfia succiniciproducens*), sendo glicerol e glicose as fontes de carbono utilizadas nesse processo.

Alternativamente, a empresa Myriant utiliza cepas de *Escherichia coli* geneticamente modificada capazes de utilizar carboidratos de matéria prima lignocelulósica na produção do ácido succínico (JANSEN e VAN GULIK, 2014; BECKER *et al.*, 2015).

Nessa mesma perspectiva, o relatório produzido pela empresa de consultoria ICS (2016) reporta que a BioAmber detém a planta de maior capacidade produtiva mundial de ácido succínico, a qual já apresenta custos de produção inferior ao custo de produção do ácido através da rota petroquímica. A planta, localizada em Sarnia (Canadá), produz cerca de 30.000 toneladas/ano de ácido succínico e opera com o uso da levedura *Candida krusei*. Similarmente, a Reverdia apresenta capacidade produtiva de 10.000 toneladas/ano e utiliza levedura (*S. cerevisiae*) em seu processo produtivo. Diferentemente da produção bacteriana, esses microrganismos são capazes de produzir o ácido em condições de pH baixas, o que reduz os custos associados as etapas de separação e purificação (BECKER *et al.*, 2015; NGHIEM *et al.*, 2017).

Independentemente do microrganismo utilizado, ao final da fermentação, o meio é composto predominantemente pelo ácido succínico (espécies não dissociada e dissociada) e outros compostos orgânicos como os ácidos acético, láctico, fórmico e pirúvico. Além disso, sais minerais e resíduos da fonte de carbono também são encontrados na solução aquosa. Outra característica do meio é que a concentração do ácido succínico é relativamente baixa, aproximadamente de 5 a 15 % em massa (BEAUPREZ *et al.*, 2010; SONG e LEE, 2006).

Sendo assim, o fato do ácido succínico estar presente de forma diluída em solução multicomponente torna a etapa de recuperação desafiadora. Traduzindo esse desafio para números, estima-se que mais de 50% do custo total da produção de ácido succínico esteja relacionado à etapa de separação (CHENG *et al.*, 2012; PATERAKI *et al.*, 2016). Em virtude das diferentes formas em que o ácido succínico pode estar presente no meio fermentativo, em função do pH do processo fermentativo, diferentes opções para a etapa de separação podem ser empregadas, conforme será discutido a seguir.

2.2 Métodos de separação primária do ácido succínico

Atualmente, o principal limitante da produção de ácidos carboxílicos em larga escala através da fermentação é a etapa de recuperação da molécula de interesse. As diferentes etapas do processo de recuperação do ácido succínico estão descritas na **figura 2.2**. A primeira operação do processo tem como objetivo remover as células e sólidos suspensos presentes no meio fermentativo. Em geral, esse pré-tratamento é

realizado através de centrifugação ou microfiltração. Uma vez clarificado, o meio fermentativo é, então, submetido ao processo de ultrafiltração, visando a remoção de macromoléculas como proteínas e outros compostos poliméricos. Após essa etapa, além do ácido succínico, o meio fermentativo ainda contém íons inorgânicos e moléculas neutras (glicose ou outra fonte de carbono). Dessa forma, é na etapa de separação primária que ocorre a separação do ácido succínico dessas outras impurezas (CAO *et al.*, 2013; KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).

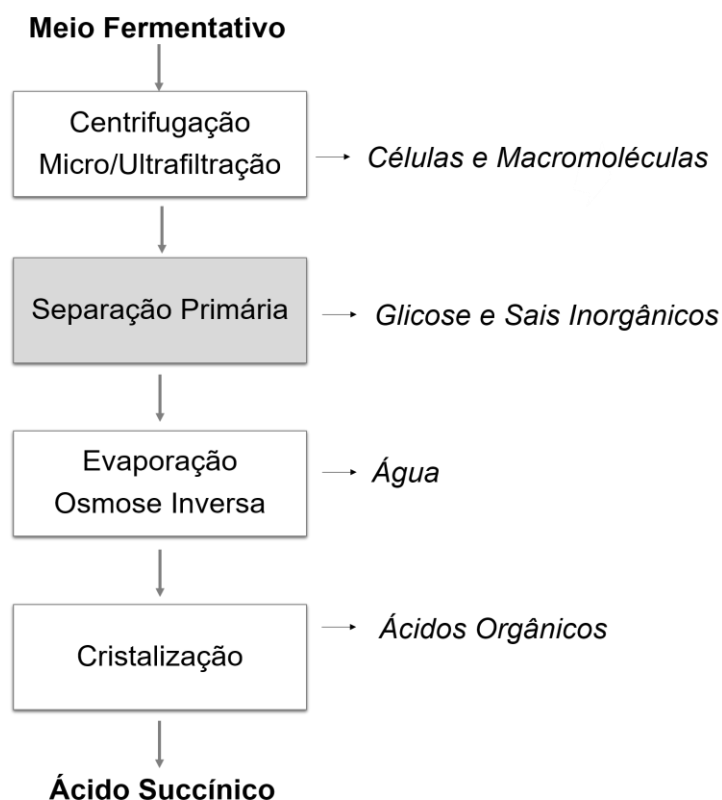


Figura 2.2 – Fluxograma do processo de recuperação do ácido succínico

A escolha do método de separação para essa etapa baseia-se nas diferenças das propriedades físicas e químicas das espécies a serem separadas. Na literatura, diversas operações unitárias têm sido propostas para essa finalidade, como adsorção, extração líquido-líquido, processos de separação com membranas e precipitação (**figura 2.3**). Todas essas operações apresentam vantagens e desvantagens, as quais serão discutidas no que tange a possibilidade de aplicá-las em larga escala. A viabilidade industrial dessas operações de separação está relacionada à presença de atributos como fácil escalabilidade, robustez, rendimento de separação significativo (mínimo de 90%) e baixo consumo energético e de insumos químicos (BEAUPREZ *et al.*, 2010).

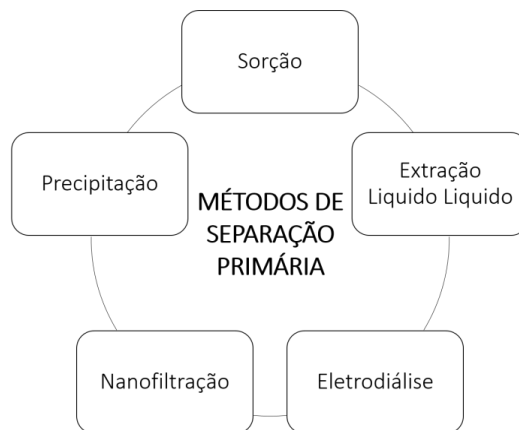


Figura 2.3 – Principais operações de separação primária do ácido succínico

Nesse sentido, a sorção compreende um conjunto de operações unitárias (adsorção, troca iônica e cromatografia), que podem ser aplicadas à separação primária do ácido succínico. Nesse caso, a separação ocorre pela distribuição das espécies químicas (sorbato) entre duas fases, sendo uma delas sólida (sorvente) e a outra, líquida ou gasosa. É baseando-se nas interações com o sorbato que os sorventes são classificados como iônicos (troca iônica) e não iônicos (adsorção). Os principais materiais aplicados comercialmente como sorventes são alumina, carvão ativado, zeólitas, sílica e polímeros (HARKER *et al.*, 2002; SEADER *et al.*, 2011).

Por definição, a adsorção consiste em um fenômeno termodinâmico relativo ao acúmulo de um dado componente em uma interface. Esse acúmulo ocorre através da interação desse componente à superfície de um sólido insolúvel e altamente poroso (adsorvente) por intermédio de forças intermoleculares que emanam da superfície do sólido. A presença dessas forças é justificada pelo desequilíbrio energético ao qual os átomos da superfície estão submetidos. Já no processo de troca iônica, íons (cátions ou ânions) presentes em fase líquida substituem íons móveis de mesma carga (co-íons) existentes na superfície do sólido. Esse sólido também contém íons de carga oposta (contra-íons) que estão permanentemente ligados ao sólido de troca iônica, mantendo-se, assim, a sua neutralidade. (SEADER *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2016).

Os sorventes iônicos são usualmente constituídos de uma matriz polimérica de estireno e divinilbenzeno (resina), funcionalizada com um grupo básico (resina aniônica) ou ácido (resina catiônica). Dependendo da natureza do grupo funcional, a resina de troca iônica é classificada como forte ou fraca. Quando resinas aniônicas forte são empregadas na separação de ácidos carboxílicos, ao entrar em contato com a fase líquida, ocorre a permutação dos ânions presente na superfície do sólido (geralmente hidroxila, OH⁻) pelo ânion carboxilato.

Já no caso das resinas aniônicas fraca, o grupo básico sofre protonação ao entrar em contato com a fase líquida, o que ocorre em uma faixa estreita de pH, equivalente a valores menores do que o pKa do ácido carboxílico a ser recuperado. Uma vez carregada, o íon carboxilato é, então, capaz de ligar-se à resina (LI *et al.*, 2016; LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014). Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que comprovaram a viabilidade técnica das operações de sorção como método de separação primária do ácido succínico, conforme sumarizado na **tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Desempenho das operações de sorção como método de separação primária

Adsorvente	[H ₂ Suc] g·L ⁻¹	Capacidade (g·g ⁻¹ sorvente)	%Eficiência Regeneração	Ref.
<i>XUS 40285</i> <i>Não iônica</i>	5	0,06	97	Davison <i>et al.</i> (2004)
<i>NKA-9</i> <i>Não iônica</i>	5	0,12	n/a	Sheng <i>et al.</i> (2016)
D301T <i>Aniônica forte</i>	10	0,07	70-80	Wevera e Dennewald (2018)
Dowex Marathon A <i>Aniônica forte</i>	14	0,27	n/a	López-Garzón <i>et al.</i> (2017)

n/a: informação não disponível pois o artigo não investigou o processo completo (sorção e regeneração)

Davison *et al.* (2004) investigaram o desempenho de sorventes comerciais na recuperação do ácido succínico proveniente de meio fermentativo. Utilizando meio fermentativo sintético sem ajuste de pH, os sorventes foram avaliados quanto à capacidade de sorção, seletividade e possibilidade de serem regenerados. Nesse sentido, a resina não iônica *XUS 40285* foi o sorventes mais seletivo, sendo a quantidade de ácido succínico adsorvida 8 vezes maior do que a de outras impurezas presentes, como a glicose. Além disso, o método de regeneração utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,01 mol·L⁻¹) seguida de água quente (90°C) foi o de melhor desempenho, com recuperação do ácido presente na resina superior a 95%.

Por fim, após 10 ciclos de sorção e regeneração, a resina *XUS 40285* mostrou-se ainda capaz de recuperar o ácido em níveis significativos, com redução de aproximadamente 33% da sua capacidade inicial de adsorção (0,06 g/g resina). É importante destacar que devido ao emprego da solução alcalina na etapa de regeneração do adsorvente, o produto recuperado foi o succinato de sódio, o que requer etapas adicionais de conversão dessa espécie química para a sua forma ácida.

Um outro exemplo de sorventes não iônica usada na recuperação do ácido succínico é a resina *NKA-9*, de matriz polimérica composta por estireno e divinilbenzeno. Uma vez que esse material não apresenta grupos funcionais básicos fortes, a adsorção ocorre devido à ação de interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo favorecida em pH ácido. Em ensaios usando solução aquosa de ácido succínico e pH ácido, a resina *NKA-9* apresentou a capacidade de adsorção igual $0,12\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de adsorvente (SHENG *et al.*, 2016). Outra possibilidade para conduzir a operação de adsorção é utilizando resinas aniônicas fortes. Devido à natureza do seu grupo funcional, esse tipo de resina apresenta carga superficial em uma ampla faixa de pH, possibilitando, assim que o processo de remoção do ácido orgânico seja *in situ*.

López-Garzón *et al.* (2017) analisaram a resina aniônica comercial *Dowex Marathon A*, composta pelo cátion quaternário de amônio e o ânion fixo pode ser hidroxila (OH^-) ou cloreto (Cl^-). Os autores observaram que a natureza do ânion da resina influenciou significativamente na sua capacidade de sorção do ácido succínico, sendo a resina contendo OH^- a de melhor desempenho. Em pH neutro, o mecanismo de sorção baseia-se na formação de par iônico, sendo a estequiometria dessa reação de 2 mols do grupo funcional básico para 1 mol do ácido succínico. Com isso, ao empregar 1 g dessa resina, foi possível recuperar 35% do ácido succínico presente em solução aquosa em concentração inicial de $0,12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mais recentemente, de maneira similar ao trabalho realizado por Davison *et al.* (2004), um extenso estudo quanto ao potencial de diferentes adsorventes para a recuperação do ácido succínico foi realizado por Wever e Dennewald (2018). 20 materiais (iônicos e não iônicos) foram testados, utilizando solução aquosa de ácido succínico como também meio fermentativo real. Os autores também avaliaram o efeito da presença de impurezas (glicose, ácido acético e sal inorgânico) no desempenho dos sorventes. Os resultados apontaram que, quando o meio sintético foi empregado, a capacidade de sorção variou de $0,01$ a $0,1\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sorventes e que a presença de impurezas não influenciou significativamente no desempenho dos sorventes.

Nessa mesma perspectiva, a regeneração do sorventes utilizando água quente e solução aquosa de carbonato de sódio (Na_2CO_3) mostram-se ineficientes, sendo o uso de solução de NaOH o método de melhor desempenho (recuperação de 70 a 80% do ácido sorvido na resina). Quanto aos ensaios utilizando o meio fermentativo real, os autores pontuaram que não foram obtidos resultados satisfatórios para justificar o uso, em larga escala, da sorção como método de separação primária. Da mesma forma, Cheng *et al.* (2012) e Harker *et al.*(2002) recomendam que as operações de sorção

(adsorção, troca iônica e cromatografia) seja empregada na etapa de purificação, após a etapa de separação primária, no processo de recuperação do ácido succínico devido ao baixo rendimento.

A eletrodialise também representa uma tecnologia de separação voltada para recuperação de ácidos carboxílicos. Esse processo com membranas é empregado na separação de espécies iônicas uma vez que a força motriz é o gradiente de potencial elétrico. O principal componente da eletrodialise são as membranas de troca iônica. Quanto à natureza dessas membranas, elas são classificadas como: membrana catiônica (grupos negativos fixados a sua estrutura), membrana aniônica (grupos positivos fixados à matriz polimérica) e as membranas bipolares, as quais são formadas pela justaposição de uma membrana catiônica e uma membrana aniônica (MULDER, 1996; JANSEN e VAN GULIK, 2014; HUANG *et al.*, 2007).

O transporte de íons pela membrana é através de difusão, sendo a seletividade governada pela repulsão eletrostática (princípio de exclusão de Donan). Em outras palavras, os íons que apresentam carga oposta à da membrana são chamados de contra-íons e são capazes de permear preferencialmente por ela. Já os íons que apresentam a mesma carga elétrica da matriz polimérica são denominados de co-íons e são preferencialmente retidos pela membrana devido à repulsão eletrostática. Na eletrodialise convencional, membranas aniônicas e catiônicas são dispostas de maneira alternada entre dois eletrodos e separadas por espaçadores, formando, assim, compartimentos individuais denominadas células (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

Com isso, quando o módulo de eletrodialise é alimentado com solução contendo espécies iônicas e não iônicas e um gradiente de potencial elétrico é estabelecido entre os seus eletrodos, a alternância das membranas no interior dos módulos faz com que os íons migrem do compartimento diluído e acumulam-se no compartimento concentrado. As espécies não iônicas, por sua vez, permanecem no compartimento diluído, conforme ilustrado pela **figura 2.4** (BAKER, 2004; MULDER, 1996). Além do transporte de íons, a variação da concentração de íons nos diferentes compartimentos também é devida à migração de moléculas de água por conta de fenômenos como osmose e eletrosmose (HOFFMANN *et al.*, 2016).

No contexto de recuperação de ácidos carboxílicos, além das membranas monopolares, observa-se que as células de eletrodialise também são compostas por membranas bipolar. A principal vantagem em se utilizar esse tipo de membrana consiste na sua habilidade de fornecer íons H^+ e OH^- a partir da ionização das

moléculas da água. Dessa forma, é possível separar e converter o sal orgânico a sua forma ácida (HOFFMANN *et al.*, 2016).

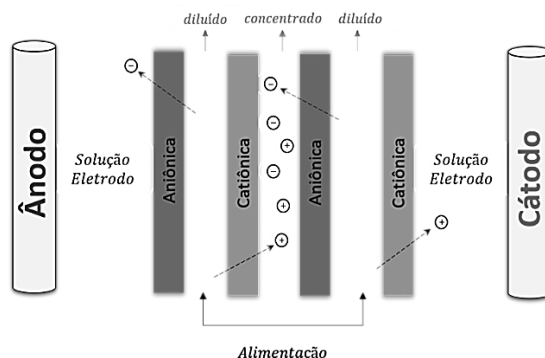


Figura 2.4 – Sistema de eletrodialise convencional simplificado

Nesse sentido, Prochaska *et al.* (2018) utilizaram solução modelo e um meio fermentativo real para investigar o desempenho da eletrodialise com membrana bipolar na recuperação de ácido succínico. A solução modelo era composta pelos ácidos succínico ($23,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), fórmico, acético e láctico, além de glicerol residual ($15,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Após 180 minutos de operação e densidade de corrente igual à $120 \text{ A}/\text{m}^2$, foi possível obter remoção de 67,4% do ácido succínico presente na solução modelo, com uma eficiência de corrente igual à 14,3% e consumo energético de $6,3 \text{ kWh}/\text{kg}$ de ácido succínico. Já para o meio fermentativo real, obteve-se recuperação de 46,8% do ácido, com eficiência de corrente igual à 9,9% e consumo energético de $9 \text{ kWh}/\text{kg}$.

A queda da eficiência de recuperação quando o meio fermentativo real foi empregado é, em parte, justificada pela presença de ânions inorgânicos, os quais são transportados preferencialmente através da membrana, em relação aos ânions carboxilato, devido ao seu tamanho reduzido e, conseqüentemente, maior mobilidade. Além disso, a baixa eficiência de corrente, observada tanto no caso da solução modelo como no caso do meio fermentativo real, evidencia o consumo de energia por outros fenômenos além do transporte de íons. Singh *et al.* (2016) pontuam que a ionização da água, por exemplo, representa a principal causa de perdas de energia elétrica no processo de eletrodialise. Isso ocorre principalmente em soluções diluídas, como no caso dos meios fermentativos, devido à baixa condutividade elétrica.

Uma das formas de aumentar a eficiência da corrente é através da escolha adequada da configuração para a célula de eletrodialise, conforme demonstrado por Fu *et al.* (2014). Nesse sentido, os autores analisaram o desempenho de três configurações de células para eletrodialise, formadas por: (1) membranas bipolar (BP) e membranas catiônica (BP-C-BP); (2) membranas bipolar e membranas aniônicas (BP-A-BP); (3) membranas bipolar, membranas aniônicas e membrana catiônicas (BP-

A-C-BP). Similar ao resultado obtido por Prochaska *et al.* (2018), a configuração BP-A-BP apresentou o menor desempenho em termos de percentual de recuperação do ácido succínico, eficiência de corrente e consumo energético.

Destaca-se, ainda, que apesar da configuração BP-C-BP apresentar a menor resistência à corrente elétrica, menor gasto energético e maior percentual de recuperação, não foi possível obter resultados satisfatórios no que tange à pureza do ácido succínico recuperado. Com isso, os autores concluíram que a configuração utilizando membrana bipolar, membrana aniônica e membrana catiônica (BP-A-C-BP) representa a célula de melhor desempenho, com eficiência de corrente igual à 90% e consumo energético de 2,3 kWh/kg para densidade de corrente de 250 A/m². Outra abordagem para o aumento da eficiência da corrente é através da adição de resina ácida forte no compartimento relativo à solução diluído, o que aumenta a condutividade da solução (HOFFMANN *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2016)

Por fim, um outro estudo que emprega a eletrodialise como método de separação primária do ácido succínico foi conduzido por Meynial-Salles *et al.* (2008). No trabalho em questão, os autores inicialmente avaliaram a eficiência da eletrodialise convencional usando um meio fermentativo sintético, composto por íons succinato (20 g/L), acetato (5 g/L) e glicose (15 g/L) em pH 6,4. Observou-se que após 80 minutos de operação, foi possível obter baixas concentrações de succinato (1,5 g/L) e acetato (0,65 g/L) e alta concentração de glicose (24 g/L) no compartimento denominado como diluído. Com isso, 94% dos íons succinato foi transferido e recuperado no compartimento denominado concentrado. Além disso, o acoplamento do sistema de eletrodialise biorreator para a remoção contínua do ácido succínico resultou na produção de uma solução com concentração de succinato 5 vezes maior do que a obtida na configuração convencional do fermentador.

Embora a eletrodialise represente um método de separação tecnicamente viável na recuperação de ácidos carboxílicos, conforme mostrado pelos trabalhos sumarizados na **tabela 2.2**, desvantagens como a vida útil da membrana e o consumo energético limitam a viabilidade econômica do processo em larga escala. Nesse contexto, Moresi e Sappino (2000) estimaram os custos de recuperação de sais orgânicos (derivados dos ácidos lático, itacônico e cítrico) através da eletrodialise convencional. Utilizando soluções aquosa binária, os autores obtiveram expressiva eficiência de recuperação dos solutos testados (>95%). Além disso, observou-se que a eficiência da corrente elétrica foi menor na separação dos ácido di e tri carboxílico (itacônico e cítrico, respectivamente) devido à menor mobilidade desses ânions carboxilato em relação aos do ácido lático. Sendo assim, o custo do processo de

eletrodiálise para esses ácidos equivale, aproximadamente, ao dobro do custo da recuperação do ácido láctico (0,13 €/Kg) e com isso os autores recomendam que a eletrodiálise seja aplicada apenas à separação de ácidos orgânicos monopróticos.

Tabela 2.2 – Desempenho da eletrodiálise como método de separação primária

Célula ED	[H ₂ Suc] g·L ⁻¹	Recuperação (%)	Eficiência corrente (%)	Consumo KW·h·kg ⁻¹	Ref.
BP-A-BP (207 cm ²)	23,3	67,4	14,3	6,3	Prochaska <i>et al.</i> (2018)
BP-A-C-BP (80 cm ²)	59,1	--	90,0	2,3	Fu <i>et al.</i> (2014)
Convencional (0,27 m ²)	20,0	94,0	--	1,17	Meynial- Salles <i>et al.</i> (2008)

--: informação não disponível

Um outro processo de separação por membranas encontrado na literatura que é empregado na separação primária de ácidos carboxílicos é a nanofiltração. Esse processo utiliza como força motriz o gradiente de pressão e é capaz de separar íons monovalentes de íons multivalentes (BAKER, 2004). Na literatura, um dos trabalhos que estudaram esse método, através da análise de desempenho de membranas comerciais de nanofiltração na recuperação de ácido succínico, foi realizado por Sosa *et al.* (2016). Os ensaios foram conduzidos utilizando solução aquosa com composição semelhante à de um meio fermentativo real (contendo sais inorgânicos e os ácidos succínico, acético e fórmico) e pH aproximadamente neutro. Com isso, os resultados obtidos apontaram que das 6 membranas testadas, as membranas NF260, NF-DK e NF-DL apresentaram os melhores desempenhos, sendo a membrana NF270 ligeiramente mais eficiente uma vez que promoveu a maior recuperação dos íons succinato (88,9%) e removeu aproximadamente 90% dos íons acetato e formato.

A eficiência da nanofiltração também foi comprovada por Thi *et al.* (2017), ao estudarem dois processos de recuperação do ácido succínico obtido através da fermentação utilizando a bactéria *A. Succinogenes*. Um dos processos de recuperação consistia na centrifugação do meio, para a remoção das células, e acidificação para que a forma ácida do produto de interesse fosse obtida. A solução aquosa foi, então, encaminhada para operação de evaporação e posteriormente cristalização, obtendo-se, assim, cristais do ácido succínico. Já o outro o processo de recuperação, projetado em escala pré-piloto, era composto por uma etapa de microfiltração, seguida por nanofiltração e posteriormente cristalização. A alimentação empregada nos dois processos consistia em um meio aquoso contendo o ácido succínico, em concentração

igual a $71,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Outros subprodutos também estavam presentes, como os ácidos pirúvico ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), acético ($23,90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), láctico ($2,89 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e fórmico ($0,52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Os resultados sinalizaram que a nanofiltração foi capaz de reduzir em até 95% a presença de compostos como proteínas e íons inorgânicos, os quais afetam significativamente a pureza dos cristais. Com isso, observou-se que o desempenho do processo de cristalização direta, em termos de rendimento e pureza foi de 48,67% e 40,64%, respectivamente. Já para o processo envolvendo microfiltração e nanofiltração, foi possível recuperar 86,53% do ácido succínico, com pureza de 99,18%. No entanto, os autores destacam que o consumo de água, ao operar em modo diafiltração, foi significativamente elevado.

Igualmente, Khunnonkwao *et al.* (2018) propuseram a recuperação do produto de interesse em dois estágios, os quais envolviam as operações de nanofiltração (responsável pela separação e purificação do ácido succínico) e osmose inversa (responsável pela concentração). Utilizando a membrana comercial NF 45 (*Dow chemicals*®), a etapa de nanofiltração foi investigada em termos de rejeição do ácido succínico (AS), presente em solução aquosa multicomponente, sob diferentes condições de pressão e pH. A alimentação era composta pelo ácido succínico (20,66 g/L) e de outros subprodutos (ácido acético, sais inorgânicos e glicose) que usualmente são encontrados em um meio fermentativo real.

Os resultados apontaram que a rejeição do ácido succínico, em baixas concentrações, é fortemente afetada pelo pH, sendo tanto maior quanto maior for o pH da alimentação. Nesse sentido, para pH igual a 7, foi possível recuperar 92% do ácido succínico e aumentar a pureza da solução de 85% para 99% já que 97% dos íons acetato foram removidos. Observou-se também que concentração de outras impurezas, como íons inorgânicos e glicose, foi reduzida a mais da metade da concentração inicial. No entanto, de forma similar ao trabalho de Thi *et al.* (2017), essa expressiva eficiência do processo foi obtida empregando um elevado diavolume (14), o qual representa a razão entre o volume de água pura adicionada na diafiltração e o volume inicial da alimentação. Esse alto consumo de água implica na obtenção de uma solução diluída do produto de interesse, o que resulta em um consumo energético também elevado na etapa de concentração.

Por fim, a precipitação com hidróxido de cálcio representa a abordagem clássica para a separação de ácidos carboxílicos. A adição dessa base inorgânica ao meio fermentativo promove a precipitação do sal de succinato de cálcio, o qual é filtrado e convertido à forma ácida da espécie química através da lavagem do sólido

com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Ao final do processo, sulfato de cálcio (CaSO_4) também é gerado e em quantidade equimolar (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010). A literatura reporta o desempenho desse método de separação como insatisfatório devido à eficiência de recuperação ser relativamente baixa (entre 33,7% a 52%), além de gerar resíduo sem valor agregado (LI *et al.*, 2010; SOSA-FERNÁNDEZ e VELIZAROV, 2018).

Ao realizar a avaliação do ciclo de vida do processo de obtenção do ácido succínico a partir da fermentação e utilizando diferentes métodos de separação, Cok *et al.* (2013) também observaram as limitações do método de precipitação ao constatar que esse apresentou o maior índice de emissão de gases de efeito estufa entre os métodos avaliados (cristalização direta e eletrodialise convencional). Segundo os autores, esse resultado deve-se, em parte, ao elevado consumo de insumos químicos.

Alternativamente, a precipitação também pode ser promovida através do uso de amônia (NH_3). Nesse caso, a eficiência de extração é usualmente maior do que a precipitação com hidróxido de cálcio (58,6%) e o resíduo gerado (sulfato de amônio) pode ser utilizado como fertilizante (SOSA-FERNÁNDEZ e VELIZAROV, 2018). Além disso, uma outra rota para o sulfato de amônio é a produção amônia e bissulfato de amônio através de tratamento térmico. No entanto, o consumo energético para promover esse tratamento térmico e a necessidade de se haver um mercado para assimilar a expressiva quantidade de sal gerado representam os entraves para a aplicação desse método em escala industrial (JANSEN e VAN GULIK, 2014; LI e XING, 2017; PROCHASKA *et al.*, 2018)

Portanto, em face do exposto, é evidente que os principais métodos de separação descritos na literatura apresentam tanto vantagens como limitações (**tabela 2.3**). Sendo assim, a escolha do método mais adequado para a recuperação de ácidos carboxílicos presentes em meio fermentativo deve ser feita através de análise econômica e ambiental das diferentes rotas possíveis. No contexto do ácido succínico, Morales *et al.* (2016) conduziram uma avaliação econômica e do ciclo de vida de diferentes rotas de produção desse ácido a partir de fontes renováveis. Para as simulações, os autores investigaram as operações de separação extração líquido-líquido, sorção, precipitação e eletrodialise, concluindo que do ponto de vista econômico e ambiental, a extração líquido-líquido mostra-se a escolha mais apropriada. Igualmente, Beauprez *et al.* (2010) também concluíram que a extração líquido-líquido apresenta 3 dos 4 requisitos listados como essenciais para a aplicação de um método de separação em larga escala.

Tabela 2.3 – Principais vantagens e limitações de diferentes métodos de separação empregado na recuperação de ácido succínico

Operação Unitária	Vantagens	Desvantagens
Sorção	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contato entres fases ocorre sem dispersão em colunas de leito fixo, facilitando regeneração; ✓ Alta densidade de empacotamento proporcionada pela elevada área superficial dos sorventes. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Estabilidade do adsorvente após diversos ciclos de sorção-regeneração; ✗ Transferência de massa ocorre relativamente lenta, o que representa implicações no projeto do equipamento.
Extração L-L	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Baixa demanda energética; ✓ Não ocorre geração de resíduo; ✓ Extração reativa apresenta elevada eficiência 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Uso de solventes orgânicos voláteis e insumos corrosíveis; ✗ Eficiência de reextração do soluto relativamente baixa.
Eletrodialise	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fácil escalonamento; ✓ Alta seletividade em relação a compostos não iônicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Baixa eficiência da corrente elétrica; ✗ Seletividade das membranas (permeação de co-íons); ✗ Incrustação na membrana (precipitação de íons multivalente).
Nanofiltração	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elevada eficiência de separação ($\geq 90\%$); ✓ Não ocorre geração de resíduo. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Modo diafiltração ocasiona elevado consumo de água; ✗ Incrustação na membrana (precipitação de íons multivalente).
Precipitação	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Simplicidade de operação 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Expressiva geração de resíduos sólidos; ✗ Nível de pureza insatisfatório devido à baixa seletividade.

2.3 Extração líquido-líquido

2.3.1 Definições

A extração líquido-líquido consiste em um método de separação baseado na distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis. Nessa operação, que é baseada no equilíbrio químico, uma dessas fases geralmente é uma solução aquosa e a outra fase é constituída por um solvente ou solução orgânica, a qual deve apresentar expressiva afinidade pela espécie química a ser separada. Quando uma solução orgânica é utilizada, ela é composta pelo extratante (componente que interage diretamente com o soluto promovendo, assim, a sua separação) e diluente, o qual é empregado para aprimorar as propriedades físicas do extratante. (KISLIK, 2012; TREYBAL, 1951). Para fins de simplificação, ao longo do texto, considera-se como solvente o solvente orgânico puro empregado no caso da extração física e no caso da extração reativa, considera-se a solução orgânica (composta pelo diluente e o extratante) como solvente. Além disso, os conceitos tratados levarão em conta casos de sistemas extrativos envolvendo ácidos carboxílicos.

