

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO ASSISTIDA COM CONTACTOR DE MEMBRANA

Luciana de Souza Moraes

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Rio de Janeiro
Agosto de 2015

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO ASSISTIDA COM CONTACTOR DE MEMBRANA

Luciana de Souza Moraes

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Prof^ª. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof^ª. Adriane Salum, D.Sc.

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

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Marco Aurélio Cremasco, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2015

Moraes, Luciana de Souza

Desenvolvimento de Processo Contínuo de Extração Líquido-Líquido Assistida com Contactador de Membrana / Luciana de Souza Moraes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XX, 190 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 154-171.

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

*“O correr da vida embrulha tudo, a vida é
assim: esquenta e esfria, aperta e daí
afrouxa, sossega e depois desinquieta. O
que ela quer da gente é coragem (...), ver a
gente aprendendo a ser capaz de ficar
alegre a mais, no meio da alegria, e mais
alegre ainda no meio da tristeza.
(...)*

*Todo caminho da gente é resvaloso.
Mas também, cair não prejudica demais – a
gente levanta, a gente sobe, a gente volta!”*

João Guimarães Rosa

AGRADECIMENTOS

Em uma jornada longa, é impossível caminhar sozinho. Neste espaço, dedico meu carinho e gratidão a todos que caminharam comigo.

Aos meus pais, José e Elza e à minha irmã, Ligya, os três pilares da minha formação e meus maiores incentivadores, a quem devo o que hoje sou e o que conquistei. Vocês me inspiram e motivam a seguir mesmo quando o trajeto parece impossível de ser percorrido.

Aos meus orientadores, Helen Ferraz e Cláudio Habert, por me acompanharem ao longo do trabalho. Agradeço pela amizade, pelo apoio e especialmente, por terem compartilhado um pouco de seus conhecimentos comigo. Ao Prof. Frederico Kronemberger, meu agradecimento pelo tempo disponibilizado e pela ajuda, fundamental para a realização do trabalho.

Aos meus queridos amigos, por compartilhar os dias de intenso trabalho, aqueles em que foi difícil acreditar que algo bom estava por vir, e também aqueles de alegria e completa diversão. Às grandes amigas que construí neste período – Clarissa, Mary, Marcela, Jader, Felipe – e que levarei sempre comigo, mesmo à distância.

Aos meus companheiros de laboratório, pela companhia ao longo da jornada. À gerência e aos técnicos do laboratório, sempre dispostos a ajudar. Meu carinho especial ao Roberto, cuja ajuda foi essencial para a finalização do trabalho experimental.

Agradeço ainda ao Kléber Oliveira, por ceder o sistema de extração em contactor de membrana e aos laboratórios RMN do Instituto de Macromoléculas e do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais (CCS), ambos da UFRJ, que gentilmente realizaram as análises RMN. Em especial, ao Sr. Eduardo Miguez, pela ajuda na interpretação dos espectros. Agradeço ainda aos professores Mariana Mattos e Robinson Manfro, do Labtech (EQ) e a Antônio Machado, do Labim7 (IQ), por disponibilizar seus equipamentos para realização das análises cromatográficas.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

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

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO
LÍQUIDO-LÍQUIDO ASSISTIDA COM CONTACTOR DE MEMBRANA

Luciana de Souza Moraes

Agosto/2015

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Helen Conceição Ferraz

Programa: Engenharia Química

Este trabalho estuda a aplicação do processo de extração líquido-líquido assistido com contactor de membrana (ECM) como alternativa para a remoção do ácido succínico de meios fermentativos. Foram avaliadas as eficiências dos processos de extração e de reextração, e também do acoplamento dessas duas etapas, empregando módulos de membrana na forma de fibras ocas de morfologia porosa, para os quais já existem registros na literatura, e também para membranas densas, de uso inédito para separações líquido-líquido, como a estudada. A seleção dos extratantes a serem empregados na ECM foi feita a partir de ensaios de extração-líquido-líquido (ELL). Dentre os compostos avaliados, foram escolhidas as aminas JM-T e TOA, de maior capacidade de extração, e ainda o diluente puro (1-octanol), para a avaliação do desempenho da ECM. Os melhores resultados foram obtidos para o processo acoplado, empregando membrana de morfologia densa, e mostram que o processo tem potencial para uma futura aplicação em escala industrial.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF A CONTINUOUS MEMBRANE CONTACTOR
LIQUID-LIQUID EXTRACTION PROCESS

Luciana de Souza Moraes

August/2015

Advisors: Alberto Cláudio Habert

Helen Conceição Ferraz

Department: Chemical Engineering

This work studies the liquid-liquid membrane contactor extraction (ECM) as an alternative for the recovery of succinic acid from fermentation broths. Efficiencies of extraction and stripping processes and also the coupling of these two steps were evaluated. A membrane module with porous hollow fibers – for which reports of its use can be found in literature – were employed, as well as dense fibers, of unprecedented use for liquid-liquid separations, such as studied. Selection of extractants for ECM were performed by liquid-liquid extraction experiments (ELL). Among all compounds evaluated, JM-T and TOA amines, which presented the highest efficiencies, and 1-octanol were chosen to assess ECM performance. The best results were found for couple extraction with dense membrane, which indicates that the process is eligible for consideration for industrial applications.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contactores de Membrana	5
1.2 Contextualização e Objetivos	6
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	8
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	8
1.3 Estrutura da Tese	9
2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Ácido Succínico	10
2.2 Método da Precipitação	15
2.2.1 <i>Precipitação com amônia</i>	18
2.3 Processos Alternativos para a Separação de Ácidos Orgânicos de Meios Fermentativos	20
2.4 Processos Convencionais de Separação.....	21
2.5 Extração Líquido-Líquido.....	25
2.5.1 <i>Escolha do solvente extrator</i>	28
2.5.2 <i>Características da extração líquido-líquido</i>	30
2.5.3 <i>Extração reativa</i>	32
2.5.4 <i>Extração de ácidos orgânicos</i>	37
2.6 Processos de Separação com Membranas.....	45
2.7 Acoplamento de Processos Convencionais e de Processos com Membranas .	49
2.8 Contactores de Membranas.....	52
2.8.1 <i>Extração assistida com contactor de membranas</i>	59
2.8.2 <i>Transferência de massa em contactores de membranas</i>	61
2.9 Avaliação dos Processos Propostos para a Recuperação de Ácidos Orgânicos.....	69
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1 Insumos Utilizados	71
3.2 Preparo das Soluções	75
3.3 Metodologia Analítica	75
3.4 Extração Líquido-líquido (ELL).....	76

3.4.1	<i>Cinética de extração</i>	76
3.4.2	<i>Isotermas de equilíbrio</i>	77
3.4.3	<i>Efeito de variáveis de processo na extração</i>	77
3.4.4	<i>Análise da estequiometria de complexos</i>	78
3.5	Extração assistida com Contactor de Membrana (ECM).....	80
3.5.1	<i>Extração assistida com contactor de membrana – Processo desacoplado</i>	83
3.5.2	<i>Extração assistida com contactor de membrana – Processo acoplado</i> ...	83
3.6	Avaliação dos Resultados	85
3.7	Procedimentos Complementares.....	86
3.7.1	<i>Determinação da tensão interfacial</i>	86
3.7.2	<i>Determinação do ângulo de contato</i>	87
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1	Extração Líquido-líquido (ELL).....	88
4.1.1	<i>Cinética de extração</i>	88
4.1.2	<i>Isotermas de equilíbrio</i>	92
4.1.3	<i>Efeito de variáveis de processo na extração</i>	100
4.1.4	<i>Análise da estequiometria de complexos pela técnica de espectrometria FTIR</i>	107
4.1.5	<i>Análise da estequiometria de complexos pela técnica de espectrometria RMN</i>	118
4.1.6	<i>Obtenção das constantes cinética e de equilíbrio para as reações de complexação</i>	121
4.1.7	<i>Avaliação da extração líquido-líquido</i>	125
4.2	Determinação da Pressão de Ruptura: Membrana Porosa	125
4.2.1	<i>Tensão interfacial</i>	125
4.2.2	<i>Ângulo de contato</i>	126
4.3	Extração assistida com Contactor de Membrana (ECM).....	128
4.3.1	<i>Processo desacoplado</i>	128
4.3.2	<i>Processo acoplado</i>	134
4.3.3	<i>Comparação entre a extração líquido-líquido e a extração assistida com contactor de membrana</i>	140
4.3.4	<i>Transferência de massa na extração assistida com contactor de membrana</i>	140

4.3.5	<i>Avaliação da extração assistida com contactor de membrana</i>	147
4.4	Avaliação da Extração assistida com Contactor de Membrana em Regime Contínuo	147
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	150
5.1	Conclusões	150
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	152
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154
	ANEXOS	172
	Anexo 1: Espectros FTIR Completos.....	172
	Anexo 2: Espectros RMN- ¹ H e RMN- ¹³ C Completos	182
	Anexo 3: Determinação da Constante de Reação para a Extração Reativa (FOGLER, 1999).....	187

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i> Contactor de membrana (Adaptado de SIRKAR, 2008).....	5
<i>Figura 2.1.</i> Fórmula estrutural do ácido succínico.....	11
<i>Figura 2.2.</i> Produtos obtidos a partir do ácido succínico (Adaptado de DELHOMME <i>et al.</i> , 2009).....	12
<i>Figura 2.3.</i> Evolução da produção mundial de ácido succínico (Adaptado de PINAZO <i>et al.</i> , 2015).....	13
<i>Figura 2.4.</i> Recuperação e purificação de ácidos orgânicos de meios fermentativos pelo método da precipitação (Adaptado de KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).	17
<i>Figura 2.5.</i> Representação da recuperação e purificação de ácido succínico pelo método da precipitação com amônia (Adaptado de YEDUR <i>et al.</i> , 2001).	19
<i>Figura 2.6.</i> Representação esquemática de membranas líquidas (a) suportadas e (b) emulsionadas (Adaptado de MULDER, 1996 e SIRKAR, 2008).	49
<i>Figura 2.7.</i> Separação entre duas fases fluidas em contactores líquido-líquido, em função da membrana empregada: (a) membrana porosa (b) membrana anisotrópica densa composta (c) membrana densa.	56
<i>Figura 2.8.</i> Perfil de concentração do soluto em extração em contactor com membrana porosa hidrofóbica (a), hidrofílica (b) ou densa (c). Os números 1, 2 e 3 representam, respectivamente, a fase orgânica, a membrana e a fase aquosa.	57
<i>Figura 2.9.</i> Representação de um sistema de extração em contactor de membrana (Adaptado de HOSSAIN e MAISURIA, 2008).	58
<i>Figura 2.10.</i> Resistências à transferência de massa (a) individuais e (b) global.....	62
<i>Figura 3.1.</i> Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (BAXTER HEALTHCARE, 2010).....	74
<i>Figura 3.2.</i> Fotomicrografias da fibra oca DICEA [®] (MORAES, 2011).....	74
<i>Figura 3.3.</i> Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (MINNTECH, 2015).	75
<i>Figura 3.4.</i> Fotomicrografias da fibra oca FiberFlo [®] (SANTOS, 2015).....	75
<i>Figura 3.5.</i> Célula para análise de líquidos em FTIR. À direita, esquema de montagem, com a célula selada (1a – parte superior, 1b – parte inferior), lâmina de selenito de zinco (2) e espaçador (3).	79
<i>Figura 3.6.</i> Representação esquemática da preparação de amostra para análise de espectrometria RMN.....	80
<i>Figura 3.7.</i> Sistema de extração assistida com contactor de membrana (ECM).....	81

<i>Figura 3.8.</i> Fluxograma do processo de extração em contactor de membrana (Adaptado de OLIVEIRA, 2013)	82
<i>Figura 3.9.</i> Fluxograma simplificado do processo desacoplado de extração assistida com contactor de membrana.....	84
<i>Figura 3.10.</i> Fluxograma simplificado do processo acoplado de extração assistida com contactor de membrana.....	84
<i>Figura 3.11.</i> Determinação do ângulo de contato formado entre a membrana microporosa e a fase orgânica.	87
<i>Figura 4.1.</i> Cinética de extração de ácido succínico pelo álcool primário 1-octanol. ...	89
<i>Figura 4.2.</i> Cinética de extração de ácido succínico por diferentes misturas extratoras contendo as aminas primárias JM-T, pTOA e HDA, diluídas em 1-octanol.....	90
<i>Figura 4.3.</i> Cinética de extração de ácido succínico por diferentes misturas extratoras contendo as aminas terciárias n-BDEA, TEHA e TOA, diluídas em 1-octanol.....	90
<i>Figura 4.4.</i> Cinética de extração de ácido succínico pelo extratante composto pela mistura do sal quaternário de amônio Aliquat e 1-octanol.	91
<i>Figura 4.5.</i> Cinética de extração de ácido succínico pelos extratantes contendo os compostos de fósforo TBP e TOPO. 1-octanol foi utilizado como diluente.....	91
<i>Figura 4.6.</i> Isoterma de equilíbrio para a extração de ácido succínico por 1-Octanol, a 25°C.....	93
<i>Figura 4.7.</i> Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelas aminas primárias JM-T, pTOA e HDA. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.	94
<i>Figura 4.8.</i> Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelas aminas terciárias n-BDEA, TEHA e TOA. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.	94
<i>Figura 4.9.</i> Isoterma de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelo sal quaternário de amônio Aliquat 336. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isoterma obtida a 25°C.	95
<i>Figura 4.10.</i> Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelos compostos de fósforo TBP e TOPO. A concentração dos extratantes no diluente é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.	96
<i>Figura 4.11.</i> Coeficientes de partição obtidos para a extração de ácido succínico por diversos extratantes, a 25°C. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 50 g/L (0,42 mol/L), e de extratante na fase orgânica, de 0,25 mol/L.....	97
<i>Figura 4.12.</i> Variação na eficiência de extração com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial do extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L, sendo o diluente 1-octanol.	99

<i>Figura 4.13.</i> Variação no coeficiente de partição com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial de amina na fase orgânica é de 0,25 mol/L.	99
<i>Figura 4.14.</i> Variação no carregamento com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial de amina na fase orgânica é de 0,25 mol/L.	100
<i>Figura 4.15.</i> Variação na eficiência com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, diluídas em 1-octanol. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.	101
<i>Figura 4.16.</i> Variação no carregamento com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.	102
<i>Figura 4.17.</i> Variação no coeficiente de partição com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA diluídas em 1-octanol. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.	102
<i>Figura 4.18.</i> Variação com a temperatura da eficiência de reextração e da recuperação na extração de ácido succínico pela amina JM-T diluída em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase orgânica é de 0,25 mol/L.	104
<i>Figura 4.19.</i> Variação com a temperatura da eficiência de reextração e da eficiência global do processo para a extração de ácido succínico pela amina TOA diluída em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase orgânica é de 0,25 mol/L.	104
<i>Figura 4.20.</i> Efeito da concentração de extratante sobre a eficiência da extração de ácido succínico pelas fases orgânicas contendo as aminas JM-T e TOA diluídas em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L. T = 25°C.	106
<i>Figura 4.21.</i> Efeito da concentração de extratante na fase orgânica sobre o coeficiente de partição para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T e TOA. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L.	106
<i>Figura 4.22.</i> Efeito da concentração de extratante na fase orgânica sobre o carregamento para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T e TOA. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L.	107
<i>Figura 4.23.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por 1-octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.	109
<i>Figura 4.24.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.	110

<i>Figura 4.25.</i> Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.	110
<i>Figura 4.26.</i> Estruturas propostas para os complexos formados entre o ácido succínico e a amina TOA. Em (a), complexo de estequiometria 1:1, e em (b), 2:1.....	111
<i>Figura 4.27.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.	112
<i>Figura 4.28.</i> Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.	112
<i>Figura 4.29.</i> Estruturas propostas para os complexos formados entre o ácido succínico e a amina JM-T. Em (a), complexo de estequiometria 1:1, e em (b), 2:1.....	113
<i>Figura 4.30.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol (a) e TOA/1-octanol (b) carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.....	114
<i>Figura 4.31.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.	115
<i>Figura 4.32.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.	116
<i>Figura 4.33.</i> Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.....	117
<i>Figura 4.34.</i> Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.....	117
<i>Figura 4.35.</i> Sinais nos espectros RMN- ¹³ C referentes aos complexos formados entre ácido succínico e as aminas JM-T (a) e TOA (b). Condições da ELL: $[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42 \text{ mol/L}$; $[Amina]_{org} = 0,25 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$	119
<i>Figura 4.36.</i> Comparação entre o espectro RMN- ¹³ C real e os espectros simulados para complexos H ₂ Suc/TOA de três diferentes estequiometrias ($[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42 \text{ mol/L}$; $[TOA]_{org} = 0,25 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$).....	120
<i>Figura 4.37.</i> Comparação entre o espectro RMN- ¹³ C real e os espectros simulados para complexos H ₂ Suc/JM-T de três diferentes estequiometrias ($[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42 \text{ mol/L}$; $[TOA]_{org} = 0,25 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$).....	120
<i>Figura 4.38.</i> Equilíbrio de compostos que formam <i>zwitterions</i>	121

<i>Figura 4.39.</i> Ângulo de contato formado entre a membrana e a fase orgânica.....	127
<i>Figura 4.40.</i> Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana densa, em processo desacoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a da reextração e em (c), a eficiência de recuperação.	129
<i>Figura 4.41.</i> Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana porosa, em processo desacoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.	131
<i>Figura 4.42.</i> Fluxos permeados para o processo desacoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana, na etapa de extração (a), (b), e na etapa de reextração (c), (d).....	133
<i>Figura 4.43.</i> Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana densa, em processo acoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.	135
<i>Figura 4.44.</i> Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana porosa, em processo acoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.	136
<i>Figura 4.45.</i> Fluxos permeados para o processo acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana.	137
<i>Figura 4.46.</i> Comparação entre a eficiência de recuperação de ácido succínico dos processos desacoplado e acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana densa, para os três solventes extratores testados.....	138
<i>Figura 4.47.</i> Comparação entre a eficiência de recuperação de ácido succínico dos processos desacoplado e acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana porosa, para os três solventes extratores testados.	139
<i>Figura 4.48.</i> Comparação entre as eficiências dos processos de extração líquido-líquido e com contactor de membrana densa e porosa, para os três extratores testados.....	141
<i>Figura A.13.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por 1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.....	173
<i>Figura A.14.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.	174
<i>Figura A.15.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.	175
<i>Figura A.16.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.	176

<i>Figura A.17.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.	177
<i>Figura A.18.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas puras compostas por diferentes concentrações da amina primária JM-T diluída em 1-Octanol.....	178
<i>Figura A.19.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.	179
<i>Figura A.20.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas puras compostas por diferentes concentrações da amina terciária TOA diluída em 1-Octanol.....	180
<i>Figura A.21.</i> Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.	181
<i>Figura A.22.</i> Espectro RMN- ¹ H para a fase orgânica composta por JMT/1-Octanol carregada com ácido succínico.	183
<i>Figura A.23.</i> Espectro RMN- ¹³ C para a fase orgânica composta por JMT/1-Octanol carregada com ácido succínico.	184
<i>Figura A.24.</i> Espectro RMN- ¹ H para a fase orgânica composta por TOA/1-Octanol carregada com ácido succínico.	185
<i>Figura A.25.</i> Espectro RMN- ¹³ C para a fase orgânica composta por TOA/1-Octanol carregada com ácido succínico.	186

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1.</i> Principais produtores mundiais de ácido succínico biobaseado (Adaptado de COK <i>et al.</i> , 2014, JANSEN e van GULIK, 2014).....	14
<i>Tabela 2.2.</i> Coeficientes de distribuição para o ácido succínico em diferentes solventes extratores.	42
<i>Tabela 2.3.</i> Expressões para o coeficiente global de transferência de massa baseado na fase aquosa para membranas de fibra oca (PRASAD e SIRKAR, 1992).....	63
<i>Tabela 3.1.</i> Reagentes empregados nos testes de extração.....	72
<i>Tabela 3.2.</i> Nomenclatura empregada para os extratantes utilizados neste trabalho.	72
<i>Tabela 3.3.</i> Fórmulas estruturais dos compostos utilizados no preparo dos solventes extratores.	73
<i>Tabela 4.1.</i> Eficiência obtida na extração líquido-líquido de ácido succínico, a 25°C..	92
<i>Tabela 4.2.</i> Resultados obtidos na extração de ácido succínico pelas misturas extratoras compostas pelas aminas JM-T e TOA diluídas em 1-octanol. Concentração inicial de extratante na fase orgânica: 0,25 mol/L. Temperatura: 25°C.....	103
<i>Tabela 4.3.</i> Constantes de equilíbrio e de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, considerando-as etapas elementares e reação reversível.	123
<i>Tabela 4.4.</i> Constantes de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, para vários mecanismos.	123
<i>Tabela 4.5.</i> Constantes de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, para vários mecanismos.	124
<i>Tabela 4.6.</i> Tensões superficial e interfacial das soluções aquosas e orgânicas empregadas na extração assistida com contactor de membrana (medidas e da literatura).	126
<i>Tabela 4.7.</i> Coeficientes globais de transferência de massa calculados a partir dos dados experimentais da ECM em processo desacoplado.	142
<i>Tabela 4.8.</i> Coeficientes globais de transferência de massa calculados a partir dos dados experimentais da ECM em processo acoplado.....	142
<i>Tabela 4.9.</i> Número de Reynolds e coeficientes individuais de transferência de massa para a extração de ácido succínico assistida por contactor de membrana.	144
<i>Tabela 4.10.</i> Estimativas do fator de enriquecimento para a extração reativa de ácido succínico, com fases orgânicas contendo as aminas JM-T e TOA.....	145
<i>Tabela 4.11.</i> Fatores de enriquecimento médio e coeficientes de transferência de massa com reação química para a extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana.	146

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de contato da membrana, m^2
$[Amina]$	Concentração de amina na fase orgânica, mol/L
C	Concentração, mol/L
D	Coefficiente de difusão, m^2/s
d	Diâmetro interno do contactor, m
d_e	Diâmetro externo da fibra oca, m
d_h	Diâmetro hidráulico, m
d_i	Diâmetro interno da fibra oca, m
d_{lm}	Diâmetro médio logarítmico, m
E	Eficiência, %
$[Extratante]$	Concentração de extratante na fase orgânica, mol/L
$[H_2Suc]$	Concentração de ácido succínico, mol/L
J	Fluxo permeado, mol/(h· m^2)
K	Constante de equilíbrio
k	Coefficiente individual de transferência de massa, m/s
k'	Coefficiente individual de transferência de massa com reação química, m/s
K_d	Coefficiente de distribuição
k_G	Coefficiente global de transferência de massa, m/s
k_r	Constante de velocidade de reação
L	Comprimento útil do contactor, m
l	Espessura da fibra, m
m	Massa, g
M	Massa molar, g/mol
N	Número de fibras do contactor
n	Ordem da reação
P	Coefficiente de partição
ΔP_{rup}	Pressão de ruptura, bar

Q	Vazão, m ³ /s
r	Taxa líquida de reação
r_p	Raio do poro, m
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
$[Solute]$	Concentração de soluto, mol/L
T	Temperatura, °C ou K
t	Tempo, s
V	Volume, m ³
\tilde{V}	Volume molar, cm ³ /mol
v_o	Velocidade do fluido, m/s
X	Conversão
Z	Carregamento (<i>loading</i>)

Subscritos

aq	Fase aquosa
ent	Entrada
eq	Equilíbrio
ext	Extração
ini	Inicial
$memb$	Membrana
org	Fase orgânica
$recup$	Recuperação
$rext$	Reextração
sai	Saída

Letras Gregas

β	Constante da equação de Prasad e Sirkar (1988)
γ	Coefficiente de atividade
ε	Porosidade da membrana
ξ	Fator de enriquecimento
θ	Ângulo de contato (°)
ν	Viscosidade cinemática, m ² /s
μ	Viscosidade, cP
σ	Tensão interfacial, N/m
τ	Tortuosidade da membrana
φ	Fração volumétrica de diluente na fase orgânica
ϕ	Densidade de empacotamento do contactor
Φ	Fator de associação do soluto (Equação de Wilke e Chang)

1. INTRODUÇÃO

O petróleo tem sido a principal fonte mundial de matéria-prima para a produção dos mais diversos produtos químicos. A agência americana EIA (*U.S. Energy Information Administration*), responsável pela divulgação de dados relacionados à energia, aponta um consumo de petróleo de aproximadamente 93 milhões de barris por dia (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2015), e a expectativa é que esse valor alcance 116 milhões de barris/dia até 2030 (CHERUBINI, 2010).

A necessidade de diminuir a dependência mundial desse produto, seja em função do impacto ambiental que provoca (tanto na produção quanto no consumo), seja em razão da expectativa de diminuição das reservas e do aumento dos custos de produção do petróleo, tem levado à busca por alternativas que substituam – ou que ao menos reduzam – o consumo de petróleo e de outras matérias-primas de origem fóssil. Com isso, a utilização de fontes alternativas de matéria-prima, bem como de novos processos de produção, tem se tornado cada vez mais viável do ponto de vista econômico, e necessário para suprir as demandas de consumo do mercado (LIN *et al.*, 2012).

Além dos fósseis, a única outra fonte para a produção de derivados químicos é a biomassa (CHERUBINI e STRØMMAN, 2011). Considerando o ciclo do carbono, o amplo uso da biomassa pode diminuir o impacto do dióxido de carbono sobre o aquecimento global, especialmente num período em que diversos países tem assinado acordos para a redução de emissões de gases do efeito estufa. Nos Estados Unidos, por exemplo, a meta de redução é de 15% a 30% até 2020 (HERMANN *et al.*, 2007). O Brasil, por enquanto, assumiu apenas metas voluntárias de redução de emissões, sem estabelecer valores ou prazos (RATHMANN, 2012).