A simplicidade e seletividade dessa técnica torna-a largamente utilizada na separação de ácidos carboxílicos presentes em solução aquosa em concentração menores que 10% (m/m) (YANG *et al.*, 1991). Nesse contexto, a força motriz responsável pelo transporte seletivo do ácido carboxílico da solução aquosa para a fase orgânica é o gradiente de potencial químico (μ_i), o qual é expresso em cada uma das fases de acordo com as **equações 2.1 e 2.2**, em que x_i e γ_i representam a fração molar e o coeficiente de atividade para cada espécie, respectivamente, nas fases aquosa (aq) e orgânica (org) (COX, 2008).

$$\mu_i^{(aq)} = \mu_i^{o(aq)} + RT \ln x_i \gamma_i^{(aq)} \quad \text{Equação (2.1)}$$

$$\mu_i^{(org)} = \mu_i^{o(org)} + RT \ln x_i \gamma_i^{(org)} \quad \text{Equação (2.2)}$$

O transporte do ácido carboxílico ocorre até que o sistema atinja o equilíbrio, ou seja, a igualdade dos potenciais químicos do soluto em questão, em ambas as fases, é estabelecida (**equação 2.3**). A partir da **equação 2.3**, obtém-se, então, a expressão para o coeficiente de distribuição (K_D), que consiste na razão entre a atividade de dada espécie química na fase orgânica e na fase aquosa (**equação 2.4**). O coeficiente de distribuição considera a soma de todas as formas que o soluto se apresenta em solução. Considerando o comportamento ideal, K_D pode ser aproximado

como a razão entre a concentração de dado componente na fase orgânica e na fase aquosa (COX, 2008).

$$\mu_i^{(aq)} = \mu_i^{(org)} \quad \text{Equação (2.3)}$$

$$K_D = \exp\left(\frac{\mu_i^{o(Aq)} - \mu_i^{o(org)}}{RT}\right) = \frac{x_i Y_i^{(Org)}}{x_i Y_i^{(Aq)}} \quad \text{Equação (2.4)}$$

No sistema de extração, é a natureza da fase orgânica que determina o modo como a remoção do ácido carboxílico se procede. Nesse sentido, o mecanismo de transporte da espécie química de interesse é utilizado por diversos autores como critério para categorizar as diferentes formas de se conduzir esse método de separação. Sendo assim, a extração líquido-líquido pode ser classificada como extração física ou extração reativa. Por definição, a extração física ocorre quando o mecanismo de extração se baseia apenas na diferença de solubilidade do soluto nos diferentes solventes. Já a extração reativa consiste no emprego de um agente extratante, diluído em solvente orgânico, que seja capaz de formar um complexo reversível com o soluto de interesse e a partição ocorre devido à diferença de solubilidade desse complexo entre as fases (KERTES, 1971; KISLIK, 2012; TREYBAL, 1951).

A extração reativa envolve interações químicas na formação do complexo ácido-extratante, o qual pode apresentar diferentes estequiometrias. O número de moléculas do ácido e do extratante envolvidas na reação de formação do complexo é função das concentrações do soluto e do extratante, bem como da natureza do diluente utilizado (MORAES, 2015; SPRAKEL e SCHUUR, 2018). Além disso, o caráter reversível do complexo é de extrema importância para garantir a viabilidade da etapa de reextração. Sendo assim, Wasewar (2012) estima que a energia de ligação do extratante com o ácido deve ser inferior a 50 kJ/mol já que esse valor é similar a interações triviais como as forças de van der Waals no estado condensado.

2.3.2 *Influência das variáveis do sistema de extração*

O projeto de um sistema de extração envolve a definição de aspectos quanto ao tipo de extração, que pode ser física ou reativa dependendo do tipo de solvente empregado. Além disso, a eficiência de extração também é função da natureza do soluto, da composição da fase extratora e das condições operacionais, como pH e temperatura. Por fim, a escolha do equipamento e as condições hidrodinâmicas também é relevante, principalmente no que tange a sua capacidade de promover a

maior área interfacial possível, favorecendo, assim, a transferência de massa. A **figura 2.5** sumariza os principais aspectos que afetam o desempenho de sistemas de extração, os quais serão discutidos a seguir.

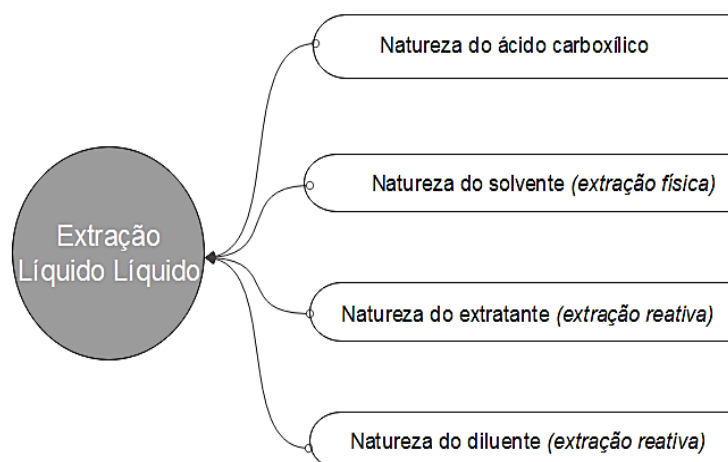


Figura 2.5 – Principais fatores que afetam a extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos

Um dos aspectos que afetam o desempenho da extração líquido-líquido é a natureza do ácido carboxílico. Nesse sentido, o desempenho da extração é função do número de grupos carboxílicos presente na molécula, do tamanho da cadeia e da força do ácido. Ácidos monocarboxílicos, por exemplo, são mais facilmente recuperados do que os ácidos dicarboxílico com o mesmo tamanho de cadeia por conta da menor hidrofiliçidade da molécula. Igualmente, para um mesmo número de grupos funcionais, quanto maior for a cadeia do ácido carboxílico, mais hidrofóbico será a molécula e, conseqüentemente, mais facilmente será extraída. Por fim, quanto mais forte for o ácido, mais intensa será a interação estabelecida com as moléculas do solvente (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014; CHEMARIN *et al.*, 2017).

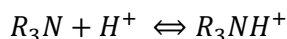
Na extração física, a escolha do solvente é o aspecto que mais afeta a eficiência de extração do sistema. Sendo assim, os três principais grupos de solventes empregados nesse contexto são hidrocarbonetos e compostos orgânicos contendo oxigênio ligado à cadeia carbônica (*e.g.* álcool, cetona e éter). A distinção entre essas três classes está na intensidade e especificidade das interações intermoleculares estabelecidas. Os hidrocarbonetos, por exemplo, apresentam os menores coeficientes de distribuição por serem inertes e, portanto, incapazes de estabelecer interações física intensas e específicas com o ácido carboxílico. Já o álcool, éter e cetona são capazes de estabelecer ligações de hidrogênio, as quais consistem em interações intermoleculares intensas (DATTA *et al.*, 2014; KERTES, 1971).

No entanto, a capacidade de solvatação dessas moléculas ainda é considerada irrisória devido à elevada afinidade do ácido pela água. Dessa forma, um alto número de moléculas de solvente é necessário para estabelecer uma competição eficiente com as moléculas de água que hidratam o ácido na interface, tornando a extração limitada à remoção de espécies eletricamente neutras (KERTES, 1971; KISLIK, 2012).

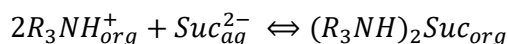
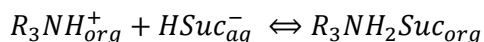
Já no caso da extração reativa, a fase orgânica (também denominada de solvente) é constituída por um agente extratante e um diluente. Os principais fenômenos observados nesse tipo de extração são a dissociação do ácido na fase aquosa, a extração física promovida pelo diluente e a reação de complexação, que ocorre na interface, entre o ácido e o extratante. Quanto ao extratante, existem duas principais classes empregadas na extração reativa de ácidos carboxílicos: composto organofosforados e aminas alifáticas. Os compostos organofosforados tem como principal característica a presença da ligação fósforo-oxigênio na cadeia carbônica. Esses extratantes apresentam uma capacidade de solvatação diferenciada, em comparação com os solventes orgânicos, devido ao caráter altamente polar da ligação P–O (DJAS e HENCZKA; 2018, SPRAKEL e SCHUUR, 2018).

Uma outra categoria de extratante são as aminas alifáticas. Na classe das aminas, as aminas terciárias são as mais comumente empregadas uma vez que as aminas primárias são muito solúveis em água, dificultando, assim, a regeneração do extratante, e as aminas secundárias estão sujeitas a formação de amida caso a recuperação do solvente seja feita a temperaturas mais elevadas (DATTA *et al.*, 2014; LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014). O mecanismo de extração das aminas alifáticas é através de formação de par iônico e/ou ligações de hidrogênio. Kertes e King (1986) e Eyal e Canari (1995) pontuaram que o mecanismo de extração por formação de par iônico ocorre quando a amina possui basicidade similar ou superior a do ânion do ácido carboxílico e apresenta as seguintes etapas:

- Desprotonação do ácido carboxílico e formação do cátion amônio



- Formação do complexo amina-ácido



É possível otimizar o desempenho de um sistema de extração através do uso dois extratantes distintos. Nesse sentido, COX (2008) afirma que existem diversos exemplos na literatura que demonstram que o efeito sinérgico resulta em um maior percentual de extração quando comparado com o desempenho desses extratantes

separadamente. No entanto, a aplicação industrial desse tipo de sistema é limitada devido à complexidade em manter a razão ótima entre os extratantes na fase orgânica para que o sinergismo de fato ocorra. Diferentes extratantes apresentam diferentes perdas por evaporação e até mesmo solubilização em água, o que dificultaria o controle da composição da fase orgânica

Além dessas classes tradicionais de extratantes, líquidos iônicos, que consistem em sais com ponto de fusão próximo à temperatura ambiente, têm sido recentemente considerados uma alternativa promissora para o desenvolvimento de processos de extração ambientalmente favoráveis. A desprezível pressão de vapor e alta estabilidade térmica representam as principais vantagens do emprego desse extratante com alternativa aos solventes orgânicos (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014)

Nessa mesma perspectiva, um outro componente importante do sistema de extração reativa é o diluente. Os diluentes são utilizados para melhorar as propriedades físicas (como viscosidade e tensão superficial) de certos extratantes, além de promoverem a estabilização do complexo extratante-ácido. A escolha do diluente também afeta a prevalência de fenômenos como a dimerização do ácido e co-extração de moléculas de água. Sendo assim, os diluentes são geralmente classificados como polares ou apolares (DJAS e HENCZKA, 2018; SPRAKEL e SCHUUR, 2018)

Os diluentes apolares estabelecem interações não específicas com o complexo e, conseqüentemente, baixa estabilização do complexo na fase orgânica. Em decorrência dessas interações, observa-se que o uso de diluentes apolares reduz a co-extração de água. Além disso, quando um diluente apolar é utilizado, como a estabilização do complexo é ineficaz, usualmente uma molécula adicional de ácido é extraída, formando, assim, complexos de estequiometria 2:1 (DJAS e HENCZKA, 2018; SPRAKEL e SCHUUR, 2018). Já os diluentes polares apresentam interações específicas e mais intensas (e.g. ligações de hidrogênio) com o complexo ácido-extratante, permitindo, assim, que concentrações mais elevadas desse complexo sejam estabilizados e permaneçam na fase orgânica. Como já é de se esperar, o uso de diluentes ativos promove maior percentual de recuperação do ácido carboxílico (AŞÇI e İNCİ, 2010; CHEMARIN *et al.*, 2017).

Em escala industrial, a eficiência da extração líquido-líquido também é influenciada pela forma como as duas fases são colocadas em contato. Convencionalmente, os equipamentos que conduzem esse tipo de operação (colunas

estáticas ou agitadas) fazem com que uma fase seja dispersa na outra através de gotas, sendo quanto menor essas gotas, maior a área interfacial e, conseqüentemente, mais rápida é a transferência de massa. No entanto, quanto menor forem essas gotas, maior também será a dificuldade em promover a coalescência das gotas e a eventual separação das fases após a etapa de extração (TREYBAL,1951). Outros problemas relacionados a esses equipamentos convencionais consistem na formação de emulsões e a necessidade de haver uma diferença de densidade expressiva entre as fases envolvidas (GABELMAN e HWANG, 1999; PRASAD e SIRKAR, 2001). Diante disso, os contactores de membrana representam uma alternativa promissora para a condução da extração líquido-líquido em larga escala, conforme será discutido mais detalhadamente no **subcapítulo 2.4**.

2.3.3 Estado da arte

A extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos, em especial o ácido succínico, têm sido extensivamente estudadas por diversos autores ao longo dos anos. Alguns dos primeiros trabalhos envolvendo esse ácido foram realizados por Tamada e King (1990) e Yang *et al.* (1991), os quais avaliaram a influência da temperatura e pH, respectivamente, na extração usando amina alifáticas. O efeito da temperatura, estudado por Tamada e King (1990) foi avaliado através de ensaios de extração física (usando metilisobutilcetona (MIBK) como extratante) e extração reativa, usando Alamine 336 diluída em MIBK. Para a extração física, os autores observaram que o aumento da temperatura desfavoreceu, de maneira ínfima, a extração do ácido succínico. Os resultados apontaram que ao elevar a temperatura de 25 °C para 50 °C, a redução do coeficiente de partição foi de aproximadamente 15%. Já na extração reativa com a amina terciária, o efeito da temperatura foi análogo e mais expressivo.

Quanto ao efeito do pH da fase aquosa, Yang *et al.* (1991) verificaram, através de experimentos com o ácido succínico em pH variando de 2 a 8,5, que aminas terciária são capazes de extrair apenas a forma não dissociada de ácido carboxílicos. Já quando sal quaternário de amônio (Aliquat 336) é empregado, é possível recuperar ambas as formas (não dissociada e dissociada) do ácido. Além disso, os autores constataram o melhor desempenho do Aliquat 336 em todos os diferentes ensaios conduzidos. Mais recentemente, a extração líquido-líquido do ácido succínico também foi abordado por Jun *et al.* (2007).

Similarmente, esse estudo também visava compreender como a eficiência de extração do ácido succínico é afetada pelo o pH do meio, além de fatores como presença de sais inorgânicos e outros ácidos carboxílicos. Para isso, realizou-se

ensaios usando trioctilamina (TOA) diluída em 1-octanol como fase orgânica extratora, em concentração igual a $0,21 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Novamente os resultados mostraram que o aumento do pH da fase aquosa implica no aumento da concentração da espécie dissociada do ácido, a qual não é extraída por aminas terciárias como a TOA. Quanto à influência de impurezas, tanto a presença de sais como de outro ácido carboxílico (ácido pirúvico) provocou a redução da extração do soluto de interesse por conta da competição estabelecida e eventual co-extração dessas espécies. No caso dos sais, esse efeito foi mais pronunciado para o fosfato de dipotássio (K_2HPO_4) e menos significativo para o cloreto de sódio (NaCl).

Aminas secundárias também são empregadas na extração reativa, conforme estudou Aşçı e İnci (2010). O extratante, *Amberlite LA-2*, foi diluído em cetonas, hidrocarbonetos e álcool, obtendo-se a fase orgânica utilizada em ensaios de extração a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e com solução aquosa de ácido succínico em concentração igual a $0,469 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5,15% w/w). Dentre os casos analisados, a fase orgânica formada pela diluição da amina secundária ($0,93 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em álcool apresentou o maior percentual de remoção (98,19%). Esse comportamento é consequência da natureza polar do diluente bem como a sua capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio, o que favorece a estabilização do complexo ácido-extratante na fase orgânica. Os autores também observaram que o aumento da concentração do extratante provocou a redução do fator de carregamento, indicando complexos contendo mais de uma molécula de amina, e o aumento do coeficiente de partição.

A extensa investigação realizada por Kurzrock e Weuster-Botz (2011) sobre a temática em questão também reforça as principais conclusões reportadas na literatura. Nesse sentido, os resultados obtidos por esses autores demonstraram que aminas secundárias apresentaram o melhor desempenho de extração, seguido pelas aminas terciárias e, por fim, as aminas primárias. Em números, observou-se que a combinação da diisocetilamina em 1-octanol foi capaz de recuperar 92,3% do ácido succínico, sendo a extração pela amina terciária com o mesmo tamanho de cadeia (trioctilamina) igual a 86,5%. Quanto às condições operacionais, observou-se que o aumento do pH da alimentação desfavoreceu o transporte do ácido para a fase orgânica.

Os autores também verificaram que a recuperação do ácido foi reduzida quando os testes foram conduzidos utilizando solução aquosa contendo impurezas como sais e outros ácidos orgânicos, conforme também reportado por outros trabalhos na literatura. No caso dos sais inorgânicos (como o NH_4Cl , NaCl e MgCl_2), observou-se que quando a fase aquosa apresentou força iônica superior a $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, o

percentual de extração tende a zero. Já em relação aos outros ácidos (acético e láctico) presentes na fase aquosa, observou-se que a diisocetilamina foi capaz de extraí-los em quantidades significativas, de maneira que o processo não pode ser considerado como seletivo para todas as condições de pH estudadas.

É importante que além de ser eficiente, a separação por extração líquido-líquido deve também ser seletiva para que o seu emprego seja viável. Dessa forma, um outro estudo que avaliou a seletividade da extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos foi o de Bekatorou *et al.* (2016), os quais avaliaram a eficiência e seletividade de 10 solventes orgânicos na recuperação, por meios físicos, de ácidos carboxílicos presentes em solução aquosa multicomponente. Os ensaios foram conduzidos à 20 °C e utilizando volumes idênticos da fase orgânica e da fase aquosa, composta pelos ácidos acético, propiônico, butírico, isobutírico, succínico e láctico em concentração igual a 5 g·L⁻¹ cada.

Os solventes empregados foram capazes de extrair quantidades significativas dos ácidos carboxílicos, sendo o percentual de recuperação do ácido succínico, por exemplo, de 80,8% para a extração com 2-pentanol. No entanto, similarmente observou-se que nenhum dos solventes utilizados foram capazes de extrair preferencialmente o ácido succínico frente aos outros ácidos carboxílicos presentes na fase aquosa. Nesse caso, a extração física foi apenas moderadamente seletiva para o par ácido succínico e láctico. O percentual expressivo de recuperação obtido neste trabalho pode ser atribuído às baixas concentrações dos ácidos testadas.

Outro aspecto importante quando se trata da extração líquido-líquido consiste na etapa de reextração do ácido, presente na fase orgânica, para uma nova fase aquosa e regeneração do extratante. Na literatura, poucos são os trabalhos que abordam essa temática devido à dificuldade em se estabelecer uma estratégia efetiva de reextração do ácido. Nesse sentido, Lee *et al.*, (2008) estudaram a influência das condições operacionais, como temperatura e pH, e o uso de um agente competidor na reextração do ácido succínico presente em fase orgânica composta por 1-octanol e triocetilamina. Os autores observaram que o uso do ácido oleico como agente competidor, o qual se liga as moléculas da amina preferencialmente, foi a estratégia que permitiu a maior recuperação (76%) do ácido presente na fase orgânica.

Por último, e não menos importante, um dos trabalhos mais recentes sobre a extração reativa de ácido succínico foi conduzido por Prochaska *et al.* (2018). Em sua investigação, os autores empregaram o *Cyanex 923* (composto organofosforado) e triocetilamina (TOA), ambos diluído em Exxsol D220/230, na recuperação do ácido

succínico presente em correntes oriundas de etapas prévias de separação utilizando eletrodialise com membrana bipolar. Sendo assim, uma das correntes, denominada de diluída, apresentava pH igual 2 e o ácido succínico estava presente em concentração igual a 13,8 g/L em meio contendo impurezas (outros ácidos carboxílicos e glicerol). Na outra alimentação, denominada de concentrado, a concentração do ácido succínico era de 32,8 g/L e o pH era de 4,3.

Foi observado que o Cyanex 923 foi o extratante de melhor desempenho, uma vez que ele foi capaz de remover 100 e 47% do ácido succínico presente na alimentação diluída e concentrada, respectivamente. No entanto, os ácidos acético e láctico também foram altamente recuperados por esse extratante, tornando o processo eficiente, mas pouco seletivo em relação a outros ácidos carboxílicos. A influência do pH também foi avaliada e os resultados mostraram que a eficiência de extração da trioctilamina (TOA) diminuiu de 60 a 20 % quando o pH variou de 2 a 4,3, sendo esse efeito mais brando para o Cyanex 923. É importante destacar aqui que o pH não só reduziu o percentual de remoção como também reduziu a seletividade. Os autores concluíram que dentre as diversas condições de extração reativa do ácido succínico estudadas, a única forma de conduzir o processo de maneira seletiva e com eficiência de recuperação satisfatória é através do uso Cyanex 923 em pH igual 2.

Mais recentemente, uma vertente da extração líquido-líquido tem sido investigada em diversos trabalhos na literatura, conhecida como sistema aquoso bifásico (*aqueous two-phase system, ATPS, em inglês*). Essa técnica consiste em colocar a solução aquosa que contém o soluto a ser recuperado em contato com uma solução contendo sais inorgânicos e em um diluente. Em geral, líquido iônico ou solvente orgânico são utilizados como diluentes nesse tipo de sistema (GU *et al.*, 2014). No trabalho realizado por Pratiwi *et al.* (2015), a separação do ácido succínico, presente em solução aquosa em concentração igual a 20 g/L, foi estudada através desse método de separação. Os autores buscaram compreender como a composição do sistema, em termos de tipo de diluente (solvente orgânico ou líquido iônico) e sal empregados, afetam à capacidade de formação de um sistema bifásico e a consequente distribuição do ácido entre as fases.

Os resultados apontaram que o sistema aquoso bifásico formado por líquido iônico remove mais eficientemente o ácido succínico presente em fase aquosa, quando comparado com os sistemas utilizando álcool como diluente. Para os sistemas alcóolicos, observou-se que o maior percentual de extração (78,7%) foi obtido utilizando 2-propanol e sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Já no caso dos sistemas contendo líquido iônico, 85,5% do ácido succínico foi removido para fase rica em 1-

hexo-3-metilimidazólio (HmimBr) e sulfato de amônio (NH₄)SO₄. Por fim, os autores também mostraram que o aumento do pH reduziu significativamente o percentual de remoção do ácido apenas quando o álcool foi utilizado como diluente.

Em outras palavras, o sistema bifásico composto por líquido iônico é capaz de extrair tanto as espécies não dissociada quanto dissociada do ácido succínico. Esse comportamento é particularmente observado para o ensaio envolvendo o brometo de 1-hexo-3-metilimidazólio (HmimBr) e K₂HPO₄, que apresentou pH da fase aquosa igual à 10,5 e o percentual de extração foi de 82,8%. Os autores não avaliaram a etapa de reextração do ácido presente na fase orgânica/líquido iônico, o que limita a avaliação da potencialidade de aplicação desse método em larga escala.

Sendo assim, a **tabela 2.4** sumariza o a eficiência de extração obtida pelos diversos trabalhos discutidos ao longo desse capítulo. Com isso, observa-se que a extração líquido-líquido representa um método de separação tecnicamente viável para a recuperação do ácido succínico providente de meio fermentativo.

Tabela 2.4 – Desempenho de diferentes classes de extratantes empregados na extração líquido-líquido de ácido succínico

Extratante	Diluyente	[Extratante]	[Ácido Succínico]	pH	T (°C)	%E	Ref.
Amberlite LA-2 <i>amina secundária</i>	1-Octanol	0,19	0,47	---	25	55,41	Asçi e Inci (2010)
2-Pentanol <i>Álcool</i>	---	---	0,04	2,50	20	80,80	Bekatorou <i>et al.</i> (2016)
Triocetilamina <i>amina terciária</i>	1- Octanol	0,25	0,42	2,23	25	61,80	Moraes (2015)
Primene JM-T <i>amina primária</i>	1-Octanol	0,25	0,42	2,23	25	48,90	Moraes (2015)
Diisooctilamina <i>amina secundária</i>	1-Octanol	0,82	0,50	2,30	25	92,30	Kurzrock e Weuster-Botz (2011)
1-Octanol <i>Álcool</i>	---	---	0,42	2,23	25	18,10	Moraes (2015)
Cyanex 923 <i>Composto organofosforado</i>	Exxsol D220/230	0,40	0,28	4,30	25	47,00	Prochaska <i>et al.</i> (2018)

Legenda - --- : informação não disponível ou não aplicável

%E: eficiência de extração

[Extratante]: concentração do extratante diluído em solvente orgânico em mol·L

[Ácido Suc]: concentração do ácido succínico em fase aquosa em mol·L

2.4 Contactores de Membrana

2.4.1 Definições

Contactores de membrana consistem em equipamentos com configuração do tipo casco e tubo (**figura 2.6**), os quais promovem a transferência de massa entre duas fases (usualmente gás-líquido e líquido-líquido) sem a necessidade de dispersar uma fase na outra. Os contactores de membrana podem ser utilizados para conduzir operações de separação tradicionais, como a absorção de gases e extração líquido-líquido (GABELMAN e HWANG, 1999; GUGLIUZZA e BASILE, 2013).

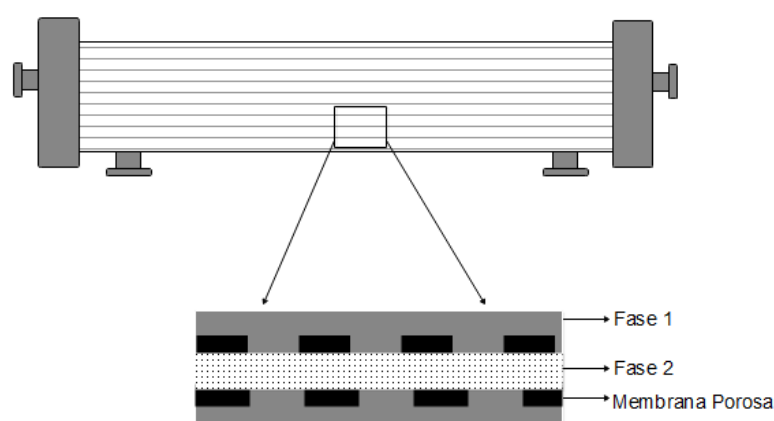


Figura 2.6 – Esquema simplificado de um contactor de membrana

Para sistemas envolvendo ambas as fases líquidas, a transferência de massa ocorre devido à existência de um gradiente de concentração do soluto entre a fase escoando no interior das membranas na forma de fibras ocas e a fase escoando na região exterior às fibras, denominada casco. É importante salientar que, diferentemente dos processos de separação por membranas convencionais, os contactores de membrana não atuam na seletividade do processo, mas sim na imobilização da interface localizada na entrada dos poros da membrana (DRIOLI *et al.*, 2005; GABELMAN e HWANG, 1999)

Em termos de estrutura, os módulos são compostos em sua maior parte por membranas na forma de fibras ocas, as quais podem ser constituídas por material hidrofóbico ou hidrofílico. Polipropileno, polietileno e politetrafluoretileno representam os principais materiais de caráter hidrofóbico utilizado na fabricação das membranas. Já as fibras hidrofílicas são geralmente constituídas de poliamida ou acetato de celulose (PABBY e SASTRE, 2013). O funcionamento dos contactores de membrana baseia-se no escoamento dos fluídos em lados opostos da membrana, ou seja, um

fluido escoar pelo casco do módulo e o outro pelo interior das fibras de forma que o contato entre as fases ocorre na entrada dos poros da membrana. A interface entre as fases é imobilizada na entrada do poro devido ao fato de que uma das fases não apresenta afinidade significativa pelo material da fibra e, com isso, não ocorre o molhamento da membrana. Ou seja, o líquido não preenche os seus poros (GUGLIUZZA e BASILE, 2013; PRASAD e SIRKAR, 2001).

Nesse contexto, Schlosser (2000) e Drioli *et al.* (2005) afirmam que, no caso da extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana, é mais adequado que os poros da fibra sejam molhados pelo líquido que apresenta a maior concentração do composto a ser extraído a fim de minimizar a resistência ao transporte desse soluto ao longo do poro da membrana. Em outras palavras, caso a espécie química a ser transferida tenha maior afinidade pela fase aquosa, a membrana mais adequada para esse caso é a hidrofílica.

Para fins de explicação, considerando-se um contactor de membrana porosa hidrofóbica, espera-se que os poros da membrana serão espontaneamente preenchidos pela fase orgânica devido ao fenômeno de capilaridade. Dessa forma, para evitar que a fase orgânica não apenas preencha os poros, mas também permeie através dele e misture-se à fase aquosa, é necessário que a pressão na fase aquosa seja mantida igual ou superior à pressão da fase orgânica (PABBY e SASTRE, 2013). Essa diferença de pressão (ΔP^{rup}) entre as fases, denominada como pressão de ruptura, é, portanto, responsável por manter a interface estabilizada, sendo calculada através da equação de Young Laplace (**equação 2.5**), sendo σ a tensão interfacial, θ o ângulo de contato e r representa o raio do poro da membrana (GUGLIUZZA e BASILE, 2013).

$$\Delta P^{rup} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad \text{Equação 2.5}$$

A menos que a diferença de pressão da entre as fases seja maior que a ΔP^{rup} , a fase orgânica presente nos poros não será deslocada (intrusão) dos poros pela fase aquosa (GABELMAN e HWANG, 1999; SCHLOSSER, 2000). Pela equação de Young Laplace, também se nota que a pressão de ruptura será tão maior quanto maior for a tensão interfacial e menor forem os poros da membrana. Nesse contexto, é importante salientar que certos solutos atuam como surfactantes, ou seja, reduzem a tensão interfacial e, conseqüentemente, a pressão de ruptura. (KOSARAJU e SIRKAR, 2007).

Outra forma de garantir que o fluido que molha a membrana não se disperse no fluido que não molha é através do emprego de membranas anisotrópicas densas, ou

seja, membranas que apresentam uma fina camada não porosa sobre um suporte poroso. É fundamental que essa camada densa apresente afinidade pela espécie química que irá permeá-la para que a resistência à transferência de massa não aumente significativamente. Além disso, o emprego desse tipo de morfologia permite garantir uma flexibilidade maior quanto às faixas de pressão e vazão de operação que podem ser aplicadas (DRIOLI *et al.*, 2005; SIRKAR, 2008).

As principais vantagens que os contactores de membrana apresentam, frente às colunas tradicionais, estão sumarizadas na tabela 2.5 (GUGLIUZZA e BASILE, 2013; SCHLOSSER, 2000; PRASAD e SIRKAR, 2001).

Tabela 2.5 – Principais vantagens do uso de contactores de membrana

Contactores de Membrana	Colunas Convencionais
Vazões das fases podem ser ajustadas independentemente	Vazões estão interligada devido à possibilidade de transbordamento e descarregamento
Não ocorre formação de emulsão	Possível formação de emulsão devido à dispersão de uma fase na outra
Não requer diferença de densidade entre os líquidos	Requer etapa adicional de coalescência das fases
Expressiva densidade de empacotamento (1500-3000 m ² /m ³)	Baixa densidade de empacotamento (100-800 m ² /m ³)

Os contactores de membrana também apresentam desvantagens como a resistência adicional à transferência de massa, ocasionada pela presença de líquido estagnado nos poros da membrana. Essa resistência pode ser minimizada através da escolha adequada do contactor de membrana, tendo em vista as características do soluto a ser distribuído entre as fases. Nesse sentido, na extração de solutos que apresentam alta afinidade pela fase aquosa, a resistência da camada limite da fase orgânica será a predominante. Logo, nesse caso, o coeficiente de transferência de massa global será favorecido através do preenchimento dos poros da membrana com a fase aquosa e, portanto, a escolha de contactor de membrana hidrofílica é a opção mais adequada (GABELMAN e HWANG, 1999; PRASAD e SIRKAR, 2001).

Os contactores com membranas hidrofóbicas permitem o preenchimento dos poros apenas pela fase orgânica, o que é vantajoso para condução da etapa de extração de solutos que apresentam coeficiente de partição muito superior a 1. Outra desvantagem dos contactores consiste no fato de que os materiais das fibras e do módulo estão susceptíveis à ataque por solventes orgânicos. Igualmente, esse ataque pode ser evitado pela escolha de matérias compatíveis com o solvente empregado (GABELMAN e HWANG, 1999; PRASAD e SIRKAR, 2001).

2.4.2 Transferência de massa em contactores de membrana

No uso de contactores de membrana em operações de separação, como a extração líquido-líquido, o transporte do soluto entre as fases ocorre por difusão. O gradiente de concentração existente entre as fases representa a força motriz responsável pelo transporte do soluto, de maneira que o fluxo, baseado em uma das fases, (J_i) é expresso pela **equação 2.6**, sendo C_i^* a concentração do soluto na interface. Dessa equação, destaca-se o coeficiente de transferência de massa global, K_G , o qual expressa a rapidez com que ocorre o transporte de um soluto de uma fase para outra. Dentre os fatores que afetam K_G , destaca-se as propriedades físico-químicas do soluto, a natureza do meio através do qual o soluto é transportado e as condições de escoamento (GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA, 2000; KOSARAJU e SIRKAR, 2007).

$$J_i = K_G (C_i - C_i^*) \quad \text{Equação 2.6}$$

Nessa mesma perspectiva, o inverso do coeficiente de transferência de massa global consiste na resistência global à transferência de massa, que é usualmente traduzida pelo modelo de resistências em série (**figura 2.7**).

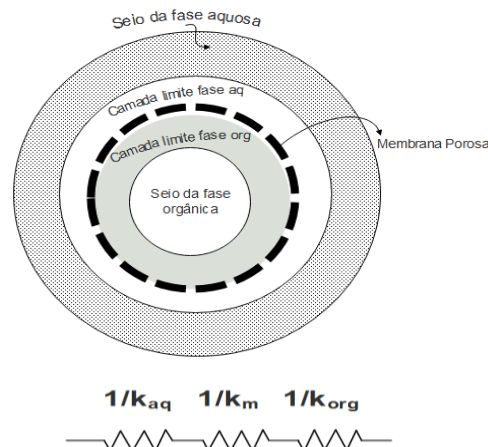


Figura 2.7 – Esquema do modelo de resistências à transferência de massa em série

Considerando o escoamento da fase orgânica pelo interior de fibras hidrofílicas e o escoamento da fase aquosa pelo casco, o modelo de resistências em série prevê que o transporte do soluto pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- Difusão do soluto da camada limite da fase aquosa
- Difusão do soluto através da fase aquosa estagnada no interior dos poros;
- Difusão do soluto através da camada limite da fase orgânica.

Dessa forma, a **equação 2.7** expressa K_G , de forma geral, em função dessas resistências individuais associadas às fases aquosa e orgânica, k_{aq}^{-1} e k_{org}^{-1} , respectivamente e à membrana, devido à presença de líquido estagnado no interior dos seus poros k_m^{-1} (BOCQUET *et al.*, 2005)

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{k_{memb}} + \frac{1}{k_{org}} \quad \text{Equação 2.7}$$

A forma mais específica dessa expressão depende da configuração de escoamento e da localização da interface. Nesse sentido, para contactores com membranas hidrofílicas nos quais a fase orgânica escoar no interior das fibras, o coeficiente de transferência de massa global, baseado na fase aquosa, é expresso pela **equação 2.8**, sendo k_{org} , k_{memb} e k_{aq} os coeficientes de transferência de massa individuais na fase orgânica, na membrana e na fase aquosa, respectivamente. Já d_i , d_e e d_{ln} representam os diâmetros interno, externo e logaritmo, respectivamente (PRASAD e SIRKAR; 2001).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{K_D k_{org}} + \frac{d_i}{d_{ln} k_{memb}} + \frac{d_i}{d_e k_{aq}} \quad \text{Equação 2.8}$$

Conforme já visto, os coeficientes de transferência de massa individuais na fase orgânica e na fase aquosa são funções da localização do escoamento das fases (casco ou fibra). Na literatura, é possível encontrar diversas correlações para o cálculo desses coeficientes para a fibra e o casco, conforme sumariza a **tabela 2.6**. Para o escoamento no interior da fibra, existe um consenso na literatura de que a correlação de Lévêque é capaz de prever a transferência de massa de maneira satisfatória (BAUDOT *et al.*, 2001; BOCQUET *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2010; YOUNAS *et al.*, 2008). Já o cálculo do coeficiente de transferência de massa individual do casco apresenta uma maior complexidade uma vez que k_{casco} é função de características específicas do módulo, como a densidade de empacotamento e o arranjo das fibras.

Tabela 2.6 – Correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa individuais

Escoamento no interior da fibra oca		
Correlação	Aplicação	Referência
$k_{fibra} = 1,62 Sc^{0,33} Re^{0,33} \left(\frac{d_{in}}{L}\right)^{0,33} \frac{D}{d_i}$	válida para $Gz \geq 6$	Younas <i>et al.</i> , 2008
$k_{fibra} = 0,5 Sc Re \left(\frac{d_{in}}{l}\right) \frac{D}{d_i}$	válida para $Gz < 6$	Younas <i>et al.</i> , 2008

Sc : número de Schmidt

Re : número de Reynolds

Gz : número de Graetz

d_{in} : diâmetro interno das fibras

D : difusividade do soluto

l : comprimento da fibra

Escoamento no casco		
Correlação	Aplicação	Referência
$k_{casco} = \frac{D}{d_h} \beta \left(\frac{d_h(1-\phi)}{l}\right) Re^{0,60} Sc^{0,33}$ $\beta = 5,8$ para membrana hidrofóbica $\beta = 6,1$ para membrana hidrofílica	$0 < Re < 500$ $0,60 < \phi < 0,96$	Prasad e Sirkar (1988)
$k_{casco} = 0,021 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon}}\right)^{0,45} Re^{0,8} Sc^{0,33} \frac{D}{d_h}$	$2300 < Re < 10^6$ $0,40 < \phi < 0,80$	Lipnizki e Field (2001)
$k_{casco} = 0,09(1-\phi) Sc^{0,33} Re^{(0,82-0,16\phi)} \frac{D}{d_h}$	$0 < Re < 10$ $0,21 < \phi < 0,80$	Gawroński e Wrzesińska (2000)
$k_{casco} = Sc^{0,33} 0,055 Re^{0,72} \frac{D}{d_h}$	$0,1 < Re < 250$ $0,32 < \phi < 0,45$	Shen <i>et al.</i> (2010)

d_h : diâmetro hidráulico

ϕ : densidade de empacotamento do módulo

Shen *et al.* (2010) mencionam que existem na literatura mais de 30 correlações para descrever a transferência de massa na região do casco, sendo a faixa de

aplicação de cada uma delas limitada. Algumas dessas correlações também se encontram listadas na **tabela 2.6**. Por fim, k_{memb} pode ser expresso através da **equação 2.9**, a qual é função do coeficiente de difusão do soluto no líquido presente nos poros (D) e das propriedades da membrana como espessura (l), porosidade (ε) e tortuosidade dos poros (τ). Essa equação é válida para difusão desimpedida, ou seja, considera-se que a dimensão molecular do soluto é de pelo menos duas ordens de magnitude em relação ao diâmetro dos poros (GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA, 2000; PRASAD e SIRKAR, 2001).

$$k_m = \frac{D\varepsilon}{l\tau} \quad \text{Equação 2.9}$$

2.4.3 Modelagem matemática do processo

A aplicação em larga escala do processo de extração assistida por contactores de membrana depende substancialmente da compreensão dos fatores que afetam o desempenho desse tipo de sistema. Sendo assim, é necessário que modelos matemáticos sejam desenvolvidos e que sejam capazes de prever a transferência de massa de maneira de forma satisfatória. No processo de extração desacoplado, o transporte do soluto da fase aquosa para a fase extratora pode ser quantificado através de balanço de massa diferencial em torno do tanque de alimentação da fase aquosa de extração (**figura 2.8**), conforme descrito pela **equação 2.10**, sendo V_{aq} o volume da fase aquosa (m^3), $C_{aq,ext}$ a concentração do ácido succínico na fase aquosa de extração (g/m^3).

$$V_{aq,ext} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = Q_{aq,ext} (C_{aq,ext}^{Saída} - C_{aq,ext}^{Entrada}) \quad \text{Equação 2.10}$$

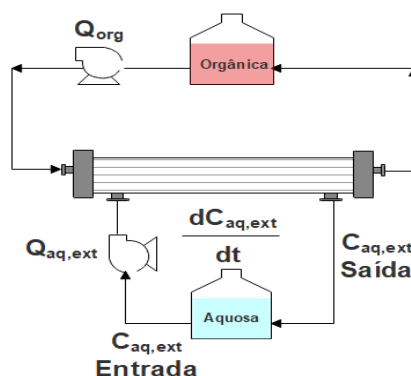


Figura 2.8 – Esquema do balanço de massa diferencial em torno do tanque de alimentação para o processo desacoplado de extração assistida por contactores

Dividindo a **equação 2.10** pela área da membrana, obtém-se uma expressão que relaciona a variação da concentração do ácido succínico no tanque de alimentação com o fluxo do soluto para a fase orgânica (**equação 2.11**). Alternativamente, o fluxo J , pode ser descrito em função do coeficiente de transferência de massa global baseado na fase aquosa (**equação 2.12**). Sendo assim, igualando a **equação 2.11** a **equação 2.12**, obtém-se a **equação 2.13**

$$\frac{V_{aq}}{A} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -J_{ext} = -\frac{Q_{aq}}{A} (C_{aq,ext}^{Entrada} - C_{aq,ext}^{Saída}) \quad \text{Equação 2.11}$$

$$J_{ext} = K_{G,ext} (C_{aq,ext} - C_{aq,ext}^*) \quad \text{Equação 2.12}$$

$$\frac{V_{aq}}{A} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -K_{G,ext} (C_{aq,ext} - C_{aq,ext}^*) \quad \text{Equação 2.13}$$

Através da definição do coeficiente de distribuição (**equação 2.14**), é possível estimar a concentração do soluto na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica ($C_{aq,ext}^*$), considerando que $C_{org,ext}^*$ (concentração do soluto em equilíbrio na fase orgânica) é obtida através de balanço de massa global e assumindo que não ocorre sorção do soluto na membrana (**equação 2.15**). Dessa forma, substituindo a **equação 2.15** na **equação 2.14**, a **equação 2.16** é obtida e expressa $C_{aq,ext}^*$ em função de parâmetros conhecidos como os volumes da fase orgânica e aquosa (V_{org} e V_{aq} , respectivamente), o coeficiente de partição (K_D) e a concentração inicial do soluto na fase aquosa ($C_{aq,ext}^0$).

$$K_{D,ext} = \frac{C_{org,ext}^*}{C_{aq,ext}^*} \quad \text{Equação 2.14}$$

$$C_{org,ext}^* = \frac{V_{aq}}{V_{org}} (C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \quad \text{Equação 2.15}$$

$$C_{aq,ext}^* = \frac{V_{aq}}{K_D V_{org}} (C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \quad \text{Equação 2.16}$$

Substituindo a **equação 2.16** na **equação 2.13**, obtém-se a equação diferencial ordinária que quantifica a variação da concentração do soluto no tanque da fase aquosa em função do tempo (**equação 2.17**). Definindo-se as constantes α_{ext} e ψ_{ext} (**equações 2.18 e 2.19**, respectivamente), a **equação 2.17** pode ser reescrita de forma simplificada (**equação 2.20**).

$$\frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -\frac{K_{G,ext} A (K_{D,ext} V_{org} + V_{aq})}{V_{aq} K_{D,ext} V_{org}} \cdot C_{aq,ext} + \frac{K_{G,ext} A}{K_{D,ext} V_{org}} C_{aq,ext}^0 \quad \text{Equação 2.17}$$

$$\alpha_{ext} = \frac{K_{G,ext} A (K_{D,ext} V_{org} + V_{aq})}{V_{aq} K_{D,ext} V_{org}} \quad \text{Equação 2.18}$$

$$\psi_{ext} = \frac{K_{G,ext} A}{K_{D,ext} V_{org}} C_{aq,ext}^0 \quad \text{Equação 2.19}$$

$$\frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -\alpha_{ext} C_{aq,ext} + \psi_{ext} \quad \text{Equação 2.20}$$

A solução dessa equação diferencial ordinária, para $C_{aq,ext}(t = 0) = C_{aq,ext}^0$ como condição inicial, é dada pela **equação 2.21**, sendo β a constante de integração relacionada à condição inicial.

$$C_{aq,ext} = \frac{V_{aq} C_{aq,ext}^0}{(V_{org} K_{D,ext} + V_{aq})} + \beta_{ext} \cdot e^{-\alpha_{ext} t} \quad \text{Equação 2.21}$$

Já o equacionamento para a etapa de reextração pode ser feito de forma análoga ao realizado para a extração. Nesse caso, o transporte do soluto ocorre no sentido contrário ao da extração e, logo, as expressões para o fluxo J_{rext} e a concentração do soluto em equilíbrio na fase aquosa ($C_{aq,rext}^*$) são definidas conforme as **equações 2.22 e 2.23**, respectivamente

$$J_{rext} = K_{G,rext} (C_{aq,rext}^* - C_{aq,rext}) \quad \text{Equação 2.22}$$

$$C_{aq,rext}^* = \frac{1}{K_{D,rext}} C_{org,rext}^0 - \frac{V_{aq,rext}}{K_{D,rext} V_{org}} C_{aq,rext} \quad \text{Equação 2.23}$$

Substituindo as **equações 2.22 e 2.23** na **equação 2.11** (equação relacionada ao balanço de massa em torno do módulo de membrana), obtém-se a equação diferencial ordinária representada pela **equação 2.24**. Considerando $C_{org}(t = 0) = C_{org}^0$ e $C_{aq,rext}(t = 0) = 0$ como condições de contorno para a resolução dessa equação, obtém-se a expressão final (**equação 2.25**) que descreve a variação da concentração do soluto no tanque de reextração com o tempo. O parâmetro α_{rext} , presente na **equação 2.25**, é calculado conforme a **equação 2.26**.

$$\frac{dC_{aq,rext}}{dt} = \frac{K_{G,rext} A}{V_{aq,rext}} \frac{C_{org,rext}^0}{K_{D,rext}} - \frac{K_{G,rext} A}{V_{aq}} \cdot \left(\frac{V_{aq,rext}}{K_{D,rext} V_{org}} + 1 \right) C_{aq,rext} \quad \text{Equação 2.24}$$

$$C_{aq,rext} = \frac{V_{org} C_{org,rext}^0}{V_{aq,rext} + K_{D,rext} V_{org}} + \beta_{rext} \cdot e^{-\alpha_{rext} t} \quad \text{Equação 2.25}$$

$$\alpha_{r_{ext}} = \frac{K_{G,r_{ext}} A}{V_{aq,r_{ext}}} \cdot \left(\frac{V_{aq,r_{ext}}}{K_{D,r_{ext}} V_{org}} + 1 \right) \quad \text{Equação 2.26}$$

A modelagem do processo acoplado de extração, no qual as etapas de extração e reextração ocorrem simultaneamente, é proposta através de balanço de massa diferencial em torno do tanque de alimentação (equação 2.27) e do tanque da fase aquosa de reextração (equação 2.28), conforme ilustrado pela **figura 2.9**.

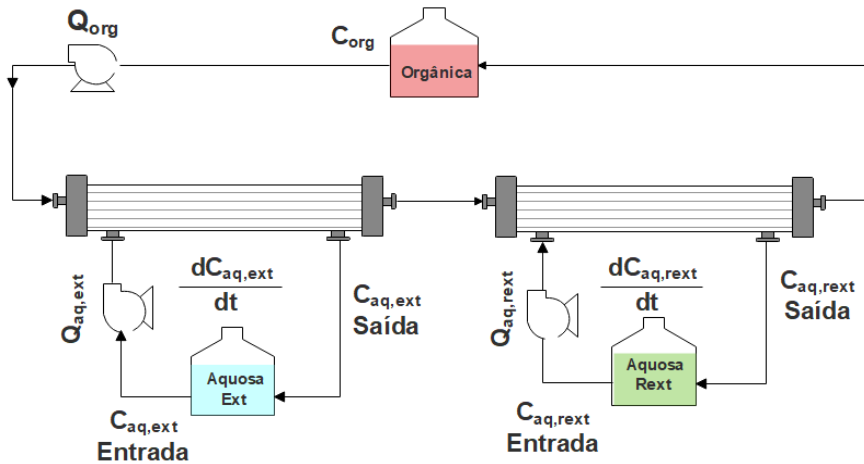


Figura 2.9 – Esquema do balanço de massa diferencial em torno dos tanques de alimentação e da fase aquosa de reextração para o processo acoplado de extração

$$\frac{V_{aq,ext}}{A} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -J_{ext} = -\frac{Q_{aq}}{A} (C_{aq,ext}^{Entrada} - C_{aq,ext}^{Saída}) \quad \text{Equação 2.27}$$

$$\frac{V_{aq,r_{ext}}}{A} \frac{dC_{aq,r_{ext}}}{dt} = -J_{r_{ext}} = -\frac{Q_{aq,r_{ext}}}{A} (C_{aq,r_{ext}}^{Entrada} - C_{aq,r_{ext}}^{Saída}) \quad \text{Equação 2.28}$$

De forma similar ao procedimento realizado para o processo desacoplado, o desenvolvimento do modelo sucede-se com a definição dos fluxos difusivos do ácido succínico na etapa de extração (**equação 2.29**) e reextração (**equação 2.30**), em função dos seus coeficientes de distribuição. A concentração do soluto na fase orgânica C_{org}^* é calculada através de balanço de massa global, conforme mostra a **equação 2.31**.

$$J_{ext} = K_{G,ext} \left(C_{aq,ext} - \frac{C_{org}}{K_{D,ext}} \right) \quad \text{Equação 2.29}$$

$$J_{r_{ext}} = K_{G,r_{ext}} \left(\frac{C_{org}}{K_{D,r_{ext}}} - C_{aq,r_{ext}} \right) \quad \text{Equação 2.30}$$

$$C_{org} = \frac{1}{V_{org}} \left((C_{aq}^0 - C_{aq,ext}) V_{aq,ext} - C_{aq,r_{ext}} V_{aq,r_{ext}} \right) \quad \text{Equação 2.31}$$

Substituindo-se a equação 2.31 nas **equações 2.29 e 2.30**, obtém-se expressões dos fluxos em função das concentrações do ácido na alimentação e na fase aquosa de reextração. Essas expressões são então substituídas nas **equações 2.27 e 2.28**, resultando-se no sistema de equação diferenciais ordinárias representado pela **equação 2.32**. A resolução desses sistemas pode ser feita com o auxílio de ferramentas computacionais. Nesse sentido, as equações **2.33 e 2.34** representam as soluções para esse sistema de equação diferencial propostas por Moraes (2015), considerando os volumes da alimentação, fase orgânica e fase aquosa de reextração idênticos. Além disso, as condições iniciais para a resolução dessa equação foram dadas pela **equação 2.35**

$$\begin{cases} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -\frac{AK_{G_{ext}}}{V_{aq,ext}} \left[C_{aq,ext} - \frac{\left[(C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \frac{V_{aq,ext}}{V_{org}} - C_{aq,ext} \frac{V_{aq,ext}}{V_{org}} \right]}{K_{D,ext}} \right] \\ \frac{dC_{aq,rest}}{dt} = -\frac{AK_{G_{rest}}}{V_{aq,rest}} \left[\frac{\left[(C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \frac{V_{aq,ext}}{V_{org}} - C_{aq,rest} \frac{V_{aq,rest}}{V_{org}} \right]}{K_{D,rest}} - C_{aq,rest} \right] \end{cases} \quad \text{Equação 2.32}$$

$$C_{aq,ext} = C_{aq,ext}^0 \left(\frac{K_D}{2 \cdot (K_D + 2)} \cdot e^{-(K_D + 2) \cdot \alpha_{ext} \cdot t} + \frac{1}{2} \cdot e^{-K_D \cdot \alpha_{ext} \cdot t} + \frac{1}{K_D + 2} \right) \quad \text{Equação 2.33}$$

$$C_{aq,rest} = \frac{C_{aq,ext}^0}{K_D + 2} \left(\frac{K_D}{2} \cdot e^{-(K_D + 2) \cdot \alpha_{rest} \cdot t} - \left(\frac{K_D}{2} + 1 \right) \cdot e^{-K_D \cdot \alpha_{rest} \cdot t} + 1 \right) \quad \text{Equação 2.34}$$

$$\begin{cases} C_{aq,ext}(t = 0) = C_{aq,ext}^0 \\ C_{aq,rest}(t = 0) = 0 \end{cases} \quad \text{Equação 2.35}$$

2.4.4 Extração líquido-líquido usando contactores de membrana

Conforme discutido anteriormente, a extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana é capaz de promover maior área de contato entre as fases, o que intensifica as taxas de transferência de massa e, conseqüentemente, reduz o tempo de residência necessário para atingir a eficiência de separação desejada. Diversos trabalhos ilustram o uso de contactores de membrana para fins de separação, como na remoção de gases (amônia, por exemplo) dissolvidos em fase aquosa (LICON *et al.*, 2015) e na recuperação de metais (BEY *et al.*, 2010).

Outra aplicação é na recuperação de insumos químicos obtidos através de processos fermentativos. Nesse contexto, os contactores de membrana podem ser acoplados ao fermentador e promover a remoção de ácidos carboxílicos produzidos

durante o processo de fermentação para que a inibição, pela acumulação desse produto no meio, seja evitada (WASEWAR, 2012). A **tabela 2.7** sumariza os resultados obtidos por diversos trabalhos que abordam a extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos utilizando contactores de membrana, sendo algum deles comentados a seguir.

Tabela 2.7 – Desempenho de sistemas de extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana empregados na separação de ácidos carboxílicos

Extração	Características módulo	Vazão de escoamento (mL/s)	E %	Ref.
Soluto: Ácido Lático Extratante: Trioctilamina	Membrana Porosa Hidrofóbica $\Delta P=0,3$ bar	$Q_{FASE\ AQ} = 4,16$ $Q_{FASE\ ORG} = 4,16$	93	1
Soluto: Ácido Acético Extratante: Trioctilamina	Membrana Porosa Hidrofóbica $\Delta P=n/a$	$Q_{FASE\ AQ} = 8,20$ $Q_{FASE\ ORG} = 8,20$	62	2
Soluto: Ácido Succínico Extratante: 1-octanol	Membrana densa Hidrofóbica	$Q_{FASE\ AQ} = 3,05$ $Q_{FASE\ ORG} = 3,05$	18	3
Soluto: Ácido 3-HP Extratante: Trioctilamina	Membrana Porosa Hidrofóbica $\Delta P=0,25$ bar	$Q_{FASE\ AQ} = 9,67$ $Q_{FASE\ ORG} = 12,72$	75	4

Solichien *et al.* (1995) propuseram o acoplamento de um sistema de contactor de membrana hidrofóbico ao fermentador, visando a extração dos ácidos acético e propiônico. Além de verificar a viabilidade técnica desse processo de recuperação *in situ*, os autores avaliaram a influência da vazão de escoamento das fases aquosa e orgânica em diferentes configurações. Com isso, observou-se que independentemente da localização de escoamento das fases (casco ou no interior da fibra), apenas variações na vazão da fase orgânica foram capazes de aumentar o coeficiente de

¹ Hossain e Maisuria (2008)

² Lee *et al.* (2001)

³ Moraes (2015)

⁴ Burgé *et al.* (2016)

transferência de massa global. Segundo os autores, a faixa de vazão estudada foi limitada por conta de problemas operacionais os quais levaram a formação de emulsão. A partir desse estudo preliminar, estabeleceu-se que a fase aquosa (contendo os ácidos orgânicos, células e outras impurezas) escoaria no casco com vazão de $2,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e a fase orgânica (composta por trioctilamina diluída em 1-octanol) escoaria no interior das fibras com vazão de $1,4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Essa configuração foi capaz de remover 46% do ácido propiônico, 19% do acético e remoção desprezível de outras impurezas, como glicose.

Grzenia *et al.* (2008) também obtiveram resultados promissores ao empregarem aminas terciárias na extração assistida do ácido acético. A fase orgânica, constituída de Alamine 336⁵ diluída em 1-octanol, escoou pelo casco do contactor de membrana hidrofóbica e foi capaz de remover 60% do ácido acético presente em solução aquosa contendo sais inorgânicos. Diferentemente do resultado obtido por Solichien *et al.* (1995), o aumento da vazão da fase orgânica, presente no casco, em 10 vezes não promoveu aumento significativo do coeficiente de transferência de massa global.

Outros trabalhos também apresentaram resultados promissores no emprego da extração reativa assistida por contactores de membrana, como, por exemplo, na recuperação do ácido benzoico, por trioctilamina diluída em 1-octanol. Usando contactor de membrana hidrofóbico, obteve-se recuperação superior à 90% e a estabilização da interface foi possível mantendo-se a diferença de pressão entre a fase aquosa (escoando na fibra) e a fase orgânica em 0,4 bar (AGRAHARI *et al.*, 2014). É importante salientar que os autores atribuem o emprego de vazões de escoamento relativamente baixas (entre 12 a $30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) devido a problemas operacionais que ocasionaram a dispersão de uma das fases na outra.

Nessa perspectiva, a fim de solucionar essas limitações e, portanto, oferecer maior flexibilidade ao processo, Kosaraju e Sirkar (2007) desenvolveram fibras ocas hidrofílicas com tamanho de poro reduzido, em relação às fibras que constitui os módulos comerciais. Essa redução ocorreu através da adição de uma camada de polietilenoimina (PEI) na superfície interior das fibras de poliamida. O recobrimento foi realizado através do escoamento de solução aquosa de PEI (4% em massa) através das fibras oca de poliamida, promovendo assim a insolubilização do PEI na matriz da membrana. Os resultados apontaram que o recobrimento promoveu a redução dos poros da membrana e, conseqüentemente, o aumento da pressão de ruptura.

⁵ Mistura das aminas terciárias trioctilamina e tridecilamina

Originalmente a membrana de poliamida apresentava pressão de ruptura, para o sistema água-hexanona, igual à 0,03 bar e após o recobrimento a pressão de ruptura passou a ser igual à 1,2 bar. Esse aumento preveniu que o deslocamento da fase aquosa, presente nos poros, pela fase orgânica, estabilizando-se, assim, a interface. A estabilidade do recobrimento da membrana foi avaliada empregando o contactor de membrana para conduzir a reextração de ácido acético, presente em hexanona, utilizando água. Com isso, observou-se que a presença do recobrimento permitiu o emprego de vazões da fase orgânica, escoando pelo interior da fibra, mais elevadas em comparação com o módulo composto pela membrana não recoberta.

Outro trabalho que aborda essa temática foi realizado por Moraes (2015) no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Em sua tese, contactores de membrana de fibra oca foram utilizados na extração de ácido succínico presente em solução aquosa (50 g/L) utilizando como extratante uma amina terciária (TOA), uma amina primária (JM-T) e 1-octanol. As fibras ocas do contactor eram constituídas de diacetato de celulose, com diâmetro interno e espessura nominais de 200 μm e 15 μm , respectivamente, sendo a área superficial do módulo igual 0,9 m^2 . O sistema de extração foi montado de forma que as etapas de extração e reextração eram acopladas.

Sendo assim, na etapa de extração, as aminas TOA e JM-T apresentaram o maior percentual de recuperação do ácido (cerca de 75% para ambos os extratores). No entanto, a eficiência da etapa de reextração foi bastante baixa devido à alta estabilidade do complexo formado. Dessa forma, embora o 1-octanol tenha apresentado eficiência de extração baixa, a etapa de reextração apresentou eficiência superior à das aminas. Dessa forma, o maior percentual recuperação do processo (levando em conta ambas as etapas) foi atribuído ao octanol (em torno de 41%).

Por fim, Burgé e colaboradores (2016) estudaram a recuperação do ácido 3-hidroxipropiônico (3-HP) presente em uma solução sintética e em um meio fermentativo real. A recuperação do 3-HP foi avaliada através da extração física, a qual empregou n-decanol como solvente, e extração reativa utilizando trioctilamina (TOA) e Aliquat 336 diluídos em n-decanol. Os ensaios comprovaram que a extração física é menos eficiente do que a reativa na recuperação do ácido 3-hidroxipropiônico uma vez que o seu mecanismo de extração envolve somente o fenômeno de solubilização do 3-HP no n-decanol. Já nos ensaios de extração reativa, observou-se que o maior rendimento de extração (92,9%) foi obtido quando a separação ocorreu

em meio ácido e utilizando uma mistura de TOA e Aliquat 336 em n-decanol como fase orgânica extratora.

Os autores também acreditam que a extração foi, de fato, conduzida pelas moléculas de TOA e que o papel do Aliquat 336 no processo foi no sentido de favorecer a ligação entre o 3-HP e TOA, além de promover a estabilização do complexo ácido-amina formado. Uma outra variável analisada por Burgé *et al.* (2016) foi a concentração do ácido 3-hidroxi propiônico na alimentação, a qual não influenciou significativamente no rendimento de extração para a estreita faixa de concentração estudada (de 0,5 a 2 g/L). Finalmente, os testes de recuperação utilizando um meio fermentativo real apresentaram rendimento de extração menor em relação à solução modelo. Segundo os autores, esse comportamento é devido à competição entre o ácido e sais residuais utilizados como tampão (como, por exemplo, fosfato de potássio) do meio fermentativo.

2.5 Considerações finais

A partir da revisão da literatura, foi possível compreender que o ácido succínico consiste em um insumo químico de interesse científico e econômico devido as diversas aplicações possíveis para essa molécula orgânica. Nesse contexto, também foi verificado que apesar do ácido succínico apresentar duas rotas de produção distintas (petroquímica e biotecnológica), faz-se necessário estimular o emprego da rota biotecnológica a fim de que limitações associadas à rota petroquímica, como a emissão de CO₂ e esgotamento das reservas de petróleo, possam ser contornadas.

Nesse contexto, para que a produção do ácido succínico a partir da fermentação torne-se mais competitiva em relação a rota petroquímica, é necessário o desenvolvimento de um processo de recuperação do ácido que seja tecnicamente e economicamente viável. Os principais métodos de separação primária encontrados na literatura apresentam tanto vantagens como limitações, conforme discutido ao longo da revisão da literatura. Dentre esses métodos, destaca-se a extração líquido-líquido devido à simplicidade de operação e desempenho satisfatório para soluções diluídas.

Recentemente, o principal foco das pesquisas nessa temática consiste no desenvolvimento de solventes extratantes com melhor desempenho de extração e que sejam ambientalmente favoráveis. Com isso, ainda assim se observa uma lacuna na literatura quanto ao desenvolvimento do processo de recuperação do ácido succínico através da extração líquido-líquido, o qual é composto pelas etapas de extração e reextração do soluto. Além do estabelecimento das condições operacionais ótimas

desse processo, também é preciso identificar o tipo de equipamento mais adequado para conduzir essa operação. Na literatura, os contactores de membrana apresentam-se como a principal alternativa às colunas tradicionais. Devido ao contato não dispersivo entre as fases, o uso de contactores de membrana permite que solventes extratores com elevada solubilidade em água ou que formem emulsões possam ser utilizados sem ocasionar perdas significativas.

O principal objetivo dos trabalhos que abordam o uso de contactores para a extração líquido-líquido consiste em demonstrar a viabilidade técnica do uso desse tipo de equipamento. Conforme discutido, apesar do emprego de vazões de escoamento relativamente baixas nos trabalhos mencionados, o que ocasionou coeficientes de transferência de massa global relativamente baixos, ainda foi possível obter resultados satisfatórios, do ponto de vista da eficiência de extração. Sendo assim, este trabalho visa então contribuir para o desenvolvimento do processo de extração líquido-líquido do ácido succínico utilizando contactores de membrana.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparo das soluções

Os experimentos realizados nesta dissertação foram conduzidos no laboratório de Processos de Separação por Membranas (PAM), que integra o Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Os principais insumos utilizados estão listados na **tabela 3.1**. A solução do ácido succínico, também denominada de fase aquosa, foi preparada através da dissolução do ácido em água destilada, deionizada e microfiltrada de maneira que a sua concentração fosse igual à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A escolha dessa concentração baseou-se na composição de meios fermentativos reais reportados na literatura (CARVALHO *et al.*, 2014; PATERAKI *et al.*, 2016).