As previsões mais recentes indicam que, por volta de 2025, mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas a partir de fontes renováveis, como a biomassa (PERVAIZ e CORREA, 2009). Os bioprodutos também apresentam projeções de crescimento expressivas. Segundo estudo da empresa de consultoria americana McKinsey, os produtos baseados em processos fermentativos e enzimas devem ter crescimento na faixa de 8% neste ano, enquanto crescimentos superiores a

10% ao ano são projetados para os bioplásticos (ASSUNÇÃO, 2010). Outra empresa de consultoria americana, a BCC Research, estima que o crescimento na demanda por bioprodutos seja de 12,6% ao ano para o período 2014/2018. Para os produtos chamados não-energéticos, isto é, aqueles que não são utilizados como combustíveis, a previsão de crescimento anual é ainda maior: 14,9% (BCC RESEARCH, 2014).

Esse cenário positivo para a biomassa tem aumentado o interesse e o investimento de empresas, tanto do setor público quanto do privado, no desenvolvimento de novas tecnologias. Como fonte de matéria-prima, a biomassa tem um enorme potencial tecnológico, uma vez que, em função de sua composição, é possível produzir uma grande quantidade de *commodities*, seja por rotas químicas, seja por rotas bioquímicas, capazes de substituir derivados de petróleo e gás natural, e ainda novas plataformas químicas, conhecidas por blocos de construção, que servem como materiais de partida para muitos outros produtos (PATEL, 2006).

Dentro desse contexto está inserido o surgimento das chamadas biorrefinarias, conceito relativamente recente que abrange tecnologias capazes de transformar fontes de biomassa (madeira, milho e soro de leite, por exemplo) em seus respectivos blocos de construção, como carboidratos e proteínas, que podem, por sua vez, serem convertidos em produtos de maior valor agregado, combustíveis e outros derivados. Esse conceito é semelhante ao das refinarias de petróleo, capazes de produzir grande gama de produtos (ASSUNÇÃO, 2010).

O Brasil tem grande potencial para o desenvolvimento da química “verde” em função de suas características naturais e da importância que o agronegócio tem para o país. Conta a seu favor o pioneirismo na produção de um produto oriundo de fontes renováveis, o etanol, que é considerado um caso bem sucedido, exemplo para o mundo. Em contrapartida, para a produção de outros bioprodutos, muito investimento ainda é necessário, uma vez que no país a grande maioria das etapas que compõem a plataforma bioquímica da biorrefinaria ainda encontra-se em fase embrionária de desenvolvimento, em escala de bancada (RODRIGUES, 2011a). Ainda assim, existem algumas iniciativas pioneiras no país. Em 2007, a Braskem se tornou a primeira empresa no mundo a produzir um polímero de origem 100% renovável, com o lançamento de seu polietileno biobaseado (bioPE). A planta, em operação desde 2010, tem capacidade para produzir 200 mil toneladas de bioPE por ano a partir de bioetanol desidratado (BRASKEM,

2015). Embora a produção de bioPE ainda seja mais cara em comparação ao PE derivado de petróleo, o produto tem espaço no mercado em função de seu apelo ambiental – embalagens de bioPE são fornecidas pela Braskem a diversas empresas – além de ser destaque internacional pelo seu caráter inovador (ERICKSON *et al.*, 2012; BEERTHUIS *et al.*, 2015).

A estrutura das matérias-primas empregadas em biorrefinarias difere em grande grau daquelas usadas em refinarias, o que a torna vantajosa e, ao mesmo tempo, desvantajosa. A biomassa, comparada ao petróleo, é composta por pouco hidrogênio, uma fração menor de carbono e muito oxigênio. Como vantagem, pode-se obter uma quantidade maior de produtos a partir da biomassa. No entanto, as tecnologias necessárias para a separação desses produtos do meio fermentativo ainda estão em fase de desenvolvimento. Outro ponto negativo é a sazonalidade das matérias-primas. Atualmente, os biocombustíveis e bioquímicos não são produzidos em biorrefinarias, mas em processos isolados que competem com as indústrias de alimentos e rações por matéria-prima (CHERUBINI, 2010).

Nas biorrefinarias, o volume de rejeitos e subprodutos é reduzido pela utilização dos mesmos como matéria-prima em processos complementares ou como fonte de energia (OCTAVE e THOMAS, 2009). A otimização de matérias-primas, energia e ainda, da integração de diferentes rotas de produção é inerente ao conceito de biorrefinaria e crucial para que esta seja ambientalmente sustentável e economicamente competitiva. Assim como nas refinarias tradicionais, é preciso produzir tantos produtos quanto possível (ERICKSON *et al.*, 2012).

Em comparação à bioenergia, pouco tem sido estudado a respeito do potencial dos bioprodutos para substituir os obtidos a partir do petróleo. No entanto, entre os existentes, relatados por CHERUBINI E STRØMMAN (2011), destaca-se o maior potencial para substituição dos produtos oxigenados em comparação às moléculas livres de oxigênio ou nitrogenadas.

Entre as moléculas oxigenadas que podem ser obtidas em biorrefinarias, encontra-se uma classe de muita importância para a indústria química, a dos ácidos orgânicos. Além das aplicações tradicionais nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, esses ácidos ainda são matérias-primas para a síntese de ampla gama de

produtos, como os produzidos via reações de condensação, esterificação, polimerização, redução e substituição (PAL *et al.*, 2009).

Comumente, os ácidos orgânicos são produzidos por síntese química, via reações catalíticas, empregando insumos derivados de petróleo. Trata-se de um processo complexo, composto por diversas etapas, nas quais se forma uma quantidade considerável de CO₂, gás que provoca o efeito estufa (BECHTOLD *et al.*, 2008). A alternativa é a rota fermentativa, em que podem ser utilizadas fontes de carbono de baixo custo como meio de cultivo. Comparando com a rota química, os processos fermentativos apresentam o benefício de envolver a fixação de CO₂ (McKINLAY *et al.*, 2007). Entretanto, em escala industrial, os ácidos orgânicos ainda são produzidos pela rota química, salvo algumas exceções – ácido cítrico, por exemplo.

O motivo pelo qual as empresas ainda não optaram pela fermentação é o alto custo de produção por essa rota. É esperado que o mercado para os ácidos orgânicos biobaseados cresça à medida que as barreiras tecnológicas existentes atualmente sejam superadas. Os maiores desafios são a melhoria do processo de fermentação em si, com o aumento da produtividade, do rendimento e da concentração final da fermentação e a modificação do processo de recuperação (ASSUNÇÃO, 2010, JONG *et al.*, 2012). Quanto ao primeiro, a utilização de microrganismos geneticamente modificados tem apresentado bons resultados, com aumento de produtividade e redução da formação de subprodutos (KIM *et al.*, 2004; DATTA e HENRY, 2006; HONG, 2007; MEYNIAL-SALLES *et al.*, 2008; ZHENG *et al.*, 2010). Já o processo de recuperação do ácido do meio fermentativo em que é produzido é um ponto crítico, uma vez que a técnica de precipitação, atualmente empregada, não é considerada viável para uma futura produção em larga escala (PATEL, 2006). No total, o processo de separação baseado na precipitação pode responder por até 60% do custo total de produção dos ácidos orgânicos por via fermentativa (TUNG e KING, 1994). Outro ponto importante é que a concentração de ácido no meio fermentativo é baixa, e mesmo após a precipitação e remoção do ácido, ainda são necessários outros processos para concentrá-lo (WASEWAR *et al.*, 2004). Também é necessário avaliar o escalonamento e a integração desses processos (CHERUBINI E STRØMMAN, 2011).

PATEL (2006) indica que as escolhas mais prováveis para substituir o método da precipitação são os processos que empregam temperatura, membranas e/ou extração.

Entre os mais estudados, estão processos convencionais, como a adsorção, destilação direta, troca iônica e extração por solvente, e os processos com membranas – eletrodialise e osmose inversa (WASEWAR *et al.*, 2004). Outro processo que tem se mostrado como uma alternativa técnica e economicamente promissora é a extração utilizando membranas como contactores, foco desta tese.

1.1 Contactores de Membrana

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

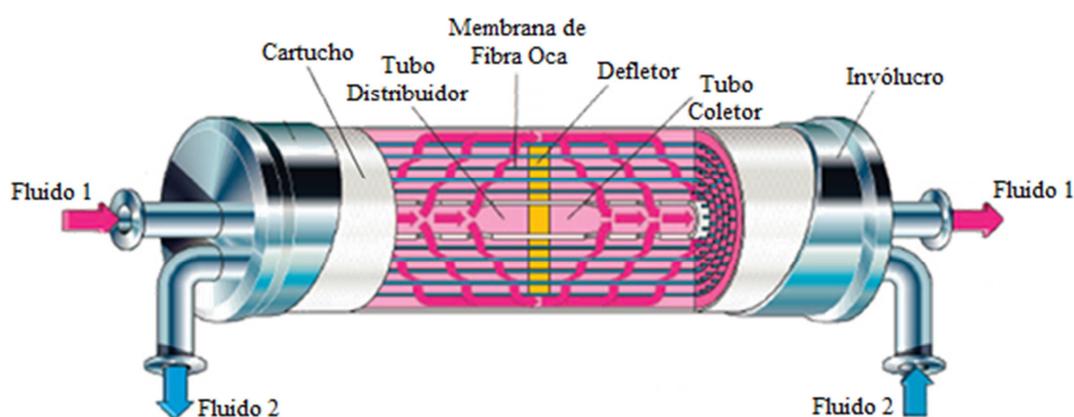


Figura 1.1. Contactor de membrana (Adaptado de SIRKAR, 2008).

Na pesquisa aqui delineada, um contactor de membrana será empregado para um sistema líquido-líquido, sendo uma das fases a alimentação, que contém o composto de interesse e a outra, o solvente extrator. Diferentemente da extração convencional, o aumento da relação (área de contato/unidade de volume) resultante da presença da

membrana é aproveitado, e a transferência de massa ocorre sem dispersão de uma fase líquida na outra, uma vez que a membrana separa fisicamente os fluidos, que escoam em lados opostos da mesma (GABELMAN e HWANG, 1999; BAKER, 2004).

Embora a aplicação de contactores de membranas para sistemas líquido-líquido seja comprovadamente eficiente, estes são empregados com maior frequência para separações envolvendo sistemas gás-líquido. No Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, já foram executados dois trabalhos empregando contactores em sistemas gás-líquido. No primeiro deles, KRONEMBERGER (2007) utilizou um contactor para a oxigenação de um meio de cultura destinado à produção de biossurfactantes. O problema da remoção de H₂S e CO₂ do gás natural foi estudado por AMARAL (2009), utilizando módulos de membrana de fibra oca como contactor e soluções aquosas de NaOH e dietanolamina como absorventes.

A extração de ácidos orgânicos usando contactor de membranas já é um tema em desenvolvimento neste laboratório. Para o ácido succínico, o estudo teve início com uma dissertação de mestrado (MORAES, 2011), com experimentos exploratórios que mostraram que o emprego de membranas não-porosas hidrofílicas apresenta resultados análogos aos obtidos com membranas microporosas (encontrados na literatura), e ainda permitem utilizar solventes extratores parcialmente solúveis em água, já que a ausência de poros na membrana impede o contato físico das fases fluidas. No trabalho, foram escolhidos como solventes extratores aminas primárias e terciárias, além de 1-octanol, que também foi usado como diluente para as aminas.

Neste trabalho, a pesquisa foi ampliada, aprofundando o estudo da extração de ácidos orgânicos em contactores de membranas não-porosas. Como ácido orgânico, foi escolhido o ácido succínico, considerado pelo Departamento Norte-Americano de Energia como um dos dez mais importantes blocos de construção para a indústria química biobaseada (WERPY e PETERSEN, 2004).

1.2 Contextualização e Objetivos

A opção por matérias-primas renováveis, pautadas na sustentabilidade, não parece ser passageira, e a busca por soluções que tornem os processos biotecnológicos

economicamente viáveis em escala industrial desperta um interesse cada vez maior. A produção de ácidos orgânicos pela rota fermentativa tem sido objeto de estudo, com vistas ao melhoramento genético dos microrganismos para aumento da eficiência de produção e à diminuição dos custos da remoção dos produtos do meio fermentativo e sua purificação.

O potencial do ácido succínico e a variedade de produtos que podem ser obtidos por transformações químicas a partir desse ácido faz com que o mesmo seja uma das moléculas-plataforma mais importantes para o desenvolvimento da indústria biobaseada. Contudo, a expansão do mercado para o ácido succínico produzido por fermentação ainda depende da redução dos seus custos de produção, que por sua vez, depende em grande parte do desenvolvimento de processos de purificação mais eficientes e de menor custo, que substituam a precipitação, tecnologia atualmente empregada.

O foco desta pesquisa é o uso de contactores de membranas do tipo fibra oca para a extração líquido-líquido do ácido succínico, visando a remoção do mesmo do meio fermentativo, evitando o contato direto entre este produto e os solventes utilizados como extratores por meio de uma membrana densa.

Até o momento, não existem registros na literatura do emprego desse tipo de membrana como contactor na extração de ácidos orgânicos. Os trabalhos são restritos à utilização de membranas microporosas, mas a baixa tensão interfacial entre soluções aquosas de ácido succínico e as soluções orgânicas empregadas como solvente extrator exige controle rigoroso da pressão das fases fluidas para evitar a ruptura da interface formada entre as fases na abertura dos poros da membrana. Com a utilização de membranas densas, conforme propõe este trabalho, o problema de controle da interface é contornado, permitindo maior liberdade de ajuste de outras variáveis, como as vazões das fases fluidas. Além disso, outra vantagem que pode ser explorada com o emprego de membranas densas é o uso de extratores com solubilidade parcial em água, mas que apresentam bons coeficientes de partição, como é o caso das aminas primárias. Em função dessa solubilidade parcial em água, pouco se estudou sobre a aplicação dos referidos compostos na extração de ácidos orgânicos.

A estratégia a ser empregada neste estudo consiste na avaliação de alguns solventes extratores pré-selecionados, sejam eles já empregados na extração de ácidos orgânicos ou não, verificando o efeito de variáveis como a concentração de ácido succínico na fase aquosa, a concentração de extratante na fase orgânica e a temperatura sobre o coeficiente de partição, por meio de ensaios de extração por contato direto (extração líquido-líquido). Esses ensaios tem por finalidade encontrar o solvente extrator e as condições mais favoráveis para a extração do ácido succínico, para posteriormente serem empregados na extração assistida com contactor de membrana. Além disso, pretende-se obter algumas informações importantes sobre o processo de extração, além dos já citados coeficientes de partição, como dados de equilíbrio e cinética de extração, e a estequiometria dos complexos formados na extração reativa. Na extração assistida com contactores de membranas, serão avaliadas a eficiência das etapas de extração e de reextração, em processos desacoplados ou acoplados, com determinação dos coeficientes de transferência de massa nas fases aquosa e orgânica e na membrana.

1.2.1 Objetivo geral

A tese aqui apresentada visa desenvolver o processo de extração líquido-líquido assistido com contactores de membrana para a separação do ácido succínico obtido por fermentação.

1.2.2 Objetivos específicos

- Definir solventes extratores com alto desempenho para remoção de ácido succínico, por meio de ensaios de extração líquido-líquido em batelada;
- Avaliar a eficiência da extração do ácido succínico em contactor de membranas na forma de fibras ocas.

1.3 Estrutura da Tese

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

2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo revisar e discutir os principais processos de separação/purificação apresentados na literatura como alternativas ao método da precipitação. Maior destaque será dado aos processos de extração líquido-líquido e em contactores de membranas, escolhidos nesta tese para o estudo da recuperação de ácido succínico. Serão abordados alguns fundamentos do processo, apresentando as descrições fenomenológica e matemática, quando pertinentes. Inicialmente, serão levantadas características e aplicações do ácido succínico. Em seguida, apresenta-se o método tradicionalmente empregado na remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos, o método da precipitação, e são introduzidos trabalhos que abordam o emprego dos chamados processos convencionais, como as reações de esterificação e hidrólise, adsorção, troca iônica e cristalização. Também são apresentados processos de separação com membranas tradicionais (micro e nanofiltração, biorreator com membrana, osmose inversa e eletrodialise), e o acoplamento de processos convencionais e com membranas (membranas líquidas). A extração líquido-líquido e a extração em contactores de membranas, focos deste trabalho, serão abordadas com maior detalhe, cada uma delas, em uma seção.

2.1 Ácido Succínico

O ácido succínico (Figura 2.1) é um ácido dicarboxílico de quatro carbonos, que pode ser produzido por via química (hidrogenação catalítica do ácido ou do anidrido maleico, ambos derivados do petróleo) ou bioquímica (fermentação bacteriana, principalmente). É empregado como aromatizante de alimentos e bebidas, como emoliente e surfactante nas indústrias farmacêutica e de cosméticos, e como aditivo em lubrificantes industriais (McKINLAY *et al.*, 2007). O ácido foi isolado de um meio fermentativo pela primeira vez em 1546, e até o início do século XX, o mesmo era

utilizado na Europa como antibiótico natural e em curativos. (BIOAMBER, 2012b; AKHTAR *et al.*, 2014).

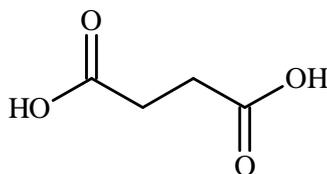


Figura 2.1. Fórmula estrutural do ácido succínico.

Na rota bioquímica, o ácido succínico é um intermediário do ciclo de Krebs (ou ciclo do ácido tricarboxílico), sendo um dos produtos finais do metabolismo de microrganismos anaeróbios. Duas bactérias, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* e *Actinobacillus succinogenes*, são produtoras naturais de ácido succínico, sendo esse e o ácido acético seus produtos principais, além de etanol e ácido láctico como subprodutos (BECHTOLD *et al.*, 2008). Visando melhorar a eficiência de produção, aumentando o rendimento e a concentração do ácido no meio fermentativo e reduzindo a concentração de subprodutos, tem-se trabalhado na modificação genética de microrganismos (OKINO *et al.*, 2008).

O comportamento químico do ácido succínico é determinado principalmente por seus dois grupamentos carboxila, sendo ele, por este motivo, muito empregado na indústria como intermediário químico. São consideradas de interesse as seguintes reações e derivados (PATEL, 2006):

- Reações de redução, das quais podem ser obtidos 1,4-butanodiol, γ -butirolactona, tetrahydrofurano e seus derivados;
- Aminoação redutiva do próprio ácido succínico ou de γ -butirolactona, para a produção de pirrolidonas;
- Reações de amidação a succinodiamina e polimerização com ácidos a poliamidas;
- Polimerização com dióis, posteriormente usados na produção de poliésteres;
- Polimerização com diaminas para formar poliamidas.

Na Figura 2.2 são apresentados alguns dos principais produtos que podem ser obtidos a partir do ácido succínico, independentemente de sua origem.

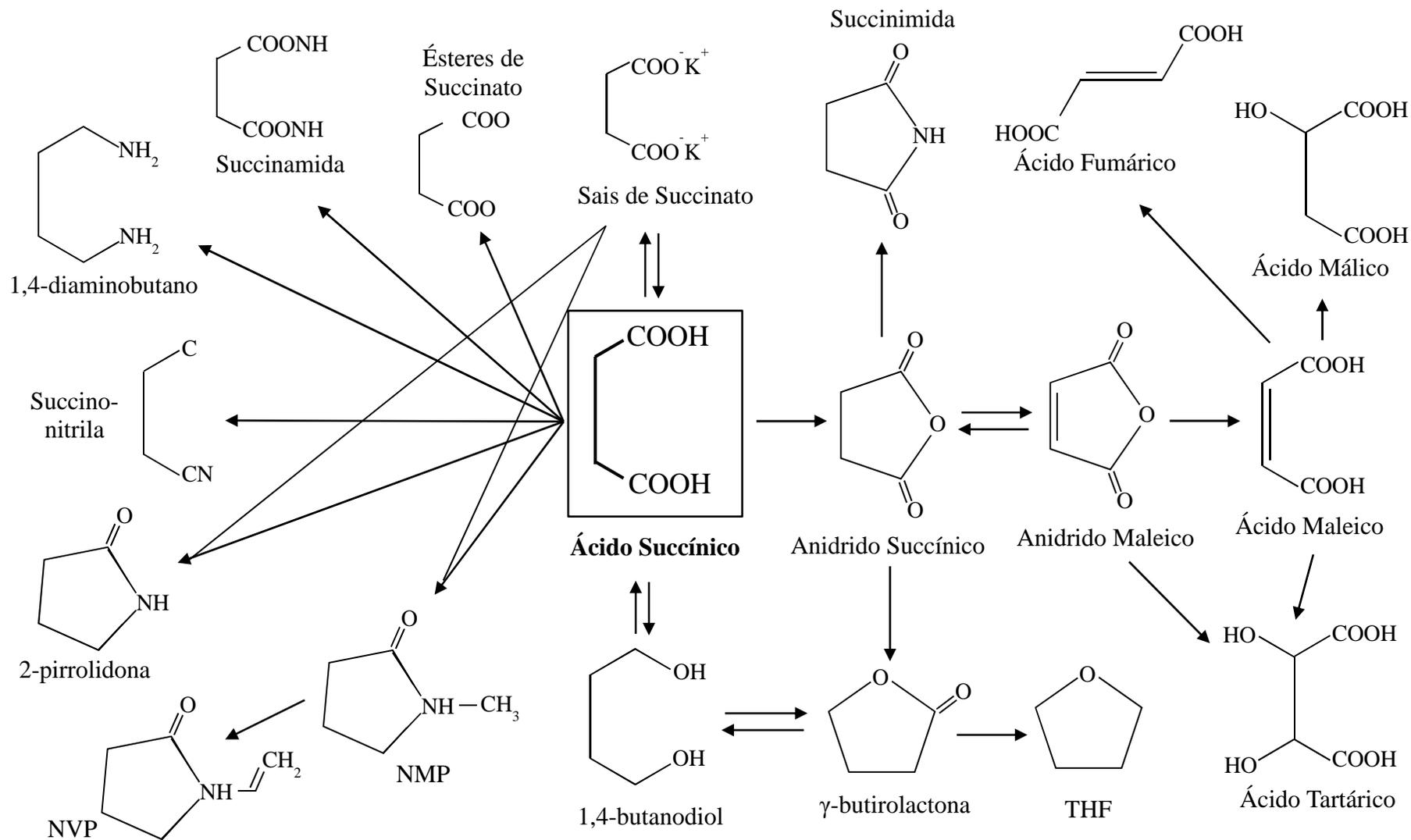


Figura 2.2. Produtos obtidos a partir do ácido succínico (Adaptado de DELHOMME *et al.*, 2009).

Atualmente, o ácido succínico é considerado uma especialidade química de alto volume. Contudo, com a redução dos custos de produção via fermentação bacteriana de carboidratos, mercados de *commodities* de grande escala podem ser explorados. A produção mundial de ácido succínico cresceu de 15 mil toneladas por ano em 1999 para 35 mil toneladas em 2011. Esse crescimento se deve ao aumento da produção de ácido biobaseado, uma vez que a produção pela rota química se manteve aproximadamente constante ao longo desses anos. O momento atual é de mudanças para o ácido succínico, com a produção via fermentação superando a rota tradicional, a partir de derivados de petróleo. As previsões mais otimistas indicam que neste ano a produção total de ácido pode alcançar 180 mil toneladas (PINAZO *et al.*, 2015). A evolução da produção mundial de ácido succínico nos últimos anos é apresentada na figura a seguir.

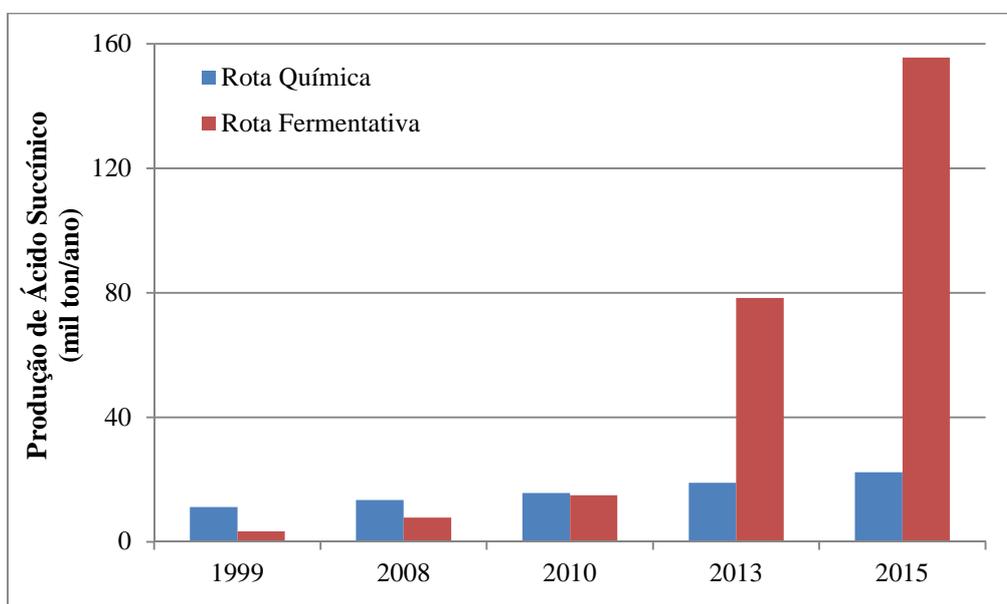


Figura 2.3. Evolução da produção mundial de ácido succínico (Adaptado de PINAZO *et al.*, 2015).