Tabela 3.1 – Insumos químicos utilizados nos experimentos

Insumo	Fabricante	Pureza (%)
Ácido succínico (AS)	Sigma Aldrich	99
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec	97
1-Octanol	Sigma Aldrich	99
1-Hexanol	Sigma Aldrich	98
Óxido de trioctilfosfina (TOPO)	Sigma Aldrich	99
Diisooctilamina	Sigma Aldrich	99
Ácido oleico	Merck	90
Óleo de girassol	Cargill	---

Já a fase orgânica, para certos experimentos devido às características físicas do extratante, consistia em soluções de concentração igual à $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Essas soluções foram obtidas através da diluição do extratante em 1-octanol. Nos testes avaliando o efeito do pH da fase aquosa no desempenho da extração, o pH da solução de ácido succínico foi ajustado através da adição de volumes definidos de solução de

hidróxido de sódio, com concentração de 5 mol·L⁻¹. Dessa forma, a eventual diluição da solução do ácido succínico provocada pela adição da solução alcalina pode ser considerada como desprezível.

3.2 Extração líquido-líquido convencional

Os ensaios de extração líquido líquido convencional visaram identificar o extratante mais adequado para o processo de extração, bem como avaliar o efeito da temperatura e do pH da fase aquosa. Sendo assim, os ensaios da influência da temperatura foram conduzidos à 30, 40 e 50 °C e os valores de pH da fase aquosa testados foram 2,43, 4,15, 4,90, 5,65 e 7,60. Esses valores de pH foram selecionados baseados no grau de ionização do ácido succínico.

Todos os experimentos foram conduzidos em tubos Falcon e colocando em contato volumes iguais (5 mL) da solução do ácido succínico e da fase orgânica. Os tubos foram agitados por 60 minutos em incubadora à 120 rpm. Ao final desse intervalo, a separação das fases aquosa e orgânica foi alcançada mantendo-se os frascos em repouso por 30 minutos e sob temperatura controlada. Após esse período, uma alíquota de 3 mL da fase aquosa foi coletada e diluída usando volume equivalente de água destilada, deionizada e microfiltrada.

As amostras foram então analisadas através de cromatografia líquida de alta eficiência afim de determinar a concentração do ácido succínico na fase aquosa. Já a concentração do ácido succínico na fase orgânica foi obtida através de balanço de massa. Cada experimento foi realizado em duplicata e os resultados reportados representam a média dos valores experimentais obtidos. Os resultados foram quantificados através do coeficiente de distribuição (K_D) e da eficiência de extração (E_{ext}) conforme descrito pelas **equações 3.1, 3.2**, respectivamente, sendo $C_{org,ext}^{eq}$ a concentração de equilíbrio do ácido succínico na fase orgânica $C_{aq,ext}^{eq}$ a concentração de equilíbrio do ácido na fase aquosa e $C_{aq,ext}^0$ a concentração inicial do ácido succínico na fase aquosa. Essas equações consideram volumes iguais das fases.

$$K_D = \frac{C_{org,ext}^{eq}}{C_{aq,ext}^{eq}} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$E_{ext} = \frac{C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}^{eq}}{C_{aq,ext}^0} = \frac{K_D}{1+K_D} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.2}$$

3.3 Sistema de extração usando contactores de membrana

Duas configurações distintas para o sistema de extração usando contactores de membrana foram montadas. O módulo com membranas na forma de fibras ocas utilizado em ambas as configurações consistiu no dialisador comercial Polyflux 17L, fabricado pela empresa Gambro® (**figura 3.1**). As especificações do módulo estão sumarizadas na **tabela 3.2**. Devido a problemas de corrosão pela ação do ácido succínico, todas as conexões, válvulas e manômetros empregados em ambas as configurações do sistema foram de aço inox. Para todos os experimentos, o escoamento ocorreu em modo co-corrente e com recirculação das fases, sendo o escoamento da alimentação (fase aquosa) pelo casco e o interior da fibra foi utilizada pela escoar a fase orgânica.

Tabela 3.2 – Especificações do módulo de membrana empregado nos ensaios de extração

Área Superficial (m²)	1,7
Comprimento do módulo (m)	0,28
Espessura parede fibra (µm)	50
Diâmetro interno (µm)	215
Diâmetro hidráulico d_h (m)	0,07
Comprimento da fibra (m)	0,29
Material Membrana	mistura de poliamida, poliariletersulfona e polivinilpirrolidona



Figura 3.1 – Módulo de membrana empregado nos ensaios de extração (BAXTER,2018)

Uma das configurações investigadas está representada na **figura 3.2**, a qual consiste no sistema denominado como processo desacoplado de extração. O objetivo dessa configuração é conduzir a etapa de extração e reextração separadamente de modo que, a partir dos resultados obtidos, os coeficientes de transferência de massa global pudessem ser determinados para cada uma das etapas. Sendo assim, esse sistema é composto por 2 rotâmetros (Conaut 440), com fundo de escala de 18 a 180 L·h⁻¹, 4 manômetros (Famabras), com fundo de escala de 0 a 2 bar e 1 válvula do tipo

gaveta para o controle a pressão da fase orgânica. Além disso, o sistema também contou com 2 bombas de diafragma (Remco 330) e 2 tanques de alimentação.

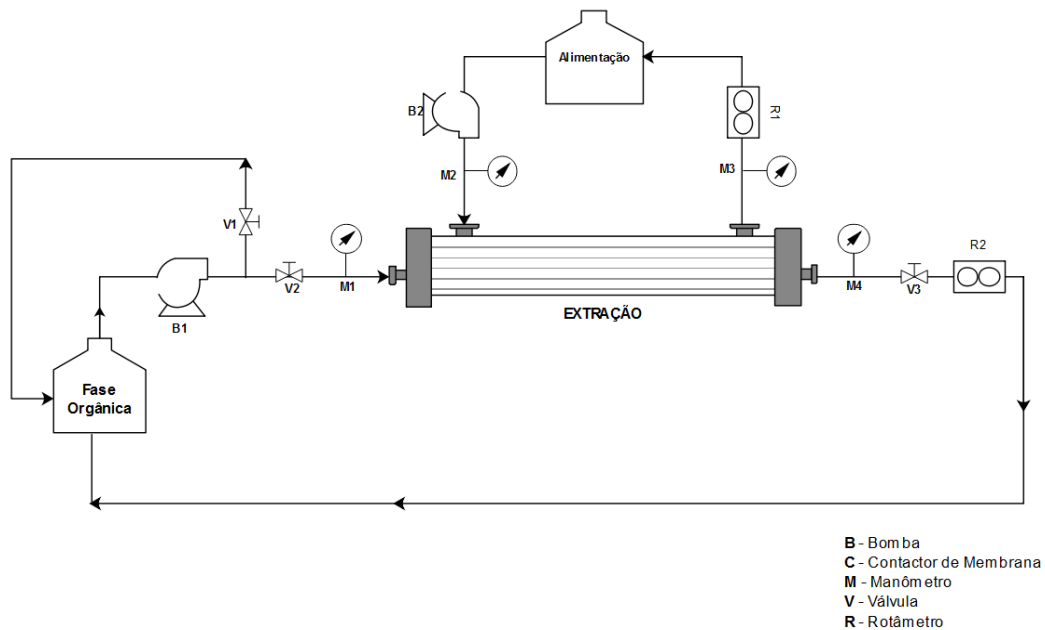


Figura 3.2 - Fluxograma do processo desacoplado de extração assistida por contactor

Já a outra configuração montada consistia no sistema denominado como processo acoplado de extração, no qual as etapas de extração e reextração ocorrem simultaneamente (**figura 3.3**). O objetivo dos experimentos realizados com essa configuração foi promover a validação do modelo matemático proposto para o processo de extração acoplado.

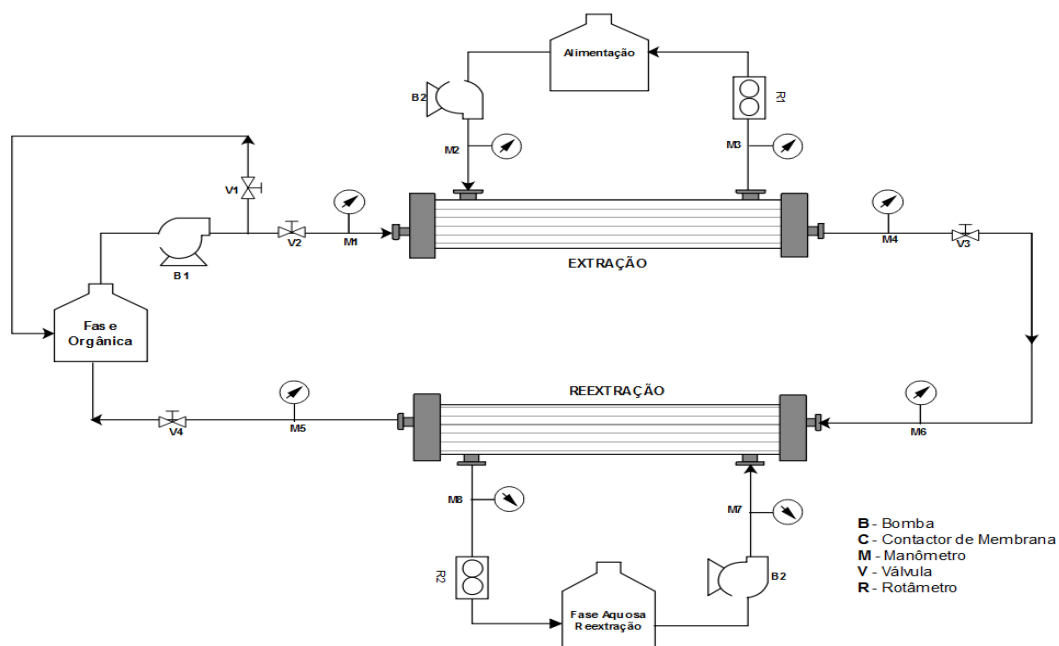


Figura 3.3 - Fluxograma do processo acoplado de extração assistida por contactor

3.4 Extração assistida por contactores de membrana

3.4.1 Processo desacoplado

Os experimentos conduzidos nesta etapa visaram avaliar a viabilidade do uso de contactores na extração líquido-líquido do ácido succínico e na sua reextração da fase extratora em etapas separadas. Com esses experimentos, também foi possível obter dados relativos ao equilíbrio termodinâmico (coeficiente de distribuição K_D) e à cinética do processo de extração (coeficiente global de transferência de massa K_g). As condições experimentais e as propriedades físicas das soluções utilizadas nos ensaios dessa etapa estão sumarizadas na **tabela 3.3 e 3.4**, respectivamente.

Tabela 3.3 – Condições experimentais dos ensaios de extração assistida por contactores de membrana desacoplado

Ensaio	Extratante	Reextração	Conc. H ₂ Suc (g/L)	Q _{FA} (L/h)	Q _{Fo} (L/h)
1	1-Octanol	NaOH 0,03M	20	44	24
2	1-Octanol	NaOH 0,03M	20	72	24
3	Óleo de girassol	-----	10	72	1,7
4	Óleo de girassol	-----	30	72	1,7

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e com duração de 5 horas. Nos experimentos desacoplados de extração, o volume da solução de ácido succínico e da fase orgânica foram idênticos e iguais à 600 mL. Ao longo do experimento, alíquotas da fase aquosa foram coletadas e analisadas através de cromatografia líquida para a determinação da concentração do ácido. Já nos ensaios desacoplados de reextração, a fase orgânica contendo ácido succínico (obtida na etapa de reextração) foi utilizada como a fase orgânica e uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração igual à 0,03M foi utilizada como a fase aquosa do sistema. Similarmente, o acompanhamento do experimento deu-se através da coleta de alíquotas da fase aquosa em intervalos de tempo definidos.

Afim de garantir a estabilização da interface, todos os experimentos iniciaram-se como o escoando da fase aquosa pelo lado externo às fibras (casco) e uma vez que o módulo estava completamente preenchido pelo o líquido, iniciou-se a circulação da fase orgânica pelo interior das fibras. Esse procedimento garantiu que os poros da

membrana foram preenchidos pela fase aquosa, além de prevenir a dispersão de uma fase na outra através dos poros. Igualmente, a escolha das vazões de operação levou em consideração que a diferença de pressão entre a fase orgânica escoando no interior da fibra e a fase aquosa no casco não ultrapassasse 0,2 bar a fim de prevenir a permeação da fase orgânica para a fase aquosa.

Tabela 3.4 – Propriedades físicas das fases empregadas nos ensaios de extração desacoplado

Ensaio	Propriedade	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Fase Aquosa Reextração
1 e 2	ρ (Kg/m ³)	989 ^(*)	822 ^(**)	979 ^(§)
	η (cP)	1,02 ^(*)	7,37 ^(**)	1,02 ^(§)
3, 4 e 5	ρ (Kg/m ³)	989 ^(*)	930 ^(¶)	979 ^(§)
	η (cP)	1,02 ^(*)	48,8 ^(¶)	1,02 ^(§)

Dados experimentais obtidos de: (*) Moraes (2011); (**) Bhattacharjee e Roy (2010); (§) Vázquez *et al.*, 1996) e (¶) Esteban *et al.* (2012)

De forma similar aos ensaios de extração convencional, o desempenho dos sistemas de extração por contactores de membrana foi avaliado através do coeficiente de distribuição (K_d), da eficiência de extração (E_{EXT}), além da eficiência de reextração (E_{REXT}) e a eficiência global do processo (E_{GLOBAL}). As equações 3.3 e 3.4 definem com E_{REXT} e E_{GLOBAL} foram calculados.

$$E_{rext} = \frac{C_{aq, rext} V_{aq, rext}}{C_{org} V_{org}} * 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

$$E_{global} = \frac{C_{aq, rext} V_{aq, rext}}{C_{aq}^0 V_{aq, ext}} * 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

3.4.2 Processo acoplado

Já os ensaios do processo acoplado de extração, nos quais as etapas de extração e reextração ocorrem simultaneamente, as condições experimentais estão sumarizadas na **tabela 3.4**. A duração desses experimentos foi de 12 horas e conduzidos à temperatura ambiente em recirculação. Os volumes da alimentação, da fase orgânica e da fase aquosa de reextração foram idênticos e iguais à 900 mL. Para esses experimentos, os solventes utilizados foram o óleo de girassol (**tabela 3.6**) e o ácido oleico (**tabela 3.7**), além da fase aquosa extratora consistir em uma solução aquosa de hidróxido de sódio.

Tabela 3.5 – Condições experimentais dos ensaios de extração assistida por contactores de membrana acoplado

Ensaio	Extratante	Reextração	Conc. H ₂ Suc (g/L)	Q _{FA} (L/h)	Q _{Fo} (L/h)
1	Óleo de girassol	Solução aquosa NaOH	20	72	1,2
2	Ácido oleico	Solução aquosa NaOH 0,31M	20	72	2,5

De forma similar ao processo desacoplado, o acompanhamento do experimento deu-se através da coleta de amostras da fase aquosa de extração (solução de ácido succínico) e da fase aquosa de reextração (solução de hidróxido de sódio) em intervalos de tempo definidos. Por balanço de massa foi possível obter a concentração do ácido na fase orgânica. A quantificação dos resultados também foi feita através do coeficiente de distribuição, para a extração e reextração, além da eficiência de extração, reextração e global do processo.

Tabela 3.6 –Propriedades físicas das fases empregadas no ensaio de extração acoplado usando óleo de girassol

	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Fase Aquosa Reextração
Densidade (Kg/m ³)	989 ^(*)	911 ^(**)	987 ^(***)
Viscosidade (cP)	1,02 ^(*)	44,16 ^(**)	1,02 ^(***)

Dados experimentais obtidos de: (*) Moraes (2011); (**) Esteban *et al.* (2012); (***) Vázquez *et al.*, 1996)

Tabela 3.7 – Propriedades físicas das fases empregadas no ensaio de extração acoplado usando ácido oleico

	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Fase Aquosa Reextração
Densidade (Kg/m ³)	989 ^(*)	888 ^(**)	987 ^(***)
Viscosidade (cP)	1,02 ^(*)	23,90 ^(**)	1,02 ^(***)

Dados experimentais obtidos de: (*) Moraes (2011); (**) Valeri; Meirelles (1997) Esteban *et al.* (2012); (***) Vázquez *et al.*, 1996)

3.5 Metodologia analítica

Ao final de todos os experimentos, a concentração de ácido succínico na fase aquosa foi determinada através de cromatografia líquida de alta performance (HPLC). O cromatógrafo (*Agilent 1200*) foi equipado com coluna e pré coluna Supelcosil LC-18

e utilizou solução aquosa de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) como fase móvel, sendo a vazão empregada de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a temperatura da operação igual à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A detecção foi baseada no UV-visível a 210 nm .

A concentração do ácido succínico na fase orgânica foi calculada por balanço de massa. Além disso, quando necessário, as amostras foram acidificadas pela adição de volumes conhecidos de solução aquosa de H_3PO_4 (25% v/v) a fim de que as amostras apresentassem pH entre 2,25 e 2,45. A eventual diluição da solução provocada pela adição da solução ácida foi considerada como desprezível.

3.6 Procedimentos complementares

3.6.1 Caracterização da membrana

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para determinar a morfologia da membrana de fibra oca presente no módulo. A análise foi conduzida no laboratório multiusuário de microscopia eletrônica e microanálise do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O preparo da amostra para essa análise consistiu em mergulhar a fibra em nitrogênio líquido e em seguida fraturá-la a fim de que a seção transversal da fibra pudesse ser visualizada. Após esse procedimento, as fibras foram metalizadas e então encaminhadas para a análise no microscópio.

Além disso, a permeabilidade hidráulica da membrana também foi determinada através de testes de permeação em diferentes condições de pressão. Para cada condição de pressão, o fluxo de permeado de água foi medido e o gráfico do fluxo de permeado em função da pressão consiste em uma reta passando pela origem, sendo a permeabilidade hidráulica representada pelo coeficiente angular da reta.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Extração líquido-líquido convencional

4.1.1 Triagem dos extratantes

A **figura 4.1** mostra a eficiência de extração obtida nos ensaios de extração líquido-líquido a 30 °C para os solventes testados. Os resultados apresentados consistem na média das medidas obtidas em duplicata e as barras de erro representam a amplitude dessas medidas. Os resultados da extração física, utilizando 1-hexanol e 1-octanol como solvente, apontam que o 1-octanol apresentou menor eficiência de extração do que o 1-hexanol, sendo esse comportamento também observado nas outras temperaturas avaliadas. A explicação para esse fato está relacionada à polaridade dessas moléculas, que é responsável pela capacidade do solvente em solubilizar o ácido na fase orgânica.

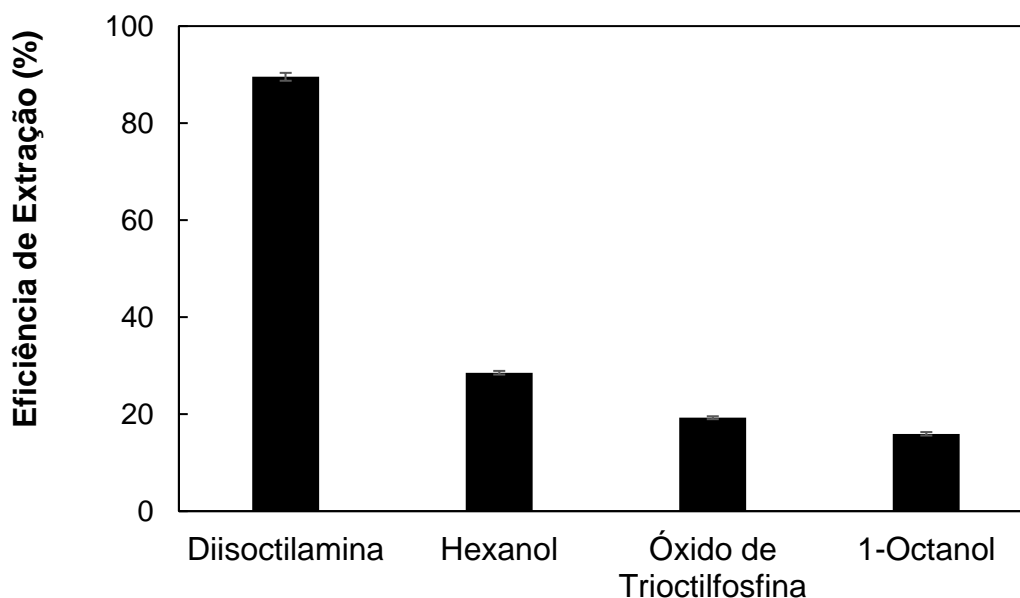


Figura 4.1 – Eficiência de extração dos extratantes a 30 °C

Nesse sentido, a polaridade dos álcoois diminui com o aumento da cadeia carbônica e, conseqüentemente, é de se esperar que a eficiência de extração seja

mais elevada quando álcoois de cadeia menores são utilizados, seja como solvente (extração física) ou como diluente nos casos de extração reativa. Os valores dos coeficientes de distribuição para os extratantes testados, a 30 °C, também apresentam esta mesma tendência (**tabela 4.1**).

Tabela 4.1 – Coeficiente de distribuição K_d para os extratantes testados a 30 °C

Extratante	Coeficiente de Distribuição (K_d)
Diisocetilamina	8,62 ± 0,750
1-Hexanol	0,46 ± 0,010
Óxido de Trioctilfosfina	0,29 ± 0,005
1-Octanol	0,24 ± 0,005

Esse comportamento está de acordo com os resultados reportados em trabalhos similares, como no caso de Aşçi e Inci (2010). Os autores observaram que, nos ensaios de extração física do ácido succínico, a maior eficiência de extração foi obtida para o solvente 1-octanol (16,89%) enquanto que o hexano, solvente apolar, apresentou a menor eficiência (0,96%). Igualmente, Kurzrock e Weuster-Botz (2011) constataram que o tamanho da cadeia do diluente afetou a extração reativa do ácido succínico, utilizando aminas como extratante. Nesse caso, a eficiência de extração foi tão maior quanto menor fosse a cadeia carbônica do álcool utilizando como diluente. Por fim, Chemarin *et al.* (2017) investigaram a extração líquido-líquido do ácido 3-hidroxiopropiônico (3-HP) usando trioctilamina diluída em álcoois com tamanho de cadeia distintos e a eficiência da extração do 3-HP foi tanto maior quanto menor fosse a cadeia carbônica do diluente. Segundo os autores, esse comportamento não se deve apenas à maior hidrofiliabilidade conferida às cadeias menores, mas também por conta de efeitos estéricos.

Além disso, ao comparar a eficiência da extração física com a da extração reativa, constatou-se que a extração do ácido succínico utilizando o óxido de trioctilfosfina dissolvido em 1-octanol resultou em um coeficiente de distribuição (0,29) maior do que o valor obtido utilizando o 1-octanol puro (0,24). É de se esperar que esse valor seja maior uma vez que os compostos organofosforados apresentam expressiva capacidade de solvatar o ácido na fase orgânica, devido a sua habilidade

de estabelecer ligações de hidrogênio, o que implica no aumento da solubilidade do ácido na fase orgânica (SPRAKEL e SCHUUR, 2018).

Por fim, o extratante de maior desempenho foi a amina secundária bis(2-etilhexil)amina, também denominada de diisocetilamina, sendo capaz de remover 89,5% do soluto. Esse resultado é superior ao desempenho das aminas terciárias dissolvidas em 1-octanol, que representa um dos sistemas de extração reativa mais comumente investigados na recuperação de ácidos carboxílico (KURZROCK; WEUSTER-BOTZ; 2011). Esse comportamento estende-se à extração de outros ácidos carboxílicos, conforme observado por Kaur e Elst (2014). Através do estudo de 136 sistemas de extração, compostos por aminas primárias, secundárias e terciárias diluídas em diluentes polares e apolares, os autores também verificaram o desempenho superior das aminas secundárias na extração do ácido itacônico.

Sendo assim, no projeto de um processo de extração, além do conhecimento da eficiência de extração e do coeficiente de distribuição do extratante, também se faz necessário investigar a influência de variáveis operacionais, como temperatura e pH, a fim de que as condições de operação do processo, para as etapas de extração e reextração, possam ser definidas.

4.1.2 *Efeito da Temperatura*

A influência da temperatura no coeficiente de distribuição (K_d) e na eficiência de extração (E_{ext}) para os diversos extratantes é mostrada nas **figuras 4.2, 4.3 e 4.4**, sendo as linhas pontilhadas utilizadas para sinalizar a tendência dos dados experimentais. Nesse sentido, observa-se que o aumento da temperatura promoveu a diminuição da eficiência de extração e do coeficiente de distribuição para todos os casos analisados. É importante salientar que essa redução nos valores de K_d e E_{ext} foi mais pronunciada para a diisocetilamina.

Na literatura, essa mesma tendência é observada para casos de extração física e reativa de ácidos carboxílicos. Marti (2016) investigou o efeito da temperatura na extração de ácido acético usando triocetilamina como extratante. O autor reportou que o aumento da temperatura de 25 °C para 45°C promoveu uma redução de 8,4% na eficiência de extração. Igualmente, Moraes (2015) também avaliou a influência da temperatura em ensaios de extração de ácido succínico usando triocetilamina diluída em 1-octanol como fase extratora e os resultados obtidos, do ponto de vista estatístico, foram idênticos para as três condições de temperatura testadas (25, 40 e 60 °C). A eficiência de extração e o coeficiente de distribuição de outros ácidos

carboxílicos como os ácidos pirúvico (PAL *et al.*,2015), levulínico (USLU e KIRBAŞLAR, 2013), acrílico, propiônico e butírico (KESHAV *et al.*, 2009) também apresentaram comportamento inversamente proporcional ao aumento da temperatura.

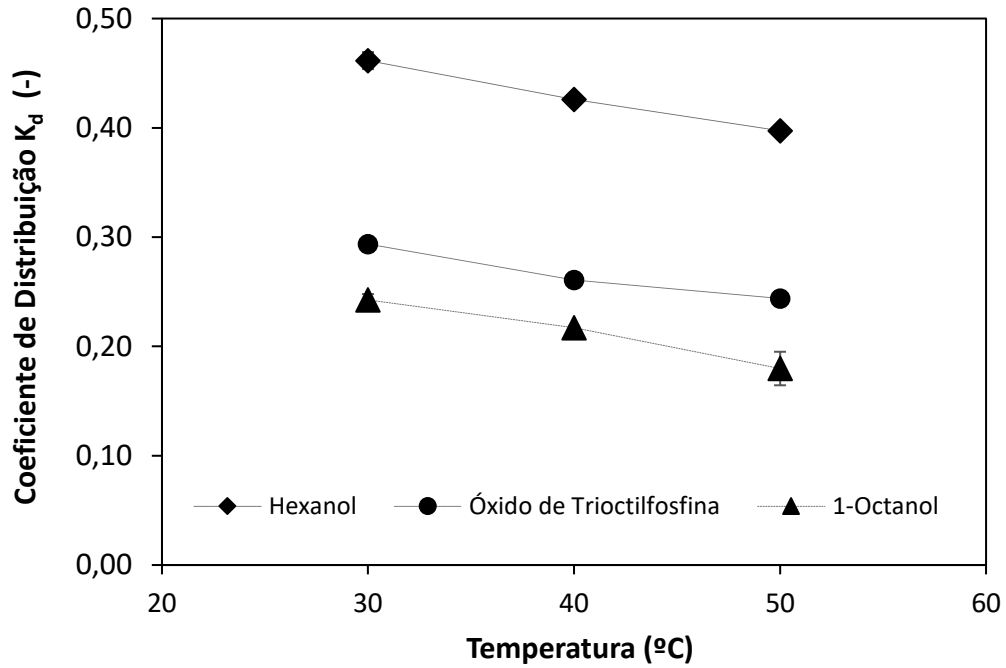


Figura 4.2 – Efeito da temperatura no K_d do ácido succínico em diversos extratantes.

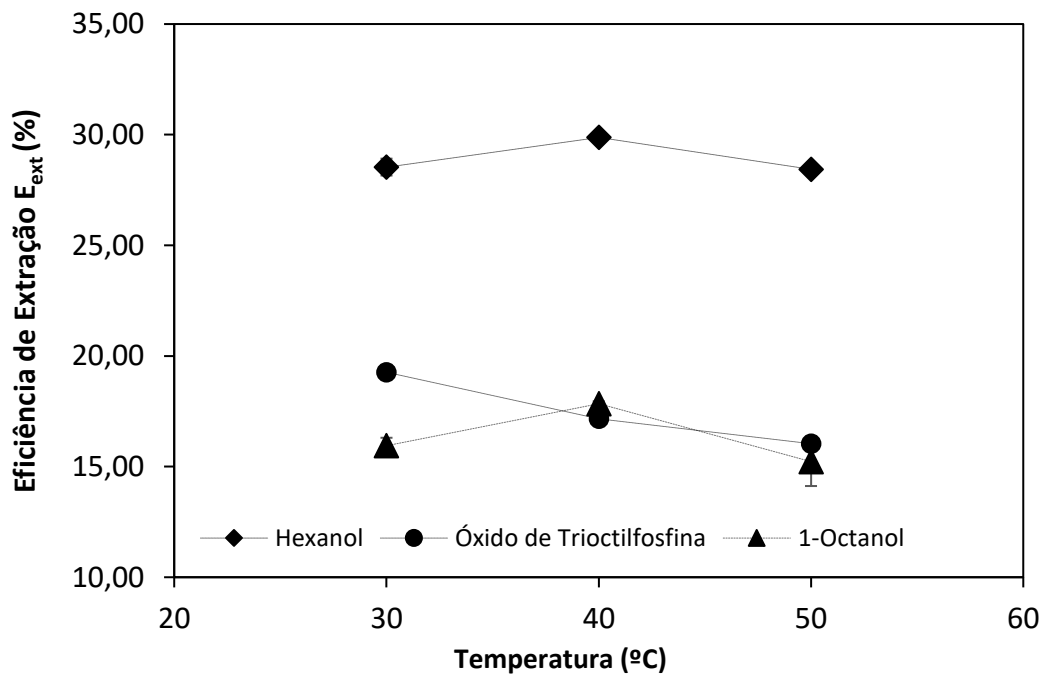


Figura 4.3 – Efeito da temperatura na E_{ex} do ácido succínico em diversos extratantes.

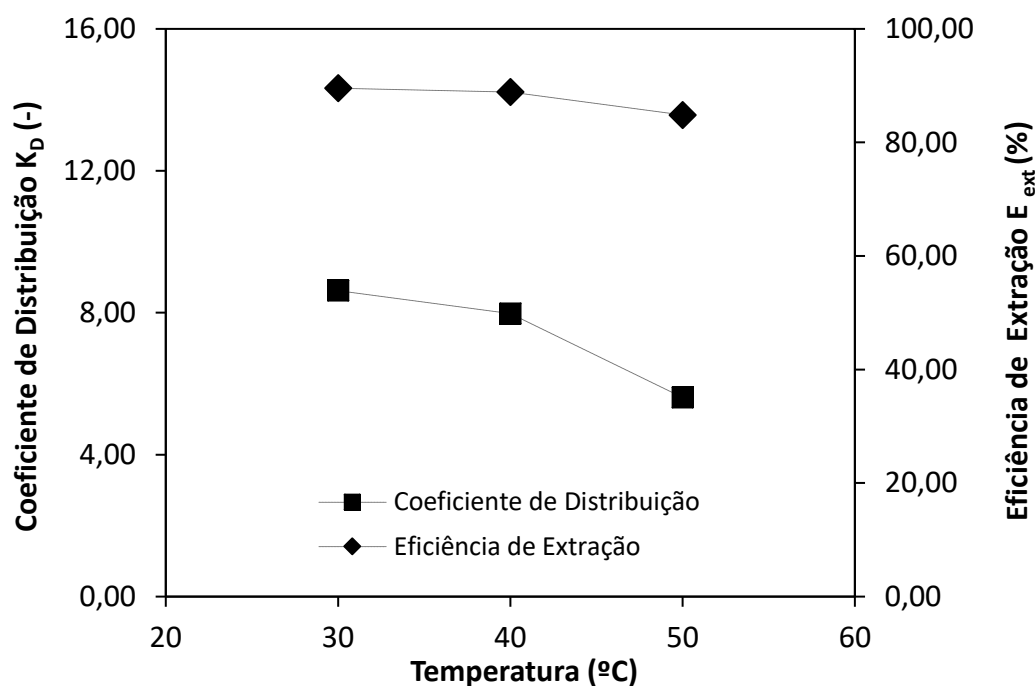


Figura 4.4 – Efeito da temperatura em E_{ext} e K_d do ácido succínico em diisocetilamina.

Os resultados obtidos podem ser explicados através do entendimento de como a temperatura afeta diversos fatores que governam o equilíbrio no processo de extração. Nesse sentido, nos ensaios de extração empregando 1-hexanol, óxido de trioctilfosfina e 1-octanol como solvente, em que o mecanismo de extração é baseado em ligações de hidrogênio, a principal variável afetada pela temperatura é a solubilidade do ácido em ambas as fases. Sendo assim, o aumento da temperatura provoca um aumento da solubilidade do ácido na fase orgânica e amplifica ainda mais a sua afinidade pela fase aquosa (LI *et al.*, 2010). Além disso, o fenômeno de co-extração da água também é beneficiado pelo aumento da temperatura, ocasionando, portanto, a redução do coeficiente de distribuição (CANARI e EYAL, 2004).

Já no caso da diisocetilamina, em que o principal mecanismo de extração é através da formação de par iônico, além da solubilidade, a constante de dissociação (K_a) do ácido também consiste em uma variável que é função da temperatura. (CANARI e EYAL, 2004; EDA *et al.*, 2018). A redução da constante de dissociação do ácido láctico com o aumento da temperatura foi reportado por Krzyzaniak *et al.* (2014), o que implica na atenuação das interações responsáveis pela formação do complexo ácido-extratante e, conseqüentemente, justifica a redução da eficiência de extração.

Entretanto, os resultados apontaram que os principais parâmetros da extração do ácido succínico, K_d e E_{ext} , foram pouco sensíveis a mudanças na temperatura, com variações inferiores a 35% e 17%, respectivamente. Sendo assim, é possível afirmar

que a hipótese de conduzir a etapa de extração à temperatura ambiente e a etapa de reextração a temperaturas mais elevadas, como estratégia para desestabilizar o sistema e recuperar o ácido presente na fase orgânica, não representa uma abordagem viável para a recuperação eficiente do ácido.

4.1.3 Efeito do pH da fase aquosa

A **figura 4.5** apresenta os resultados do efeito do pH da fase aquosa na eficiência de extração. Consta-se que o aumento do pH promoveu uma redução significativa da eficiência de extração para todos os solventes analisados. É importante salientar que o ácido succínico é um ácido dicarboxílico fraco, ou seja, ele pode existir em 3 formas distintas: neutro, íon monovalente ou divalente. A distribuição das diferentes formas em função do pH é quantificada pela equação de Henderson-Hasselbach, cujo comportamento é ilustrado na **figura 4.5**, a qual leva em consideração as constantes de dissociação do ácido. Os valores de pK_{a1} e pK_{a2} para o ácido succínico são 4,21 e 5,60, respectivamente (JANSEN e VAN GULIK, 2014).

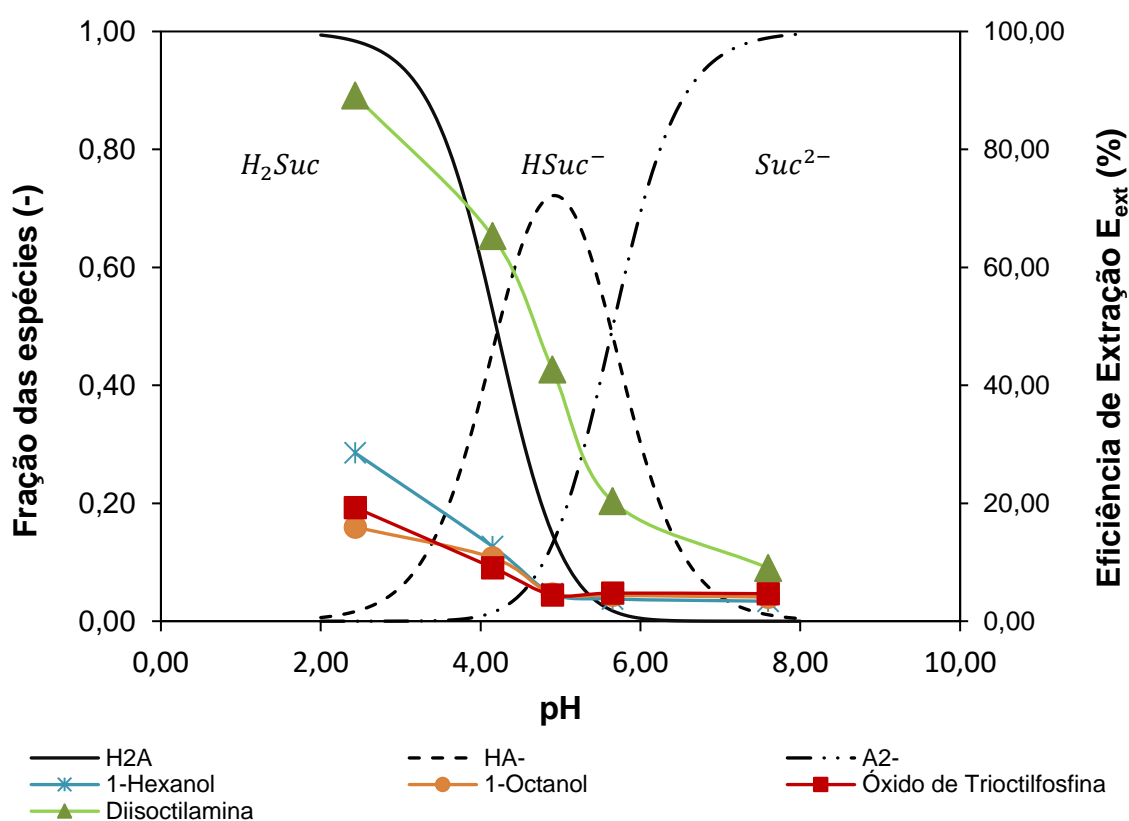


Figura 4.5 – Efeito do pH da fase aquosa em E_{ext} e K_d para os diferentes solventes

Nesse sentido, para valores de pH abaixo do pK_{a1} (4,21), a espécie predominante na fase aquosa é o ácido succínico não dissociado (H_2A) e, conforme apontam os resultados, os sistemas de extração apresentaram o melhor desempenho para essa mesma faixa de pH. Dessa forma, infere-se que as interações que os solventes testados estabelecem com o soluto ocorrem prioritariamente com a forma neutra do ácido succínico. Esta tendência também é verificada para os valores de coeficiente de distribuição obtidos, que estão apresentados na **tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Coeficientes de distribuição em função do pH obtidos para os diferentes extratantes testados a 30 °C

pH	Extratante			
	Diisocetilamina	1-Hexanol	Óxido de Trioctilfosfina	1-Octanol
2,43	8,21	0,52	0,34	0,29
4,15	1,88	0,24	0,19	0,22
4,90	0,74	0,14	0,13	0,14
5,65	0,26	0,13	0,14	0,13
7,60	0,10	0,12	0,14	0,13

Esses resultados têm sido amplamente verificado na literatura, como no trabalho de Jun *et al.*, 2007. Nesse caso, os autores constataram que a eficiência de extração do ácido succínico por trioctilamina diluída em 1-octanol tendeu a zero para valores de pH acima de 6,35. Igualmente, Umpuch *et al.* (2016) reportaram que o aumento do pH de 2 a 6 promoveu uma redução do coeficiente de distribuição do ácido maléico superior à 80% em ensaios de extração usando amina terciária. Prochaska *et al.* (2018) também observaram uma redução considerável da capacidade de extração do composto organofosforado Cyanex 923® quando pH da solução de ácido succínico aumentou de 2 para 4,3.

Mais especificamente, os resultados demonstraram que os solventes mais sensíveis à variação do pH foram o 1-hexanol e a diisocetilamina, nos quais notou-se uma redução superior à 90% da sua eficiência de extração quando o pH da fase aquosa foi acrescido de 2,43 para 7,60. Além disso, é importante destacar que os extratantes 1-hexanol, 1-octanol e óxido de trioctilfosfina apresentaram o maior declínio do seu desempenho quando o pH foi acrescido de 4,15 para 4,90. Esse comportamento foi estudado por Eyal e Canari (1995), que afirmaram que o efeito do pH na extração de ácidos carboxílicos está diretamente relacionado ao mecanismo de extração.

Dessa forma, os autores afirmam que, em casos de extração baseadas em ligações de hidrogênio, o declínio da eficiência de extração será mais pronunciado para valores de pH próximos do pKa do ácido, conforme foi obtido para os solventes 1-hexanol, 1-octanol e óxido de trioctilfosfina. Já no caso da extração reativa utilizando aminas alifáticas, os autores afirmam que maior redução da eficiência de extração é observada para valores de pH próximos do pKa da amina, uma vez que o mecanismo de extração consiste na formação de par iônico.

Essa dependência do pH pode ser explicada através da variação da solubilidade do ácido succínico em água em função do pH. Li *et al.* (2010) verificaram que a solubilidade do ácido succínico não só aumenta com o aumento da temperatura, mas também com o aumento do pH. Utilizando os dados reportados pelos autores, foram obtidos gráficos da solubilidade do ácido succínico e o coeficiente de distribuição em função do pH, representados pelas **figuras 4.6 e 4.7**. Nessas figuras, observa-se que a solubilidade do ácido succínico aumenta com o aumento do pH e o coeficiente de distribuição apresenta tendência completamente oposta.

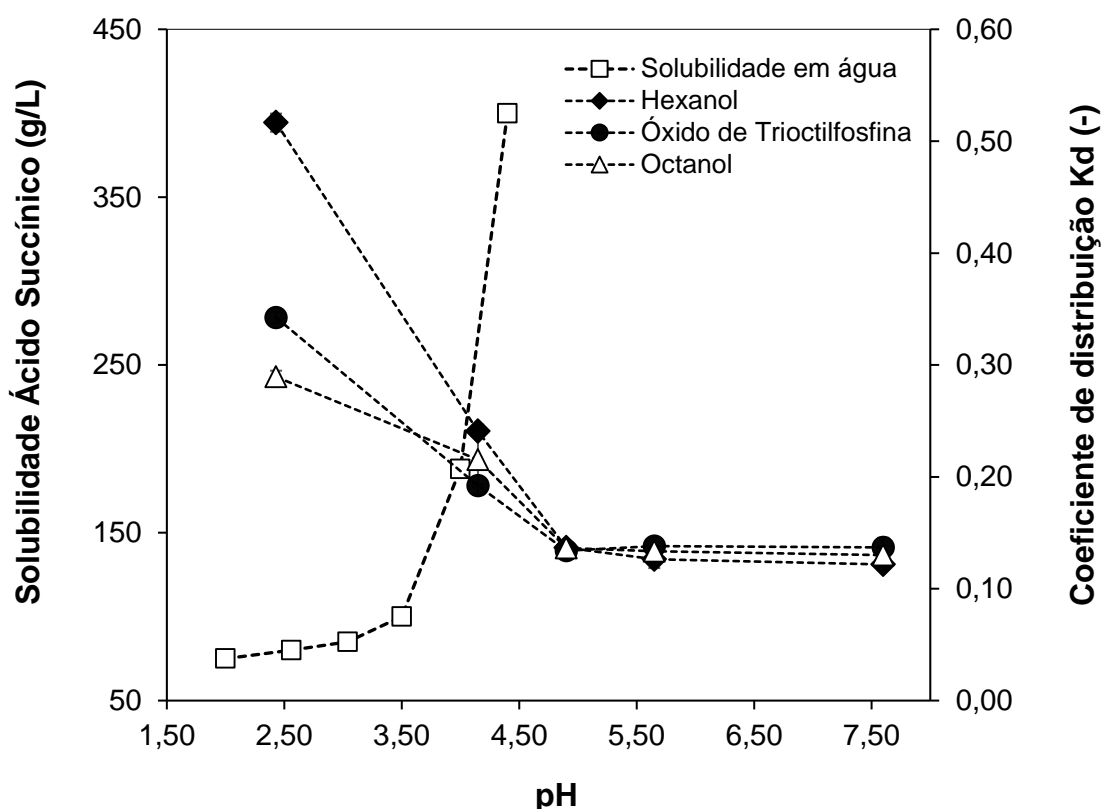


Figura 4.6 – Efeito do pH da fase aquosa em na solubilidade do ácido succínico em água e no coeficiente de distribuição K_d para os diferentes solventes (dados de solubilidade extraídos de Li *et al.* (2010))

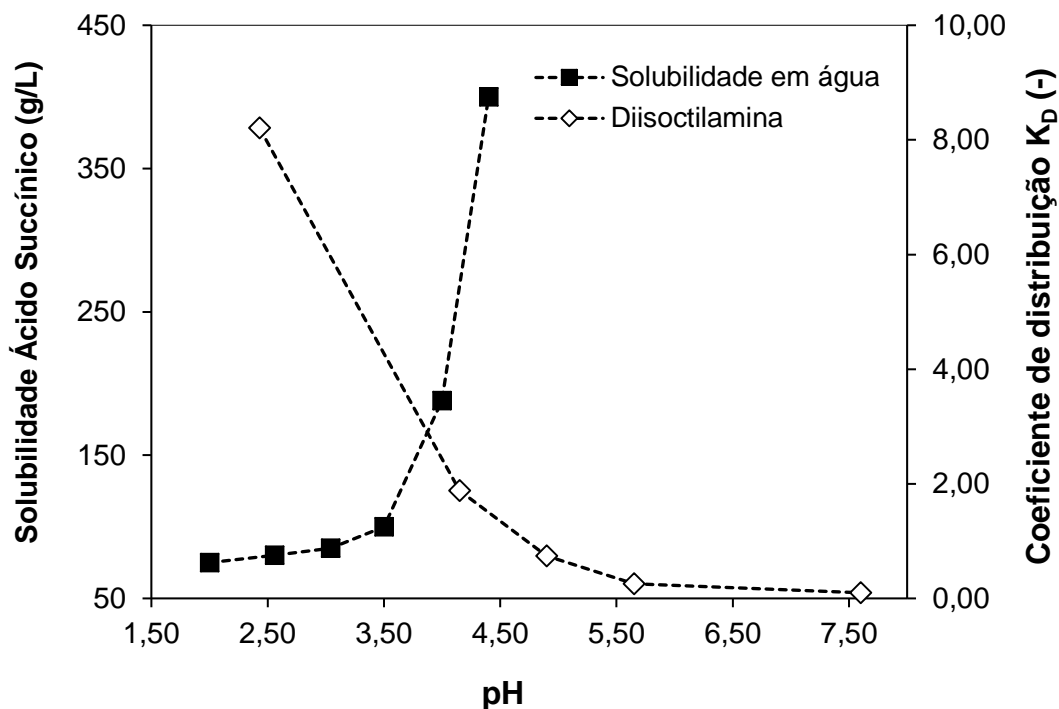


Figura 4.7 – Efeito do pH da fase aquosa em na solubilidade do ácido succínico em água e no coeficiente de distribuição K_d para a diisocetilamina (dados de solubilidade extraídos de Li *et al.* (2010))

É importante destacar que a expressiva dependência da eficiência de extração em relação ao pH da alimentação pode ser explorada para promover a reextração do ácido presente na fase orgânica. Os resultados apontaram que os maiores valores de eficiência de extração do ácido succínico foi obtido para valores de pH menores que o seu pK_{a1} . Em outras palavras, o transporte do ácido succínico da fase aquosa para a fase orgânica não ocorre de forma significativa em meio básico. Dessa forma, é de se esperar que ao utilizar uma fase aquosa com pH superior o pK_{a1} do ácido succínico na etapa de reextração, ácido succínico presente na fase orgânica seja majoritariamente transportado para a fase aquosa de reextração. Sendo assim, nos experimentos de extração assistida por contactores de membrana, a etapa de extração será conduzida em meio ácido, enquanto que a reextração será conduzida utilizando uma solução aquosa alcalina.

4.1.4 Considerações finais

Em suma, os testes exploratórios de extração indicaram que os extratantes mais adequados, do ponto de vista da eficiência de extração e sensibilidade a variações das condições operacionais (pH) foram o 1-hexanol e a diisocetilamina. No entanto, optou-se por realizar os experimentos de extração assistida por contactores de membrana utilizando o 1-octanol considerando outros fatores igualmente

relevantes. Um deles consiste na solubilidade do solvente em água, sendo o 1-octanol consideravelmente menos solúvel em água ($0,59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) do que a do 1-hexanol ($5,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (YALKOWSKY *et al.*, 2010). Além disso, a modelagem do processo desacoplado de extração assistida por contactores, que culminou nas equações 2.21 e 2.25, apontou a relação inversamente proporcional entre o coeficiente de distribuição (K_D) e a concentração do soluto na fase aquosa alimentação e na fase aquosa de reextração.

$$C_{aq,ext} = \frac{V_{aq}C_{aq,ext}^0}{(V_{org}K_{D,ext} + V_{aq})} + \beta_{ext} \cdot e^{-\alpha_{ext}t} \quad \text{Equação 2.21}$$

$$C_{aq,rect} = \frac{V_{org}C_{org,rect}^0}{V_{aq} + K_{D,rect}V_{org}} + \beta_{rect} \cdot e^{-\alpha_{rect}t} \quad \text{Equação 2.25}$$

Dessa forma, quanto maior for o valor de K_D , maior será a eficiência de extração e menor será a eficiência da etapa de reextração, o que implicaria no emprego de uma grande quantidade de solvente, além de perdas do soluto. Com isso, apesar do 1-octanol apresentar a eficiência na etapa de extração relativamente baixa ($K_D = 0,24$), espera-se que a eficiência do processo, considerando as etapas de extração e reextração, ao utilizar esse solvente seja superior a do sistema empregando diisocetilamina.

Além disso, é importante destacar que embora sejam de interesse científico, solventes orgânicos, comumente empregado para extração física e reativa de ácidos carboxílicos, não são adequados para operações em escala industrial devido aos impactos ambientais causados e limitações de operação associados à alta volatilidade e inflamabilidade desses insumos químicos. Sendo assim, fez-se necessário a busca por um solvente com características pertinentes, tanto do ponto de vista técnico quanto ambiental. Nesse sentido, optou-se por utilizar o óleo de girassol como um solvente alternativo na extração do ácido succínico. Além do baixo custo, o óleo de girassol foi escolhido devido a sua baixa solubilidade em água e por ter sido empregado por outros autores em ensaios de extração (BAUDOT *et al.*, 2001; HOSSAIN e MAISURIA, 2008).

No entanto, ao realizar os ensaios de extração líquido-líquido por contato direto utilizando o óleo de girassol, observou-se a formação de emulsão quando as fases foram agitadas. Dessa forma, uma alternativa para contornar essa limitação consiste em conduzir o processo de extração utilizando contactores de membrana, o que será investigado no capítulo seguinte. Além do óleo de girassol, o ácido oleico também foi selecionado como solvente alternativo uma vez que atende aos principais critérios a

serem considerados na escolha do solvente, como imiscibilidade e possível baixo coeficiente de distribuição (K_D) devido ao caráter altamente apolar. Os ensaios de extração convencional utilizando esse solvente confirmaram essa hipótese, obtendo-se K_D igual à 0,03 e eficiência de extração igual à 2,54%

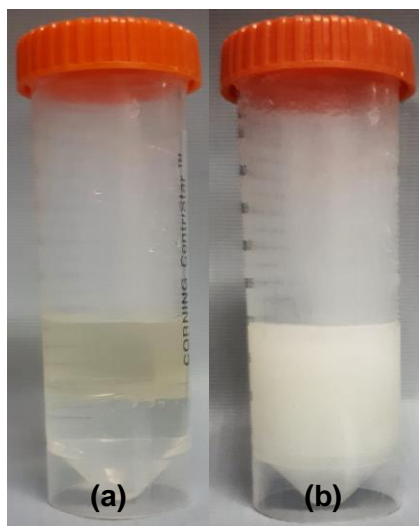


Figura 4.8 – (a) Solução de ácido succínico e óleo de girassol em contato antes da agitação (b) Emulsão formada após a agitação

4.2 Extração assistida por contactores de membrana

4.2.1 Caracterização estrutural da membrana

Um dos parâmetros de caracterização da membrana consistiu na permeabilidade hidráulica, igual a 13,5 L/h·m²·bar. De acordo com Mulder (1996), esse valor corresponde à permeabilidade de membranas de ultrafiltração. Esse fato foi, então, confirmado através das fotomicrografias mostradas na **figura 4.9**.

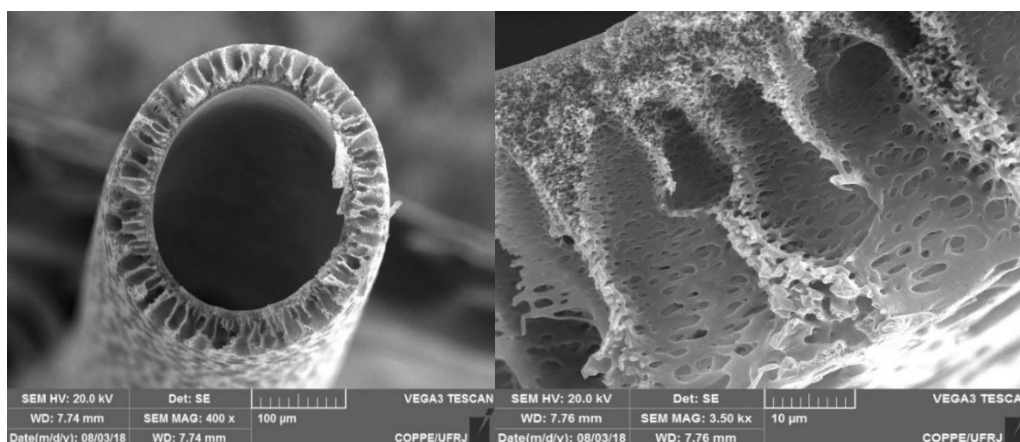


Figura 4.9 – Fotomicrografias da membrana na forma de fibra oca Polyflux®

Nessas figuras é possível observar a estrutura assimétrica e porosa da fibra oca, sendo os poros maiores localizados na parte externa da fibra. Hedayat *et al.* (2012) investigaram a morfologia das membranas Polyflux® e obtiveram 0,401 µm para o diâmetro médio de poro da parte interna. Já para estimação do diâmetro dos poros da parte externa mostrou que existe uma ampla faixa de diâmetros de poro nessa região, a qual varia de 0,45 a 20,40 µm. Dessa forma, como os poros menores da fibra oca estão localizados na parte interna, optou-se por escoar a fase que não molha a membrana (fase orgânica) por dentro das fibras.

4.2.2 Processo desacoplado utilizando 1-octanol como solvente

A extração assistida por contactores de membrana foi inicialmente investigada utilizando 1-octanol como solvente e empregando um único módulo de membrana. Dessa forma, as etapas de extração e reextração ocorreram separadamente. Para a etapa de extração, foram avaliadas duas condições de vazão de escoamento da fase aquosa (Q_{aq} igual à 44 L·h⁻¹ e 72 L·h⁻¹) e manteve-se a vazão da fase orgânica constante ($Q_{org} = 24$ L·h⁻¹). Nesses experimentos, a fase orgânica escoou no interior das fibras enquanto que a fase aquosa foi alimentada através do casco.

A condição de escoamento das fases foi avaliada através do cálculo do número de Reynolds (**equação 4.1**), sendo v a velocidade de escoamento, ρ e η a densidade e viscosidade da fase em questão, respectivamente, e D o diâmetro da seção. Para o escoamento no casco, assumiu-se que D é dado pelo diâmetro hidráulico e para o escoamento no interior da fibra, D consistiu no diâmetro interno da fibra. Observou-se que para todos os casos, o regime de escoamento foi laminar tanto no interior da fibra quanto no casco (tabela 4.3).

$$Re = \frac{Dv\rho}{\eta} \quad \text{Equação 4.1}$$

Tabela 4.3 – Número de Reynolds para ensaio de extração desacoplado usando 1-octanol

Ensaio	Extração		Reextração	
	Fase Aquosa	Fase orgânica	Fase Aquosa	Fase orgânica
$Q_{aq} = 44$ L/h; $Q_{org} = 24$ L/h	15,7	0,85	15,5	0,85
$Q_{aq} = 72$ L/h e $Q_{org} = 24$ L/h	25,7	0,85	25,4	0,85

Já os resultados da variação da concentração do ácido succínico no interior do tanque de alimentação ($C_{aq,ext}$) em função do tempo para cada uma das vazões avaliadas estão representados na **figura 4.10**. Observa-se que os perfis de concentração obtidos apresentam uma tendência regular de redução com o tempo, atingindo-se o estado estacionário após, aproximadamente, 15 minutos de operação. O coeficiente de distribuição da etapa de extração ($K_{d,ext}$), para ambos os experimentos, foi igual a 0,22, o que equivale a eficiência de extração igual à 18,03%. Esses valores estão de acordo com os resultados previamente obtidos nos ensaios de extração convencional e aos dados registrados na literatura (AŞÇI e INCI, 2010).

Além disso, o modelo matemático proposto pela **equação 2.21** foi utilizado na interpretação dos dados de extração. Os parâmetros desse modelo, α_{ext} e β_{ext} foram estimados utilizando o método dos mínimos quadrados e são apresentados na **tabela 4.2**. Nesse sentido, pode-se afirmar que o modelo proposto descreveu de maneira satisfatória os dados experimentais, obtendo-se o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9405 e 0,9509 para o ajuste dos dados relativos às vazões da fase aquosa de 44 L·h⁻¹ e 72 L·h⁻¹, respectivamente. A partir dos parâmetros estimados, foi possível calcular o coeficiente de transferência de massa global K_G , conforme mostra a **equação 4.1**.

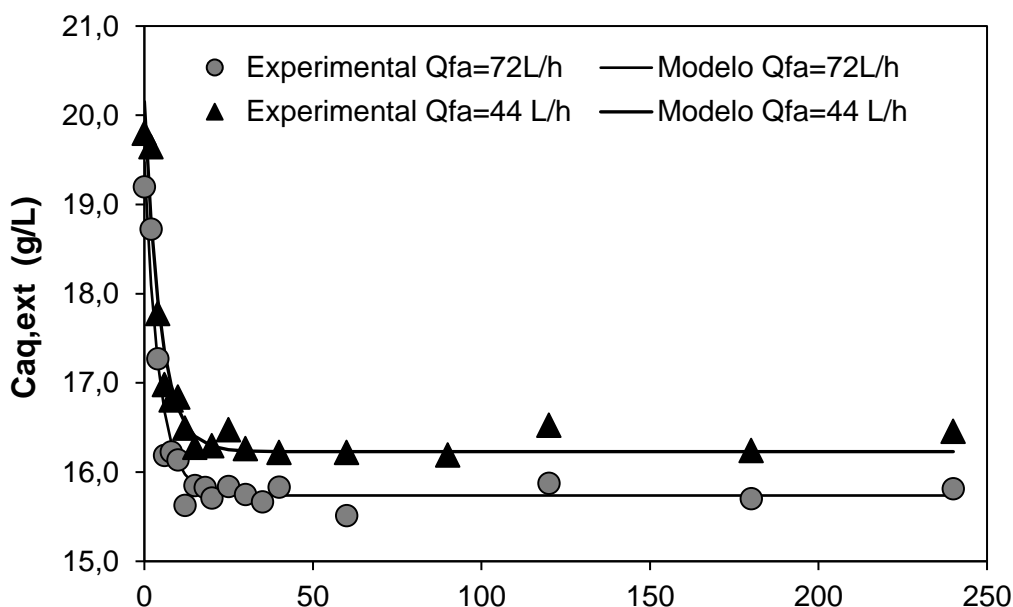


Figura 4.10 – Perfis de concentração do ácido succínico na etapa de extração do processo desacoplado utilizando 1-octanol

$$C_{aq,ext} = \frac{V_{aq} C_{aq,ext}^0}{V_{org} P_{ext} + V_{aq}} + \beta_{ext} \cdot e^{-\alpha_{ext} t}$$

Equação 2.21

$$K_{G,ext} = \frac{\alpha_{ext}V_{aq}}{A} \left(\frac{K_{D,ext}V_{org}}{K_{D,ext}V_{org} + V_{aq}} \right) \quad \text{Equação 4.2}$$

Tabela 4.4 – Coeficiente de transferência de massa global ($K_{G,ext}$) e parâmetros estimados do modelo matemático para o processo desacoplado de extração

Condição Operacional	Parâmetros	
Q fase aquosa = 44 L/h	K_G (m/s)	$2,2 \times 10^{-7}$
	α_{ext}	0,21
	β_{ext}	3,92
	R^2	0,9409
Q fase aquosa = 72 L/h	K_G (m/s)	$2,4 \times 10^{-7}$
	α_{ext}	0,23
	β_{ext}	3,74
	R^2	0,9509

Os resultados obtidos para K_G , também presentes na **tabela 4.2**, são comparáveis aos valores reportados em trabalhos que utilizaram contactores de membrana porosa para a extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos. Prasad e Sirkar (1988) conduziram a extração do ácido succínico por n-butanol empregando um contactor de membrana porosa hidrofóbica. As dimensões da fibra oca, em termos de diâmetro interno, espessura e diâmetro médio de poro são similares a das fibras hidrofílicas deste trabalho e os autores obtiveram um valor de coeficiente transferência de massa global igual à $2 \cdot 10^{-7}$ m/s. Recentemente, Moraes (2015) conduziu a extração do ácido succínico utilizando membrana porosa hidrofóbica e 1-octanol como solvente obteve K_G igual à $6,83 \cdot 10^{-7}$ m/s. Na extração de ácido acético por contactor de membrana hidrofóbica e hexanona como solvente, Lee *et al.* (2001) estimaram K_G através de modelo similar à **equação 2.21** e o valor obtido foi de $1,51 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Além disso, a **figura 4.11** exibe o fluxo difusivo em função do tempo para as condições de escoamento. Observa-se que o transporte do ácido succínico para a fase orgânica ocorreu de forma mais rápida na vazão de 72 L/h. Esse comportamento foi devido ao fato de que o aumento da vazão da fase aquosa promoveu uma redução da resistência associada à camada limite da fase aquosa. É importante destacar que esse aumento do coeficiente de transferência de massa global provocado pelo aumento vazão da fase aquosa não foi expressivo, o que indica que a resistência limitante do processo consiste na resistência associada à fase orgânica.