A expectativa de crescimento para o mercado de ácido succínico para os próximos anos é de taxas superiores a 10%. Esse aumento da demanda se deve principalmente ao segmento de plásticos biodegradáveis. Na Ásia, já se encontra em operação uma planta da companhia japonesa Mitsubishi para a produção do polímero biodegradável poli(butileno succinato), PBS, que possui características semelhantes ao polietileno. Essa planta usa exclusivamente ácido succínico produzido por fermentação, fornecido pela empresa francesa BioAmber (BIOAMBER, 2012a).

Além da BioAmber, diversas empresas mostraram interesse e já produzem ácido succínico biobaseado. Entre as demais iniciativas de produção de ácido biobaseado, apresentadas na Tabela 2.1, pode-se destacar a da empresa francesa Myriant Technologies, cuja planta tem a maior capacidade de produção instalada, podendo chegar a 77 mil toneladas de ácido por ano.

Tabela 2.1. Principais produtores mundiais de ácido succínico biobaseado (Adaptado de COK et al., 2014, JANSEN e van GULIK, 2014).

Produtor	Capacidade Anual (mil ton)	Início da Operação	Localização
Reverdia (Joint Venture DSM/Roquette)	10	2012	Itália
Myriant	77*	2013	Estados Unidos
Joint Venture BASF/PURAC	10	2013	Espanha
BioAmber e Mitsui	3	2010	França
	30	2016 (Previsão)	Canadá

* Capacidade total, ainda não alcançada.

No momento, as aplicações do ácido succínico oriundo de fontes renováveis ainda são bastante restritas e específicas, endossadas pelo conceito de sustentabilidade de sua produção. O grande diferencial apontado pelos produtores do ácido biobaseado é a redução da emissão de gases do efeito estufa. Enquanto na produção pela rota química as emissões são da ordem de 7 toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de produtos, na produção por via fermentativa usando amido de milho como fonte de carbono, a emissão é 50% menor. Com outra fonte de carbono, a redução pode ser ainda maior: para a cana-de-açúcar, a emissão de gases do efeito estufa é no mínimo 65% menor (HERMANN *et al.*, 2007). Além da redução de emissões, ocorre também a diminuição do consumo de energia com a substituição da produção de ácido succínico via rota química pela rota bioquímica. A estimativa é que a redução do consumo de energia alcance 2 milhões MWh/ano (OTERO e NIELSEN, 2010).

Entretanto, para que o ácido succínico obtido pela rota química seja substituído pelo produzido por via fermentativa, criando dessa forma uma plataforma “verde” para compostos C4, é necessário que o processo como um todo seja economicamente viável. Os custos de produção do ácido obtido por via fermentativa devem ficar na faixa de (0,45 – 0,55)US\$/kg (ZEIKUS *et al.*, 1999). Atualmente, esse valor é cerca de US\$1,00/kg (PATEL, 2006). Como a tecnologia de produção de ácidos orgânicos a partir de fontes renováveis, de modo geral, ainda está em desenvolvimento, há muitas oportunidades para melhorar os processos e reduzir custos. Melhorias na etapa de recuperação do ácido podem contribuir para tornar a via fermentativa mais atrativa. A seguir, são apresentados os métodos mais estudados como alternativa para a remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos, e também o método da precipitação, atualmente empregado.

2.2 Método da Precipitação

Recuperar ácidos orgânicos dos meios em que foram produzidos e purificá-los é um procedimento bastante complexo. Os processos de purificação a serem utilizados estão intimamente relacionados à natureza dos substratos, ao seu grau de conversão e aos reagentes ou microrganismos envolvidos no processo de conversão (PAL *et al.*, 2009). No caso da purificação de ácido succínico, a separação de subprodutos, como os ácidos acético, fórmico, láctico e pirúvico tem efeito crucial nos custos do processo. Além disso, a maioria das aplicações do ácido succínico, quer seja como *commodity*, quer seja como especialidade química, requer que o ácido esteja na sua forma livre, e não na forma de sal orgânico, por exemplo, succinato de potássio (BECHTOLD *et al.*, 2008).

O pH ótimo para conduzir fermentações anaeróbias varia entre 5 e 6. No entanto, o acúmulo de produto reduz o pH e leva à inibição do metabolismo microbiano, diminuindo a produtividade e, conseqüentemente, a concentração de ácido no meio fermentativo é bastante baixa. Além disso, isolar o ácido desse meio diluído e complexo é também um problema econômico, porque a vaporização da água consome muita energia, e a concentração da solução por evaporação é ineficiente. Também, por não serem voláteis, é impossível recuperar ácidos orgânicos por destilação (YE *et al.*, 1996; WASEWAR *et al.*, 2004).

Para manter o pH do meio fermentativo dentro da faixa ótima para o metabolismo microbiano, faz-se a adição de compostos à base de cálcio. Esses compostos também são a base do método da precipitação, tradicionalmente utilizado na remoção dos ácidos orgânicos do meio fermentativo.

Como o nome sugere, o processo de precipitação envolve a formação e precipitação de sais do ácido orgânico pela adição ao meio fermentativo de um composto básico, comumente hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 ou óxido de cálcio (CaO). Após a adição de um desses compostos, o sal é filtrado do meio fermentativo e então tratado com ácido sulfúrico concentrado. Dessa forma, converte-se o sal novamente a ácido orgânico, via reação de hidrólise, gerando como subproduto sulfato de cálcio (CaSO_4), em proporção equimolar. O ácido orgânico livre produzido nessa etapa, ainda diluído, é purificado pelo emprego de algum processo convencional, normalmente carvão ativado ou troca iônica e, em seguida, concentrado por evaporação e/ou cristalização (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010). Na Figura 2.4, é apresentado um fluxograma com as etapas constituintes do processo de recuperação e purificação de ácidos orgânicos por precipitação.

DATTA e colaboradores patentearam, em 1992, um processo fermentativo para a produção de ácido succínico, com recuperação e purificação empregando o método da precipitação. As etapas são semelhantes às apresentadas na Figura 2.4, com exceção da purificação, em que foi utilizado somente o processo de troca iônica, composto por duas colunas, a primeira delas catiônica, e a segunda, aniônica. As fermentações mais bem sucedidas alcançaram conversões para o ácido succínico superiores a 80%, sendo o valor máximo obtido de 91%, com concentração de ácido no meio fermentativo de cerca de 40 g/L. Como subprodutos, foram obtidos acetato, em maior concentração (11 g/L), formiato e lactato. Do precipitado, o ácido succínico corresponde a cerca de 44% (base seca) da massa total. Na primeira etapa de filtração, conduzida a 39°C, obteve-se uma torta contendo 52% (em massa seca) de succinato. Essa torta foi, então, acidificada com ácido sulfúrico em excesso de 10% e aquecida a 80°C, procedimento que mantém o ácido diluído e o subproduto (sulfato de cálcio) na forma sólida. Após a segunda filtração, a solução obtida continha 89,6% de ácido succínico. Concluída a passagem pelas etapas de troca iônica, os autores chegaram a um produto composto por 94,2% de ácido succínico, 5,0% de ácido acético e 0,8% de proteínas (DATTA *et al.*, 1992). Essa

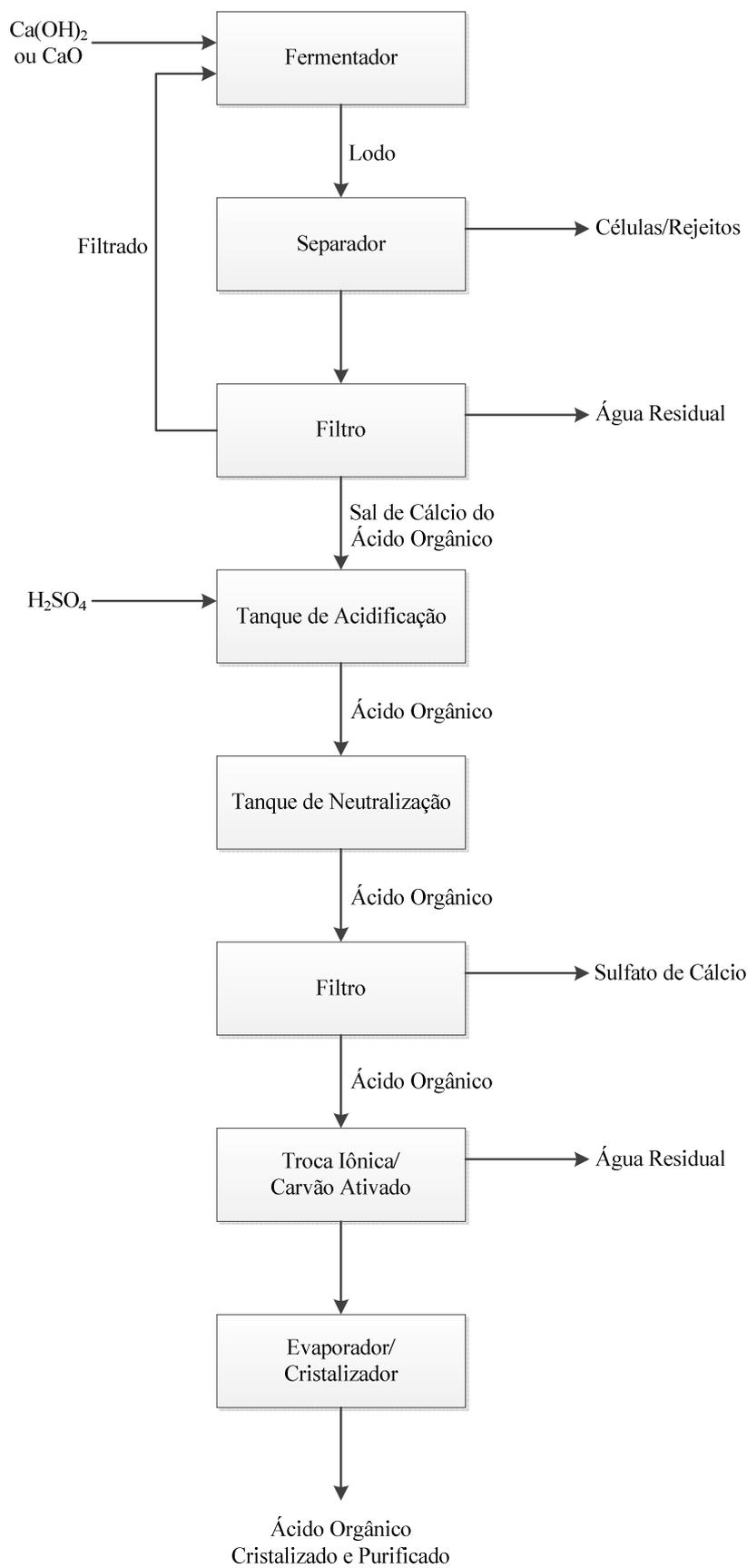


Figura 2.4. Recuperação e purificação de ácidos orgânicos de meios fermentativos pelo método da precipitação (Adaptado de KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).

etapa de purificação não foi detalhada pelos autores, não havendo, portanto, qualquer informação quanto ao comportamento das colunas de troca iônica, especialmente no que diz respeito à perda de capacidade por adsorção irreversível de contaminantes presentes na solução.

Embora o grau de pureza do produto obtido seja alto, a cristalização do ácido é difícil, e o rendimento global do processo, baixo. Ademais, estes estágios de separação e purificação respondem por aproximadamente 60% do custo final de produção. Portanto, a precipitação é um método caro, além de prejudicial ao meio ambiente, uma vez que consome hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico, além de produzir uma grande quantidade de lodo de sulfato de cálcio como rejeito sólido. Os insumos consumidos, hidróxido/óxido de cálcio e ácido sulfúrico não podem ser regenerados ou reciclados, e o sulfato de cálcio não pode ser usado comercialmente, em função das impurezas presentes, que provocam odor e coloração. A contínua reposição dos insumos e o descarte adequado dos resíduos sólidos gerados resultam em aumento nos custos do processo. Ainda, as águas residuais possuem alto teor salino, o que dificulta seu tratamento (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006; KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010).

2.2.1 Precipitação com amônia

Como o sulfato de cálcio gerado como subproduto no método da precipitação não pode ser aproveitado, alguns autores sugerem a substituição do hidróxido/óxido de cálcio por outro insumo, derivado da amônia. Esse processo, embora possível, tem sido descrito apenas em escala de laboratório.

YEDUR *et al.* (2001) desenvolveram esse processo para a purificação de ácido succínico, representado de modo simplificado na Figura 2.5. Conforme descrito na patente por eles depositada, o pH do meio fermentativo foi controlado com um agente titulante baseado em amônia, obtendo-se, desse modo, succinato de diamônio. O precipitado obtido foi filtrado e tratado com íons sulfato ou pela combinação do mesmo com bissulfato de amônio e/ou ácido sulfúrico em pH baixo para que fossem obtidos ácido succínico precipitado e sulfato de amônio. Esse último, um subproduto, pode ser craqueado termicamente em amônia e bissulfato de amônio. O ácido succínico

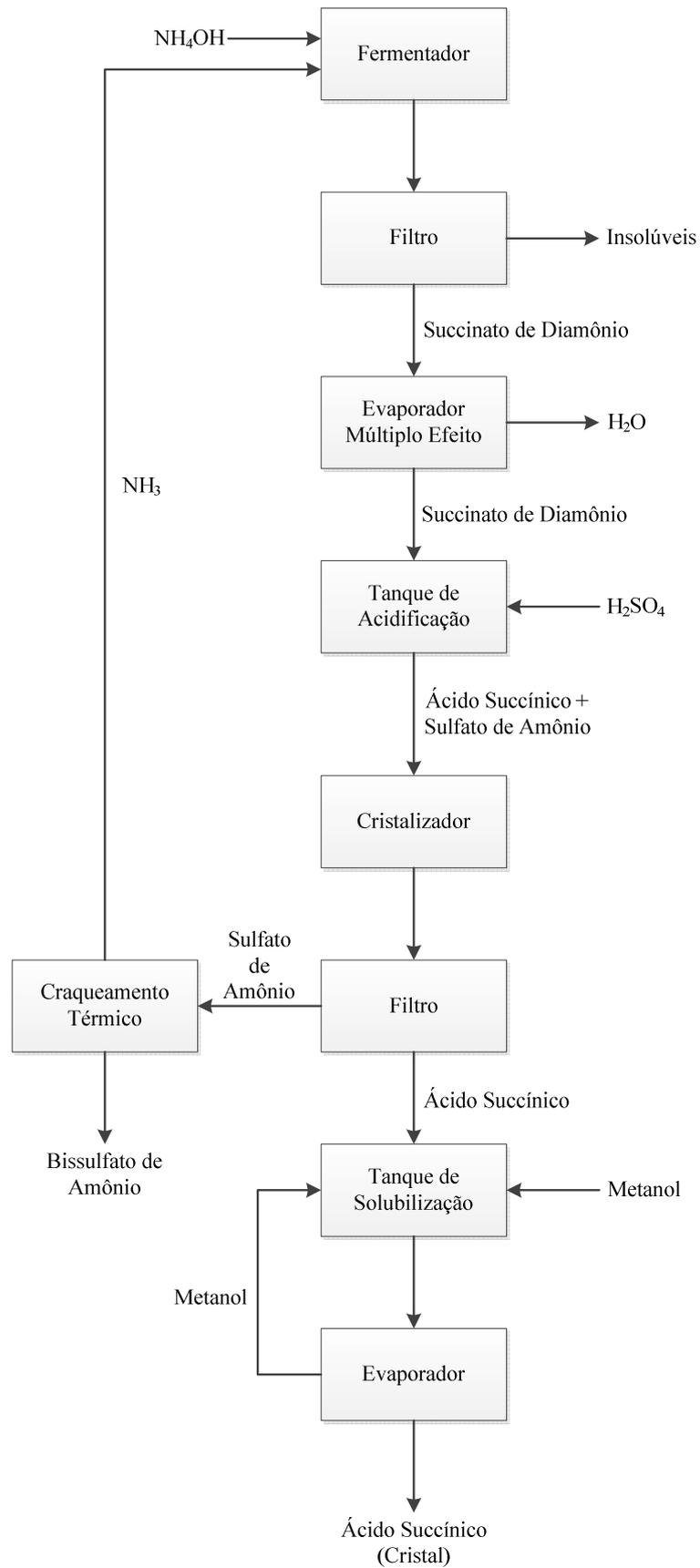


Figura 2.5. Representação da recuperação e purificação de ácido succínico pelo método da precipitação com amônia (Adaptado de YEDUR *et al.*, 2001).

precipitado foi separado e purificado após dissolução em metanol e recristalizado por evaporação. Com essa abordagem, o ácido foi refinado com uma eficiência de 93,3%, baseada na quantidade de succinato de diamônio disponível no meio fermentativo.

A precipitação com amônia se mostra um processo mais eficiente que a precipitação tradicional, à base de cálcio, já que não produz grandes quantidades de rejeito sólido, e seus subprodutos podem ser alimentados em diferentes etapas do processo. No entanto, sendo uma precipitação, ainda são significativos os efeitos de inibição do metabolismo microbiano em função do aumento da concentração de produtos no meio fermentativo. Verifica-se, portanto, que métodos capazes de remover *in-situ* o ácido orgânico do meio fermentativo são mais adequados para produção em escala industrial. Esses métodos são abordados nas próximas seções.

2.3 Processos Alternativos para a Separação de Ácidos Orgânicos de Meios Fermentativos

Para viabilizar a produção de ácidos orgânicos por via fermentativa, tornando-os competitivos com o produto obtido pela rota química, é fundamental substituir o processo de precipitação por outro, mais eficiente e de menor custo. Diversos são os métodos propostos na literatura como alternativa.

WASEWAR (2005) e KURZROCK E WEUSTER-BOTZ (2010) destacam, em seus textos, o emprego de adsorção, troca iônica, extração líquido-líquido, cristalização, osmose inversa, eletrodialise e da chamada extração em membrana, que compreende os processos que integram a extração líquido-líquido a um dispositivo com membrana. Nessa classe, se encaixam a extração assistida com contactores de membrana e membranas líquidas. Esse tipo de integração de processos propicia que as principais vantagens de cada um sejam amplamente exploradas, o que resulta em um novo processo, mais eficiente (KLAASSEN *et al.*, 2008).

Em um trabalho de revisão, LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF (2014) avaliaram as alternativas para a recuperação de ácidos carboxílicos produzidos por fermentação, separando os processos acima mencionados em duas classes: os de separação primária e os de purificação e remoção de água. Os autores salientam que, em geral, após a remoção das células do meio fermentativo, deve ocorrer algum dos

processos primários de recuperação, que incluiriam adsorção e troca iônica, extração, a tradicional precipitação e processos com membranas (nanofiltração e eletrodialise, por exemplo) – esses dois últimos podendo ser empregados isoladamente ou em sequência – de modo a separar o ácido de impurezas, tais como açúcares remanescentes e subprodutos da fermentação. Na etapa seguinte, o ácido ainda precisaria passar por etapas de purificação e concentração (remoção de água), em que poderiam ser empregados os processos de osmose inversa, cristalização ou mesmo cromatografia para purificação do ácido, e evaporação ou pervaporação para remoção de água. A destilação, embora citada, é recomendada para casos bastante específicos, em função do custo envolvido. Segundo os autores, seu emprego é possível apenas para ácidos voláteis, na forma não-dissociada. Como alternativa para remoção de água, a destilação é inviável, uma vez que seria necessário vaporizar grande quantidade de água. Por fim, ao avaliar os processos utilizados nas plantas já instaladas, os autores concluem que a escolha do método mais adequado depende das características do ácido orgânico e da fermentação em si, e deve considerar a formação de subprodutos e rejeitos.

2.4 Processos Convencionais de Separação

Na literatura, são apresentados trabalhos que estudam alterações no processo de precipitação atualmente empregado, como a substituição do hidróxido de cálcio, usado no controle do pH e como agente precipitante, e do ácido sulfúrico. Dessa forma, as etapas necessárias para obtenção do ácido são reduzidas, deixa-se de utilizar insumos corrosivos e o principal subproduto do processo de precipitação, o sulfato de cálcio, não é formado. Por exemplo, SUN *et al.* (2006) empregaram esterificação seguida de hidrólise para a recuperação de ácido láctico do meio fermentativo em que foi produzido. Recuperou-se o ácido na forma de sal de amônio, com concentração aproximada de 93 g/L. Após separar células e proteínas, a solução resultante foi adicionada a um reator contendo butanol e uma resina catiônica modificada com SnCl_2 , do qual obteve-se lactato de butila, via reação de esterificação, a uma conversão de 87,7%. Em seguida, por reação de hidrólise, o produto obtido foi convertido a ácido láctico, utilizando-se outra resina catiônica. A conversão e a pureza alcançadas nessa etapa chegaram a 89,7% e 90%, respectivamente. A desvantagem é que as reações envolvidas no processo são

lentas: o tempo total de reação para que se alcance uma recuperação de cerca de 80% do lactato de amônio removido do meio fermentativo é de 10 h.

A esterificação também foi estudada por ORJUELA e colaboradores (2011). Neste caso, o processo visou recuperar ácido succínico e foi utilizado após uma série de outros processos, que removem o produto do meio fermentativo, na forma de sal de succinato úmido. A este sal foi então adicionado etanol e um agente acidificante, que atuou como catalisador para a reação de esterificação entre o ácido livre dissolvido e o etanol, com formação de (mono e di)etil succinatos e sulfato de sódio. O succinato remanescente no meio fermentativo passou por outra etapa de esterificação seguida de destilação reativa, para aumentar a recuperação. A eficiência final deste processo alcançou 95%, tanto para soluções modelo quanto para meios fermentativos. Em outro trabalho, de mesma autoria, foi executada a análise econômica do processo, considerando a instalação em uma planta de produção de ácido succínico biobaseado já existente (ORJUELA *et al.*, 2013). O custo obtido, de US\$1,85/kg, ainda inviabiliza a aplicação do processo. No entanto, os autores afirmam que, com melhorias na fermentação e otimização do processo proposto, é possível alcançar um custo que possibilitaria o uso do ácido succínico como substituto do anidrido maleico.

A adsorção tem sido estudada em função da vantagem que apresenta por não afetar o crescimento das células. CHEN e JU (2002) acoplaram os processos de fermentação e adsorção na produção de ácido láctico. Foram utilizados poli(vinil piridina), PVP, e carvão ativado como adsorventes, e NaOH como solução de regeneração. O meio fermentativo foi alimentado diretamente na coluna de adsorção, sem qualquer tratamento prévio. Para o PVP, a produção de ácido láctico dobrou, mas a coluna perdeu 14% de sua capacidade de adsorção a cada ciclo, limitando a sua utilização prática. O carvão ativado mostrou maior capacidade de adsorção tanto do ácido láctico quanto do íon lactato, contudo não houve nenhuma seletividade quanto a outras espécies. As células microbianas se adsorveram fortemente, diminuindo a produtividade e inutilizando a coluna após 17 ciclos de adsorção e regeneração.

DAVISON *et al.* (2004) testaram 26 diferentes resinas para a adsorção de ácido succínico. Foram escolhidas resinas com características variadas, desde bases e ácidos fortes a peneiras moleculares hidrofóbicas. Os testes foram realizados à temperatura de 25°C, e a concentração inicial de ácido variou entre 1 g/L e 50 g/L. Os melhores

resultados foram obtidos para as soluções mais diluídas, alcançando 0,11 g de ácido succínico adsorvido para cada grama de adsorvente e reduzindo a concentração na fase aquosa em cerca de 84% (resina IRA-35[®], do tipo base fraca macrorreticular). Na etapa de regeneração, usando água quente, 70% desse ácido foi recuperado, tendo sua concentração na fase aquosa aumentada para mais de 100 g/L. Para avaliar a seletividade das resinas, também foram realizados testes de adsorção simulando um meio fermentativo real. Neste caso, o melhor resultado foi obtido com o adsorvente XUS 40285[®] (polímero de base fraca), que se mostrou seletivo para o ácido succínico em comparação à glicose, além de separar totalmente os íons succinato do principal bioproduto formado na fermentação, o acetato. A capacidade de adsorção chegou a 0,06 g ácido/g adsorvente, removendo aproximadamente 50% do ácido presente no meio fermentativo simulado. No entanto, após 10 ciclos de regeneração, a resina se apresentou instável, perdendo sua eficiência.

EFE *et al.* (2010a,b) estudaram a utilização das zeólitas faujasita, beta e ZSM-5 como adsorventes para o ácido succínico, todas com poros na faixa de 0,5-0,75 nm e área específica entre 400 m²/g e 700 m²/g. Na primeira etapa do trabalho, a adsorção foi avaliada para soluções puras de ácido, com concentração variando entre (0,01 – 0,34) mol ácido/kg solução (1 g/L a 40 g/L), bem como na presença de ácido acético e de íons sódio. A zeólita ZSM-5 apresentou a melhor capacidade de adsorção, chegando, no equilíbrio, a 16 g ácido/g adsorvente, à temperatura de 20°C. Na presença de ácido acético, a adsorção diminuiu, mas os adsorventes mantiveram-se seletivos ao ácido succínico. Para as soluções contendo sódio, o resultado se inverteu, sendo a seletividade no mínimo 10 vezes maior para o succinato de sódio comparado ao ácido succínico. A influência da temperatura também foi investigada, e verificou-se que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura. A segunda etapa consistiu na investigação da dessorção do ácido da zeólita ZSM-5, avaliando o efeito da adição de solventes orgânicos e da temperatura. A adição de 2-butanona mostrou-se bastante eficiente, mas requer a adição de uma nova etapa para recuperar o ácido, em condições de pressão e temperatura severas, o que inviabiliza sua aplicação. Dessa forma, os autores sugeriram a opção da dessorção multiestágio com água pressurizada e a 150°C, pois embora não resulte na maior eficiência, evita a utilização de solventes e processos operando em condições de elevada pressão e temperatura. Os autores ainda realizaram um estudo de viabilidade econômica de uma possível planta de produção de

ácido succínico biobaseado empregando adsorção para remoção do ácido do meio fermentativo, seguida de cristalização para aumentar a pureza do produto obtido. No entanto, o preço mínimo de venda para o produto seria de US\$ 2,26/kg, inviável para o mercado de *commodities* (EFE *et al.*, 2013).

A remoção de ácidos orgânicos por troca iônica tem sido estudada, embora apresente bastante resistência por parte de alguns autores, que alegam que as resinas tem custo elevado e difícil recuperação. TUNG e KING (1994) testaram diferentes resinas na recuperação dos ácidos lático e succínico para condições em que o pH do meio fermentativo não é alterado. Como o valor ideal de pH para a produção de ácidos orgânicos está acima do valor de seus pKa's, o ácido estará presente no meio fermentativo majoritariamente na sua forma dissociada. Foram avaliadas cinco resinas básicas contendo nitrogênio em seus grupamentos funcionais. O adsorvente Amberlite IRA-35[®], tendo como grupo funcional uma amina terciária, apresentou o melhor resultado para o ácido lático, com 0,40 g de ácido adsorvido por grama de resina. Para o ácido succínico, a resina Reillex 425[®] (grupo funcional piridina) adsorveu 0,47 g de ácido por grama de adsorvente. Os autores ainda avaliaram o efeito do aumento do pH sobre a capacidade de adsorção das resinas, e, para ambos os ácidos, a resina com uma amina quartenária em seu grupo funcional (Amberlite IRA-910[®]) foi a que se apresentou mais estável. A seletividade das resinas para os ácidos também foi avaliada pela adição de fosfatos e sulfatos à alimentação, e obteve-se um bom resultado, com valores acima de 4 para todos os adsorventes. No entanto, apenas as resinas mais básicas mantiveram uma capacidade máxima de adsorção significativa, em torno de 0,25 g ácido/ g resina.

A purificação de ácidos produzidos pela rota fermentativa por cristalização também tem sido estudada como alternativa à precipitação. LI *et al.* (2010) empregaram esse processo para a produção de ácido succínico. Na fermentação, foi empregada a bactéria *Actinobacillus succinogenes*, tendo sido obtido como produto principal o ácido succínico na concentração de 97,8 g/L, além dos ácidos fórmico, lático e acético, em concentrações inferiores a 25 g/L cada um. Células, proteínas e glicose foram removidas em etapas de pré-tratamento, restando apenas uma solução contendo os ácidos produzidos. Para a cristalização, a solução foi acidificada com HCl até alcançar pH = 2, e em seguida resfriada a 4°C. Nessas condições, o ácido succínico é o ácido de menor miscibilidade na fase aquosa, e pode ser recuperado com boa pureza. Para efeito de

comparação, os autores também empregaram o método da precipitação acoplado à troca iônica, tendo sido removido 52% do ácido presente na fase aquosa, com pureza de 92%. No caso da cristalização, realizada em uma única etapa, foram obtidos 70% de remoção e pureza de 90%.

SUN *et al.* (2014) estudaram a técnica de extração por *salting-out* combinada com cristalização para a recuperação de ácido succínico a partir de meios fermentativos simulados com concentração de ácido na faixa de 60 g/L. Foram avaliadas as combinações de cinco solventes orgânicos (butanol, etanol, acetona, isopropanol e metanol) e três sais inorgânicos (sulfato de amônio, carbonato de sódio e fosfato de potássio dibásico). Os resultados indicaram que a extração por *salting-out* é eficiente apenas em condições de pH menor que o pK_a do ácido, com uma remoção máxima de ácido de 90% para o sistema constituído por 30% (m/m) de acetona e 20% (m/m) de sulfato de amônio em pH = 3. Antes de realizar a cristalização, foram ainda necessárias etapas prévias de tratamento, de absorção com carvão ativado e destilação a vácuo. Ao final do processo, foi obtido um produto com 91% de pureza, e taxa de recuperação de 65%.

2.5 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é uma operação unitária que se baseia na distribuição de substâncias a serem separadas entre duas fases líquidas, insolúveis entre si ou com miscibilidade baixa (TREYBAL, 1963). Neste processo, ocorre a transferência de um ou mais solutos presentes em uma solução, chamada de alimentação, para outra fase líquida, a extratora. Se o soluto encontra-se originalmente em um meio aquoso, a fase extratora (solvente extrator) é um composto orgânico, que deve possuir afinidade seletiva por esse soluto (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2004). Essa seletividade é a essência da extração líquido-líquido, uma vez que o soluto de interesse é removido de uma solução contendo uma mistura de dois ou mais componentes.

A ELL encontra aplicação especialmente em casos no qual a destilação não é adequada. Isto ocorre quando o soluto é termosensível, os pontos de ebulição dos componentes são similares ou a volatilidade relativa é próxima à unidade, ou quando há

formação de azeótropos. A baixa concentração do soluto na mistura também justifica a utilização da extração líquido-líquido em substituição à destilação ou à evaporação (TREYBAL, 1963; ROBBINS e CUSACK, 1999).

O processo de extração líquido-líquido envolve as seguintes etapas (SHERWOOD e PIGFORD, 1952):

- misturar a solução contendo o soluto de interesse e o solvente extrator, mantendo o contato entre as fases;
- separar as duas fases;
- remover e recuperar o soluto da fase extratora, e
- remover e recuperar o solvente extrator.

Separar as duas fases é normalmente uma etapa difícil. Quanto menor a diferença de densidade entre as soluções aquosa e orgânica, mais difícil é a separação. A presença de agentes emulsificantes é um fator adicional que introduz complexidade na separação, podendo causar problemas maiores na separação que a pequena diferença de densidade entre as fases (TREYBAL, 1963).

No processo de extração, a separação depende do equilíbrio termodinâmico de partição do componente de interesse entre as duas fases líquidas. Essa partição depende da solubilidade do soluto em cada uma das fases fluidas e é quantificada pelo coeficiente de partição, P , definido pela razão entre as atividades desse componente nas fases orgânica e aquosa, no equilíbrio (ROBBINS e CUSACK, 1999). Para um dado ácido orgânico HA, a razão pode ser escrita conforme a Equação 2.1:

$$P = \frac{[HA]_{org,eq} \cdot \gamma_{org}}{[HA]_{aq,eq} \cdot \gamma_{aq}}$$

(Equação 2.1)

sendo $[HA]_{org,eq}$ e $[HA]_{aq,eq}$, respectivamente, as concentrações do componente de interesse nas fases orgânica e aquosa no equilíbrio e γ é o coeficiente de atividade em cada fase. Mesmo levando a resultados imprecisos, por não haver muita informação disponível sobre os coeficientes de atividade, especialmente na fase orgânica, considera-

se a atividade proporcional à concentração. Portanto, a definição anterior passa a ser escrita na forma:

$$P = \frac{[HA]_{org,eq}}{[HA]_{aq,eq}}$$

(Equação 2.2)

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

Em qualquer sistema de extração, o soluto sofre mudanças químicas ao passar da fase aquosa para a fase orgânica, mesmo na partição simples de moléculas neutras. Além disso, ácidos orgânicos e seus sais se dissociam em fase aquosa. Quando o soluto está presente em diferentes formas nas fases aquosa e orgânica, a definição para o coeficiente de partição se modifica, de modo a incluir todas as espécies do soluto presentes no meio, e é inserida uma nova definição, a do coeficiente de distribuição, K_d , aplicável a cada uma das espécies do soluto HA (KISLIK, 2012). Assim, tem-se:

$$P = \frac{[HA]_{total, org,eq}}{[HA]_{total, aq,eq}}$$

(Equação 2.3)

$$K_d = \frac{[HA]_{espécie\ i, org,eq}}{[HA]_{espécie\ i, aq,eq}}$$

(Equação 2.4)

Outra informação importante a respeito do processo é dada pela eficiência da extração, E_{ext} , definida pela expressão abaixo:

$$E_{ext}(\%) = \frac{m_{HA, org}}{m_{HA, ini}} \cdot 100$$

(Equação 2.5)

em que $m_{HA,org}$ e $m_{HA,ini}$ são a massa do ácido HA na fase orgânica e a massa inicial deste mesmo componente na fase aquosa.

2.5.1 Escolha do solvente extrator

Para que sejam obtidos bons resultados na ELL, além de outros fatores, é importante que o solvente extrator escolhido seja adequado para a separação em questão. Os principais critérios a serem levados em consideração na escolha do solvente extrator são descritos a seguir (TREYBAL, 1963; WASEWAR, 2005; LEE *et al.*, 2008).

Seletividade. Esta é a primeira propriedade avaliada no momento da escolha da fase extratora a ser empregada, e se refere à capacidade de um solvente em extrair preferencialmente certo componente de uma solução multicomponente. O solvente extrator deve ser altamente seletivo para o componente de interesse, evitando-se assim que o produto recuperado se contamine, demandando outras etapas para sua purificação. Quanto maior a seletividade, melhor a separação, diminuindo o volume de solvente utilizado e até o tamanho dos equipamentos e número de estágios, reduzindo, portanto, os custos do processo.

Coefficiente de Partição. Esta variável é importante por afetar diretamente a seletividade. Quanto maior a diferença entre o coeficiente de partição do componente de interesse e dos demais compostos presentes na solução, maior a seletividade do extrator. Além disso, quanto mais favorável o coeficiente (ou seja, $P > 1$), maior é a quantidade extraída. A afinidade entre o soluto a ser extraído e o solvente extrator também deve ser elevada, para garantir a transferência do primeiro para a fase orgânica. No entanto, esta forte interação soluto/solvente extrator faz com que a etapa de reextração utilizando apenas água não seja eficiente, ou seja, nem o produto é purificado, nem o extrator é recuperado para retornar ao processo, e torna necessária a adição de insumos à fase aquosa da reextração, com a finalidade de elevar o percentual de produto recuperado.

Solubilidade. A solubilidade do solvente em água é importante, já que o soluto de interesse está presente inicialmente em uma solução aquosa. O desejável é que o solvente extrator tenha a menor miscibilidade possível em água, uma vez que quanto

mais insolúvel o solvente, maior a seletividade da ELL. Além disso, a solubilidade leva à perda de solvente extrator, que precisa ser repostado, e à contaminação da solução de alimentação, um problema especialmente importante no caso em que essa é recirculada, como é desejado na produção de ácidos orgânicos por fermentação.

Recuperabilidade. Para recuperar o soluto, é necessário removê-lo do solvente extrator. Esta é uma etapa crítica por também recuperar o solvente, que pode ser realimentado ao processo. Se durante a recuperação, a perda de solvente extrator for elevada, o processo como um todo pode se tornar economicamente inviável.

Densidade. Por ser um processo de contato direto seguido de separação de fases, a diferença de densidade entre as fases é essencial, e deve ser a maior possível.

Tensão interfacial. A tensão interfacial entre fases imiscíveis que precisam ser misturadas ou separadas deve ser elevada, para que ocorra coalescência rapidamente. Contudo, uma tensão interfacial muito alta requer um consumo de energia relativamente alto para dispersão de um líquido no outro. Por outro lado, uma tensão interfacial muito baixa pode levar à formação de emulsões estáveis, e geralmente muito pouco pode se fazer para contornar o problema.

Reatividade química e estabilidade. A reação química entre o solvente extrator e componentes presentes na solução de alimentação, formando novos produtos, não é desejada, pois diminui a eficiência da extração e a pureza do produto final, além de dificultar a recuperação do solvente extrator. Por outro lado, a formação de complexos entre o componente a ser extraído e o extrator é desejada, pois aumenta o coeficiente de distribuição, mas não deve ser irreversível, caso em que o produto não é recuperado. O solvente extrator deve ser estável na presença da solução de alimentação, não ser suscetível à polimerização ou oxidação pelo ar, e deve manter suas propriedades independentemente de repetidos aquecimentos.

Além desses fatores, ainda podem ser levados em consideração na escolha do solvente extrator mais adequado: viscosidade, pressão de vapor, ponto de congelamento, toxicidade, corrosividade, inflamabilidade, degradabilidade biológica, disponibilidade e custo.

Para recuperar o solvente extrator, diversas técnicas podem ser empregadas, como a destilação, mais utilizada, evaporação, cristalização, reação química ou a própria extração líquido-líquido (TREYBAL, 1963).

2.5.2 Características da extração líquido-líquido

No processo de extração líquido-líquido, a fase extratora é, em geral, constituída por diferentes componentes, cada um possuindo uma função específica. O principal deles é o *extratante*, composto que efetivamente interage com o soluto e é o responsável pela extração. Juntamente com o extratante, é empregado também um *diluyente*, composto barato e com capacidade de extração pequena (ou mesmo nula), cuja função é melhorar as propriedades físicas do extratante (RESENDE, 2011). Para que seja adequado à extração, o diluyente precisa ser miscível com o extratante e imiscível em água, de modo a não ocorrer perda deste para a fase aquosa.

Entretanto, em alguns casos, extratante e diluyente não são completamente miscíveis, ou, durante a extração, a fase orgânica se divide em duas fases, uma delas rica em soluto, outra rica em extratante. De modo a evitar os problemas acima mencionados, um terceiro composto, o *modificador*, pode ser adicionado à mistura extratora, com a finalidade de melhorar a estabilidade da fase orgânica (SANTANILLA, 2012). Assim como o diluyente, o modificador também precisa ser solúvel no extratante e insolúvel em água.

A extração de um soluto de uma fase aquosa para uma fase orgânica pode ser alcançada por solvatação (específica ou não-específica) ou por diferentes reações químicas. As duas categorias de solvatação são baseadas nas teorias de solução e na força das interações de solvatação. As interações iônicas são caracterizadas por reações reversíveis de troca iônica, por transferência de prótons ou elétrons ou por formação de pares iônicos (KISLIK, 2012). Os hidrocarbonetos, por serem inertes, não são incluídos nas categorias acima. No entanto, as mesmas regras de equilíbrio são aplicáveis para a extração com hidrocarbonetos e com solvatação não-específica, uma vez que em ambos os casos o coeficiente de partição é constante.

A extração por solvatação não-específica é aquela em que os solventes empregados são compostos com grupamentos contendo oxigênio ligado a carbono, como álcoois, éteres e cetonas. A capacidade de extração desses compostos vem do caráter solvatador do grupamento contendo o átomo oxigênio, que age como base de Lewis (ACHOUR *et al.*, 1994). Em geral, os coeficientes de partição obtidos na extração de ácidos orgânicos com esses solventes extratores são pequenos; os melhores valores são encontrados na extração de ácidos relativamente não polares – ácidos propiônico e fumárico, por exemplo – em solventes polares, como álcoois e cetonas (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014).

Na extração por solvatação específica, os extratantes são compostos com grupamento contendo fósforo ligado a oxigênio. Assim como em ligações C–O, as ligações entre os átomos de fósforo e oxigênio são doadoras de elétrons, sendo estas últimas mais fortes (RODRIGUES, 2011b).

A última classe é a da extração com reação química, que ocorre por transferência de prótons ou formação de par iônico com aminas alifáticas de elevada massa molar ou sais quaternários de amônio. A capacidade de extração das aminas está relacionada à sua basicidade – o átomo de nitrogênio possui um único elétron livre, capaz de formar ligações coordenadas com moléculas de outros compostos (SHMIDT, 1971). Aminas e sais ou bases de amônio podem participar da reação de extração, tanto na forma livre quanto na forma de sais. A extensão da formação de pares iônicos depende tanto da dissociação do ácido quanto da basicidade da amina, e torna-se importante quando $pK_{a,amina} > pK_{a,ácido}$ (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014).

Em função das propriedades físico-químicas das aminas, sempre é necessário utilizar um diluente nas fases orgânicas que contem esses extratantes. O emprego de diluentes polares aumenta a capacidade de extração das aminas por aumentar o poder de solvatação da fase extratora e, ainda, por afetar a basicidade da amina, tornando mais estável o complexo formado. Por afetar o ambiente químico da fase orgânica, a mudança no diluente escolhido provoca alteração tanto na constante de equilíbrio da reação de complexação como no coeficiente de partição da extração (ACHOUR *et al.*, 1994).

Na extração envolvendo aminas ou sais quaternários de amônio, três tipos de reação podem ocorrer na formação de complexos (SHMIDT, 1971):

- Reação de neutralização: o ácido é adicionado à base orgânica, resultando na formação de um sal;
- Reação de adição: o ácido é adicionado ao sal de amina ou ao sal da base quaternária de amônio;
- Reação de troca aniônica: o ânion do sal da base orgânica é substituído pelo ânion do ácido a ser extraído.

A extração líquido-líquido se baseia na diferença de distribuição de um determinado soluto em diferentes solventes extratores. Em sistemas sem interações químicas, isto é, sistemas nos quais a extração é física, o transporte do soluto é função do gradiente de potencial químico entre as fases e a extensão da transferência é definida pelo coeficiente de partição, P . Nesse caso, a partição não depende da concentração dos solutos ou do volume das fases. No caso em que há interação química, com formação de um complexo entre o extratante e o soluto, a extração é proporcional à concentração desse extratante e mostra um comportamento típico de saturação para baixas concentrações de soluto, e praticamente não depende da mesma para soluções com alta concentração de soluto (KISLIK, 2012).

2.5.3 *Extração reativa*

Como já mencionado, alguns extratantes reagem quimicamente com o soluto a ser extraído. Tem-se, nesse caso, a chamada extração reativa, na qual a interação química entre o soluto e o extratante leva à formação de um complexo, solúvel na fase orgânica (INGALE e MAHAJANI, 1996; WASEWAR, 2005). A formação do complexo tem mecanismo baseado na transferência de prótons ou de íons e é normalmente uma reação exotérmica. Para melhorar a solubilidade dos complexos, modificar propriedades físicas dos extratantes (tensão superficial, viscosidade) e diminuir a corrosividade, estes compostos são dissolvidos em diluentes (TAMADA *et al.*, 1990).

Na extração reativa, dependendo da interação entre as espécies presentes, bem como outros fatores, o complexo a ser formado pode apresentar diferentes estequiometrias. Mesmo para um determinado par soluto/extratante, pode ocorrer a formação de complexos de diferentes estequiometrias. Os principais fatores apontados como influentes na estequiometria do complexo são a concentração do soluto e de extratante. Alguns autores ainda afirmam que o tipo de diluente empregado também pode afetar a formação do complexo. Por exemplo, o emprego de álcoois como diluentes pode interferir nas ligações de hidrogênio intramoleculares de ácidos dicarboxílicos, permitindo, desta maneira, a formação de complexos com mais de uma molécula de amina para cada molécula de ácido (GUSAKOVA *et al.*, 1986). Também são observadas variações em função do pH do meio e da temperatura. Um parâmetro importante no estudo da formação de complexos é o carregamento (*loading*), Z , quantificado em função das concentrações de soluto (neste caso, o ácido succínico, H_2Suc) e de extratante na fase orgânica (YANKOV *et al.*, 2004). Como o diluente empregado, em geral, tem afinidade pelo soluto, a extração física também ocorre, sendo necessário descontar este efeito no cálculo do carregamento (QIN *et al.*, 2001). Dessa forma, tem-se:

$$Z = \frac{[H_2Suc]_{org} - \varphi \cdot [H_2Suc]_{org,100\%diluente}}{[Extratante]_{inicial}}$$

(Equação 2.6)

sendo $[H_2Suc]_{org,100\%diluente}$ a concentração de ácido na fase orgânica, no equilíbrio, para a extração com o diluente puro (neste caso, 1-octanol), e φ , a fração volumétrica de diluente no solvente extrator.

Se o valor de Z é maior que a unidade, tem-se o sobrecarregamento (*overloading*) do extratante, indicando que foram formados complexos com mais de uma molécula de soluto por molécula de extratante. No entanto, se $Z < 1$, não há garantia de que apenas complexos 1:1 foram formados. Em sistemas com complexos de estequiometria 1:1 não se observa o efeito da concentração de extratante sobre o carregamento (TAMADA e KING, 1990a).

A especificidade das interações ácido/amina é muito grande, e não há consenso dos pesquisadores quanto aos complexos formados. TAMADA *et al.* (1990) estudaram

a extração de ácidos orgânicos, entre eles o ácido succínico, utilizando como extratante a amina terciária Alamine 336[®] diluída em clorofórmio, 1-octanol, metil isobutil cetona (MIBK) e nitrobenzeno. O estudo do equilíbrio foi baseado no modelo da lei de ação das massas, com a finalidade de determinar a estequiometria dos complexos formados. Os autores concluíram que, na extração de ácidos monocarboxílicos, a formação de complexos com mais de uma molécula de ácido por molécula de amina é comum, e a proporção observada entre os diversos complexos formados depende do diluente utilizado. Para ácidos dicarboxílicos, foram obtidos majoritariamente complexos nas proporções ácido/amina iguais a 1:1 e 2:1, sendo essa última em menor quantidade. Ao se empregar 1-octanol como diluente, houve também formação de complexos 1:2.

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

Uma determinação mais precisa da estequiometria dos complexos formados pode ser feita a partir da análise de espectros de FTIR (Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier) da fase orgânica contendo os complexos soluto/extratante (TAMADA e KING, 1990a; LI *et al.*, 2002). Como este trabalho tem interesse pela extração de ácidos orgânicos, e as aminas são os extratantes mais empregados na extração desses solutos, a discussão aqui apresentada será focada nesses compostos, especialmente os ácidos dicarboxílicos. Na literatura, há diversos trabalhos que estudam a formação de complexos na extração de ácidos monocarboxílicos, para as mais variadas fases orgânicas (por exemplo, YERGER e BARROW, 1955; SPILDO *et al.*, 2001). No entanto, existem diferenças entre a extração destes ácidos e os dicarboxílicos. Para os monobásicos, a tendência é que sejam formados complexos com mais de uma molécula de ácido por molécula de amina, especialmente se o diluente não

é polar. A segunda molécula de ácido se liga, via ligação de hidrogênio, ao átomo de oxigênio na carbonila do complexo ácido/amina. Em moléculas de ácidos dicarboxílicos, podem ocorrer ligações intramoleculares que estabilizam ânions monovalentes, impedindo a formação de complexos de estequiometrias mais elevadas (GUSAKOVA *et al.*, 1986). Na presença de diluentes, doadores de prótons como os álcoois, contudo, pode haver interferência nas ligações intramoleculares dos ácidos divalentes, possibilitando a formação de complexos com estequiometria ácido/amina igual a 1:2 (QIN *et al.*, 2001).

GUSAKOVA e colaboradores (1986) estudaram a formação de complexos para o ácido malônico – HO(O)C-CH₂-C(O)OH – na presença de aminas e de diversos diluentes. Nesse trabalho, assim como em outros trabalhos que estudam a formação de complexos pela técnica de espectrometria FTIR, o ácido foi diretamente diluído na fase orgânica. Isso é feito porque a capacidade de extração dos ácidos orgânicos por aminas é mais dependente das condições do meio orgânico que das condições da fase aquosa, embora a presença de água no meio possa afetar a interação entre as espécies presentes na fase orgânica (KISLIK, 2012). Para o ácido diluído em metanol deuterado (CH₃OD), os autores observaram duas bandas, em 1710 cm⁻¹ e 1740 cm⁻¹, resultantes da vibração da carbonila (ligação C = O). Com a adição da amina secundária, em proporção equimolar, aparece uma banda em 1593 cm⁻¹, que corresponde à vibração assimétrica do ânion carboxilato do ácido (COO⁻), ao mesmo tempo em que diminui a intensidade da banda correspondente à carbonila, especialmente a 1740 cm⁻¹. Aumentando a concentração da amina, para uma razão ácido/amina igual a 1/2, a banda do ânion desloca-se para 1575 cm⁻¹. A explicação dada é que na proporção equimolar, o ácido está na forma de ânion monovalente, formando ligação de hidrogênio intramolecular com a carboxila não dissociada. Nesse caso, a possibilidade de formação de dímeros ou de complexos com a amina em estequiometria diferente de 1:1 é baixa. Ao diminuir a razão ácido/amina, a ligação intramolecular é quebrada e a segunda carboxila também se dissocia, o que explica o deslocamento da banda de 1593 cm⁻¹ para 1575 cm⁻¹ e possibilita a formação de complexos com duas moléculas de amina para cada molécula de ácido. Na ausência de solventes deuterados, os autores ainda identificaram uma banda fraca em 1630 cm⁻¹, relacionada ao cátion NH₂⁺ da amina secundária. Para a mistura de ácido com a amina terciária, não há alteração da frequência das bandas com

o aumento da concentração da amina, indicando que são formados apenas complexos de estequiometria 1:1.

O mecanismo da extração de ácido oxálico por trioctilamina (TOA) em *n*-octanol foi objeto de estudo de QIN *et al.* (2001). As soluções estudadas apresentavam três razões molares ácido/amina: 2:1, 1:1 e 2:3. Os autores observaram a presença de duas bandas: uma a 1743 cm^{-1} , e outra a 1622 cm^{-1} , associadas, respectivamente, à vibração do grupamento carbonila não ligado e à vibração do ânion carboxilato (COO^-) ligado a uma molécula de amina. Essa última associação foi feita baseada no trabalho de outros autores. Com o aumento da concentração de amina, a intensidade da banda da carbonila diminui, e os autores relacionam esse fato à maior da formação de moléculas de complexo. Aumentando ainda mais a concentração do ácido, a banda em 1743 cm^{-1} praticamente desaparece, indicando formação de complexos de estequiometria 1:2 (ácido:amina).