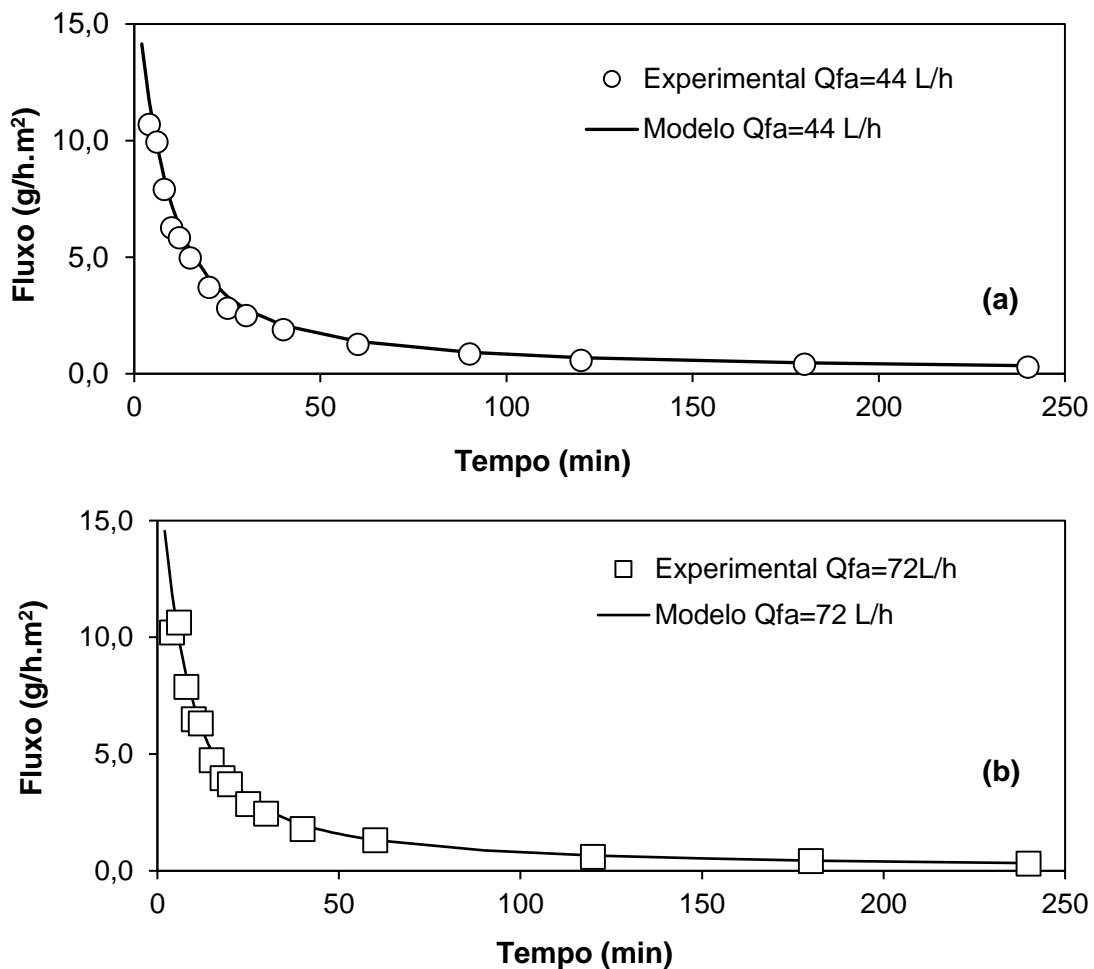


Figura 4.11 – Fluxo do ácido succínico na etapa de extração do processo desacoplado utilizando 1- octanol e para a condição de vazão de (a): $Q_{aq}=44$ L/h e (b): $Q_{org}=72$ L/h

Williams *et al.* (2012) também verificaram que a resistência da fase orgânica representava a resistência limitante do processo de extração do ácido isobutilpropanoico-fenólico (ibuprofeno), utilizando contactor de membrana hidrofóbica e 1-octanol como solvente. De forma similar ao realizado neste trabalho, o escoamento da fase aquosa ocorreu no casco e a fase orgânica escoou no interior das fibras. Dessa forma, os autores notaram que o aumento da vazão da fase aquosa de 3,01 para 7,9 mL/s não promoveu aumento significativo em K_C .

De forma análoga à etapa de extração, duas condições de vazão de escoamento da fase aquosa de reextração foram investigadas e a vazão da fase orgânica foi mantida constante. A **figura 4.12** apresenta a variação da concentração do ácido succínico ($C_{aq,ext}$) no tanque da fase aquosa de reextração com o tempo para o ensaio com vazão da fase aquosa igual à 44 L/h. Observa-se uma descontinuidade na tendência de aumento da concentração do ácido e esse comportamento é

justificado pela adição de solução de hidróxido de sódio ao longo do experimento para promover a reextração.

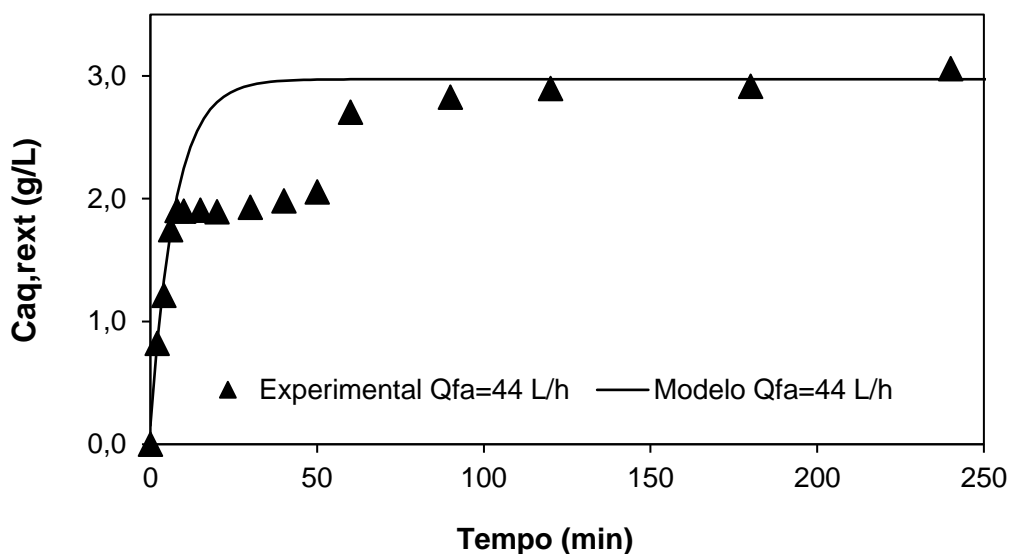


Figura 4.12 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de reextração do processo desacoplado utilizando 1-octanol e $Q_{aq} = 44$ L/h

Devido à falta de informação quanto à estabilidade química da membrana em pH básico, optou-se por manter o pH da fase aquosa de reextração em torno de 7. Como o monitoramento e controle contínuo do pH não foi possível, optou-se por adições periódicas de volumes definidos de solução aquosa de hidróxido de sódio ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), de forma que a concentração final de NaOH no tanque da fase aquosa de reextração fosse igual a $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Essa concentração corresponde à quantidade estequiométrica necessária para neutralizar todo o ácido presente na fase orgânica. Nesse sentido, nota-se que o transporte do ácido ocorreu muito mais rapidamente do que o fornecimento de NaOH ao tanque, de modo que após 8 minutos de operação, o sistema já havia alcançado o estado estacionário.

Ao longo do experimento, mais volumes de NaOH foram adicionados até que a concentração desejada fosse atingida. Com isso, o equilíbrio previamente estabelecido foi alterado, promovendo, assim a reextração de uma quantidade maior do ácido até que o sistema atingisse um novo equilíbrio para as condições de operação presentes. Com isso, não foi possível estimar, de forma confiável, o coeficiente de transferência global para esse caso. Apesar disso, o coeficiente de distribuição de reextração ($K_{D,ext}$), o qual está relacionado ao equilíbrio, pode ser calculado e foi igual a 0,11. Este valor assemelha-se ao coeficiente de distribuição de extração ($K_{D,ext}$) obtido nos ensaios de extração convencional para o pH = 7,60 (0,13). Como as condições de

extração e reextração são semelhantes, ou seja, fase aquosa em pH básico, é de se esperar que $K_{D,ext}$ e $K_{D,rext}$ sejam iguais.

Igualmente, Esse valor corresponde a eficiência de reextração de 90,38%, que similar ao resultados reportados por Lee et al. (2008). Na reextração do ácido succínico, presente em fase orgânica contendo trioctilamina dissolvida em 1-octanol, os autores obtiveram eficiência de reextração de 91% utilizando solução de NaOH em concentração estequiométrica. Igualmente, Harington e Hossain (2008) conduziram o processo desacoplado de extração do ácido láctico assistido por contactores e obtiveram eficiência de reextração de 90% com o uso de solução de carbonato de sódio.

Já os resultados obtidos no experimento com vazão igual à 72 L/h (**figuras 4.13 e 4.14**) apresentam uma tendência regular de aumento da concentração do ácido em função do tempo, sendo o fluxo difusivo máximo, obtido no início do experimento, de $12,0 \text{ g/h}\cdot\text{m}^2$. Dessa forma, foi possível utilizar o modelo matemático proposto pela **equação 2.25** para descrever os resultados da reextração. O ajuste da equação aos dados experimentais resultou em um coeficiente de determinação igual à 0,951, o que indica que o modelo se mostrou adequado para a representação do perfil de concentração para a etapa de reextração.

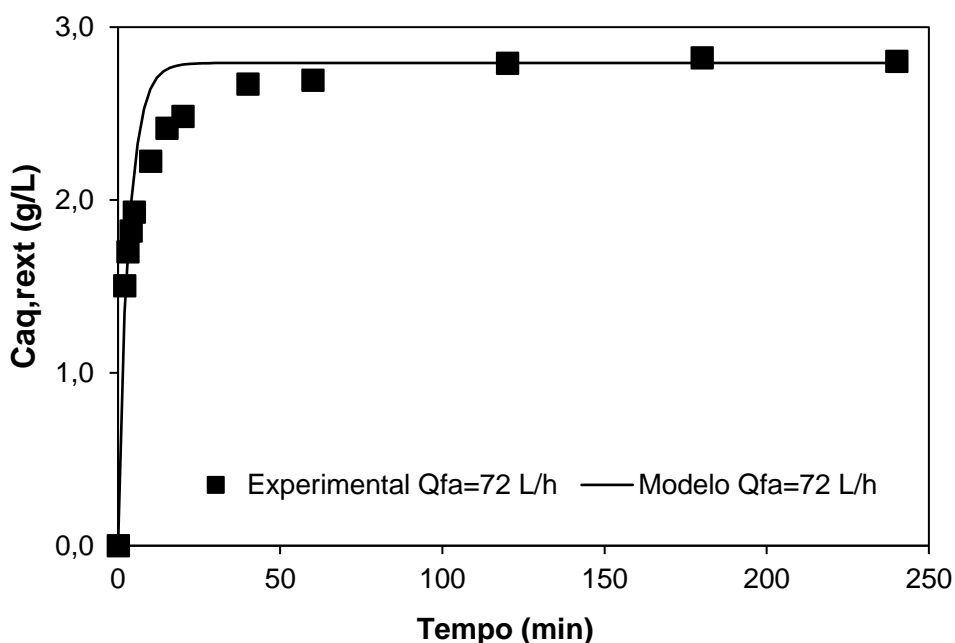


Figura 4.13 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de reextração do processo desacoplado utilizando 1-octanol e $Q_{fa} = 72 \text{ L/h}$

Os parâmetros do modelo, α_{rext} e β_{rext} , obtidos foram 0,28 e -2,54, respectivamente. Além disso, o coeficiente de transferência de massa global (**equação**

4.2) foi calculado a partir dos parâmetros do modelo e o valor estimado para $K_{G,ext}$ foi de $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

$$K_{G,ext} = \frac{\alpha_{ext} V_{aq,ext}}{A} \frac{K_{D,ext} V_{org}}{V_{aq,ext} + K_{D,ext} V_{org}} \quad \text{Equação 4.2}$$

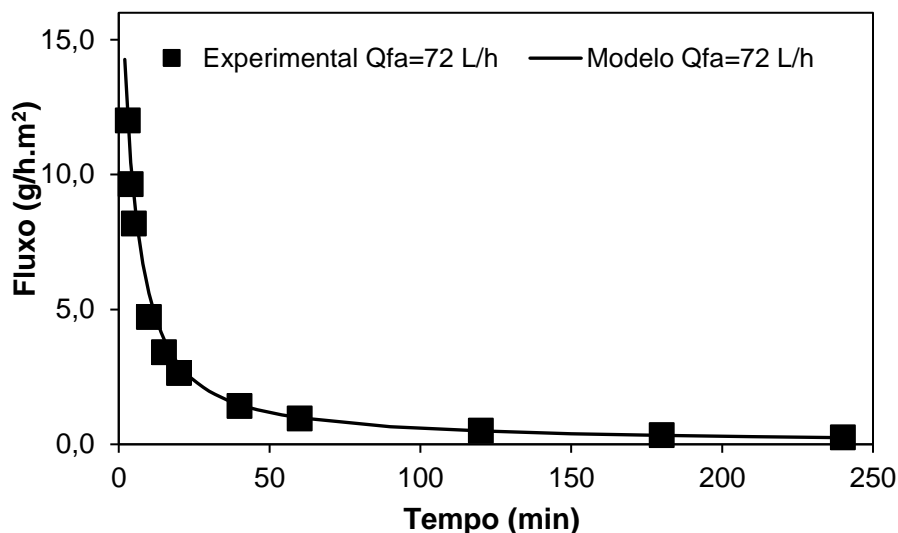


Figura 4.14 – Fluxo do ácido succínico na etapa de reextração do processo desacoplado utilizando 1-octanol e para $Q_{aq,ext} = 72 \text{ L/h}$

Se as condições de escoamento são idênticas, é de se esperar que os valores dos coeficientes de transferência de massa global sejam iguais para as etapas de extração e de reextração. No entanto, o valor obtido para a etapa de reextração foi menor ($1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) do que o da extração ($2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). A possível presença da fase orgânica no interior dos poros da membrana pode representar uma justificativa para esse fato, uma vez que isso representaria um aumento na resistência ao transporte do ácido succínico, reduzindo, portanto, o coeficiente de transferência global. Os principais resultados obtidos nessa seção encontram-se sumarizados na **tabela 4.5**.

Tabela 4.5 – Resultados do processo desacoplado de extração utilizando 1-octanol

	Eficiência (%)	Coefficiente de distribuição K_D (-)	Coefficiente de transferência de massa global K_G (m/s)
<i>Extração</i>	18,03	0,22	$2,4 \times 10^{-7}$ ($Q_{aq} = 72 \text{ L/h}$) $2,2 \times 10^{-7}$ ($Q_{aq} = 44 \text{ L/h}$)
<i>Reextração</i>	90,38	0,11	$1,75 \times 10^{-7}$ ($Q_{aq} = 72 \text{ L/h}$)
<i>Global</i>	16,30	-----	-----

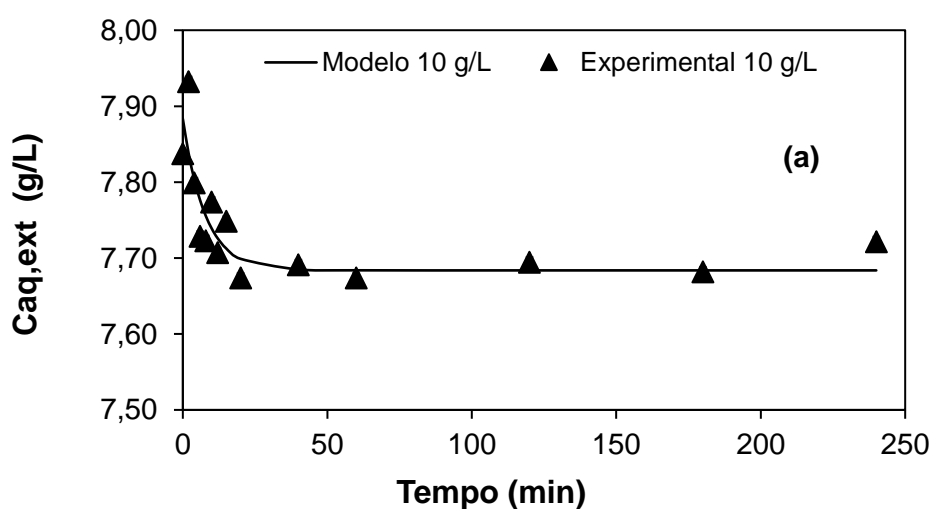
4.2.3 Processo desacoplado utilizando óleo de girassol como solvente

A avaliação do potencial do óleo de girassol como solvente na extração do ácido succínico foi realizada através de experimentos utilizando contactores de membrana. Nesse sentido, a fase aquosa (solução de ácido succínico) escoou no casco do módulo com vazão igual à 72 L/h. Já o óleo de girassol escoou no interior das fibras, sendo a sua vazão igual à 1,7 L/h. A escolha dessa vazão relativamente baixa deu-se devido à alta viscosidade do óleo (aproximadamente 50 vezes superior à da fase aquosa, de acordo com Diamante e Lan (2014)), o que implicou em uma perda de carga elevada ao longo do módulo. Para essa condição de vazão, a diferença de pressão entre as fases permaneceu na faixa de 0,10 a 0,15 bar. Os números de Reynolds obtidos nessa etapa são mostrados na **tabela 4.6**.

Tabela 4.6 – Número de Reynolds para extração desacoplada usando óleo de girassol

Ensaio	Extração	
	Fase Aquosa	Fase orgânica
$Q_{aq} = 72 \text{ L/h}$ e $Q_{org} = 1,7 \text{ L/h}$	25,7	0,01

Os resultados obtidos nos experimentos são mostrados na **figura 4.15**. Observa-se que para ambas as concentrações iniciais avaliadas, a redução da concentração do ácido succínico no tanque de alimentação em função do tempo foi relativamente pequena, sendo a eficiência de extração média igual à 1,71%. Zheljzakov *et al.* (2008) pontuam que o óleo de girassol é majoritariamente composto por triglicerídeos dos ácidos oleico e linoleico (concentração superior à 90%), os quais consistem em ácidos de cadeia carbônica longa (C18). Dessa forma, devido ao caráter altamente apolar do solvente, a eficiência de extração do ácido succínico foi significativamente baixa.



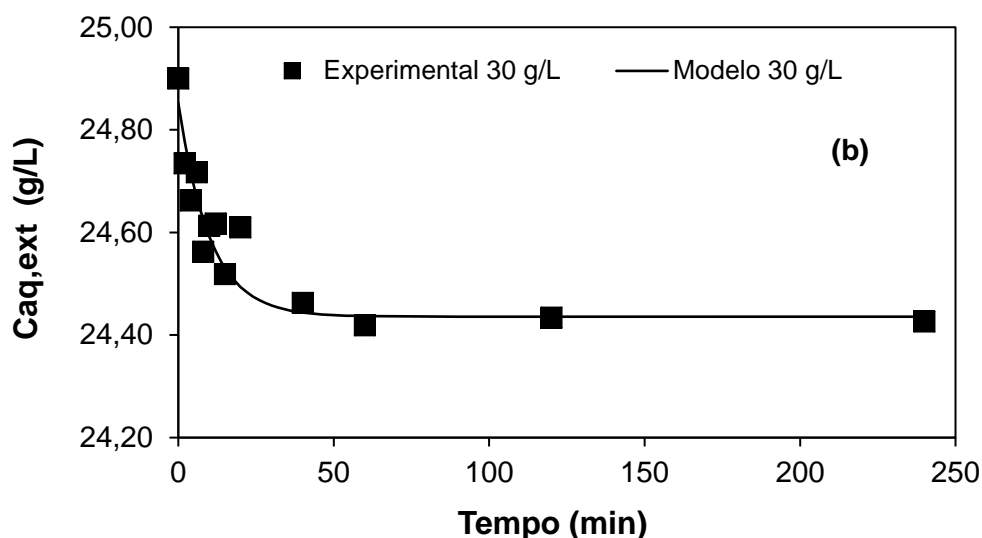


Figura 4.15 – Perfis de concentração na etapa de extração do processo desacoplado utilizando óleo de girassol como solvente com concentração inicial do ácido succínico de (a) 10 g/L e (b) 30 g/L

Chemarin *et al.* (2017) obtiveram eficiência de extração de aproximadamente 3% para a extração do ácido 3-hidroxiopropanóico utilizando trioctilamina (TOA) dissolvida em óleo de girassol e contactor de membrana hidrofóbica. Apesar da presença da amina terciária como extratante, o óleo de girassol não foi capaz de promover a solvatação do complexo ácido-amina na fase orgânica, o que explica o baixo percentual de extração. Harington e Hossain (2008) obtiveram o coeficiente de distribuição do ácido láctico em fase orgânica composta de TOA diluída em óleo de girassol como sendo de 0,06 em ensaios utilizando contactores de membrana.

Similarmente ao procedimento realizado para o 1-octanol, o coeficiente de transferência de massa global K_G foi obtido através do ajuste da **equação 4.1** aos valores experimentais de concentração do ácido (**tabela 4.4**). Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos sinalizam um ajuste apenas razoável do modelo aos dados experimentais. Como esse mesmo modelo apresentou coeficientes de correlação superiores à 0,90 para a extração utilizando 1-octanol, uma possível explicação para esse comportamento consiste no fato de que a variação entre os dados experimentais foi consideravelmente pequena e com isso as flutuações das medidas tornaram-se mais evidentes, dificultando, assim, a estimação precisa dos parâmetros do modelo.

Tabela 4.7 – Resultados do processo desacoplado de extração utilizando óleo de girassol

Ensaio	E (%)	K_D (-)	α_{ext}	β_{ext}	R^2	K_G (m/s)
10 g/L	1,53	0,02	0,13	0,20	0,723	$1,7 \cdot 10^{-7}$
30 g/L	1,88	0,02	0,10	0,42	0,876	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Ainda assim, os valores de K_G obtidos assemelham-se aos dados registrados na literatura para condições operacionais similares, como no trabalho realizado por Ferreira *et al.* (2015). Os autores utilizaram contactores de membrana hidrofóbica na extração de 1-hexanotiol, sendo a fase orgânica composta pelo líquido iônico $[C_2mim][CF_3SO_3]$ diluído em n-dodecano. Com viscosidade 30 vezes superior à da fase aquosa, a fase orgânica escoou pelo interior da fibra com vazão igual à 3,45 L/h e com isso obteve-se K_G igual à $7,88 \cdot 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Apesar dos resultados apontarem a baixa eficiência de extração do óleo de girassol, esse solvente ainda representa um potencial substituinte dos solventes orgânicos utilizados na extração líquido-líquido. Essa afirmação baseia-se no fato de que no processo acoplado de extração assistida por contactores, as etapas de extração e reextração ocorrem simultaneamente. Com isso, espera-se que a constante regeneração do solvente seja capaz de deslocar o equilíbrio termodinâmico e promover um percentual de extração mais elevado. Essa hipótese será avaliada a seguir.

4.2.4 Processo acoplado de extração usando óleo de girassol como solvente

A fim de validar o comportamento descrito pela modelagem matemática da extração assistida por contactores de membrana e tornar o processo ambientalmente favorável, utilizou-se o óleo de girassol como solvente no processo de extração acoplado. As condições de escoamento, em função do número de Reynolds, para esse experimento estão presentes na **tabela 4.8**

Tabela 4.8 -Número de Reynolds para ensaio de extração acoplado usando óleo de girassol

Ensaio	Extração		Reextração	
	Fase Aquosa	Fase orgânica	Fase Aquosa	Fase orgânica
$Q_{aq} = 72 \text{ L/h}$ e $Q_{org} = 1,2 \text{ L/h}$	25,7	0,01	25,6	0,01

Conforme apontado pela **figura 4.16**, a redução da concentração do ácido succínico na alimentação foi irrisória ao longo do tempo. Em números, observou-se que após 9 horas de experimento, a eficiência de extração foi de 4,27%. Com isso, ao contrário do esperado, a eficiência de extração do sistema permaneceu ainda assim baixa, apesar das etapas de extração e reextração ocorrerem simultaneamente.

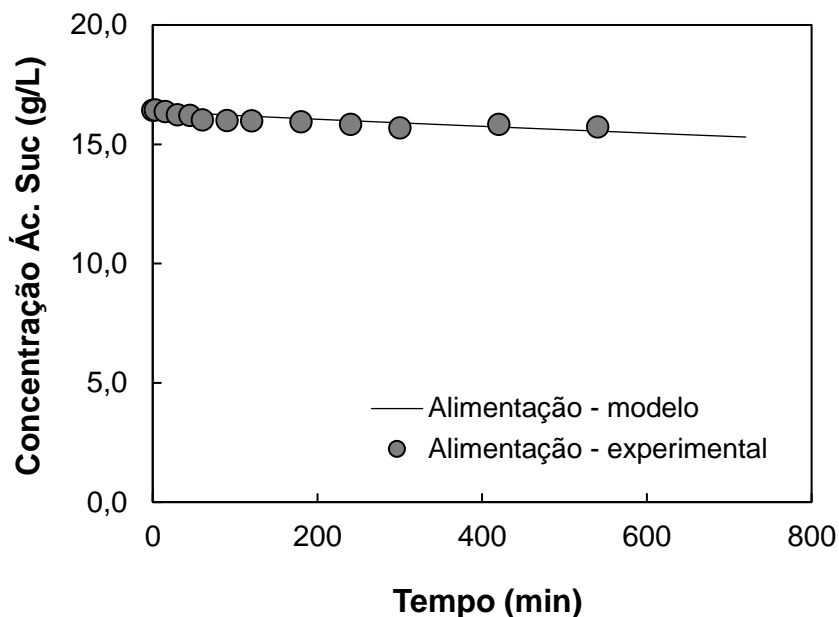


Figura 4.16 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de extração do processo acoplado utilizando óleo de girassol como solvente

Já quanto à concentração do ácido succínico na fase aquosa de reextração, observou-se que, diferentemente do cromatograma típico de soluções aquosas de ácido succínico (**figura 4.17a**), os cromatogramas obtidos para essas amostras apresentavam diversos picos, conforme mostra o exemplo da **figura 4.17b**. Com isso, supõe-se que esses picos adicionais são referentes a espécies químicas adicionadas ao óleo de girassol na forma de aditivos, as quais foram, então, transportados da fase orgânica para a fase aquosa de reextração. A presença desses compostos também explica o desempenho insatisfatório obtido na etapa de extração. Devido à interferência desses outros compostos, não foi possível quantificar de forma precisa a concentração do ácido succínico na fase aquosa de reextração.

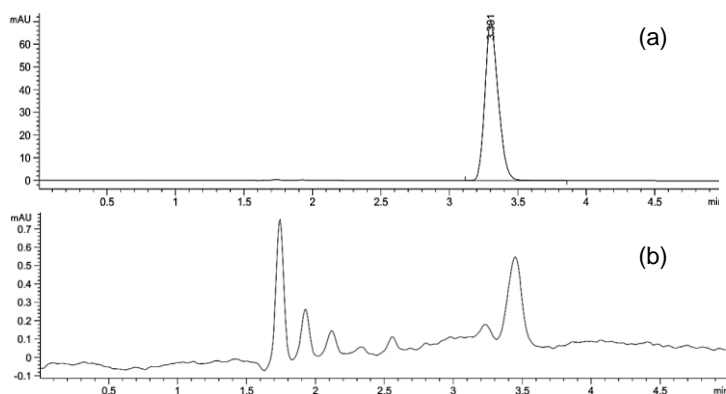


Figura 4.17 – (a): Cromatograma típico de solução aquosa de ácido succínico (b): cromatograma obtido para as amostras coletadas do tanque da fase aquosa de reextração

4.2.5 Processo acoplado de extração usando ácido oleico como solvente

O processo acoplado de extração também foi conduzido utilizando o ácido oleico como solvente (**tabela 4.9**). Sendo assim, a **figura 4.18** apresenta os resultados da variação, em relação ao tempo, da concentração do ácido succínico no tanque da fase aquosa de alimentação ($C_{aq, ext}$), na fase orgânica (C_{org}) e na fase aquosa de reextração ($C_{aq, rext}$). Nessa perspectiva, constata-se a tendência de redução da concentração do ácido no tanque de alimentação na medida em que a sua concentração aumenta na fase aquosa de reextração. Já a concentração do ácido na fase orgânica permaneceu reduzida ao longo de todo o experimento, evitando-se, assim, perdas do soluto.

Tabela 4.9 - Número de Reynolds ensaio de extração acoplado usando ácido oleico

Ensaio	Extração		Reextração	
	Fase Aquosa	Fase orgânica	Fase Aquosa	Fase orgânica
$Q_{aq} = 72 \text{ L/h}$ e $Q_{org} = 2,5 \text{ L/h}$	25,7	0,03	25,6	0,03

Além disso, foi verificado que para o intervalo de duração do experimento (12 horas), o sistema não atingiu o equilíbrio, o que implica em um coeficiente de transferência de massa global (K_G) relativamente baixo. A **figura 4.18** também aponta que o modelo matemático proposto, descrito pelas **equações 2.33 e 2.34**, mostrou-se adequado na previsão do comportamento do sistema de extração acoplado e com isso foi possível estimar os valores de K_G para etapas de extração e reextração.

Além dos coeficientes de transferência de massa global, o modelo também foi utilizado para estimar a eficiência de extração, reextração e global (**tabela 4.10**). Conforme já esperado, os valores obtidos para K_G foram relativamente baixos e essa limitação pode ser contornada a partir do melhoramento das condições hidrodinâmicas do processo. Por exemplo, o emprego de vazões de escoamento mais elevada, especialmente para a fase orgânica beneficiam K_G uma vez que o aumento do número de Reynolds promove a redução da resistência associada à camada limite. Os fluxos de extração e reextração desse ensaio são mostrados na **figura 4.19**.

$$C_{aq,ext} = C_{aq,ext}^0 \left(\frac{K_D}{2 \cdot (K_D + 2)} \cdot e^{-(K_D+2) \cdot \alpha_{ext} \cdot t} + \frac{1}{2} \cdot e^{-K_D \cdot \alpha_{ext} \cdot t} + \frac{1}{K_D+2} \right) \quad \text{Equação 2.33}$$

$$C_{aq,rext} = \frac{C_{aq,ext}^0}{K_D + 2} \left(\frac{K_D}{2} \cdot e^{-(K_D+2) \cdot \alpha_{rext} \cdot t} - \left(\frac{K_D}{2} + 1 \right) \cdot e^{-K_D \cdot \alpha_{rext} \cdot t} + 1 \right) \quad \text{Equação 2.34}$$

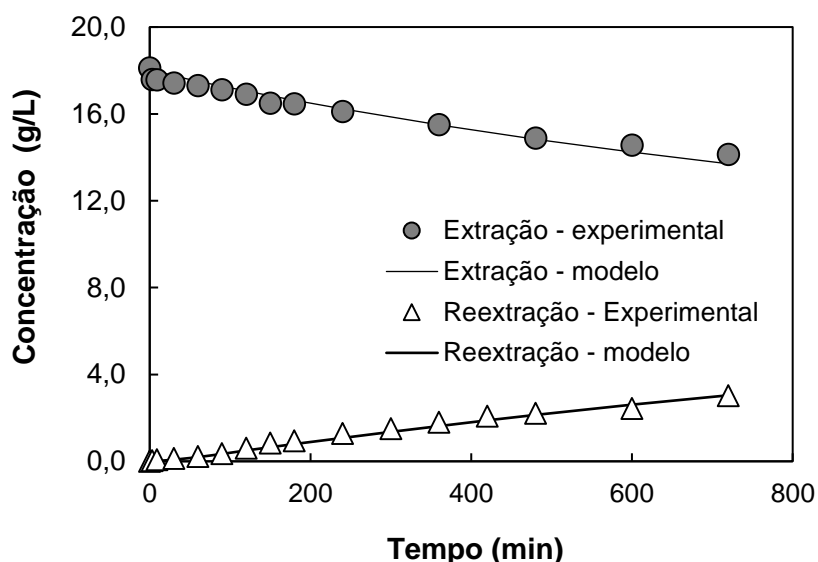


Figura 4.18 – Perfil de concentração do ácido succínico na etapa de extração e reextração do processo acoplado de extração utilizando ácido oleico como solvente

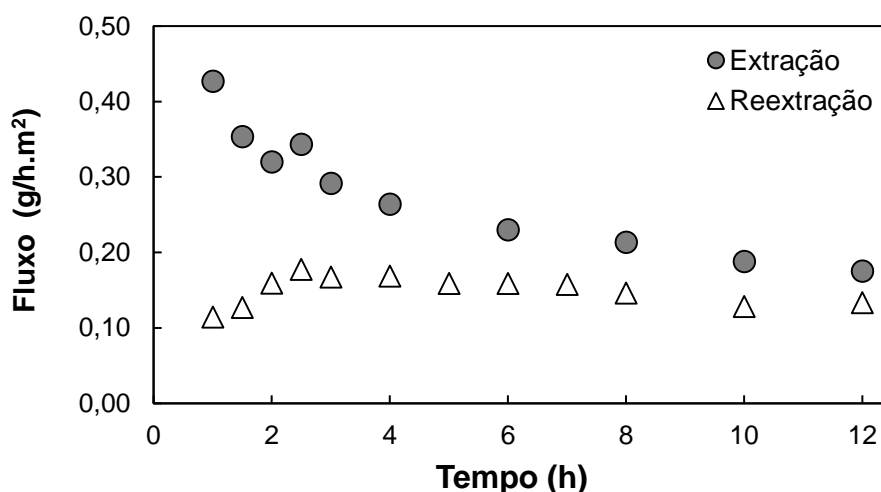


Figura 4.19 – Fluxo do ácido succínico na etapa de extração e reextração do processo acoplado de extração utilizando ácido oleico como solvente

Tabela 4.10 – Resultados do processo acoplado de extração utilizando ácido oleico

	α	R^2	E (%)	K_D (-)	K_G (m/s)
Extração	0,03	0,9883	50,78 ^(*)	0,03	$7,8 \cdot 10^{-9}$
Reextração	0,02	0,9896	98,21 ^(*)	0,03 ^(*)	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Global	---	---	49,26 ^(*)	---	---

(*) Valor estimado

É importante salientar que a fase aquosa de reextração consistiu em uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração igual à 0,31 mol/L. Essa concentração foi selecionada baseada na razão estequiométrica (2:1) da reação de

neutralização do ácido succínico pela base, considerando a concentração inicial do ácido na alimentação (0,153 mol/L). No entanto, observou-se que, além de neutralizar o ácido succínico, parte do hidróxido de sódio também reagiu com o solvente (ácido oleico), o que tornou a fase orgânica visualmente turva.