TAMADA e KING (1990a) executaram um estudo detalhado a respeito da extração de ácidos orgânicos empregando aminas como extratantes. Os estudos de espectrometria envolveram três ácidos dicarboxílicos: maleico, fumárico e succínico, diluídos em uma mistura da amina terciária Alamine 336[®] em clorofórmio. Para o ácido succínico, a concentração de amina em diluente foi fixada em 0,05 mol/L; já a concentração de ácido na fase orgânica foi fixada em 0,013 mol/L, 0,025 mol/L e 0,05 mol/L. O espectro para esse último ácido apresentou uma banda em 1730 cm^{-1} (correspondente à carbonila do ácido) cuja intensidade aumentou com o aumento da concentração de ácido no meio orgânico, até atingir a proporção molar 1:1. Na região entre 1600 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , a absorção resultou em uma banda larga. A diminuição na intensidade da banda da carbonila não foi acompanhada de aumento na intensidade da região correspondente ao ânion carboxilato, indicando que não houve formação de complexo de estequiometria 1:2.

LI *et al.* (2002) estudaram a extração de ácidos dicarboxílicos com TOA diluída em MIBK, 1-octanol e clorofórmio. Os resultados não indicaram a formação de complexos 2:1 para todos os ácidos, e os autores os relacionaram com as constantes de dissociação dos ácidos. Segundo eles, somente há a formação de complexos de estequiometria 2:1 se $\text{pK}_{a2} > 5,11$. Especificamente para a mistura contendo ácido succínico diluído em TOA/1-octanol, foram avaliadas três razões amina/ácido

diferentes: 2,4; 9,6 e 13,8. Em todas as condições, foram identificadas as presenças de bandas em 1734 cm^{-1} , correspondente à carbonila, e em 1578 cm^{-1} , referente ao íon carboxilato. Ainda, os autores destacam que não há absorção significativa na região entre 1320 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , que seria característica de formação de dímero do ácido. Assim como observado por TAMADA e KING (1990a), não houve aumento da intensidade da banda do íon carboxilato acompanhado de diminuição da banda da carbonila com o aumento da concentração de amina na fase orgânica, indicando que para essa fase orgânica também não ocorreu formação de complexo ácido/amina na estequiometria 1:2.

2.5.4 Extração de ácidos orgânicos

Os primeiros estudos sobre a extração líquido-líquido de ácidos orgânicos datam do início da década de 1950, e tratam da recuperação de ácido láctico de meios fermentativos empregando aminas, álcoois e cetonas como extratantes.

RATCHFORD *et al.* (1951) estudaram a extração de ácido láctico utilizando aminas primárias, secundárias e terciárias. Inicialmente, os testes foram realizados com aminas puras. No entanto, como aminas primárias e secundárias são parcialmente solúveis em água, a eficiência obtida foi baixa, e então os autores optaram por utilizar clorofórmio como solvente, diminuindo a tendência de interação do par amina/água. Os resultados seguintes mostraram que mesmo a adição de diluente não foi suficiente para diminuir a solubilidade das aminas primárias, especialmente as de menor massa molar. Aminas secundárias de cadeias longas apresentaram melhor resultado, mas grande quantidade de ácido permaneceu na fase aquosa na forma dissociada, a qual não é extraída pelas aminas (WASEWAR *et al.*, 2004). Para as terciárias, verificou-se que o aumento do tamanho da cadeia linear acarreta aumento em P e que a presença de ramificações aumenta a tensão superficial e diminui a eficiência da extração, da mesma forma que a presença de grupamentos aromáticos. A trioctilamina (TOA) apresentou melhor resultado, com coeficiente de distribuição igual a 4,5 para uma solução aquosa de concentração inicial de ácido igual a 8,7% (em massa).

WEISER e GEANKOPLIS (1955) apresentam um estudo detalhado sobre a extração de ácido láctico, com determinação de dados de equilíbrio para cerca de 50

diferentes solventes extratores. Foram escolhidos álcoois, ésteres e cetonas e, para alguns deles, avaliou-se também a influência da temperatura sobre o coeficiente de distribuição. Os melhores resultados foram obtidos para o álcool *terc*-amílico e para o *n*-butanol. Ao acrescentar aditivos à solução de ácido láctico, simulando um meio fermentativo, a maior seletividade foi encontrada para o álcool isoamílico.

Como os valores de P obtidos para álcoois e cetonas são menores que a unidade, não justificando a aplicabilidade do processo, especialmente para soluções diluídas (JUANG e HUANG, 1996), os esforços passaram então a ser concentrados na busca por solventes extratores mais eficientes. Pesquisas realizadas apontaram duas classes de compostos como sendo bons extratores para os ácidos orgânicos: as já testadas aminas, e os fosfatos.

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

HAN *et al.* (2000) avaliaram a extração de ácido láctico tendo como extratantes fosfato de tributila (TBP) e aminas terciárias diluídos em solventes tanto polares quanto apolares. Para o TBP puro, obteve-se um coeficiente de partição de 0,9, com recuperação de ácido de 47%. Na reextração, a eficiência foi de 43%. Entre as aminas, o maior valor de P (9,44) foi encontrado para a trioctilamina (TOA) diluída em clorofórmio, com recuperação de 90%. A análise dos efeitos da concentração de diluente e da temperatura mostrou que o primeiro tem um efeito maior sobre a extração, e esta depende da solubilidade do complexo ácido/amina no diluente. A temperatura tem efeito inverso, uma vez que a formação do complexo é uma reação exotérmica.

O efeito da mistura de TBP e TOA na extração de ácidos mono e dicarboxílicos foi estudado por MATSUMOTO *et al.* (2001). Para a extração de ácidos monocarboxílicos por TOA diluída em hexano ($C = 0,4 \text{ mol/L}$), os valores de

coeficiente de partição dos ácidos acético, glicólico e láctico são próximos e muito baixos, em torno de 0,05. Já a extração de ácido propiônico resultou em P igual a 0,35, para a mesma concentração de extratante. Para os ácidos dicarboxílicos, os valores de partição aumentaram, mas a tendência se manteve: para o ácido fumárico, o valor obtido é próximo à unidade, enquanto para os demais, não passa de 0,2. Para TBP em hexano, com as mesmas concentrações de extratante, os resultados foram semelhantes, porém a partição é menor. A mistura de TOA e TBP em um único extratante mostrou um efeito sinérgico importante, alcançando coeficientes de partição acima da unidade, valores estes significativos, especialmente para os ácidos com baixo P quando os extratores são empregados isoladamente. No entanto, os autores não conseguiram correlacionar esse efeito a nenhuma propriedade dos ácidos. A relação da hidrofobicidade e da força do ácido com a sinergia da mistura de extratantes, verificada em um trabalho anterior (NIITSU e SEKINE, 1978), não se confirmou neste caso.

Atualmente, tem-se buscado novos extratantes, ambientalmente mais amigáveis. KRZYZANIAK *et al.* (2011) escolheram uma amida, guanidina, um N-óxido e uma esponja de prótons (amina aromática de elevada basicidade) para a extração dos ácidos láctico e succínico. Como diluentes, foram utilizados octanol, 2-octil-1-dodecanol e heptano, e a extração foi conduzida a 25°C e 55°C. Para efeitos de comparação, foi também realizada a extração com TOA, tendo sido obtido um coeficiente de partição de 45 para uma mistura de 20% de TOA (em massa) em octanol, para a extração a 25°C e com concentração de ácido succínico na fase aquosa de 1,2% (m/m). Dentre os novos extratantes, nenhum deles apresentou resultados comparáveis à amina terciária: em todas as condições, o valor de P ficou abaixo de 10. Além disso, os autores relatam que ocorreu severa perda do solvente extrator.

WAGHMARE *et al.* (2013) também estudaram a substituição de compostos presentes na fase extratora por outros, mais amigáveis. Nesse caso, o objetivo é substituir o diluente empregado na extração dos ácidos picolínico e nicotínico produzidos por fermentação. O diluente utilizado foi o óleo de soja, em mistura com fosfato de tributila (TBP). A concentração de TBP na fase extratora variou entre 0,732 mol/L e 2,197 mol/L, enquanto para as soluções de alimentação, as concentrações para cada um dos ácidos estudados ficou na faixa 0,01 – 0,25 mol/L. A extração física (fase orgânica contendo apenas óleo de soja) mostrou a baixa capacidade do óleo puro, tendo sido obtidos coeficientes de partição iguais a 0,05 e 0,01 (eficiências médias de

extração de 5,5% e 0,8%) para os ácidos picolínico e nicotínico, respectivamente. Na extração com fase orgânica contendo TBP diluído em óleo de soja, os resultados continuaram insatisfatórios: mesmo com uma proporção molar até 9 vezes superior para o extratante em comparação ao ácido, a extração máxima obtida foi de 27% para o ácido picolínico ($P = 0,37$) e 7% para o ácido nicotínico ($P = 0,07$), sendo o carregamento sempre menor que 0,1.

Outra classe de compostos em estudo são os líquidos iônicos (LI). OLIVEIRA *et al.* (2012) estudaram a extração dos ácidos láctico, málico e succínico empregando líquidos iônicos à base de compostos de fósforo. Para os experimentos de extração líquido-líquido, foram escolhidas razões LI/ácido iguais a 1/3, 2/3 e 1, com concentração máxima de ácido na fase aquosa igual a 0,5 mol/L. Os melhores resultados foram obtidos para o LI cloreto de tetradecil-trihexil fosfônio, com eficiências de extração variando entre 60% e 80%, para os três ácidos, em todas as faixas de concentração avaliadas. Esses resultados são bastante expressivos, especialmente considerando que, em geral, a razão LI/ácido é menor que 1. No entanto, a etapa de reextração ainda é um desafio que precisa ser superado para tornar o processo viável. A técnica escolhida pelos autores, de extração empregando solução básica resultou em baixa eficiência. Apenas com o emprego de NaOH em excesso (proporção 2:1) houve recuperação de ácidos, mas os percentuais alcançados – 36% (m/m) para o ácido láctico e 46% para o ácido succínico – foram consideradas insuficientes. Para o ácido málico, a recuperação foi satisfatória (73%), mas este foi o ácido menos extraído na primeira etapa do processo.

Embora seja altamente desejável encontrar compostos menos tóxicos para os microrganismos e ambientalmente mais amigáveis, ainda não foi possível alcançar resultados similares aos obtidos com os solventes extratores atualmente empregados.

Aminas primárias não são comumente aplicadas na extração de ácidos carboxílicos em função de sua solubilidade em água (WASEWAR *et al.*, 2004). No entanto, esses compostos foram testados com sucesso para a extração de metais (CARAVACA *et al.*, 1996) e de aldeídos (BABIC *et al.*, 2009). Embora apresentem elevados coeficientes de distribuição, aminas secundárias também não são utilizadas, pois o complexo formado é estável e altamente solúvel na fase orgânica. Além disso, esses compostos tendem a formar amidas na etapa de regeneração (KURZROCK e

WEUSTER-BOTZ, 2010). Aminas terciárias, as mais utilizadas, possuem elevados coeficientes de partição e são muito eficientes na extração de moléculas de ácido em sua forma não dissociada. Ainda, o valor de P para aminas terciárias apresenta tipicamente um máximo para valores intermediários de composição da fase orgânica (WASEWAR, 2005). Contudo, a reextração do ácido e regeneração da amina ainda tem se mostrado um processo difícil, ocorrendo apenas por reação química para formação de sal orgânico. Aminas quaternárias são capazes de extrair tanto a forma dissociada quanto a não dissociada do ácido, mas é muito difícil recuperá-las na etapa de regeneração. Fosfatos se mostram mais eficientes quando misturados a aminas, mas são tóxicos para a maioria das bactérias utilizadas nos meios fermentativos. Por esta razão, sua concentração na fase extratora é limitada em 0,1 mol/L (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014). Na Tabela 2.2 estão resumidos alguns valores de coeficiente de partição obtidos para a extração de ácido succínico, para os solventes extratores mais comumente empregados.

As condições em que esses resultados foram obtidos são das mais diversas, tornando difícil compará-los. No entanto, pode-se verificar que, mesmo para a extração física, os valores são diferentes (vide os valores de P encontrados por LI *et al.* (2002) e HONG *et al.* (2002) para a extração com 1-octanol). Nesse caso, a diversidade se deve à variação de temperatura entre os ensaios. Para a extração reativa, a diferença é ainda maior, em função de ser dependente de diversos fatores, como as concentrações de ácido na fase aquosa e de extratante na fase orgânica, além da temperatura. De modo geral, para a trioctilamina (TOA), mais utilizada, os coeficientes de distribuição são mais elevados quando o diluente empregado é mais polar, ou a solução de alimentação é diluída. O efeito da concentração de amina e da temperatura sobre o coeficiente de distribuição não é linear, e precisa ser avaliado caso a caso.

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

Tabela 2.2. Coeficientes de distribuição para o ácido succínico em diferentes solventes extratores.

Solvente Extrator	<i>P</i>	Referência
MIBK	0,19	KERTES e KING (1986)
<i>n</i> -Butanol	1,2	
<i>n</i> -Octanol	0,26	
MIBK	0,19	LI <i>et al.</i> (2002)
1-Octanol	0,26	
1-Butanol	1,42	HONG <i>et al.</i> (2002)
1-Octanol	0,43	
1-Decanol	0,39	
TBP	0,9	HAN <i>et al.</i> (2000)
1 mol/L TOA em xileno	0,5	JUANG e HUANG (1996)
0,5 mol/kg TOA em <i>n</i> -heptano	<<0,1	HONG e HONG (2000)
0,5 mol/kg TOA em 1-octanol	2,5	
0,4 mol/L TOA em hexano	0,05	MATSUMOTO <i>et al.</i> (2001)
2 mol/L TBP em hexano	1,8	
0,25 mol/kg TOA em 1-octanol	0,3	HUH <i>et al.</i> (2006)
0,19 mol/L Amberlite LA-2 em 1-Octanol	1,374	AŞÇI e İNCI (2010)
0,19 mol/L Amberlite LA-2 em MIBK	1,742	
0,5 mol/L TOA em clorofórmio	9,44	HAN <i>et al.</i> (2000)

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

MAISURIA e HOSSAIN (2007) analisaram a reextração de ácido láctico de uma fase orgânica composta por 10% em massa de TOA em TBP. Foram estudadas a reextração com água pura e com soluções aquosas 0,2 mol/L de Na₂CO₃, NaOH e NaCl. Com água pura, a eficiência da reextração alcançou 10%, resultado semelhante aos obtidos com a adição de NaOH e NaCl; para o carbonato, a eficiência chegou a 43%. Os autores atribuem esse valor à maior concentração de íons sódio presentes na solução desse sal. Foi verificada ainda o efeito da concentração de Na₂CO₃ na reextração, obtendo-se 91% de recuperação do ácido para uma solução 2 mol/L.

LEE *et al.* (2008) estudaram a reextração de ácido succínico de uma fase orgânica composta por TOA diluída em 1-octanol. As variáveis testadas foram o pH, a temperatura e o volume da fase aquosa da água de reextração, e a adição de ácido oleico, que atua como substituinte do ácido orgânico no complexo com a amina, por ter maior afinidade com essa última. No estudo do efeito da temperatura, com variação de 40°C a 90°C, não houve aumento significativo na eficiência da reextração. O mesmo comportamento foi observado para o aumento na proporção entre os volumes das fases aquosa e orgânica, com o agravante de diluir ainda mais o ácido na fase aquosa. O aumento do pH da fase aquosa pela adição de NaOH e a utilização de ácido oleico aumentaram a eficiência da reextração em aproximadamente 70 pontos percentuais, passando de 20% para cerca de 90%. A vantagem do aumento do pH frente à adição de substituintes reside no fato de que, nessa última, é preciso adicionar uma nova etapa ao

processo, para recuperar a amina e o ácido oleico, enquanto para a primeira, isto não é obrigatoriamente necessário. Dependendo da aplicação desejada, o sal do ácido, formado ao ser adicionada a base forte, pode ser utilizado no lugar do próprio ácido. Exemplos disso são as reações de polimerização (WASEWAR, 2005).

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

ALKAYA *et al.* (2009) estudaram a recuperação de ácidos orgânicos produzidos por fermentação anaeróbia em meios acidificados, empregando como extratante uma mistura de óxido de trioctilfosfina (TOPO) em querosene. Foi avaliado o efeito do pH do meio e da concentração de extratante sobre a eficiência da extração. As concentrações de TOPO na fase orgânica utilizadas foram de 5%, 10% e 20% (m/m), enquanto duas condições de pH foram empregadas: 2,5 e 5,5. Como o extratante tem maior afinidade pelo ácido na forma não dissociada, os melhores resultados foram alcançados para a condição mais ácida. Em relação à concentração de TOPO na fase orgânica, não se observa aumento significativo na recuperação de ácido com o aumento do percentual do extratante. Para um mesmo ácido, em geral, o aumento obtido encontra-se dentro da faixa de erro experimental. De modo geral, as maiores eficiências foram alcançadas para os ácidos com menor concentração no meio fermentativo. Ao comparar a extração em um meio com a mesma concentração de todos os ácidos, foi verificado que a recuperação é maior para os ácidos de maior cadeia, resultado já esperado pelos autores, que destacam que a extração líquido-líquido é mais eficiente quanto mais hidrofóbico é o soluto.

2.6 Processos de Separação com Membranas

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

O estudo da separação de ácidos orgânicos de meios fermentativos empregando membranas teve início no fim da década de 1980, com a aplicação dos processos de micro e ultrafiltração e osmose inversa. No entanto, não havia previamente a separação de células, diminuindo drasticamente a vida útil das membranas e a eficiência do processo, com baixa recuperação do ácido.

Hoje, a microfiltração está consolidada como método para separar microrganismos e produtos, mas no passado foi empregada na separação de ácidos. TANIGUCHI *et al.* (1987) utilizaram microfiltração com membrana cerâmica para remover ácido lático e lactato do meio fermentativo. Os autores relatam que tal procedimento elevou a produtividade das células, e o fluxo permeado obtido foi de aproximadamente $0,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, para uma diferença de pressão entre os lados da membrana de 0,5 atm.

ABELS *et al.* (2013), em seu trabalho de revisão, discutem o potencial de aplicação de processos de separação com membranas em biorrefinarias. Para produtos de fermentação em geral, são apresentados processos de separação baseados em gradiente de pressão. A justificativa para a utilização desses processos é que, juntamente com a recuperação do produto de interesse, também há rejeição dos microrganismos, que podem ser reincorporados ao processo, e ainda o meio resultante pode passar por outra etapa de tratamento de modo a recuperar subprodutos da fermentação. Os trabalhos citados utilizam principalmente nanofiltração e osmose inversa para recuperação de produtos, entre os quais estão inclusos ácidos orgânicos. Para essa classe

de produtos, também é reportado o emprego da eletrodialise, considerado o mais promissor dentre os processos avaliados, por remover os sais dos ácidos formados, e da extração em contactor de membrana, apontado como solução para remover seletivamente produtos diretamente do meio fermentativo.

LIEW *et al.* (1995) empregaram osmose inversa para a separação e purificação de ácido láctico de seus sais, livre de meio fermentativo. Foi escolhida uma membrana de poliamida para investigar os efeitos adversos dos lactatos presentes na alimentação e do pH sobre a osmose inversa. Os resultados mostraram uma queda no fluxo com o aumento do pH da alimentação. Porém, em $\text{pH} = 2,2$, o fluxo aumentou drasticamente e a rejeição ao soluto diminuiu, devido ao inchamento da membrana. A avaliação dos efeitos físico-químicos mostrou maior rejeição da membrana para lactato de sódio, seguido do lactato de amônio e do ácido láctico. Esse resultado se explica pelo pH das soluções de alimentação, mais elevado para o sal de sódio. Em termos de variáveis operacionais, as condições ótimas foram estimadas em 70 atm para a pressão e 900 rpm para a agitação da solução de alimentação.

KANG e CHANG (2005) utilizaram membranas de nanofiltração para separar sais de succinato de outros sais de ácidos monovalentes. Foram testadas cinco membranas comerciais compostas, planas, sendo uma delas com pele de poli(álcool vinílico) e as demais de poliamida. Os testes foram conduzidos com pressões variando entre 3 atm e 20 atm, a 25°C. Em testes com soluções contendo um único sal, duas das membranas de poliamida (NF45 e ESNA1) apresentaram baixa rejeição aos ânions monovalentes, tendo então sido escolhidas para os experimentos com soluções contendo mais de um sal, simulando um meio fermentativo real. Os resultados mostraram maior rejeição para o íon succinato frente aos demais ânions monovalentes para as duas membranas, tendo sido obtida maior eficiência para a NF45, que rejeitou aproximadamente 90% do succinato contido na solução, com fluxo de cerca de 12 L/(m²·h). No entanto, nessas condições, a membrana também rejeita cerca de 20% dos íons lactato presentes na solução, reduzindo o grau de pureza do ácido succínico obtido.

A utilização de membranas inorgânicas porosas para a concentração de ácido láctico por pervaporação foi estudada por DUKE *et al.* (2008). As membranas foram preparadas utilizando-se alumina e sílica, obtendo-se poros com tamanhos inferiores a

4 nm. A solução de alimentação foi preparada com concentrações de ácido láctico e glicose iguais a 15% e 0,1% (em massa), respectivamente. A pervaporação foi conduzida a temperatura ambiente (25°C), sendo o vapor d'água recolhido pela aplicação de vácuo no lado do permeado. As membranas de alumina apresentaram fluxos iniciais de 6 kg/(m²·h), mas o ácido se adsorveu no interior dos poros das mesmas, reduzindo o fluxo para 1 kg/(m²·h) após 6 horas de operação. Ainda assim, a concentração do ácido foi eficiente, tendo sido obtida uma seletividade para a água igual a 9. Para as membranas de sílica, a rejeição alcançou 99,5%, o que equivale a uma seletividade de 220. Contudo, o fluxo foi muito baixo, na faixa de 0,2 kg/(m²·h), e toda a glicose presente na alimentação permaneceu na corrente de concentrado, diminuindo a pureza do produto final.

Em sua revisão sobre a utilização de processos de separação com membranas como alternativa para a produção contínua de ácido láctico, PAL *et al.* (2009) destacam a eletrodialise como sendo um processo bastante vantajoso por tornar desnecessária a adição de agente precipitante ao meio fermentativo e diminuir a quantidade e a complexidade do efluente (durante esse processo, não é formado sulfato de cálcio). Segundo PATEL (2006), o fato de evitar altas cargas salinas também faz com que a eletrodialise seja uma opção atrativa para o futuro, e a elevada necessidade de energia é considerada aceitável.

HUANG *et al.* (2007) revisam a utilização da eletrodialise na purificação de diversos ácidos orgânicos de interesse industrial. Os autores ressaltam que embora já se tenha demonstrado o potencial do processo, ainda faz-se necessário muito estudo para tornar a eletrodialise industrialmente viável, uma vez que grande parte das plantas se encontra em escala piloto, além de ser imprescindível reduzir os custos, principalmente no que diz respeito às membranas. A incrustação é um problema importante, que pode ser superado com o desenvolvimento de membranas com características anti-incrustantes ou com o acoplamento de outra etapa de separação antecedendo a eletrodialise. Quanto ao processo, o principal problema a ser superado é o da baixa seletividade para co-íons, o que influencia diretamente na pureza do produto final. KURZROCK e WEUSTER-BOTZ (2010) relatam que, por permitir a passagem dos ânions de forma não diferenciada, a eficiência na recuperação de ácido succínico por eletrodialise é de cerca de 77%.

Um processo híbrido composto de nanofiltração, eletrodialise bipolar e extração com reação química foi estudado por PROCHASKA *et al.* (2014) para a separação de ácido fumárico. Foram utilizados meios fermentativos reais, com concentração de ácido fumárico na faixa de 2 g/L. A concentração dos demais ácidos ficou abaixo de 0,2 g/L, e a de glicerol, entre 2,25 g/L e 2,5 g/L. A primeira etapa, de nanofiltração, tem por finalidade remover os ácidos do meio fermentativo, e foi realizada a pressões variando entre 0,8 MPa e 1,4 MPa, com uma membrana plana de limite de retenção de 200 Da. Para essa etapa, a eficiência obtida foi de 80%, no mínimo. A etapa seguinte, de eletrodialise, separou 61% do ácido fumárico dos demais componentes, tendo sido usadas membranas bipolares e aniônicas. Por fim, a extração com reação química foi empregada como processo final de purificação do ácido. Duas fases orgânicas foram escolhidas: uma com o sal quaternário de amônio Aliquat 336[®] e a outra contendo o composto de fósforo Cyanex 923[®], ambas diluídas em octanol, a uma concentração de 0,1 mol/L. A extração foi realizada em três etapas, e a reextração (*stripping*), em etapa única com solução 0,2 mol/L de hidróxido de sódio. A eficiência da extração, para os dois extratantes selecionados, ficou acima de 97%. No entanto, ao fim do processo, embora a pureza do produto obtido esteja acima de 95%, a recuperação global do ácido foi de cerca de 60%, em grande parte e função do desempenho da eletrodialise. Os autores afirmam que este resultado é semelhante ao obtido com o uso de membranas suportadas.

Biorreatores com membrana também se apresentam como uma boa alternativa para a recuperação de ácidos, especialmente por serem incorporados ao fermentador. MEYNIAL-SALLES *et al.* (2008) empregaram um biorreator com membrana acoplado ao fermentador seguido de uma etapa de eletrodialise para a produção de ácido succínico, obtendo uma concentração de ácido cerca de quatro vezes superior à de fermentações convencionais, nas quais não ocorre remoção de produto. Na eletrodialise, com um fluxo de cerca de 60 g/(m²·h), a recuperação atingida foi de 94% para o íon succinato. Como o biorreator foi utilizado como etapa precedente à eletrodialise, não foram observadas, em 15 dias de operação, quedas acentuadas de fluxo por incrustação nas membranas do módulo de eletrodialise, sequer contaminação do meio fermentativo, mostrando que essa é uma alternativa viável para substituir o método da precipitação.

2.7 Acoplamento de Processos Convencionais e de Processos com Membranas

Os processos que acoplam membranas com outros processos convencionais fazem uso da membrana com dois objetivos: manter pelo menos uma das fases imobilizadas e aumentar a área de contato entre as fases fluidas. De forma geral, o processo convencional utilizado é a extração. Exemplos desse acoplamento são os contactores de membranas, que serão abordados na seção 2.8, e as membranas líquidas, que por sua vez podem ser dos tipos suportada (também conhecida como imobilizada) ou emulsionada, representadas na Figura 2.6.