É importante salientar que o uso da solução de hidróxido de sódio como fase aquosa de reextração promove a formação do sal de succinato de sódio. A fim de que a espécie ácida possa ser recuperada, é necessária uma etapa adicional de acidificação após a reextração. Com isso, observa-se a formação de sal inorgânico como subproduto, o que pode ser considerado uma limitação dependendo da especificação necessária para o produto. Igualmente, ao se utilizar uma base inorgânica na reextração, o processo assimila-se ao método de precipitação convencional. Sendo assim, é indicado que a etapa de reextração seja, então, conduzida utilizando água como fase aquosa de reextração.

Os resultados reportados estão de acordo com o estudo conduzido por Moraes (2015), o qual demonstrou que a eficiência global do processo acoplado de extração do ácido succínico utilizando 1-octanol (41%) foi superior à do processo empregando trioctilamina como extratante (25%). Embora a amina apresentasse coeficiente de distribuição elevado (1,75), a etapa de reextração não foi efetiva devido à estabilidade do complexo ácido-amina, o que resultou na reextração de apenas 33% do ácido.

Igualmente, a extração de lactato de sódio foi estudada Coelhoso *et al.* (1997), utilizando contactores de membrana hidrofóbica e o extratante Aliquat 336 diluído em Shellsol A (mistura de hidrocarbonetos). Já a etapa de reextração foi conduzida utilizando solução aquosa de cloreto de sódio (10% v/v). Para o processo desacoplado, a eficiência de extração foi de 33%, com K_G igual à $1,18 \cdot 10^{-7}$ m/s. Já no processo acoplado, notou-se que o desempenho do sistema foi favorecido, uma vez que a eficiência da etapa de extração aumentou para 62,5%. Além disso, observou-se que o coeficiente de transferência de massa global da etapa de reextração foi menor do que o da extração para todas as condições operacionais avaliadas.

Outro trabalho que reporta resultados similares aos obtidos foi realizado Rodríguez *et al.* (1997). Os autores investigaram o processo de extração acoplado do ácido valérico utilizando Amberlite LA-2 (amina secundária) diluída em tolueno como fase orgânica. Com isso, observou-se que ao conduzir as etapas de extração e reextração simultaneamente e utilizando solução alcalina como fase aquosa de reextração, foi possível obter uma eficiência de extração superior à eficiência obtida nos experimentos do processo desacoplado de extração.

Em suma, foi possível demonstrar que o emprego do sistema acoplado de extração assistida por contactores de membrana ao utilizar um solvente com coeficiente de extração baixo apresenta ganhos significativos no desempenho do solvente uma vez que essa configuração foi capaz de elevar a eficiência de extração do ácido oleico de 2,54 % (valor obtido em ensaios de extração convencional) para 50,78% (valor estimada a partir dos dados experimentais).

Nesse sentido, visando o projeto e otimização desse sistema, faz-se necessário compreender como a eficiência de extração (E_{ext}), reextração (E_{rext}) e global (E_{global}) são afetadas por diferentes variáveis de processo. Sendo assim, uma breve análise da influência do coeficiente de distribuição, do volume da fase orgânica e fase aquosa de reextração e do coeficiente de transferência de massa global no desempenho do sistema foi realizada através de simulação computacional, conforme mostrado a seguir.

4.3 Análise da influência de variáveis operacionais no desempenho do sistema acoplado de extração através de simulação computacional

O modelo proposto pela **equação 2.32** foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis de operação na eficiência de extração (E_{ext}), reextração (E_{rext}) e global (E_{global}), sendo esses parâmetros calculados pelas equações 3.2, 3.3 e 3.4, respectivamente. A resolução desse sistema de equação diferencial ordinária foi realizada pelo programa Mathcad®.

$$\begin{cases} \frac{dC_{aq,ext}}{dt} = -\frac{AK_{G,ext}}{V_{aq,ext}} \left[C_{aq,ext} - \frac{[(C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \frac{V_{aq,ext}}{V_{org}} - C_{aq,rext} \frac{V_{aq,rext}}{V_{org}}]}{K_{D,ext}} \right] \\ \frac{dC_{aq,rext}}{dt} = -\frac{AK_{G,rext}}{V_{aq,rext}} \left[\frac{[(C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}) \frac{V_{aq,ext}}{V_{org}} - C_{aq,rext} \frac{V_{aq,rext}}{V_{org}}]}{K_{D,rext}} - C_{aq,rext} \right] \end{cases} \quad \text{Equação 2.32}$$

$$E_{ext} = 100 \cdot \frac{C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}^{eq}}{C_{aq,ext}^0} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$E_{rext} = 100 \cdot \frac{C_{aq,rext}}{C_{aq,ext}^0 - C_{aq,ext}^{eq}} \frac{V_{aq,rext}}{V_{aq,ext}} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$E_{global} = 100 \cdot \frac{C_{aq,rext}}{C_{aq}^0} \frac{V_{aq,rext}}{V_{aq,ext}} \quad \text{Equação 3.4}$$

4.3.1 Efeito do coeficiente de distribuição

A **tabela 4.11** apresenta os parâmetros utilizados nas simulações relativas ao efeito de K_D no desempenho do sistema de extração. O valor do coeficiente de transferência de massa global foi selecionado baseado no valor médio obtido em trabalhos envolvendo o transporte de ácidos carboxílicos em contactores de membrana. Além disso, a magnitude de K_G também está de acordo com o valor obtido nos ensaios de extração utilizando 1-octanol realizados neste trabalho.

Tabela 4.11 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração

Área da membrana, A (m^2)	1,7
Conc. inicial Ác. Succínico, C_{aq}^0 (mol/L)	169,36
K_G (m/s)	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Volume alimentação $V_{aq,ext}$ (m^3)	0,001
Volume fase orgânica V_{org} (m^3)	0,001
Volume fase aquosa reextração $V_{aq,rect}$ (m^3)	0,001

Considerando-se que ambos K_D e K_G são iguais para as etapas de extração e reextração, a influência de K_D é apresentada na **figura 4.20**. Observa-se que quanto maior o valor de K_D , maior é a eficiência de extração e menor é a eficiência de reextração. Como resultado desses efeitos antagônicos, a eficiência do processo (E_{global}) é inversamente proporcional ao K_D . Destaca-se ainda que, nesse caso, a redução do coeficiente de distribuição é capaz de aumentar o valor de E_{global} até certo limite, igual à 50%, o que corresponde a uma eficiência de extração e reextração igual à 50% e 100%, respectivamente (**figura 4.21**). Nessas condições, a eficiência global máxima é obtida a partir de valores de $K_D \leq 0,05$. Também foi verificado que essa função apresenta uma descontinuidade para K_D igual à zero.

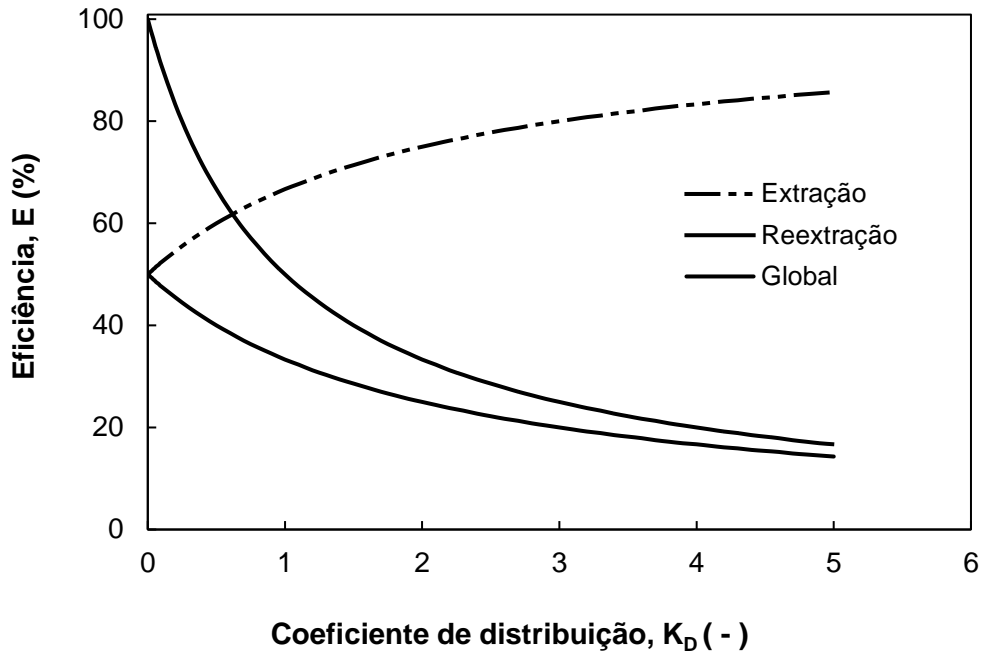


Figura 4.20 – Efeito de K_D na eficiência de extração, reextração e global

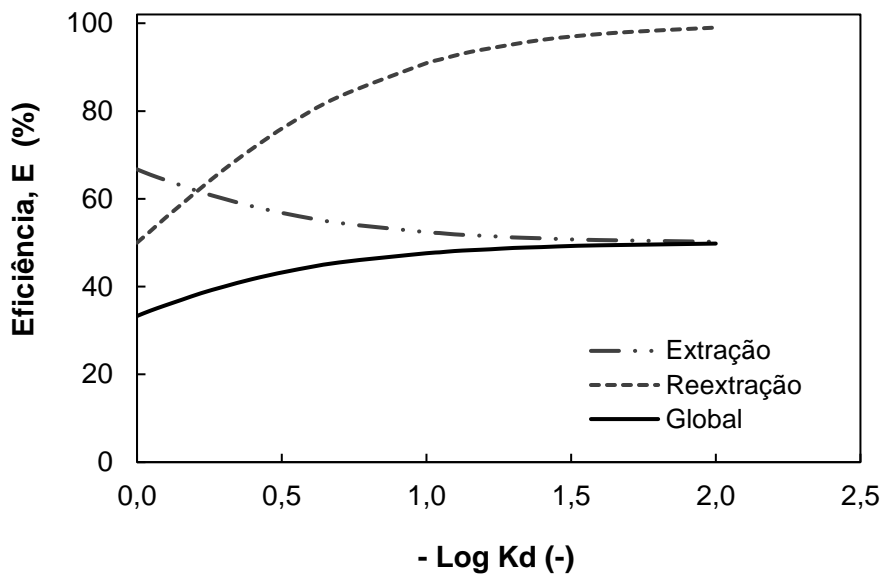


Figura 4.21 – Eficiência de extração, reextração e global para valores pequenos de K_D

Casos em que $K_{D,ext}$ é igual ao $K_{D,rex}$ são verificados para sistemas em que a fase aquosa de alimentação é similar à fase aquosa de reextração. Nessa mesma perspectiva, os perfis de concentração do ácido na alimentação, na fase orgânica e na fase aquosa de reextração, bem como os fluxos do ácido na extração e reextração, obtidos nessas simulações são mostrados na **figura 4.22**. Com isso, nota-se que o fluxo máximo do ácido succínico na extração é tão maior quanto maior é o coeficiente

de distribuição. Já o fluxo do ácido succínico na etapa de reextração apresenta comportamento oposto.

Além disso, para casos em que $K_{D,ext} \neq K_{D,ext}$, ou seja, a fase aquosa da alimentação é distinta da fase aquosa de reextração, observa-se que quanto maior for o coeficiente de distribuição da etapa de extração ($K_{D,ext}$) e menor for o coeficiente de distribuição da etapa de reextração ($K_{D,ext}$), maior será a eficiência do processo, conforme mostra a **figura 4.23**. Essa diferença de comportamento é menos evidente para casos em que o valor de $K_{D,ext}$ é muito pequeno ou muito grande. Além disso, observa-se que a redução do $K_{D,ext}$ é capaz de elevar a eficiência global até o seu limite superior. Por fim, o efeito de K_D no fluxo máximo também foi avaliado (**figura 4.24**) e foi verificado que a redução de $K_{D,ext}$ e o aumento de $K_{D,ext}$ promoveu o aumento do fluxo, sendo esse efeito consideravelmente menos pronunciado para o fluxo de extração.

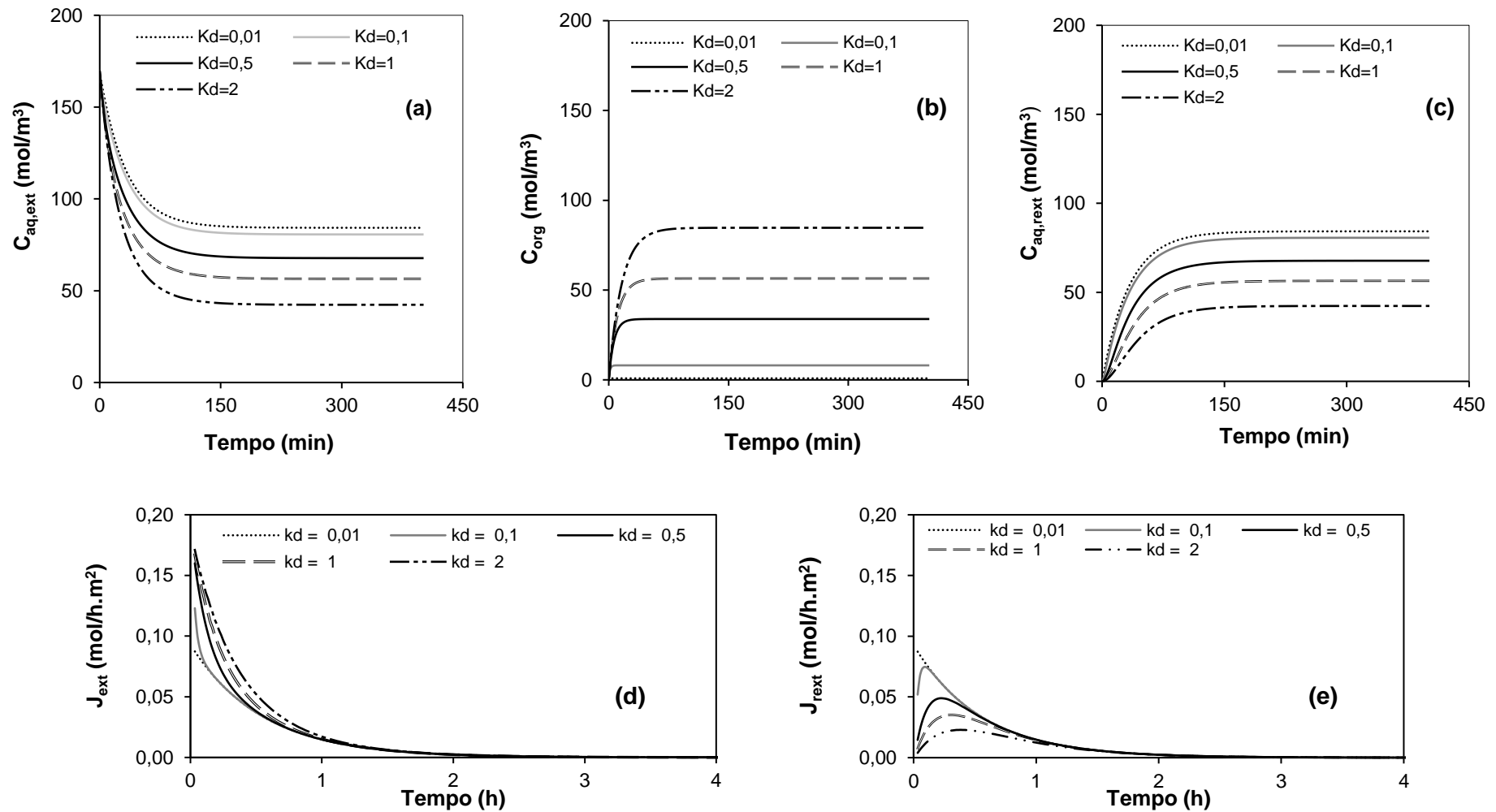


Figura 4.22 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,EXT} = K_{D,REXT}$) nos perfis de concentração na (a) alimentação, (b) fase orgânica e (c) fase aquosa de reextração e no fluxo de ácido succínico na etapa de (d) extração e (e) reextração.

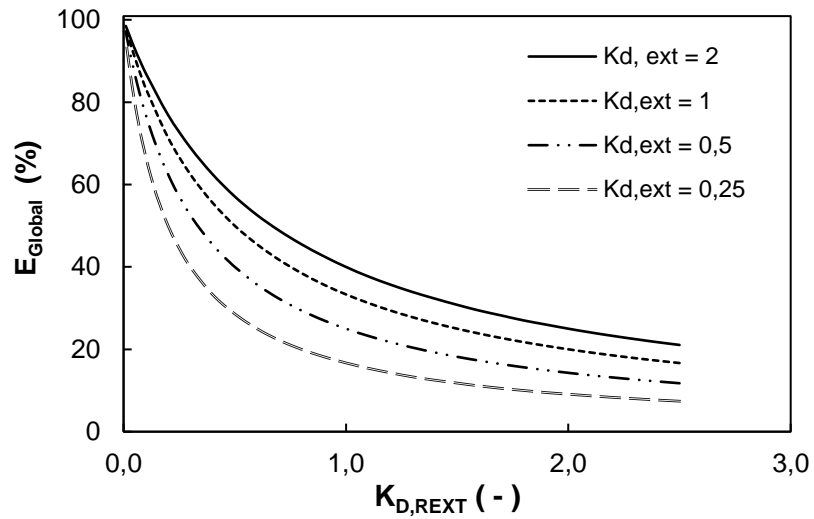


Figura 4.23 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,ext} \neq K_{D,rest}$) na eficiência global do processo

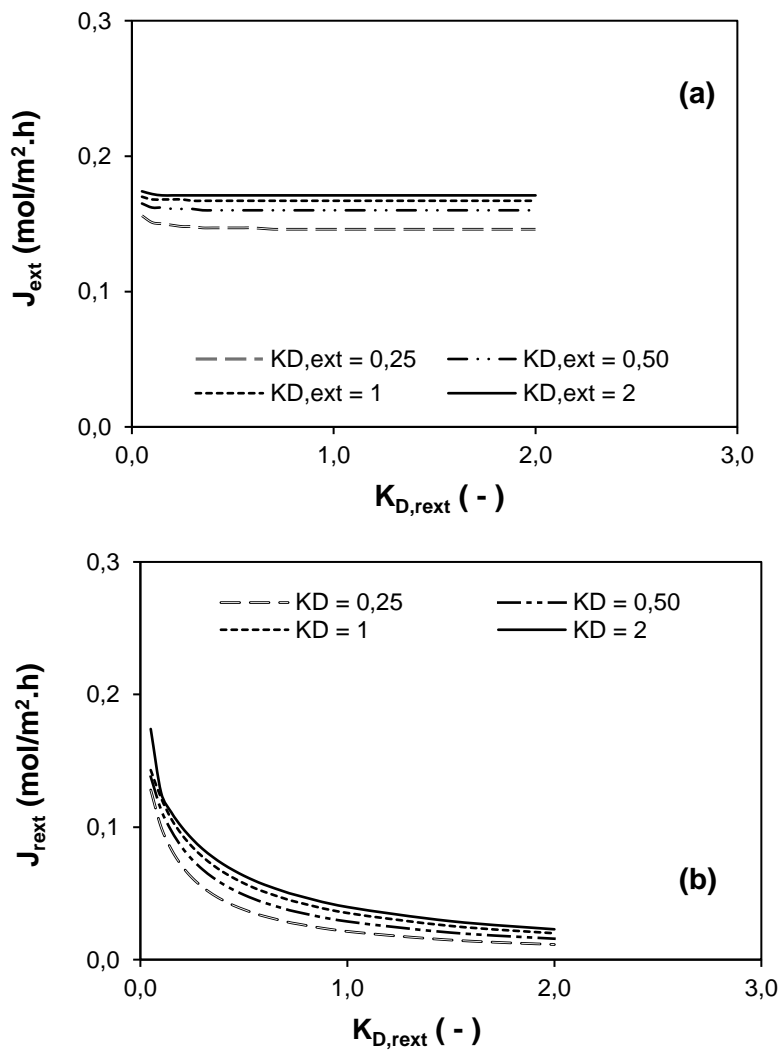


Figura 4.24 – Efeito do coeficiente de distribuição ($K_{D,ext} \neq K_{D,rest}$) nos fluxos máximos do ácido succínico na (a) extração e (b) reexatção

4.3.2 Efeito dos volumes das fases orgânica e aquosa de reextração

O efeito do volume da fase orgânica (V_{org}) no desempenho do processo acoplado de extração foi avaliado considerando que os volumes da fase aquosa de alimentação e da fase aquosa de reextração são iguais (**tabela 4.12**). Além disso, assumiu-se que K_D e K_G das etapas de extração e reextração são idênticos

Tabela 4.12 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração: efeito do volume da fase orgânica e da fase aquosa de reextração

A (m ²)	1,7
C _{aq} ⁰ (mol/L)	169,36
K _G (m/s)	3,0 · 10 ⁻⁷
V _{aq,ext} (m ³)	0,001
V _{aq,rext} (m ³)	0,001

Nesse sentido, a **figura 4.25** apresenta os resultados obtidos nas simulações, os quais apontam que a eficiência de extração (E_{ext}) aumenta com o aumento do volume da fase orgânica. Em contrapartida, o aumento de V_{org} reduz a eficiência de reextração (E_{rext}) e com isso a eficiência do processo (E_{global}) é reduzida com o aumento de V_{org} . Destaca-se ainda que esse a influência de V_{org} sob E_{ext} , E_{rext} e E_{global} é menos evidente para valores de K_D mais baixos. A mesma tendência observada para as eficiências foi verificada para o fluxo máximo de extração ($J_{máx,ext}$) e reextração ($J_{máx,rext}$), ou seja, quanto maior é V_{org} , maior é o fluxo máximo de extração e menor é o fluxo máximo de reextração.

Nesse sentido, na literatura foram reportados ensaios de extração por contato direto em que a eficiência de extração do ácido láctico por n-butanol aumentou significativamente com o aumento da razão entre o volume da fase orgânica e da alimentação. Em números, para a razão volumétrica de 1:1, a eficiência de extração foi de 51,01% e passou para 96,97% quando a razão foi de 4:1 (CHAWONG e RATTANAPHANEE, 2011).

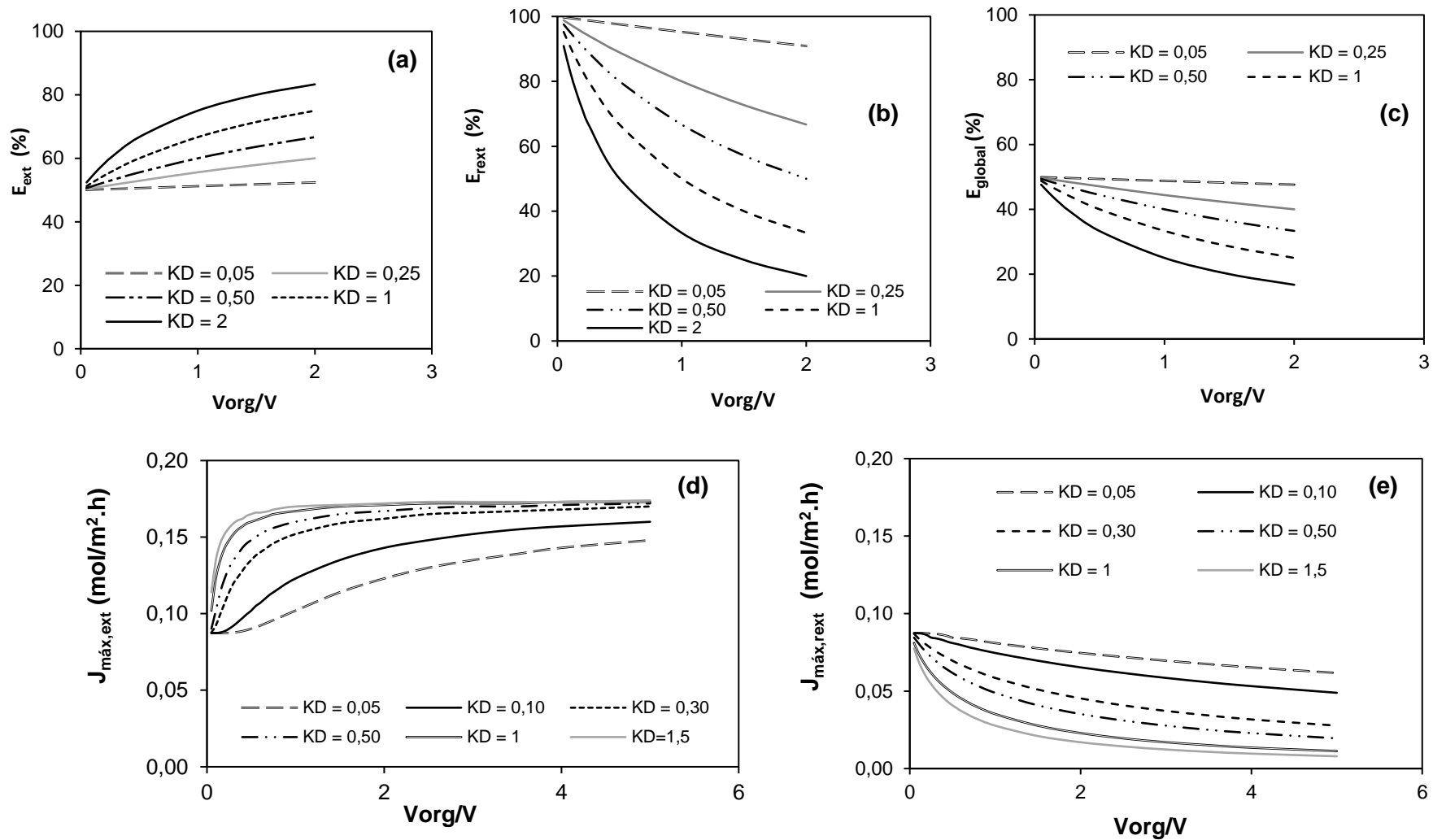


Figura 4.25 – Efeito do volume da fase orgânica na (a) eficiência de extração (E_{ext}), (b) reextração (E_{rext}) e (c) global (E_{global}) e no nos fluxos máximo do ácido succínico na (d) extração e (e) reextração

Já a influência do volume da fase aquosa de reextração ($V_{aq, rext}$) na eficiência e no fluxo de extração e reextração é mostrada na **figura 4.26**. Mantendo-se o volume das outras fases iguais, o aumento de $V_{aq, rext}$ aumentou a eficiência de extração e de reextração. Com isso, E_{global} também aumentou com incrementos em $V_{aq, rext}$. Esse comportamento foi verificado por Lee *et al.* (2008) em ensaios de reextração do ácido succínico por contato direto e utilizando água como fase aquosa de reextração. Nesse caso, o aumento da razão entre $V_{aq, rext}$ e V_{org} de 1 para 6 resultou no aumento da eficiência de reextração de 11% para 34%.

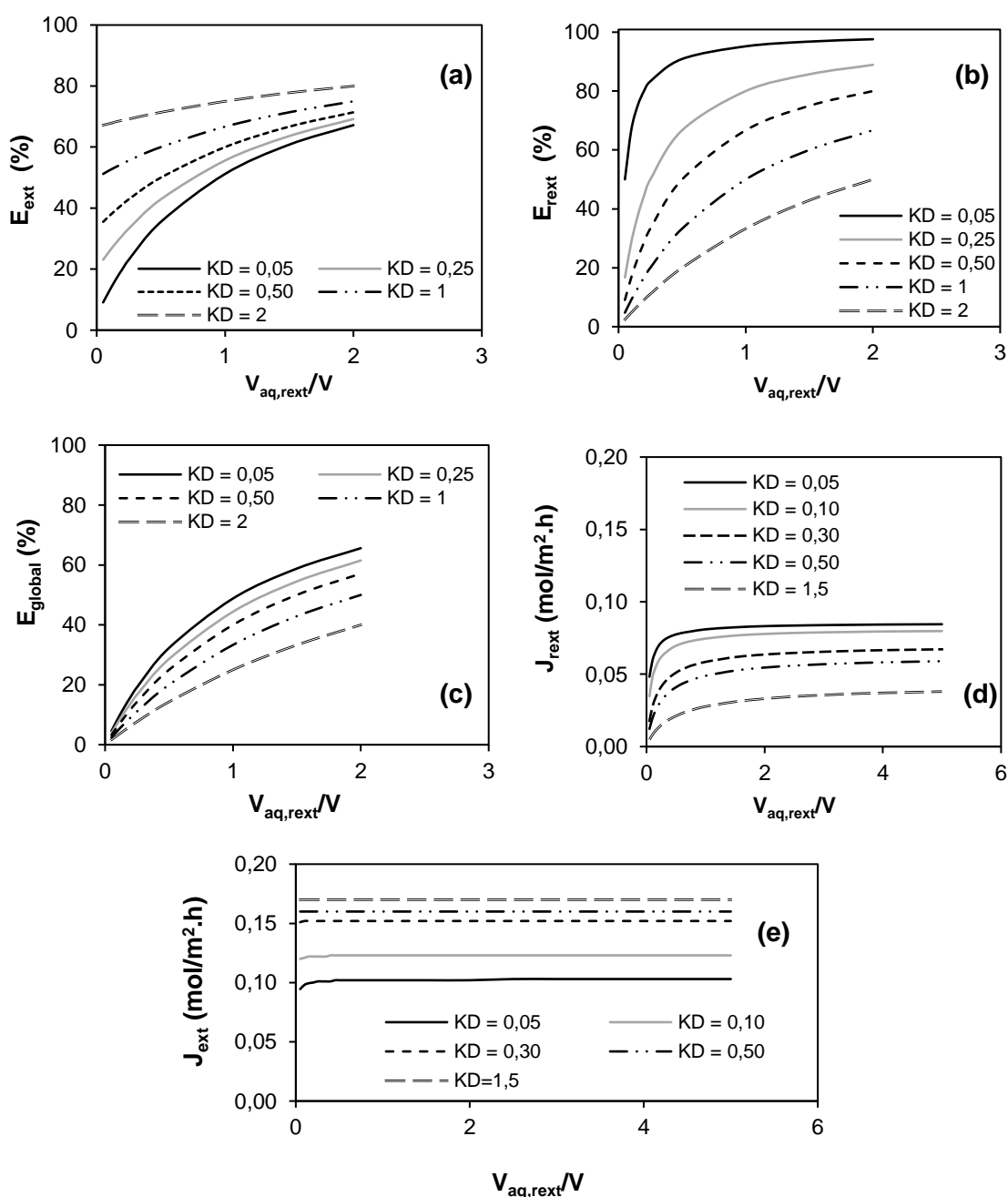


Figura 4.26 – Efeito do volume da fase aquosa de reextração na: (a) eficiência de extração (E_{ext}), (b): reextração (E_{rext}) e (c): global (E_{global}) e no nos fluxos máximo do ácido succínico na (d) reextração e (e) extração

4.3.3 Efeito do coeficiente de transferência de massa global

Por fim, outra variável relevante no processo de extração acoplada assistida por contactores de membrana consiste no coeficiente de transferência de massa global (K_G). A **tabela 4.13** mostra os parâmetros utilizados nas simulações do efeito de K_G . Sendo assim, foi verificado que o aumento de K_G não afetou as eficiências de extração, reextração e global para diferentes valores de K_D . Esse comportamento é justificado pelo fato de que essa variável está relacionada com a cinética do processo de extração, ou seja, com a rapidez com que o equilíbrio termodinâmica é atingindo.