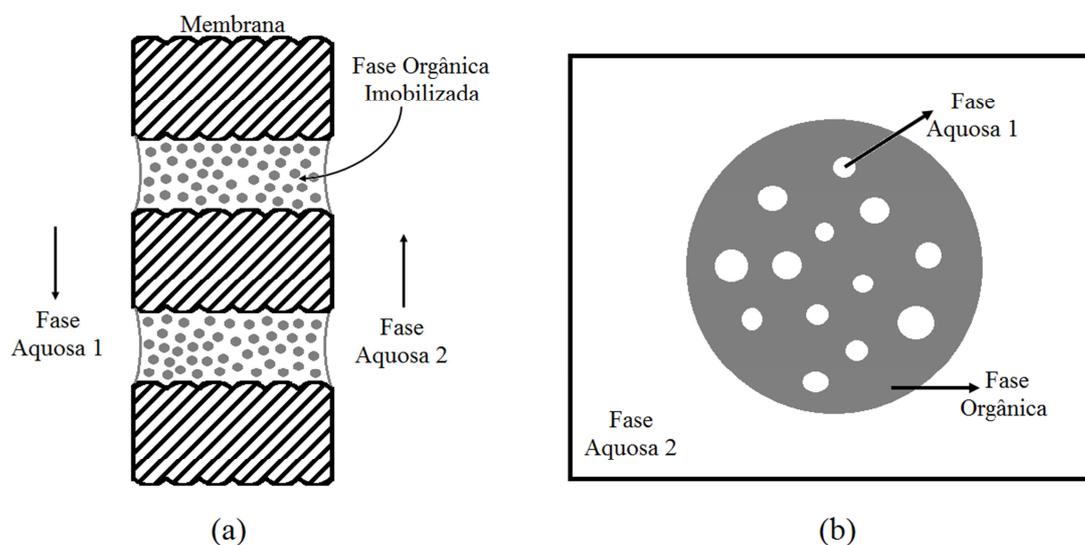


Figura 2.6. Representação esquemática de membranas líquidas (a) suportadas e (b) emulsionadas (Adaptado de MULDER, 1996 e SIRKAR, 2008).

Na membrana líquida suportada, uma das fases fluidas – em geral o solvente extrator – é impregnada no interior dos poros da membrana, plana ou fibra oca. Esta, por sua vez, tem a função de ser um suporte para o filme líquido. Como o solvente extrator é um composto orgânico, a membrana deve ser hidrofóbica. (MULDER, 1996). Ainda, é necessário que o extrator não seja solúvel em nenhuma das fases aquosas, alimentação e de *stripping*, que escoam em lados opostos da membrana. Nesse caso, com um único módulo, uma substância contida em uma solução multicomponente pode ser purificada. Esse tipo de processo tem sido muito utilizado no estudo da extração de metais (DANESI *et al.*, 1983; TROMP *et al.*, 1988; NOLL *et al.*, 2011).

Para a recuperação de ácido láctico, MARTÁK *et al.* (2008) avaliaram a utilização de uma membrana líquida suportada contendo um líquido iônico comercial (Cyphos IL-104[®]). Foi escolhida uma membrana plana, de PTFE – poli(tetra

fluoroetileno), com diâmetro de poros de 0,2 μm . A concentração de líquido iônico na fase orgânica variou entre 0,32 kmol/m^3 e 0,72 kmol/m^3 , tendo sido empregado *n*-dodecano como diluente. A concentração de ácido na alimentação variou de 0,08 kmol/m^3 a 0,80 kmol/m^3 , e para a solução de *stripping*, a concentração de NaOH foi mantida 30% superior à de ácido na alimentação. O foco do trabalho não foi verificar a eficiência, e sim as características de transporte do processo, mas fluxos da ordem de 10^{-7} $\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ foram relatados. Em termos gerais, o aumento da concentração de líquido iônico na fase orgânica aumentou proporcionalmente o coeficiente de partição, mas não houve variação no coeficiente de transferência de massa global. Já o aumento de temperatura de 25°C para 35°C aumentou em cerca de 50% o coeficiente de transferência de massa, mas o de partição manteve-se constante.

Membranas líquidas suportadas demandam quantidades muito pequenas de solvente extrator, possibilitando o emprego de solventes altamente específicos, mais eficientes, e de maior custo. Embora essa seja uma vantagem considerável, como processo industrial o método encontra poucas aplicações em função da instabilidade da fase orgânica impregnada na membrana. Perdas dessa fase contaminam as fases aquosas, e tanto fluxo quanto seletividade da extração diminuem (KOCHERGINSKI *et al.*, 2007). Com a perda de fase orgânica, a membrana precisa ser novamente impregnada, o que demanda parada de processo para evitar maior contaminação.

As membranas líquidas emulsionadas, ao contrário das suportadas, são bastante estudadas na extração de ácidos orgânicos. O sistema é constituído de emulsões duplas, em que a membrana é uma das fases líquidas – comumente, a fase orgânica (MULDER, 1996). A primeira fase da etapa de preparação de membranas líquidas emulsionadas é a formação de uma emulsão com as duas fases imiscíveis (aquosa e orgânica), que em seguida é dispersa numa terceira fase, a fase contínua. A membrana é a fase líquida que separa a fase encapsulada na emulsão da fase externa, contínua. Para manter a integridade da emulsão durante o processo de extração, a fase membrana geralmente contém surfactantes e aditivos como agentes estabilizantes, além de um diluente (HO e LI, 1992).

A extração em batelada de ácido láctico usando membranas líquidas emulsionadas foi estudada por CHAUDHURI e PYLE (1992). A membrana líquida, constituída pela fase orgânica, foi preparada pela mistura de 2% a 10% em volume da

amina terciária comercial Alamine 336[®], 1% a 6% de Span 80[®] (emulsificante comercial) e do solvente, composto por 70% de *n*-heptano e 30% de parafina leve. No preparo da emulsão, foram empregados volumes iguais de fase orgânica e fase aquosa (solução de *stripping*, contendo carbonato de sódio) e a razão entre os volumes de fase externa e emulsão foi mantida em 2. Para soluções de ácido láctico com concentração inicial de 0,19 mol/L, foram alcançados percentuais de extração acima de 90%, utilizando excesso de 50% de carbonato de sódio na solução de *stripping*. No entanto, para soluções mais concentradas de ácido láctico (1 mol/L), que requerem concentrações de carbonato mais elevadas, a membrana líquida apresentou instabilidade, impedindo a extração.

LEE e HYUN (2010) estudaram a separação do ácido acético de ácido succínico utilizando uma membrana líquida emulsionada. A fase membrana foi preparada pela dissolução de uma poliamida não-iônica (Paranox 147[®]) em querosene. Além da capacidade extratora, esta poliamida também tem a função de atuar como emulsificante. Foram avaliadas ainda duas aminas tradicionalmente empregadas na extração de ácidos orgânicos: as aminas Amberlite LA-2[®], secundária, e tri-*n*-octilamina, terciária. A emulsão preparada foi do tipo água em óleo, tendo sido encapsulada a solução de *stripping*. Em seguida, essa emulsão foi dispersa na solução contínua, contendo os ácidos de interesse. Os experimentos foram realizados a temperatura constante (25°C), sendo a alimentação constituída de soluções puras de ácido acético ou ácido succínico, além da mistura de ambos. Para a reextração (*stripping*), foi escolhida uma solução de hidróxido de sódio. Na avaliação do desempenho dos extratores foi verificado que não havia necessidade de adicionar uma amina à fase orgânica, visto que com a poliamida, 98,7% do ácido acético foi removido da alimentação, tendo sido perdido apenas 2,6% do ácido succínico. No entanto, para a mistura dos dois ácidos, embora a remoção de ácido acético tenha continuado elevada, a extração do ácido succínico também aumentou, tendo alcançado quase 50%.

A separação dos ácidos succínico e acético empregando membranas líquidas emulsionadas também foi objeto de estudo de LEE e KIM (2011). Nesse trabalho, os experimentos de extração foram realizados em batelada ou continuamente, tendo como alimentação soluções modelo com concentrações iniciais de 0,09 mol/L para o ácido acético de 0,22 mol/L para o ácido succínico. A membrana líquida, composta pela fase orgânica, foi preparada por solubilização de Paranox 147[®] (8% em massa) em

querosene, enquanto uma solução de hidróxido de sódio encapsulada na membrana foi utilizada como agente de reextração. A emulsão foi dispersa na alimentação em uma proporção igual a 1:6. Para o processo em batelada, alcançou-se 95% de extração do ácido acético, com fator de enriquecimento acima de 3, enquanto para o processo contínuo, o fator de enriquecimento foi quase 50% superior, alcançando um valor de 4,2 para uma extração com aproximadamente a mesma eficiência (93%).

Outro processo que combina separação com membranas e extração para a recuperação de ácidos orgânicos foi estudado por RODRÍGUEZ *et al.* (2006). O método, denominado ultrafiltração extrativa, consiste de duas etapas distintas. Na primeira delas, ácido e solvente extrator (amina diluída em solventes orgânicos) são misturados, formando uma emulsão que é em seguida alimentada no módulo de ultrafiltração. A membrana escolhida é cerâmica (óxido de zircônia suportada em α -alumina), capaz de quebrar a emulsão por não ser permeável aos compostos da fase extratora. Dois modos de operação foram testados: recirculação total de concentrado e de permeado e modo contínuo. Foi observada uma relação inversa entre o fluxo permeado e a eficiência do processo para o primeiro, explicada pela existência de interação entre o ácido livre e a superfície da membrana. Com o aumento da concentração de amina, foram obtidos fluxos permeados mais elevados, sem alteração negativa da recuperação dos ácidos, chegando-se a 94,6% para o ácido valérico com uma mistura 10% em volume de Amberlite LA-2[®] (amina secundária) em tolueno. No segundo modo de operação, com adição constante de solução aquosa, o fluxo se manteve praticamente constante. No entanto, a eficiência diminuiu com o tempo, à medida que se alcançava a saturação do extrator. Para o ácido valérico extraído com mistura 10% (vol.) de Amberlite LA-2[®] em tolueno, a recuperação máxima foi de 90%. Portanto, para viabilizar o processo, é necessário o acoplamento de uma etapa de recuperação do solvente extrator.

2.8 Contactores de Membranas

Em processos convencionais de contato entre fases, como a extração líquido-líquido, o principal desafio é garantir a maior área possível para contato e evitar a formação de emulsões e espumas. A utilização de recheios em colunas empacotadas proporciona aumento na área, mas não impede a formação de emulsões e/ou espumas.

Membranas aumentam a área e ainda garantem um contato não dispersivo entre as fases (GABELMAN & HWANG, 1999).

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

Ao contrário de outros processos com membranas, em contactores a membrana não atua como barreira seletiva; apenas tem a função de imobilizar a interface e promover aumento de área de contato, sendo este último o fator que os caracteriza e torna sua aplicação mais atrativa que dispositivos convencionais de contato de fases (MULDER, 1996). Mesmo não havendo participação efetiva da membrana no processo de separação, ao se optar pela morfologia densa é preciso cuidado na sua escolha, pois deve haver afinidade entre o material da membrana e o componente de interesse, para que este soluto se difunda através da espessura da membrana e a extração possa ocorrer (REED *et al.*, 1995).

Assim como todo processo, a utilização de contactores de membranas também apresenta vantagens e desvantagens. Dentre as vantagens frente a processos convencionais destacam-se (REED *et al.*, 1995; BAKER, 2004; GABELMAN e HWANG, 1999):

- *Área específica.* Por utilizar, normalmente, membranas de fibra oca, a área superficial de contactores (e, portanto, a área de contato entre as fases fluidas) é elevada, o que garante o tamanho reduzido dos dispositivos. Comparativamente, colunas empacotadas apresentam valores de área superficial por unidade de volume que variam entre 30 e 300 m²/m³, enquanto que em contactores de membrana, essa faixa se situa entre 1600 e 6600 m²/m³, representando uma redução de tamanho de equipamento de 5 a 20 vezes.

- *Área de contato conhecida e constante.* Ao contrário de dispositivos convencionais, na qual a área de contato depende da vazão das fases fluidas e, em alguns casos, do tamanho das bolhas formadas, em contactores esse valor se mantém constante, e é igual à área superficial da membrana.
- *Formação de emulsão.* Quando há contato direto, a dispersão de uma fase na outra pode levar à formação de emulsão. Em contactores, como não há dispersão interfases, também não ocorre formação de emulsão, o que permite, muitas vezes, utilizar extratores não adequados ao processo convencional.
- *Operação.* A existência da membrana, que impede a dispersão das fases, também facilita a operação. Não é necessário diferença de densidade entre os fluidos e as vazões destes podem ser ajustadas de forma independente, sem levar à inundação do equipamento, diferentemente do que ocorreria com colunas empacotadas, por exemplo (AMARAL, 2009). Além disso, contactores não possuem partes móveis, facilitando a limpeza.
- *Processo modular.* Além do tamanho reduzido decorrente da área específica disponível, o escalonamento é direto. Desconsiderando-se as limitações de outros equipamentos que compõem o sistema de extração (tubulações, bombas), o escalonamento pode ser feito apenas pela adição de novos módulos de membranas.
- *Operação asséptica.* Processos fermentativos requerem completa assepsia, caso contrário pode ocorrer inibição de formação de produto, ou mesmo morte de microrganismos. Isso dificulta, ou mesmo impede, a utilização da extração convencional. Contactores garantem a assepsia desejada, já que não há dispersão do solvente extrator no meio aquoso, e ainda podem ser acoplados ao fermentador, integrando os processos de produção e purificação.
- *Aumento de rendimento.* Reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, ou processos biológicos nos quais a formação de produto inibe o crescimento microbiano podem ter seu rendimento melhorado pela utilização de contactores de membranas. Com a remoção do produto, o equilíbrio é deslocado, e a conversão aumenta. Ainda, reagentes ou meios de cultivo podem ser recirculados, sem prejuízo ao processo devido a contaminações.

Embora apresente muitas vantagens, esse processo também possui desvantagens. GABELMAN e HWANG (1999) citam algumas:

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

Separações gás-líquido constituem a classe mais ampla de aplicação de contactores. Destaca-se a utilização destes para a oxigenação de sangue e de meios fermentativos (SIRKAR, 1997; KRONEMBERGER, 2007), carbonatação de bebidas (MULDER, 1996), remoção de CO₂ e H₂S de gás natural (AMARAL, 2009) e CO, CO₂, H₂S e NO_x de gases de chaminé (QI e CUSSLER, 1985). Para sistemas com duas fases líquidas, os principais empregos são na recuperação de produtos de fermentação (D'ELIA *et al.*, 1986; SCHLOSSER *et al.*, 2005), extração de metais pesados (ALEX *et al.*, 2009; BIEŁUSZKA *et al.*, 2014) e remoção de poluentes (GABELMAN e HWANG, 1999; PRASAD e SIRKAR, 1988).

A Figura 2.7 representa esquematicamente as possíveis distribuições dos fluidos em contactores líquido-líquido, dependendo da membrana utilizada. À esquerda, tem-se

uma membrana de morfologia porosa. Nesse caso, há contato físico das fases fluidas pela formação de uma interface, localizada na abertura dos poros da membrana. Ao centro, tem-se uma membrana composta e à direita, uma membrana densa. Para essas duas morfologias, não há contato direto entre as fases, e a transferência de massa do soluto se dá pela sua difusão através da membrana. A definição das fases líquidas 1 e 2 depende das características da membrana. Sendo esta hidrofílica, será molhada pela fase aquosa, correspondendo à fase líquida 1 na figura. Se a membrana for hidrofóbica, a fase 1 é a orgânica, e a 2, a aquosa.

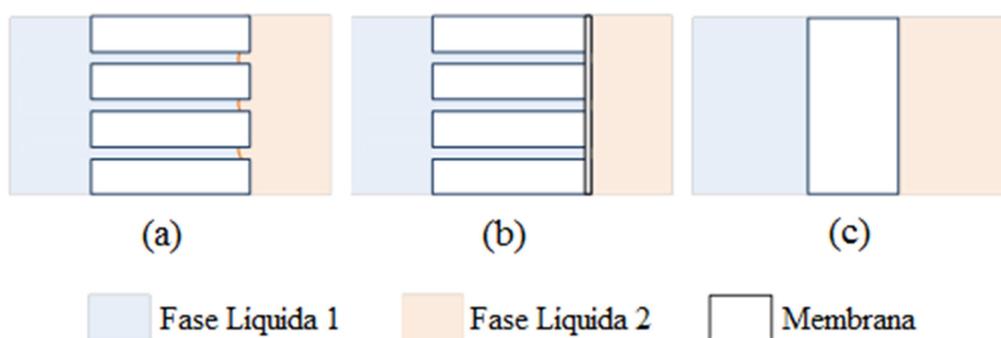


Figura 2.7. Separação entre duas fases fluidas em contactores líquido-líquido, em função da membrana empregada: (a) membrana porosa (b) membrana anisotrófica densa composta (c) membrana densa.

Para cada fibra, em qualquer posição do contactor, existe um gradiente de concentração do soluto em função da sua difusão através das fases e da membrana. Os perfis de concentração observados, considerando escoamento da fase orgânica no interior das fibras são mostrados na Figura 2.8. O número 1 representa a fase orgânica, 2 a membrana e 3, a fase aquosa, que circula externamente às fibras. Pode-se verificar que tanto em (a) quanto em (b), com membrana porosa, o perfil de concentração é contínuo entre esta e a fase que a molha – orgânica para a membrana hidrofóbica (a), e aquosa para a hidrofílica (b), uma vez que há preenchimento dos poros pela fase líquida (PRASAD e SIRKAR, 1988). No gráfico (c), em que a membrana é densa, há diferença entre a concentração de soluto nas fases e na superfície da membrana, em ambos os lados da fibra (MULDER, 1996).

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

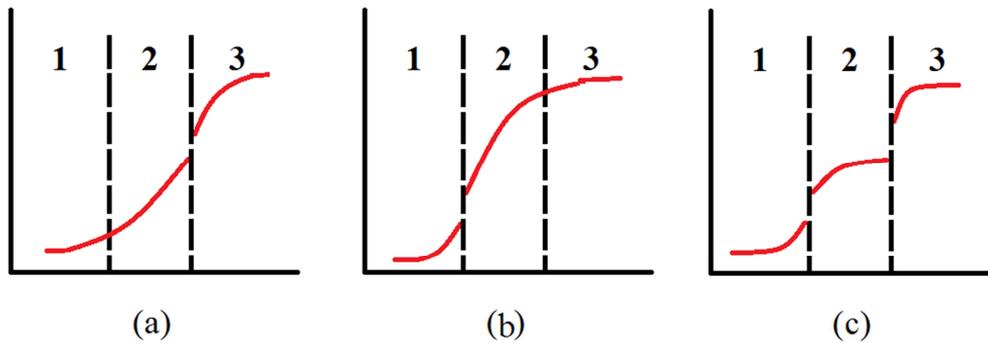


Figura 2.8. Perfil de concentração do soluto em extração em contactor com membrana porosa hidrofóbica (a), hidrofílica (b) ou densa (c). Os números 1, 2 e 3 representam, respectivamente, a fase orgânica, a membrana e a fase aquosa.

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

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

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

Diferentes possibilidades para o escoamento das fases pelo contactor também são exploradas. Com relação ao modo, a preferência é pela operação contracorrente, que proporciona maior gradiente de concentração e, portanto, maior força motriz em toda a extensão do contactor. O sistema comumente utilizado nos testes de extração em contactor é representado na Figura 2.9. O mesmo é composto por um módulo de membranas, dois reservatórios para a solução de alimentação, contendo o soluto que se deseja recuperar, e para o extrator, e uma bomba para cada fase. Sendo a membrana porosa, o sistema também deve contar com manômetros, para monitorar a pressão dos líquidos (HOSSAIN e MAISURIA, 2008). Para incluir a etapa de regeneração do extrator e recuperação do ácido em uma nova fase aquosa, é preciso adicionar outro módulo de membranas e uma bomba. O extrator, então, circulará pelos dois módulos.

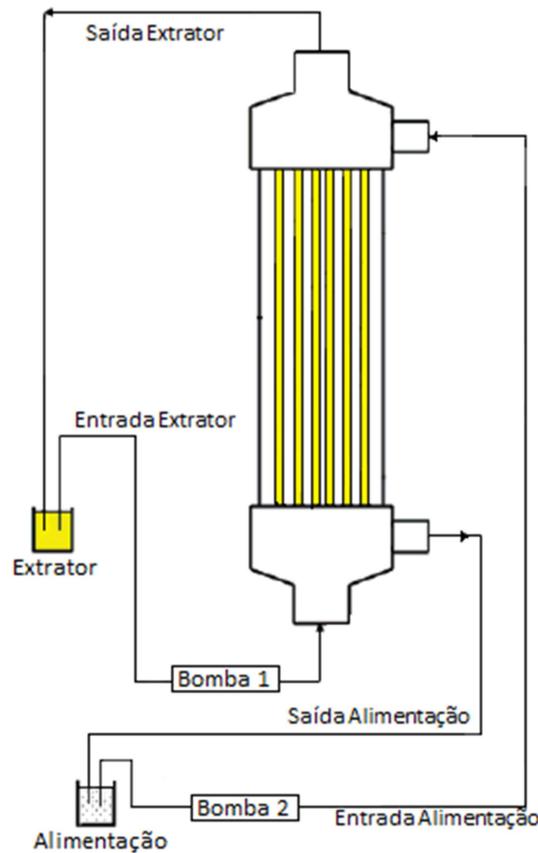


Figura 2.9. Representação de um sistema de extração em contactor de membrana (Adaptado de HOSSAIN e MAISURIA, 2008).

2.8.1 *Extração assistida com contactor de membranas*

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

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

Em outro trabalho, o mesmo grupo de autores estudou a reextração desse ácido da fase orgânica. Na fase aquosa da reextração foram testados diferentes sais e hidróxido de sódio, além de água pura. Para que ocorra a reextração, duas reações devem ocorrer, levando à formação de lactato de sódio e de outro complexo entre a amina e o ânion do sal. Na reextração por contato direto, sais monovalentes apresentaram perto de 100% de recuperação de ácido, sendo mais eficientes que os divalentes. Os autores associam este resultado ao tamanho do cátion de TOMAC, que não reagiria com os ânions divalentes por impedimento estérico. No teste em contactor, foi escolhida a mesma membrana do trabalho anterior (poliolefina) e solução aquosa de cloreto de sódio. Foram avaliados, em experimentos isolados, o efeito da variação das vazões das fases aquosa e orgânica e da concentração de NaCl. Em todos os casos, a recuperação de ácido ficou abaixo de 10%. Para melhorar a eficiência do processo, os autores sugerem operar o sistema com escoamento contracorrente, e aumentar o empacotamento do módulo (TONG *et al.*, 1999).

HARINGTON e HOSSAIN (2008) estudaram a extração de ácido láctico em contactores de membrana de fibra oca microporosas de polipropileno. Diversos extratantes foram utilizados; as soluções aquosa e orgânica foram mantidas em recirculação, a uma vazão de aproximadamente 300 mL/min. A mistura de 15% de

Aliquat 336[®] (sal quaternário de amônio) com 15% de TOA (em massa), diluída em óleo de girassol apresentou o melhor resultado, com 33% de ácido extraído. O estudo do efeito das variáveis operacionais mostrou melhor resultado para a mistura de 15% de TOA e 15% (em massa) de Aliquat 336[®] diluída em TBP (fosfato de tributíla) e óleo de girassol (35% cada), em pH = 5 e 35°C, com cerca de 70% de extração. Também foi estudado o processo de reextração, utilizando soluções aquosas de carbonato e de cloreto de sódio. Com a solução de carbonato, 90% do ácido contido na fase orgânica foram recuperados. Em outro trabalho, os mesmos autores prosseguem o estudo, comparando a extração com ácido láctico puro e um meio fermentativo sintético. Mesmo com variação do pH da solução de alimentação, a eficiência da extração manteve-se aproximadamente constante (HOSSAIN e MAISURIA, 2008).

ALEX *et al.* (2009) avaliaram o efeito do acoplamento da extração e da reextração para a recuperação de ácido láctico. Foram utilizadas soluções aquosas com 1%, 5% e 10% em massa de ácido láctico. Uma mistura de 20% m/m de Cyanex 923[®] (mistura de compostos fosforados) em heptano compõe a fase orgânica. Ambas as fases circulam a uma vazão de 1 L/min, com gradiente de pressão entre fases de 5 psig. Os resultados mostraram que para pequenas concentrações de ácido na alimentação, o acoplamento da reextração não alterou significativamente o equilíbrio da extração. Aumentando a concentração, esse efeito tornou-se mais pronunciado, melhorando a eficiência de recuperação.

A extração de ácido succínico em contactor de membrana foi objeto de estudo de uma dissertação de mestrado desenvolvida no laboratório PAM, utilizando uma membrana densa de diacetato de celulose (MORAES, 2011). Neste trabalho, foram escolhidos cinco extratantes: duas aminas primárias e duas terciárias, sendo uma delas uma trioctilamina de cadeia ramificada – tris(2-etilhexil)amina, TEHA, e o álcool primário 1-octanol, que também serviu de diluente para as aminas. A concentração de amina na fase orgânica em todos os experimentos foi mantida em 10% em massa. Na reextração, foi utilizada água pura. A amina primária Primene JM-T[®] mostrou-se mais eficiente nos ensaios preliminares de extração líquido-líquido, com 86% de extração e coeficiente de partição igual a 6,55 (25°C), seguida da amina terciária TEHA, com 32% de extração e *P* de 0,35. Nos ensaios de extração assistida com contactor de membrana foram acopladas as etapas de extração e reextração. A extração atingiu seu equilíbrio com cerca de duas horas de operação, e a maior eficiência obtida para o processo foi de

45%, com a amina TEHA. A extração com Primene JM-T[®] resultou na menor eficiência global, com menos de 30% de extração. A avaliação isolada de cada uma das etapas mostrou que a eficiência de extração desta amina continua sendo superior às demais (77%), porém a reextração foi ineficiente, provavelmente devido à estabilidade do complexo ácido/amina formado. Para melhorar os resultados obtidos, é necessário modificar a etapa de reextração, visando aumentar sua eficiência. Para tanto, podem ser empregadas soluções contendo sais de cálcio na reextração, ou modificar a temperatura de uma das etapas. A primeira opção, embora bastante explorada na literatura, não é a ideal, pois leva à formação de succinato, demandando um novo processo para reconverter o sal a ácido orgânico.

AGRAHARI *et al.* (2013) também avaliaram a extração de ácido succínico em contactor de membrana. Neste caso, foi escolhida uma membrana de fibra oca microporosa de polipropileno. A concentração de ácido na alimentação variou entre 5000 e 59000 ppm. Como fase orgânica, foram utilizadas duas soluções: uma contendo 30% de tripropilamina (TPA) em 1-octanol, e outra, contendo uma mistura de 30% de TPA e TOA (trioctilamina), na proporção mássica 8:2, tendo o mesmo álcool como diluente. A fase aquosa circulou pelo interior das fibras, e a fase orgânica, pelo casco. A diferença de pressão entre as fases fluidas foi mantida em 6 psi, sendo a maior pressão a da fase aquosa, já que o membrana escolhida é hidrofóbica. Foram avaliadas diversas condições de operação, com a vazão de circulação das fases variando entre 0,1 L/min e 0,3 L/min. Para todas as condições avaliadas, a remoção de ácido foi superior a 95%.

2.8.2 *Transferência de massa em contactores de membranas*

Em processos de separação baseados em equilíbrio de fases existe uma interface através da qual ocorre a transferência das espécies (SIRKAR, 2008). Em contactores de membranas, existem duas interfaces, a primeira entre a fase aquosa e a membrana, e a segunda entre a membrana e a fase orgânica. Se a membrana for porosa, há ainda a interface entre as duas fases fluidas. Portanto, estão presentes três resistências à transferência de massa, nas fases aquosa e orgânica e na membrana. Dessa forma, a resistência global à transferência de massa pode ser obtida somando-se as contribuições individuais à resistência à transferência de massa de cada uma das fases, da mesma

forma como é obtida a resistência global para um circuito elétrico (Lei de Ohm) (DRIOLI *et al.*, 2005b). Para uma membrana densa, tem-se um modelo conforme representado na Figura 2.10 (b):

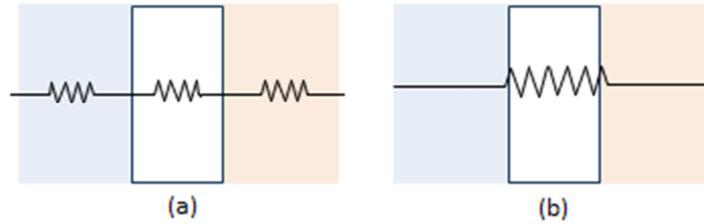


Figura 2.10. Resistências à transferência de massa (a) individuais e (b) global.

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

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{k_{memb}} + \frac{1}{k_{org}}$$

(Equação 2.7)

sendo k_{aq} , k_{memb} e k_{org} os coeficientes de transferência de massa na fase aquosa, na membrana e na fase orgânica, respectivamente, e P é o coeficiente de partição (REED *et al.*, 1995). Para membranas porosas, há diversos modelos derivados da Equação (2.7), em função da membrana utilizada (hidrofílica ou hidrofóbica) e da fase que escoia internamente às fibras (PRASAD e SIRKAR, 1988).

Em membranas de fibra oca, é preciso levar em consideração as variações de diâmetro em função da geometria, de modo que a área interfacial deve ser baseada no diâmetro em que se localiza a interface entre as fases aquosa e orgânica. Portanto, o coeficiente global de transferência de massa vai depender da localização da fase fluida – circulação interna ou externamente à fibra – e do caráter hidrofílico ou hidrofóbico da membrana (PRASAD e SIRKAR, 1992). As expressões que podem ser obtidas para k_G são sumariadas na Tabela 2.3 a seguir. Nestas equações, d_i , d_e são os diâmetros interno e externo da fibra, e d_{lm} é o diâmetro médio logarítmico, dado pela expressão a seguir:

$$d_{lm} = \frac{d_e - d_i}{\ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)}$$

(Equação 2.8)

Tabela 2.3. Expressões para o coeficiente global de transferência de massa baseado na fase aquosa para membranas de fibra oca (PRASAD e SIRKAR, 1992).

	Membrana Hidrofóbica	Membrana Hidrofílica
$\frac{1}{k_G} =$	Fase Orgânica circulando pelo casco (externa às fibras)	
	$\frac{d_i}{P \cdot d_e \cdot k_{org}} + \frac{d_i}{P \cdot d_{lm} \cdot k_m} + \frac{1}{k_{aq}}$ (Equação 2.9 a)	$\frac{1}{P \cdot k_{org}} + \frac{d_e}{d_{lm} \cdot k_m} + \frac{d_e}{d_i \cdot k_{aq}}$ (Equação 2.9 b)
	Fase Orgânica circulando pelas fibras	
	$\frac{d_e}{P \cdot d_i \cdot k_{org}} + \frac{d_e}{P \cdot d_{lm} \cdot k_m} + \frac{1}{k_{aq}}$ (Equação 2.9 c)	$\frac{1}{P \cdot k_{org}} + \frac{d_i}{d_{lm} \cdot k_m} + \frac{d_i}{d_e \cdot k_{aq}}$ (Equação 2.9 d)

(Equações 2.9)

O coeficiente global de transferência de massa também pode ser determinado por balanço de massa, a depender, assim como exemplificado para o modelo das resistências, das características da membrana e do escoamento. Além disso, essas equações são válidas para uma única passagem do fluido pelo contactor, em operação contracorrente. Escrevendo o balanço de massa tomando por base a fase aquosa, e considerando o gradiente de concentração entre as fases fluidas em cada extremidade do contactor, pode-se obter uma equação para determinar o coeficiente global de transferência de massa (PRASAD e SIRKAR, 1992):

$$k_G = \frac{1}{A \cdot \left(\frac{\Delta C_1 + \Delta C_2}{2} \right)} \cdot Q_{aq} \cdot ([H_2Suc]_{aq,ent} - [H_2Suc]_{aq,sai})$$

(Equação 2.10)

sendo

$$\Delta C_1 = [H_2Suc]_{aq,ent} - \frac{[H_2Suc]_{org,sai}}{P}$$

$$\Delta C_2 = [H_2Suc]_{aq,sai} - \frac{[H_2Suc]_{org,ent}}{P}$$

(Equação 2.11)

com a sendo A área de membrana, Q_{aq} a vazão da fase aquosa, $[H_2Suc]_{aq}$ e $[H_2Suc]_{org}$ as concentrações de ácido nas fases aquosa e orgânica. Os índices *ent* e *sai* indicam a entrada e a saída dos líquidos no contactor, respectivamente.

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

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

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

(Equação 2.12)

em que d_h é o diâmetro hidráulico do contactor, calculado pela Equação (2.13) (ABACI, 2008). D é o coeficiente de difusão do ácido na fase líquida (aquosa ou orgânica), L é o comprimento do módulo, v_o a velocidade do fluido e ν a viscosidade cinemática.

$$d_h = \frac{d^2 - N \cdot d_e^2}{d + N \cdot d_e}$$

(Equação 2.13)

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

O escoamento externo às fibras de contactores ainda não é bem entendido, e não há uma correlação que seja aplicável a uma grande gama de sistemas. Isso se deve às variadas geometrias que contactores apresentam. Para a extração líquido-líquido em membranas microporosas, PRASAD e SIRKAR (1988) apresentam a seguinte correlação, que leva em consideração as características da membrana (densidade de empacotamento e hidrofiliicidade ou hidrofobicidade):

$$k = \beta \cdot \frac{D}{d_h} \cdot \left(\frac{d_h \cdot (1 - \phi)}{L} \right) \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v_o}{L \cdot v} \right)^{0,60} \cdot \left(\frac{v}{D} \right)^{0,33}$$

(Equação 2.14)

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

GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA (2000) estudaram a cinética da extração por solvente em contactores de membranas de fibra oca e concluíram que, além das resistências à transferência de massa nas fases fluidas, o tipo de membrana tem grande influência sobre o desempenho do contactor, sendo o empacotamento das fibras o fator limitante. De acordo com os autores, as correlações propostas na literatura para o coeficiente de transferência de massa para escoamento externo às fibras são obtidas em módulos pequenos, com densidade de empacotamento baixa, não sendo adequadas para correlacionar resultados obtidos na maioria dos módulos comerciais, com elevado empacotamento. GABELMAN e HWANG (1999) já haviam levantado esse problema, chamando a atenção para a diversidade de correlações existentes para escoamento externo à membrana, muitas delas adequadas a problemas muito específicos. Desta forma, GAWROŃSKI e WRZESIŃSKA (2000) propuseram uma nova correlação, Equação (2.15), aplicável a módulos com densidade de empacotamento elevada.

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

(Equação 2.15)

Já o escoamento interno às fibras é bem compreendido, e há consenso quanto a correlação empregada, apresentada na Equação (2.16) (REED *et al.*, 1995):

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

(Equação 2.16)

em que d_i é o diâmetro interno da fibra oca.

Para a membrana, tem-se três correlações possíveis, dependendo das características da mesma. Para membranas porosas hidrofílicas e hidrofóbicas, são empregadas as Equações (2.17) e (2.18), respectivamente (REED *et al.*, 1995):

$$k = \frac{D}{l} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)$$

(Equação 2.17)

$$k = \frac{P \cdot D}{l} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)$$

(Equação 2.18)

Nestas correlações, D é coeficiente de difusão do ácido na fase que molha os poros da membrana, l a espessura da fibra oca, P o coeficiente de partição e ϵ e τ são a porosidade e a tortuosidade da membrana, respectivamente.

Para uma membrana densa, hidrofílica ou hidrofóbica,

$$k = \frac{D \cdot P'}{l}$$

(Equação 2.19)

sendo D o coeficiente de difusão e P' o coeficiente de partição do ácido na membrana – $P' = [H_2Suc]_{memb,eq} / [H_2Suc]_{aq,eq}$ (REED *et al.*, 1995).

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

PRASAD e SIRKAR (1988) determinaram os coeficientes de transferência de massa em membranas porosas de polipropileno e de celulose regenerada para a extração de ácido succínico em *n*-butanol e de ácido acético em MIBK e xileno. Os valores obtidos variaram entre $0,7 \cdot 10^{-4}$ cm/s e $16 \cdot 10^{-4}$ cm/s, sendo maiores para a membrana de polipropileno. Para o ácido succínico, foi obtido $0,7 \cdot 10^{-4}$ cm/s para o coeficiente de

transferência de massa na membrana de celulose regenerada e $2 \cdot 10^{-4}$ cm/s para o polipropileno. A diferença observada se deve ao fato de que o coeficiente de distribuição para este sistema é igual a 1,5, ou seja, o ácido tem preferência pela fase orgânica. Então, o coeficiente de transferência de massa é maior em uma membrana hidrofóbica, cujos poros são preenchidos pela fase orgânica. Os autores concluíram, portanto, que para sistemas em que o coeficiente de distribuição é maior que um, a membrana escolhida deve ser hidrofóbica; caso contrário, a utilização de uma membrana hidrofílica resultaria em maiores valores para o coeficiente de transferência de massa.

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

Reações químicas, como as que ocorrem na extração com aminas, afetam a transferência de massa. As correlações comumente encontradas na literatura para determinar os coeficientes específicos de transferência de massa, apresentadas acima, são apropriadas apenas para os casos em que não há reação química. O efeito da reação química é especialmente importante quando a cinética da reação é rápida. Para levar em conta esse efeito sobre os coeficientes de transferência de massa, podem ser utilizadas correlações, encontradas na literatura, para corrigir o valor do coeficiente de transferência de massa na fase em que a reação ocorre. No entanto, não são muitas as correlações existentes, e muitas vezes, se restringem a uma aplicação específica. (CUSSLER, 2007).

A forma mais simples de corrigir o coeficiente de transferência de massa em processos em que ocorre reação química é emprego do fator de enriquecimento, ξ , que considera a variação no fluxo de soluto em função da reação, conforme as equações a seguir (DRIOLI *et al.*, 2005a):

$$k' = \xi \cdot k$$

(Equação 2.20)

$$\xi = \frac{J_{\text{com reação}}}{J_{\text{sem reação}}}$$

(Equação 2.21)

sendo k e k' são os coeficientes de transferência de massa para processos sem e com reação química, respectivamente e J , o fluxo de soluto através das fases. Considera-se, para a extração sem reação química, os resultados obtidos nos processos em que são empregados somente o diluente, respeitando-se a igualdade das condições operacionais.

REED *et al.* (1995) apresentam duas correlações para correção do coeficiente de transferência de massa em função da reação química, Equações (2.22) e (2.23). A primeira delas se aplica a reações rápidas, independente da ordem da reação, enquanto a segunda é empregada para reações instantâneas, para a qual os reagentes não coexistem.

$$k = \sqrt{k_r \cdot D}$$

(Equação 2.22)

$$k' = \left(1 + \frac{[\text{Extratante}]}{n \cdot [\text{HA}]_{aq}} \right)$$

(Equação 2.23)

Nestas equações, k_r é a constante de velocidade de reação, n é a ordem da reação, k' é o coeficiente de transferência de massa com reação química, e $[\text{Extratante}]$ e $[\text{HA}]_{aq}$ são a concentração de extratante e de soluto (neste caso, o ácido orgânico HA) na fase aquosa, respectivamente.

Para reações reversíveis, CUSSLER (2007) apresenta uma equação obtida por analogia com os casos de difusão facilitada:

$$k' = k \cdot \left(1 + \frac{\frac{D_{\text{complexo}}}{D_{\text{soluto}}} \cdot K \cdot [\text{Extratante}] \cdot (1 + K \cdot P \cdot [\text{Solutto}]_{aq})}{1 + \frac{D_{\text{complexo}}}{D_{\text{extratante}}} \cdot K \cdot P \cdot [\text{Solutto}]_{aq}} \right)$$

(Equação 2.24)

sendo D_{soluto} , $D_{extratante}$ e $D_{complexo}$ os coeficientes de difusão da espécie permeante (o soluto), do extratante e do complexo soluto-extratante no solvente da fase orgânica, K é a constante de equilíbrio, P o coeficiente de distribuição, $[Soluta]_{aq}$ a concentração da espécie permeante na fase aquosa e $[Extratante]$ a concentração do extratante na fase orgânica.

Embora seja uma contribuição importante para a transferência de massa, não há na literatura trabalhos que levam em conta essa correção no cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase em que a reação química ocorre para a extração líquido-líquido de ácidos orgânicos.

2.9 Avaliação dos Processos Propostos para a Recuperação de Ácidos Orgânicos

Conforme apresentado ao longo deste capítulo, diversas são as alternativas para substituir o método da precipitação. Todas apresentam vantagens e desvantagens, e se mostram mais adequadas para condições de operação específicas.

A adsorção e a troca iônica são processos que resultam em produtos de elevada pureza. No entanto, em ambos as resinas perdem a capacidade com poucos ciclos de operação, em função da dificuldade de regeneração, não sendo, portanto, indicados se a alimentação contém muitos contaminantes, ou a concentração do ácido é alta. De fato, como a seletividade e o rendimento desses processos não são elevados, os mesmos são mais adequados como uma etapa adicional de purificação, quando se requer um produto de elevada pureza (WASEWAR, 2005, KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010). Processos com membranas, como a eletrodialise e a osmose inversa, também são mais eficientes em condições semelhantes.

Nesse sentido, a extração líquido-líquido desponta como uma opção adequada para as condições em que os ácidos orgânicos se encontram nos meios fermentativos. Como foi apresentado nesta revisão, os resultados são muito dependentes das escolhas dos componentes extratores e da metodologia empregada. Porém, é consenso que aminas, especialmente as aminas terciárias, são os extratantes de maior eficiência para a recuperação de ácidos orgânicos de meios fermentativos.

Embora as condições sejam favoráveis para a aplicação da extração líquido-líquido, ainda é preciso levar em consideração que, como este é um processo de contato direto entre fases, durante a etapa de separação, parte da fase orgânica pode se manter na fase aquosa. Caso se opte recircular a alimentação, essa pequena quantidade de extratante pode contaminar o meio fermentativo, diminuindo a produtividade dos microrganismos ou mesmo inibindo o crescimento da cepa. Para contornar esse problema, o acoplamento da extração a um processo com membranas mostra boa eficiência.

As membranas líquidas suportadas, em alguns casos, mostram-se instáveis ao longo da operação, com perda do solvente extrator para as fases aquosas. Neste caso, além da contaminação, é necessário interromper o processo para preparar novamente a membrana. Nas membranas emulsionadas, a principal dificuldade é preparar uma emulsão estável quando a concentração de ácido na alimentação é alta e controlar a distribuição de tamanho das bolhas formadas.

Desta forma, a simplicidade e a facilidade de operação fazem com que as restrições de operação da extração em contactores de membranas sejam menores, tornando-o ideal para ser incorporado ao processo fermentativo. Para aumentar o grau de liberdade de ajuste das variáveis operacionais sem quebra da interface entre as fases fluidas, pode ser utilizada uma membrana densa, sem perda de eficiência do processo. Em função de todas essas vantagens, esse é o processo escolhido neste trabalho para o estudo da extração de ácido succínico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição dos materiais utilizados durante o trabalho, bem como a metodologia empregada na realização dos testes de extração, tanto por contato direto quanto em membrana. Todos foram executados nas dependências dos laboratórios do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM), ambos localizados no Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. A metodologia para realização dos procedimentos complementares ao trabalho também será apresentada.

3.1 Insumos Utilizados

Os principais produtos químicos utilizados nos testes de extração são listados na Tabela 3.1. Como extratantes, foram escolhidas duas classes há muito estudadas para a extração de ácidos orgânicos, as aminas e os fosfatos. Dentro da primeira classe, foram selecionadas três aminas primárias: as comerciais Primene JM-T[®] e Primene TOA[®], que diferem entre si pelo tamanho da cadeia carbônica, e a hexadecilamina, e três aminas terciárias: *n*-butildietanolamina, tris(2-etilhexil)amina e tri-*n*-octilamina. Destas, apenas a tri-*n*-octilamina tem registro na literatura de seu emprego na extração de ácidos orgânico; as demais já foram avaliadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisas do Laboratório PAM. Ainda, foi escolhido o sal quaternário de amônio Aliquat 336[®], também utilizado na extração de ácidos orgânicos. Entre os compostos contendo fósforo em suas estruturas, foram selecionados o fosfato de tributílica (TBP) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO), bastante estudados. Como diluente, foi escolhido o álcool primário 1-octanol. De forma a simplificar a apresentação dos resultados, as misturas de solvente extrator serão nominadas apenas pelo respectivo extratante, sem menção ao diluente utilizado (1-octanol). Ainda, a nomenclatura utilizada em alguns casos será a abreviatura comumente empregada. Essas nomenclaturas são apresentadas na Tabela 3.2, enquanto as fórmulas estruturais de cada um dos reagentes é encontrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.1. Reagentes empregados nos testes de extração.

Reagente	Pureza Mínima (%)	Fabricante
1-Octanol	99	Tedia
Primene JM-T [®] (Amina primária, C16-C22)	80	Rohm and Haas
Primene TOA [®] (Amina primária, C8)	99	Rohm and Haas
Hexadecilamina	90	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Butildietanolamina	98,6	Sigma Aldrich
Tris(2-etilhexil)amina	93	TCI America
Tri- <i>n</i> -octilamina (TOA)	98	Sigma Aldrich
Aliquat 336 [®] Cloreto de Trioctilmetil amônio	90 (Min)	Cognis
Fosfato de Tributila	97	Sigma Aldrich
Óxido de Trioctilfosfina	90	Sigma Aldrich

Tabela 3.2. Nomenclatura empregada para os extratantes utilizados neste trabalho.

Solvente Extrator	Nomenclatura
Primene JM-T [®] em 1-Octanol	JM-T
Primene TOA [®] em 1-Octanol	pTOA
Hexadecilamina em 1-Octanol	HDA
<i>n</i> -Butildietanolamina em 1-Octanol	<i>n</i> -BDEA
Tris(2-etilhexil)amina em 1-Octanol	TEHA
Tri- <i>n</i> -octilamina em 1-Octanol	TOA
Aliquat 336 [®] em 1-Octanol	Aliquat
Fosfato de Tributila em 1-Octanol	TBP
Óxido de Trioctilfosfina em 1-Octanol	TOPO

Para a realização dos testes de extração em contactor de membrana (ECM) foram escolhidos dois módulos. O primeiro deles é comercialmente utilizado como dialisador em procedimentos de hemodiálise (Dicea 90[®], Baxter Healthcare). O mesmo é composto de fibras ocas densas de diacetato de celulose, com diâmetro interno e espessura nominais de 200 μm e 15 μm , respectivamente, e 0,9 m^2 de área de contato (BAXTER HEALTHCARE, 2010). A Figura 3.1 apresenta o módulo de membrana utilizado neste trabalho. Esta escolha baseou-se no conhecimento prévio adquirido pelo Laboratório PAM para um problema de separação semelhante. Na Figura 3.2, tem-se algumas imagens obtidas por análise de microscopia eletrônica de varredura para um módulo DICEA[®], apresentada por MORAES (2011).



Figura 3.1. Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (BAXTER HEALTHCARE, 2010).

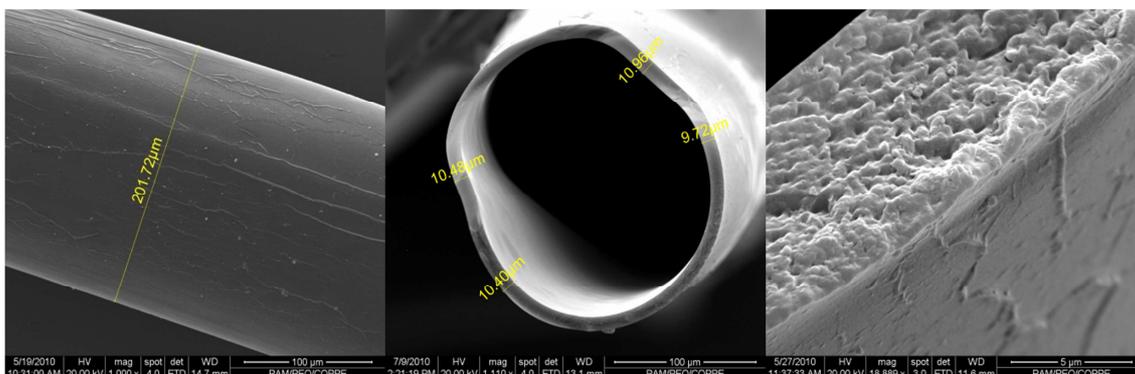


Figura 3.2. Fotomicrografias da fibra oca DICEA[®] (MORAES, 2011).

O segundo dos módulos foi escolhido por possuir características semelhantes aos usados como contactores de membranas, especialmente para a extração de ácidos orgânicos, e também por ter sido empregado como contactor em outros trabalhos do Laboratório PAM. Trata-se do módulo FiberFlo[®] (MINNTECH, 2015), composto de fibras ocas microporosas de polipropileno, de 0,186 m^2 de área de contato, diâmetro interno e espessura nominais de 240 μm e 30 μm , respectivamente, diâmetro de poro de 0,03 μm , porosidade de 30% e tortuosidade igual a 2,6. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam, respectivamente, o módulo e fotomicrografias de sua membrana de fibra oca.



Figura 3.3. Módulo de membrana utilizado nos testes de extração em contactor (MINNTECH, 2015).

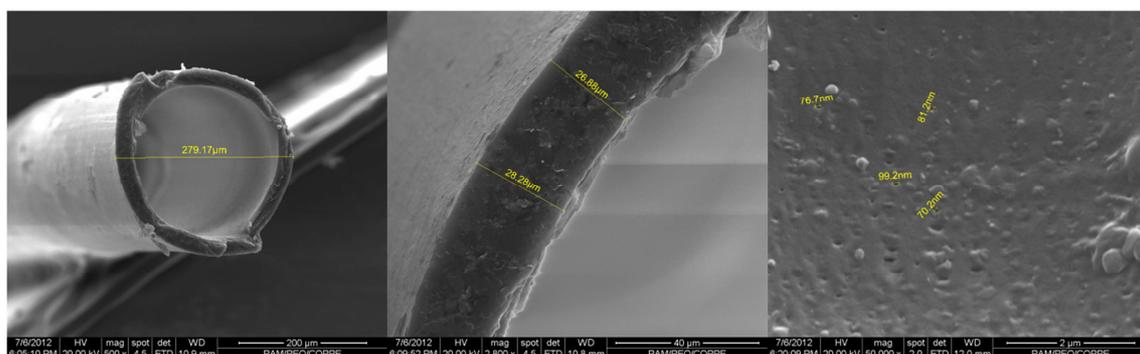


Figura 3.4. Fotomicrografias da fibra oca FiberFlo[®] (SANTOS, 2015).