Já as eficiências de extração, reextração e global são variáveis associadas ao equilíbrio do processo de extração e, portanto, são apenas afetadas por variações nessas condições. Quanto ao fluxo máximo de extração e reextração, observou-se que esses fluxos foram tão maiores quanto maior foi o valor de K_G .

Tabela 4.13 – Parâmetros do modelo matemático do processo acoplado de extração: efeito do coeficiente de transferência de massa

A (m^2)	1,7
C_{aq}^0 (mol/L)	169,36
K_G (m/s)	<i>Variável</i>
$K_{D,ext} = K_{D,rect}$	<i>Variável</i>
$V_{aq,ext}$ (m^3)	0,001
V_{org} (m^3)	0,001
$V_{aq,rect}$ (m^3)	0,001

Em suma, pode-se afirmar que o processo de extração acoplada assistida por contactores de membrana apresenta melhor desempenho para valores baixos de coeficiente de distribuição (no caso de $K_{D,ext} = K_{D,rect}$) e fase orgânica, elevado volume de fase aquosa de extração e coeficiente de transferência de massa global.

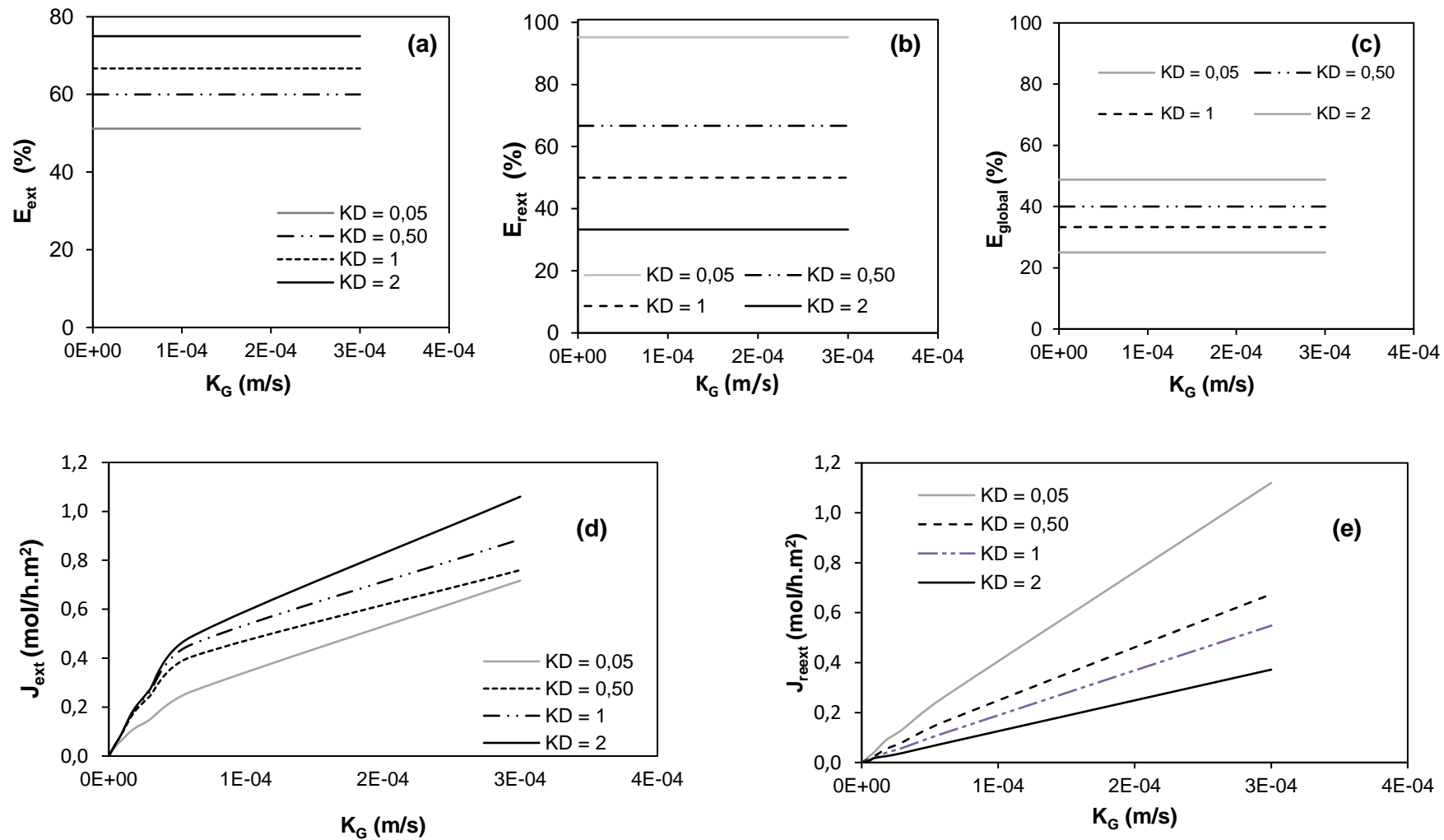


Figura 4.27 – Efeito do coeficiente de transferência de massa na eficiência de: (a) extração (E_{ext}), (b) reextração (E_{rext}) e (c): global (E_{global}) e nos fluxos máximos do ácido succínico na (d) extração e (e) reextração

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Diante dos resultados expostos e considerando os objetivos desta dissertação, pode-se afirmar que foi possível comprovar a viabilidade técnica da extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana para a recuperação do ácido succínico.

Nos ensaios de extração convencional do ácido succínico utilizando as principais classes de extratantes, a amina secundária diisocetilamina apresentou o maior coeficiente de distribuição ($K_D = 8,62$), com eficiência de extração superior a 85% devido à sua capacidade de ligar-se quimicamente ao ácido succínico. A menor eficiência de extração foi registrada para o álcool 1-octanol (15,94%) já que o seu mecanismo de extração é baseado em interações secundárias, sendo o K_D obtido nesse caso igual à 0,24. Também foi verificado que a extração ocorre preferencialmente em meio ácido e a reextração, por sua vez, é favorável utilizando solução aquosa alcalina e que o coeficiente de distribuição se manteve aproximadamente invariável frente a variações da temperatura de 30 °C para 50 °C.

Já quanto ao modelo matemático desenvolvido para a extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana, constatou-se que quanto menor é o coeficiente de distribuição (K_D), maior é a eficiência do processo, que leva em conta ambas as etapas de extração e reextração do ácido. Diante disso e baseado nos resultados da extração líquido-líquido convencional, pode-se afirmar que o extratante mais adequado, dentre as principais classes de extratantes testados, é o 1-octanol.

O modelo proposto para o processo desacoplado foi validado através de experimentos utilizando 1-octanol e óleo de girassol, que representa um solvente ambientalmente e economicamente mais favorável em relação ao 1-octanol. Os experimentos utilizando esses solventes, apresentaram conformidade satisfatória entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo matemático proposto. Com isso, foi possível, então, obter os valores do coeficiente de transferência de massa global. Os valores encontrados para K_G ($1,3 - 2,4 \cdot 10^{-7}$ m/s) estão de acordo com os valores reportados literatura.

Já o modelo para o processo acoplado foi validado através de ensaios de extração utilizando o ácido oleico. Foi possível comprovar a potencialidade do processo acoplado de extração assistida por contactores utilizando um extratante com baixo coeficiente de distribuição e capaz de apresentar uma eficiência da etapa de extração de 50,78%. Os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa global ($5,3 - 7,8 \cdot 10^{-9}$ m/s) são relativamente baixos e podem ser otimizados através de ajustes nas condições de escoamento, ou seja, na vazão ou na configuração de escoamento das fases no contactor de membrana

Por fim, a simulação do processo acoplado de extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana mostrou que para condições idênticas de extração e reextração ($K_{D,ext} = K_{D,rext}$), a eficiência do processo é inversamente proporcional ao K_D e que o fluxo máximo do ácido succínico na etapa de extração é favorecido pelo aumento de K_D , diferentemente do comportamento observado para o fluxo máximo na reextração. Já para casos em que $K_{D,ext} \neq K_{D,rext}$, o aumento de $K_{D,ext}$ e a diminuição de $K_{D,rext}$ aumentam a eficiência do processo. O fluxo máximo do ácido succínico na etapa de extração é pouco afetado por variações em $K_{D,rext}$ e $K_{D,ext}$, e o fluxo máximo na etapa de reextração tão maior quanto maior for $K_{D,ext}$ e menor for $K_{D,rext}$.

Quanto ao efeito do volume da fase orgânica e da fase aquosa de reextração, foi observado que a eficiência global do processo é favorecida pela redução do volume da fase orgânica e pelo aumento da fase aquosa de reextração. Além disso, o fluxo máximo na etapa de extração e reextração aumentaram com o volume da fase orgânica. Finalmente, foi verificado que o coeficiente de transferência de massa não afetou a eficiência do processo e que os maiores valores para os fluxos máximos do ácido succínico na etapa de extração e reextração são obtidos para os maiores valores de K_G .

Em suma, pode-se afirmar que a extração líquido-líquido assistida por contactores de membrana apresenta o potencial de ser empregada na separação primária do ácido succínico obtido a partir da fermentação. É preciso ainda identificar um solvente que apresente além de um baixo coeficiente de distribuição, propriedades físicas (como viscosidade) adequadas para o processo utilizando contactores. Além disso, a comparação com outras tecnologias de separação, do ponto de vista econômico e ambiental, faz-se necessário para justificar o seu uso em escala industrial.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo em vista que o estudo realizado nesta dissertação, sugere-se a realização de futuros trabalhos nas seguintes temáticas:

- Investigar a seletividade dos extratantes frente a componentes comumente presentes em meio fermentativo como glicose e sais inorgânicos;
- Avaliar a influência da configuração de escoamento (casco ou no interior da fibra oca) na eficiência do processo.
- Projeto de um módulo de membrana com características mais adequadas, como diâmetro interno das fibras maior, e solvente com viscosidade reduzida, a fim de que a perda de carga seja reduzida.
- Desenvolver um modelo matemático mais completo para o processo de extração assistida por contactores de membrana considerando individualmente todas as resistências envolvidas na transferência de massa, possibilitando a inclusão de outros parâmetros, como os coeficientes de difusão;
- Conduzir análise de sensibilidade das variáveis que afetam a eficiência global do processo de extração assistida por contactores de membrana a fim de que métricas possam ser estabelecidas e utilizados nas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos solventes extratores.

REFERÊNCIAS

AGRAHARI, G. K.; VERMA, N.; BHATTACHARYA, P. K. Removal of benzoic acid from water by reactive extraction using hollow fiber membrane contactor: Experiment and modeling. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 42, n. 7, p. 901–908, 2014.

AŞÇI, Y. S.; İNCİ, I. Extraction equilibria of succinic acid from aqueous solutions by amberlite LA-2 in various diluents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 7, p. 2385–2389, 2010.

AŞÇI, Y. S.; İNCİ, I. Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 2, p. 847–851, 2010.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2^o ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

BAUDOT, A.; FLOURY, J.; SMORENBURG, H. E. Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor. **AIChE Journal**, v. 47, n. 8, p. 1780–1793, 2001.

BEAUPREZ, J. J.; DE MEY, M.; SOETAERT, W. K. Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 7, p. 1103–1114, 2010.

BECHTHOLD, I.; BRETZ, K.; KABASCI, S.; KOPITZKY, R.; SPRINGER, A. Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, n. 5, p. 647–654, 2008.

BECKER, J.; LANGE, A.; FABARIUS, J.; WITTMANN, C. Top value platform chemicals: Bio-based production of organic acids. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 36, n. Figure 1, p. 168–175, 2015. Elsevier Ltd.

BEKATOROU, A.; DIMA, A.; TSAFRAKIDOU, P.; et al. Downstream extraction process development for recovery of organic acids from a fermentation broth. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 34–37, 2016. Elsevier Ltd.

BEY, S.; CRISCUOLI, A.; FIGOLI, A.; et al. Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. **Desalination**, v. 264, n. 3, p. 193–200, 2010. Elsevier B.V.

BHATTACHARJEE, A.; ROY, M. N. Density, Viscosity, and Speed of Sound of (1-Octanol + 2-Methoxyethanol), (1-Octanol + N,N-Dimethylacetamide), and (1-Octanol + Acetophenone) at Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 12, p. 5914–5920, 2010.

BOCQUET, S.; TORRES, A.; SANCHEZ, J.; RIOS, G. M.; ROMERO, J. Modeling the mass transfer in solvent-extraction processes with hollow-fiber membranes. **AIChE Journal**, v. 51, n. 4, p. 1067–1079, 2005.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539–554, 2010.

BURGÉ, G.; CHEMARIN, F.; MOUSSA, M.; et al. Reactive extraction of bio-based 3-hydroxypropionic acid assisted by hollow-fiber membrane contactor using TOA and Aliquat 336 in n-decanol. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.

91, n. 10, p. 2705–2712, 2016.

CANARI, R.; EYAL, A. M. Temperature Effect on the Extraction of Carboxylic Acids by Amine-Based Extractants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 23, p. 7608–7617, 2004.

CAO, Y.; ZHANG, R.; SUN, C.; et al. Fermentative succinate production: An emerging technology to replace the traditional petrochemical processes. **BioMed Research International**, 2013.

CARVALHO, M.; ROCA, C.; REIS, M. A. M. Carob pod water extracts as feedstock for succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes* 130Z. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 491–498, 2014. Elsevier Ltd.

CHAWONG, K.; RATTANAPHANEE, P. n-Butanol as an Extractant for Lactic Acid Recovery. , v. 5, n. 8, p. 733–736, 2011.

CHEMARIN, F.; MOUSSA, M.; CHADNI, M.; et al. New insights in reactive extraction mechanisms of organic acids: An experimental approach for 3-hydroxypropionic acid extraction with tri-n-octylamine. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 523–532, 2017. Elsevier B.V.

CHENG, K. K.; ZHAO, X. B.; ZENG, J.; et al. Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 95, n. 4, p. 841–850, 2012.

COELHO, I. M.; SILVESTRE, E.; VIEGAS, R. M. C.; CRESPO, J. E. S. G.; CARRONDO, M. J. T. Membrane-based solvent extraction and stripping of lactate in hollow-fibre contactors. **Science**, 1997.

COK, B.; TSIROPOULOS, I.; ROES, A. L.; PATEL, M. K. Succinic acid production derived from carbohydrates: an energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, , n. 8, p. 16–29, 2013.

COX, M. Liquid-Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century. In: M. Aguilar; J. L. Cortina (Orgs.); **Solvent extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials**. 1^o ed, p.1–19, 2008. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.

DATTA, D.; KUMAR, S.; USLU, H. Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation. **Journal of Chemistry**, v. ???, n. i, p. 1–16, 2014.

DAVISON, B. H.; NGHIEM, N. P.; RICHARDSON, G. L. Succinic acid adsorption from fermentation broth and regeneration. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 113–116, p. 653–669, 2004.

DIAMANTE, L. M.; LAN, T. Absolute Viscosities of Vegetable Oils at Different Temperatures and Shear Rate Range of 64 . 5 to 4835 s⁻¹ . , v. 2014, 2014.

DJAS, M.; HENCZKA, M. Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 201, n. September 2017, p. 106–119, 2018.

DRIOLI, E.; CRISCUOLI, A.; CURCIO, E. Basic principles of membrane contactors. In: E. Drioli; A. Criscuoli; E. Curcio (Orgs.); **Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities**. 1^o ed, v. 11, p.5–39, 2005a. Amsterdam: Elsevier.

DRIOLI, E.; CRISCUOLI, A.; CURCIO, E. Liquid – liquid Extractions. In: E. Drioli; A. Criscuoli; E. Curcio (Orgs.); **Membrane Science and Technology**. 1° ed, v. 11, p.163–185, 2005b. Amsterdam: Elsevier.

EDA, S.; BORRA, A.; PARTHASARATHY, R.; et al. Recovery of levulinic acid by reactive extraction using tri-n-octylamine in methyl isobutyl ketone: Equilibrium and thermodynamic studies and optimization using Taguchi multivariate approach. **Separation and Purification Technology**, v. 197, n. July 2017, p. 314–324, 2018.

ESTEBAN, B.; RIBA, J. R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164–171, 2012. Elsevier Ltd.

EYAL, A. M.; CANARI, R. pH Dependence of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine-Based Extractants: Effects of PKa, Amine Basicity, and Diluent Properties. , p. 1789–1798, 1995.

FERREIRA, A. R.; NEVES, L. A.; RIBEIRO, J. C.; et al. Thiols' extraction from "jet-fuel" assisted by ionic liquids in hollow fibre membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, 2015.

FU, L.; GAO, X.; YANG, Y.; et al. Preparation of succinic acid using bipolar membrane electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 127, p. 212–218, 2014. Elsevier B.V.

GABELMAN, A.; HWANG, S. T. Hollow fiber membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1–2, p. 61–106, 1999.

GAWROŃSKI, R.; WRZESIŃSKA, B. Kinetics of solvent extraction in hollow-fiber contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 168, n. 1–2, p. 213–222, 2000.

GRZENIA, D. L.; SCHELL, D. J.; WICKRAMASINGHE, S. R. Membrane extraction for removal of acetic acid from biomass hydrolysates. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, p. 189–195, 2008.

GU, B. H.; ZHENG, P.; YAN, Q.; LIU, W. Aqueous two-phase system: An alternative process for recovery of succinic acid from fermentation broth. **Separation and Purification Technology**, v. 138, p. 47–54, 2014. Elsevier B.V.

GUGLIUZZA, A.; BASILE, A. Membrane contactors: Fundamentals, membrane materials and key operations. In: A. Basile (Org.); **Handbook of Membrane Reactors**. 1° ed, v. 2, p.54–106, 2013. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

HARINGTON, T.; HOSSAIN, M. Extraction of lactic acid into sunflower oil and its recovery into an aqueous solution. , v. 218, n. September 2006, p. 287–296, 2008.

HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R.; RICHARDSON, J. F. Adsorption. In: C. and Richardson's (Org.); **Chemical Engineering Volume 2: Particle Technology and Separation Processes**. 5° ed, p.970–979, 2002. Butterworth-Heinemann.

HEDAYAT, A.; SZPUNAR, J.; KUMAR, N. A. P. K.; et al. Morphological characterization of the Polyflux 210H hemodialysis filter pores. **International Journal of Nephrology**, v. 2012, 2012.

HOFFMANN, E.; YE, J.; HAHN, H. Recent Advances in Application of Electrodialysis with Bipolar Membranes for Organic Acid Recovery from Fermentation Broth. **Current Organic Chemistry**, v. 20, n. 26, p. 2753–2761, 2016.

HOSSAIN, M. M.; MAISURIA, J. L. Effects of organic phase, fermentation media, and operating conditions on lactic Acid extraction. **Biotechnol Prog**, v. 24, p. 757–765, 2008.

HUANG, C.; XU, T.; ZHANG, Y.; XUE, Y.; CHEN, G. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 288, n. 1–2, p. 1–12, 2007.

JANSEN, M. L. A.; VAN GULIK, W. M. Towards large scale fermentative production of succinic acid. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 30, p. 190–197, 2014. Elsevier Ltd.

JUN, Y. S.; LEE, E. Z.; HUH, Y. S.; et al. 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, n. 1, p. 8–13, 2007.

KAUR, G.; ELST, K. Development of reactive extraction systems for itaconic acid: A step towards in situ product recovery for itaconic acid fermentation. **RSC Advances**, v. 4, n. 85, p. 45029–45039, 2014. Royal Society of Chemistry.

KERTES, A. S. The Chemistry of Solvent Extraction. In: C. Hason (Org.); **RECENT ADVANCES IN LIQUID-LIQUID EXTRACTION**. 1^o ed, p.15–92, 1971. Pergamon Press.

KERTES, A. S.; KING, C. J. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, n. 2, p. 269–282, 1986.

KESHAV, A.; WASEWAR, K. L.; CHAND, S. Extraction of acrylic, propionic and butyric acid using aliquat 336 in oleyl alcohol: Equilibria and effect of temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 2, p. 888–893, 2009.

KHUNNONKWAO, P.; JANTAMA, K.; KANCHANATAWEE, S.; GALIER, S.; ROUX-DE BALMANN, H. A two steps membrane process for the recovery of succinic acid from fermentation broth. **Separation and Purification Technology**, v. 207, n. June, p. 451–460, 2018. Elsevier.

KISLIK, V. S. Principles of Solvent Extraction of Organic and Mineral Acids. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**. 1^o ed, p.69–108, 2012. Oxford: Elsevier.

KOSARAJU, P. B.; SIRKAR, K. K. Novel solvent-resistant hydrophilic hollow fiber membranes for efficient membrane solvent back extraction. **Journal of Membrane Science**, v. 288, n. 1–2, p. 41–50, 2007.

KRZYZANIAK, A.; SCHUUR, B.; DE HAAN, A. B. Equilibrium studies on lactic acid extraction with N,N-didodecylpyridin-4-amine (DDAP) extractant. **Chemical Engineering Science**, v. 109, p. 236–243, 2014. Elsevier.

KURZROCK, T.; WEUSTER-BOTZ, D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. **Biotechnology Letters**, v. 32, n. 3, p. 331–339, 2010.

KURZROCK, T.; WEUSTER-BOTZ, D. New reactive extraction systems for separation of bio-succinic acid. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 34, n. 7, p. 779–787, 2011.

LEE, E. Z.; HUH, Y. S.; JUN, Y. S.; et al. Effect of operating variables on back-extraction characteristics of succinic acid from organic phase. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 13, n. 3, p. 342–346, 2008.

LEE, Y. M.; KANG, J. S.; NAM, S. Y.; CHOI, C. H. Removal of Acetic Acid With Amine Extractants From Fermentation Broth Using Hydrophobic Hollow-Fiber Membrane Contactor. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 3, p. 457–471, 2001.

LI, Q.; WANG, D.; WU, Y.; et al. One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 294–300, 2010. Elsevier B.V.

LI, Q.; XING, J. Production of 1,4-Diacids (Succinic, Fumaric, and Malic) from Biomass. In: Z. Fang; R. L. Smith; X. Qi (Orgs.); **Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources**. 1^o ed, 2017. Singapore: Springer, Singapore.

LI, Q. Z.; JIANG, X. L.; FENG, X. J.; et al. Recovery processes of organic acids from fermentation broths in the biomass-based industry. **Journal of Microbiology and Biotechnology**. v. 26, 2016.

LICON, E.; REIG, M.; VILLANOVA, P.; et al. Ammonium removal by liquid-liquid membrane contactors in water purification process for hydrogen production. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 13, p. 3607–3616, 2015.

LIPNIZKI, F.; FIELD, R. W. Mass transfer performance for hollow fibre modules with shell-side axial feed flow : using an engineering approach to develop a framework. , v. 193, p. 195–208, 2001.

LÓPEZ-GARZÓN, C. S.; STRAATHOF, A. J. J. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 5, p. 873–904, 2014. Elsevier Inc.

LÓPEZ-GARZÓN, C. S.; VAN DER WIELEN, L. A. M.; STRAATHOF, A. J. J. Strong anion exchange recovery of aqueous dicarboxylates: Extraction and sorption equilibrium comparison. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 9–18, 2017.

MARTI, M. E. Solvent modification effect on the physical and chemical extraction of acetic acid. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 11, p. 1806–1816, 2016.

MEYNIAL-SALLES, I.; DOROTYN, S.; SOUCAILLE, P. 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, p. 129–135, 2008.

MORAES, L. DE S. **Extração Líquido-Líquido De Ácido Succínico Usando Contactores Com Membranas De Fibra Oca**, 2011. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MORAES, L. DE S. **Desenvolvimento de Processo Contínuo de Extração Líquido-Líquido Assistida com Contactor de Membrana**, 2015. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MORALES, M.; ATAMAN, M.; BADR, S.; et al. Sustainability assessment of succinic acid production technologies from biomass using metabolic engineering. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 9, p. 2794–2805, 2016.

MORESI, M.; SAPPINO, F. Electrodialytic recovery of some fermentation products from model solutions: Techno-economic feasibility study. **Journal of Membrane Science**, v. 164, n. 1–2, p. 129–140, 2000.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. **Zeitschrift für**

Physikalische Chemie, 1996. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

NGHIEM, N.; KLEFF, S.; SCHWEGMANN, S. Succinic Acid: Technology Development and Commercialization. **Fermentation**, v. 3, n. 2, p. 26, 2017.

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 263–303, 2013. Elsevier.

PAL, D.; TRIPATHI, A.; SHUKLA, A.; GUPTA, K. R.; KESHAV, A. Reactive extraction of pyruvic acid using Tri- N -octylamine diluted in decanol/kerosene: Equilibrium and effect of temperature. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 3, p. 860–869, 2015.

PATERAKI, C.; PATSALOU, M.; VLYSIDIS, A.; et al. *Actinobacillus succinogenes*: Advances on succinic acid production and prospects for development of integrated biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 112, p. 285–303, 2016.

PINAZO, J. M.; DOMINE, M. E.; PARVULESCU, V.; PETRU, F. Sustainability metrics for succinic acid production: A comparison between biomass-based and petrochemical routes. **Catalysis Today**, v. 239, p. 17–24, 2015. Elsevier B.V.

PRASAD, R.; SIRKAR, K. K. Membrane-based solvent extraction. In: W. S. W. Ho; K. . Sirkar (Orgs.); **Membrane Handbook**. p.727–763, 2001. Boston: Academic Publishers.

PRATIWI, A. I.; YOKOUCHI, T.; MATSUMOTO, M.; KONDO, K. Extraction of succinic acid by aqueous two-phase system using alcohols/salts and ionic liquids/salts. **Separation and Purification Technology**, v. 155, p. 127–132, 2015. Elsevier B.V.

PROCHASKA, K.; ANTCZAK, J.; REGEL-ROSOCKA, M.; SZCZYGIĘŁDA, M. Removal of succinic acid from fermentation broth by multistage process (membrane separation and reactive extraction). **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. July 2017, p. 360–368, 2018.

R. PRASAD; SIRKAR, K. K. Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules. **AIChE J.**, v. 34, n. 2, p. 177–188, 1988.

RODRÍGUEZ, M.; VIEGAS, R. M. C.; LUQUE, S.; et al. Removal of valeric acid from wastewaters by membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 137, n. 1–2, p. 45–53, 1997.

SCHLOSSER, S. Membrane based processes with immobilised interfaces. In: K. Bélafi-Bakó; L. Gubicza; M. Mulder (Orgs.); **Membrane Processes into Bioconversions**. 1^o ed, p.55–72, 2000. New York: Kluwer Academic Publishers.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: chemical and biochemical operations**. 3^o ed. Hoboken, NJ, United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SHEN, S.; KENTISH, S. E.; STEVENS, G. W. Shell-Side Mass-Transfer Performance in Hollow-Fiber Membrane Contactors. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 28, p. 817–844, 2010.

SHENG, Z.; TINGTING, B.; XUANYING, C.; XIANGXIANG, W.; MENGDI, L. Separation of Succinic Acid from Aqueous Solution by Macroporous Resin Adsorption. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 2, p. 856–864, 2016.

SINGH, B.; KUMARI, A.; DATTA, S. Separations Technologies for Biobased Product

Formation—Opportunities and Challenges. In: S. W. Snyder (Org.); **Commercializing Biobased Products: Opportunities, Challenges, Benefits, and Risks**. p.373, 2016. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

SIRKAR, K. K. Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes - An Overview. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 15, p. 5250–5266, 2008.

SOLICHIAN, M. S.; O'BRIEN, D.; HAMMOND, E. G.; GLATZ, C. E. Membrane-based extractive fermentation to produce propionic and acetic acids: Toxicity and mass transfer considerations. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 17, n. 1, p. 23–31, 1995.

SONG, H.; LEE, S. Y. Production of succinic acid by bacterial fermentation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 3, p. 352–361, 2006.

SOSA-FERNÁNDEZ, P. A.; VELIZAROV, S. Performance comparison of precipitation strategies for recovering succinic acid from carob pod-based fermentation broths. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 00, n. 00, p. 1–13, 2018. Taylor & Francis.

SOSA, P. A.; ROCA, C.; VELIZAROV, S. Membrane assisted recovery and purification of bio-based succinic acid for improved process sustainability. **Journal of Membrane Science**, v. 501, p. 236–247, 2016. Elsevier.

SPRAKEL, L. M. J.; SCHUUR, B. Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective. **Separation and Purification Technology**, 2018.

TAMADA, J. A.; KING, C. J. Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction, and Process Considerations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 7, p. 1333–1338, 1990.

THI, N.; THUY, H.; BOONTAWAN, A. Production of very-high purity succinic acid from fermentation broth using micro filtration and nano filtration-assisted crystallization. **Journal of Membrane Science**, v. 524, n. September 2016, p. 470–481, 2017. Elsevier.

TREYBAL, R. E. **Liquid extraction**. 1^o ed. New York: McGraw-Hill, 1951.

UMPUCH, C.; SAKEAW, S.; KANCHANATAWEE, S.; JANTAMA, K. Removal of contaminated organic acids from simulated succinic acid fermentation broth by reactive extraction process: Single- and mixed-solute solution. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 51, n. 4, p. 629–640, 2016.

USLU, H.; KIRBAŞLAR, Ş. I. Effect of temperature and initial acid concentration on the reactive extraction of carboxylic acids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 6, p. 1822–1826, 2013.

VALERI, D.; MEIRELLES, A. J. A. Viscosities of fatty acids, triglycerides, and their binary mixtures. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 10, p. 1221–1226, 1997.

VÁZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; VARELA, R.; CANCELA, A.; NAVAZA, J. M. Density and Viscosity of Aqueous Solutions of Sodium Dithionite , Sodium Hydroxide , Sodium Dithionite + Sucrose , and Sodium Dithionite + Sodium Hydroxide + Sucrose from 25 ° C to 40 ° C Gonzalo Va. , p. 244–248, 1996.

WASEWAR, K. L. Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid

Separation. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 3, n. 4, p. 249–255, 2012.

WEASTRA, S. R. O. Potential for Selected Platform Chemicals., p. 1–173, 2011.

DE WEVER, H.; DENNEWALD, D. Screening of Sorbents for Recovery of Succinic and Itaconic Acids from Fermentation Broths. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 2, 2017.

WILLIAMS, N. S.; RAY, M. B.; GOMAA, H. G. Removal of ibuprofen and 4-isobutylacetophenone by non-dispersive solvent extraction using a hollow fibre membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 61–69, 2012. Elsevier B.V.

YALKOWSKY, S. H.; YAN, H.; JAIN, P. **Handbook of Aqueous Solubility Data**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.

YANG, S. T.; WHITE, S. A.; HSU, S. T. Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 6, p. 1335–1342, 1991.

YOUNAS, M.; BOCQUET, S. D.; SANCHEZ, J. Extraction of aroma compounds in a HFMC : Dynamic modelling and simulation. , v. 323, p. 386–394, 2008.