3.2 Preparo das Soluções

Todos os reagentes foram utilizados tais quais recebidos dos fabricantes. Soluções de ácido succínico foram preparadas com concentrações variando entre 1 g/L e 100 g/L (0,008 a 0,85 mol/L), faixa que engloba a concentração tipicamente encontrada em processos fermentativos, que é de 50 g/L (0,42 mol/L), aproximadamente (SUN *et al.*, 2014). As soluções extratoras foram preparadas pela diluição do extratante em 1-octanol, com concentração variando entre 0 e 1 mol/L.

3.3 Metodologia Analítica

A concentração de ácido succínico na fase aquosa foi determinada por análise cromatográfica, utilizando um cromatógrafo de fase líquida HPLC (Shimadzu Corp.) equipado com coluna e pré-coluna Supelcosil LC-18, com solução de ácido ortofosfórico 5 mmol/L como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min e temperatura da coluna de 40°C. A detecção é baseada no índice de refração, utilizando o detector RID

10A (Shimadzu Corp.). Na fase orgânica, a concentração de ácido foi calculada por balanço de massa.

Todas as amostras recolhidas para análise foram diluídas previamente, conforme a concentração nominal, sendo as amostras finais preparadas de modo a resultar em concentrações abaixo de 5 g/L.

3.4 Extração Líquido-líquido (ELL)

A seleção dos solventes extratores mais adequados para a extração de ácido succínico foi realizada por ensaios de extração por contato direto (ELL), com metodologia semelhante à utilizada no trabalho anterior (MORAES, 2011), sendo os testes divididos em duas etapas. Na primeira delas, foi verificada a cinética da extração, com a finalidade de determinar as constantes cinética e de equilíbrio para as extrações em que há reação de complexação, bem como determinar o tempo necessário para que o equilíbrio da extração seja atingido. Conhecidas estas informações, passa-se então para a segunda etapa do processo, a de obtenção das isotermas de equilíbrio, avaliando também o efeito sobre a extração de duas importantes variáveis: temperatura e concentração de extratante.

3.4.1 Cinética de extração

Para os experimentos, a concentração nominal de ácido succínico na fase aquosa foi fixada em 50 g/L (0,42 mol/L) e a concentração de extratante na fase orgânica em 0,25 mol/L, empregando 1-octanol como diluente. Adicionou-se em tubos tipo Falcon de 50 mL volumes iguais de fase orgânica e de fase aquosa (5 mL cada), que foram levados à agitação em incubadora a 120 rpm, e com temperatura controlada de 25°C. Os tempos de agitação escolhidos variaram entre 30 segundos e 60 minutos. Após esse período, os frascos foram mantidos em repouso na posição vertical por 30 minutos, para promover a separação das fases aquosa e orgânica. Decorrido esse tempo, uma alíquota de 4 mL da fase aquosa foi recolhida e armazenada, e então levada para centrifugação (10 min a 3500 rpm), para garantir a ausência de fase orgânica dispersa na fase aquosa. Novamente, uma amostra da fase aquosa foi recolhida, e a concentração de ácido

determinada por cromatografia líquida. A concentração na fase orgânica foi calculada por balanço de massa.

3.4.2 *Isotermas de equilíbrio*

A obtenção das isotermas de equilíbrio segue metodologia semelhante à apresentada acima, para a cinética de extração. Neste caso, a concentração de ácido succínico na fase aquosa variou entre 1g/L a 100 g/L (0,008 mol/L a 0,85 mol/L). A concentração de extratante na fase orgânica e a velocidade de agitação são as mesmas empregadas para a determinação da cinética de extração (0,25 mol/L e 120 rpm, respectivamente). A metodologia utilizada também não foi modificada, com exceção do tempo de agitação, que foi mantido constante, em 60 minutos. Após o fim da agitação e do período de repouso, uma alíquota foi retirada da fase aquosa e levada à centrifugação. A nova alíquota recolhida foi então preparada para análise cromatográfica, sendo diluída quando necessário. A avaliação dos resultados obtidos é feita através da determinação do coeficiente de partição, P , e do carregamento, Z .

3.4.3 *Efeito de variáveis de processo na extração*

A fim de obter as condições ideais para a extração assistida com contactor de membranas, foi realizada a avaliação do efeito da temperatura (tanto para a etapa de extração quanto para a de reextração) e da concentração de extratante sobre a eficiência do processo. Os extratantes escolhidos para os testes foram aqueles com melhores eficiências nos ensaios preliminares da extração. O sistema empregado e o procedimento a ser realizado nesses testes são os mesmos utilizados para a obtenção das isotermas de equilíbrio, descritos anteriormente.

Nesses ensaios, a concentração inicial de ácido succínico foi fixada em 50 g/L (0,42 mol/L). Além da extração a 25°C, também foram escolhidas as temperaturas de 40°C e 60°C para avaliar o efeito dessa variável, e nesse caso, a concentração de extratante na fase orgânica foi mantida constante, em 0,25 mol/L. Já para verificar o efeito da concentração de extratante, temperatura e concentração inicial de ácido na fase aquosa foram mantidos constantes (em 25°C e 0,42 mol/L, respectivamente), enquanto

as misturas de solventes extratores foram preparadas com concentrações entre 0 e 1 mol/L.

Para verificar o efeito da temperatura na etapa de reextração, foram realizados experimentos específicos de extração, com maior volume de cada solução (20 mL). As concentrações iniciais de ácido succínico na fase aquosa e de amina na fase orgânica foram, respectivamente, 0,42 mol/L e 0,25 mol/L. O contato entre as fases se deu por meio de agitação magnética, pelo período de 60 minutos. Em seguida, as fases foram mantidas em repouso, visando permitir a separação das mesmas e a coleta da fase orgânica. O pH da fase aquosa foi medido antes e após a extração. Depois de separada a fase orgânica, a mesma foi levada à centrifugação, a fim de garantir total separação da fase aquosa. Em seguida, foi realizada a reextração, com procedimento semelhante ao descrito no item 3.4.2. Ao fim do processo, o pH da fase aquosa da reextração também foi avaliado. A concentração de ácido em cada uma das fases aquosas foi determinada por cromatografia líquida, e a concentração na fase orgânica, por balanço de massa.

3.4.4 Análise da estequiometria de complexos

Para identificar os possíveis complexos formados na extração reativa do ácido succínico pelas misturas de aminas em 1-octanol, foram empregadas duas técnicas analíticas: a espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). Nessas análises, foram utilizadas amostras de fases orgânicas carregadas de ácido succínico, coletadas nos experimentos de extração líquido-líquido.

A primeira etapa consistiu na obtenção dos espectros no infravermelho – FTIR, utilizando um espectrofotômetro de FTIR com ATR – refletância total atenuada (Spectrum 100, Perkin Elmer). Como os compostos presentes na fase orgânica são nocivos, foi empregada uma célula selada, apresentada na Figura 3.5, com lâmina de selenito de zinco (ZnSe), apropriadas para líquidos polares, e espaçadores de 0,125 mm de espessura. Os espectros foram obtidos no intervalo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , com 64 varreduras por espectro e resolução de 4 cm^{-1} . Como o selenito de zinco possui elevado índice de refração, podem ser observados ruídos no espectro. Para evitar essa interferência, a referência foi tomada com a célula montada, porém vazia. Para

comparação, foram analisadas tanto amostras das fases orgânicas puras quanto de fases orgânicas carregadas de ácido succínico.

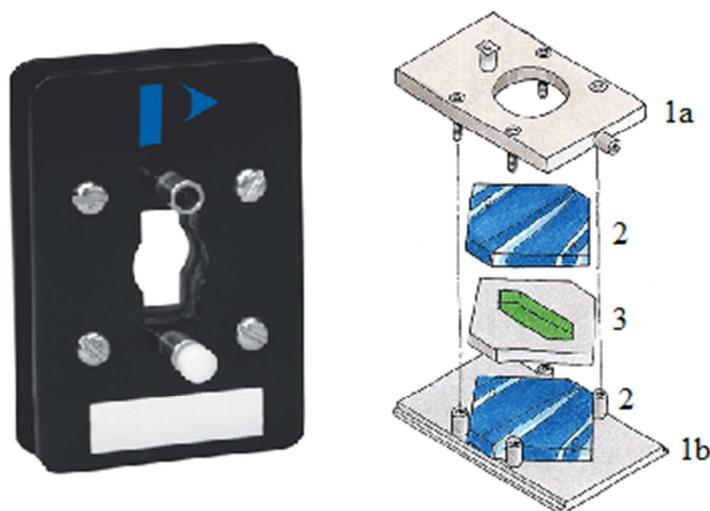


Figura 3.5. Célula para análise de líquidos em FTIR. À direita, esquema de montagem, com a célula selada (1a – parte superior, 1b – parte inferior), lâmina de selenito de zinco (2) e espaçador (3).

Para as soluções de maior interesse, que serão posteriormente empregadas nos ensaios de extração em contactor de membrana (ECM), foram obtidos também os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN. Estas análises foram realizadas no Laboratório RMN do Instituto de Macromoléculas (IMA) e no Laboratório Multiusuários de Análise por RMN do Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais (LAMAR/NPPN/CCS), ambos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, utilizando um espectrômetro de 400 MHz de frequência (Varian). As amostras analisadas foram preparadas com cerca de 300 mg de fase orgânica, em clorofórmio deuterado – CDCl_3 (Tedia). A fim de evitar uma possível interferência do solvente deuterado na fase orgânica, o clorofórmio não serviu como diluente para a amostra, mas foi colocado no interior de um tubo capilar inserido no tubo para análise em RMN, como mostra a Figura 3.6. Foram obtidos os espectros RMN de hidrogênio ($\text{RMN-}^1\text{H}$) e de carbono ($\text{RMN-}^{13}\text{C}$), tanto para a fase orgânica pura quanto para as amostras carregadas de ácido, com número de varreduras variável, dependendo das características das amostras e do espectro a ser obtido (hidrogênio ou carbono). Os dados obtidos foram processados no software MestReNova (Mestrelab Research), específico para análises RMN.

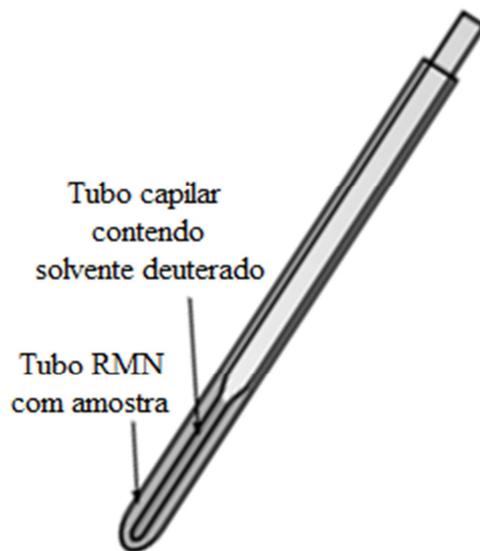


Figura 3.6. Representação esquemática da preparação de amostra para análise de espectrometria RMN.

3.5 Extração assistida com Contactor de Membrana (ECM)

Os testes de extração foram realizados em três configurações diferentes: extração e reextração isoladas e acoplamento das etapas de extração e reextração. No caso de acoplamento, os ensaios simulam o que seria obtido ao se empregar esse processo na extração do ácido de um meio fermentativo: na primeira etapa, o ácido é seletivamente removido do meio (fase aquosa), passando para a fase orgânica contendo o extratante. Por sua vez, na segunda etapa, o ácido contido na fase orgânica é reextraído, obtendo-se, então, ácido purificado, ao mesmo tempo em que a fase orgânica é regenerada, podendo recircular no sistema.

O sistema empregado neste trabalho foi desenvolvido por OLIVEIRA (2013) e consiste de dois módulos de membranas acoplados: no primeiro deles, ocorre a extração propriamente dita e no segundo, a reextração. A Figura 3.7 apresenta o sistema de extração, enquanto na Figura 3.8 é mostrado o fluxograma detalhado do processo. O sistema conta com três reservatórios de solução, de 5 L de volume, 3 bombas peristálticas (Provitec AWG 5900), com faixa de operação entre 5 L/h e 25 L/h, quatro rotâmetros (Applitech 1900), para medição das vazões das fases fluidas, em cada módulo, oito manômetros (0 – 0,5 bar), para controle das pressões de entrada e saída das fases e quatro válvulas gaveta, para controle das vazões e das pressões. No fluxograma, são representados os reservatórios da solução de ácido succínico, de água e

da mistura extratora, respectivamente. As bombas estão indicadas pela letra B, e os módulos de membrana, por C. Ainda faz parte do sistema manômetros, rotômetros, válvulas de ajuste de vazão/pressão e uma válvula para seleção do modo de operação (isolado, com passagem por um único módulo, ou acoplado, com dois módulos). A linha preta representa a circulação da fase orgânica; a azul, de solução de ácido succínico (alimentação), e a vermelha, de água (reextração).

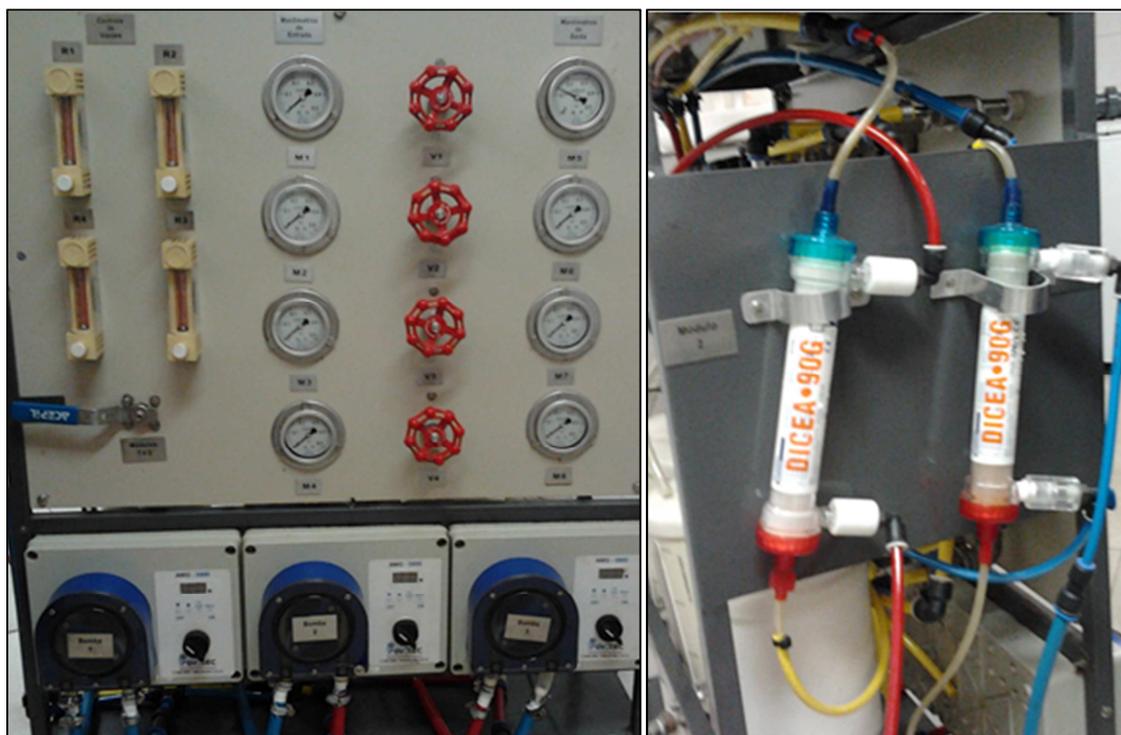


Figura 3.7. Sistema de extração assistida com contactor de membrana (ECM).

Nessa etapa, foram avaliados os extratantes de melhor desempenho na etapa de extração por contato direto – ELL, além do diluente puro (1-octanol). Em todos os ensaios de extração, a fase orgânica (FO) circulou no interior das fibras, enquanto as fases aquosas (FA) circularam pelo casco. A faixa de vazão empregada foi de 11 L/h a 22/h, resultando em números de Reynolds iguais a 3,29 – 6,48 (FA) e 0,29 – 0,51 (FO) para a membrana densa e 7,4 – 10,31 (FA) e 1,18 – 1,62 (FO) para a membrana porosa. Essas diferenças foram necessárias para garantir uma condição ideal de operação – como garantir uma diferença de pressão entre as fases fluidas, por exemplo.

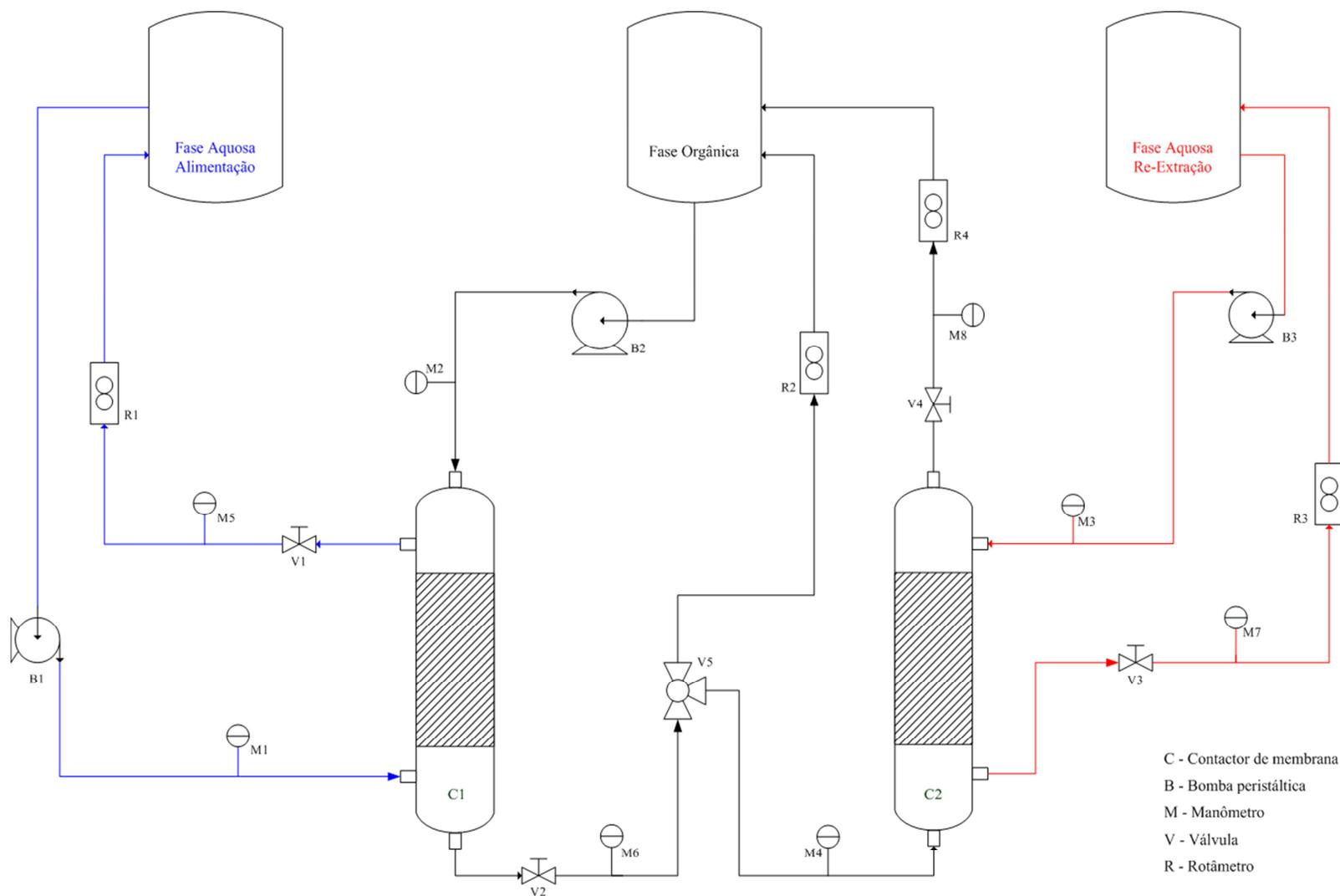


Figura 3.8. Fluxograma do processo de extração em contactor de membrana (Adaptado de OLIVEIRA, 2013)

Amostras da alimentação e da água de reextração foram coletadas para determinação da concentração de ácido por cromatografia líquida. Na fase orgânica, a concentração foi obtida por balanço de massa. Para os ensaios de extração ou reextração isolados, apenas um dos módulos foi utilizado.

3.5.1 Extração assistida com contactor de membrana – Processo desacoplado

Para os ensaios desacoplados de extração, foram empregados 500 mL de solução de ácido succínico (50 g/L – 0,42 mol/L) e o mesmo volume de fase orgânica, ambos em recirculação. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente – $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$, com 6 horas de duração. Amostras da alimentação foram coletadas para determinação da concentração de ácido. Ao fim do experimento, o sistema foi limpo, e as fases orgânicas carregada de ácido, armazenadas para posteriormente serem empregadas nos ensaios de reextração.

A etapa de reextração foi realizada empregando as mesmas condições da extração, e com a fase orgânica obtida anteriormente. A concentração inicial de ácido succínico na fase orgânica foi determinada a partir dos resultados da extração, e durante o experimento, foram recolhidas amostras da fase aquosa para análise da concentração de ácido.

O fluxograma simplificado do processo desacoplado é apresentado na Figura 3.9, a seguir. Em azul, está representada a corrente da fase aquosa (solução de ácido succínico da alimentação ou água de reextração), e em preto, a fase orgânica.

3.5.2 Extração assistida com contactor de membrana – Processo acoplado

Nos ensaios de extração acoplados, foram empregados os mesmos volumes de solução de ácido succínico (50 g/L – 0,42 mol/L), fase orgânica e água de reextração (1 L cada), ambos em recirculação. Os experimentos foram realizados por 8 horas à temperatura ambiente – $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Amostras das fases aquosas foram coletadas para determinação da concentração de ácido. A concentração de ácido acumulada na fase orgânica foi determinada por balanço de massa.

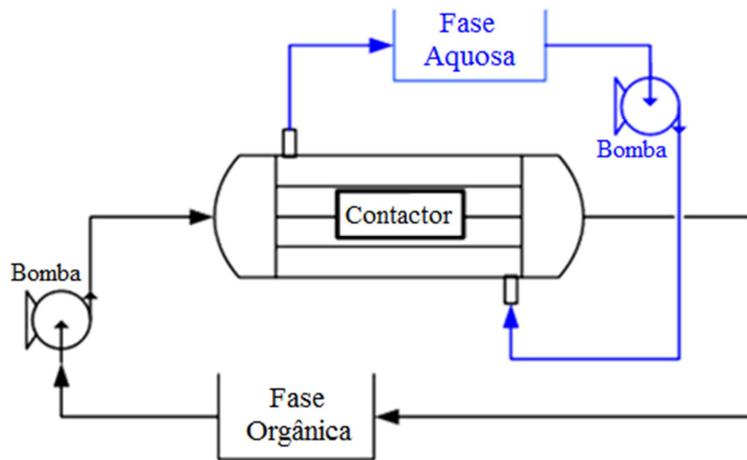


Figura 3.9. Fluxograma simplificado do processo desacoplado de extração assistida com contactor de membrana.

O fluxograma simplificado do processo acoplado é apresentado na Figura 3.10. Em azul, está representada a corrente da fase aquosa da etapa de extração e em vermelho, a fase aquosa da reextração, e em preto, a fase orgânica. A fase orgânica circula pelos dois módulos de membrana.

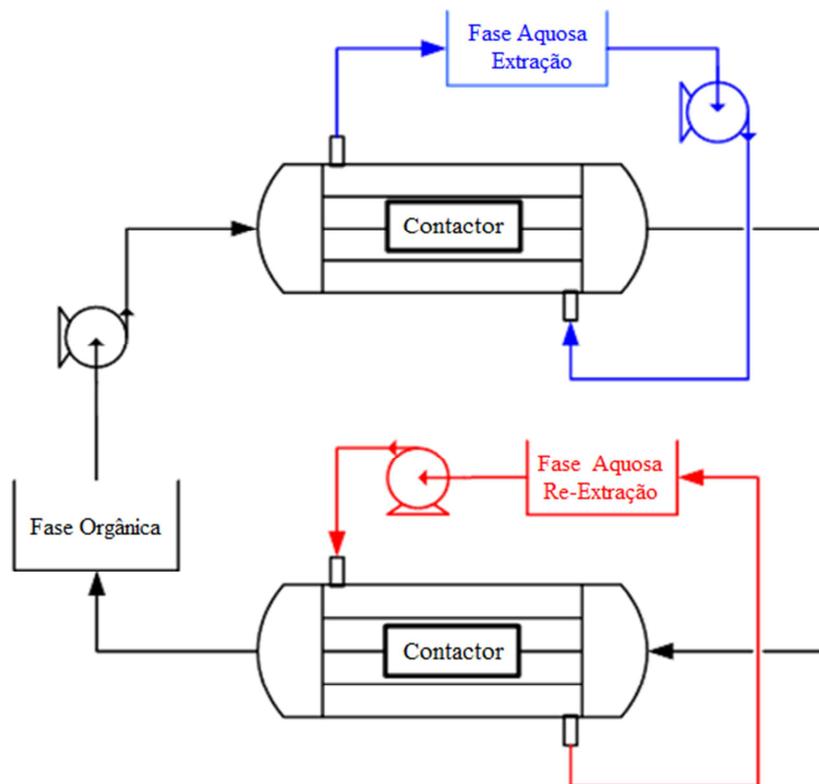


Figura 3.10. Fluxograma simplificado do processo acoplado de extração assistida com contactor de membrana.

3.6 Avaliação dos Resultados

A avaliação dos resultados obtidos é feita através da determinação do coeficiente de partição, P , e do carregamento, Z , ambos descritos anteriormente, nas Equações 2.3 e 2.6:

$$P = \frac{[HA]_{total, org, eq}}{[HA]_{total, aq, eq}}$$

(Equação 2.3)

$$Z = \frac{[H_2Suc]_{org} - \varphi \cdot [H_2Suc]_{org, 100\% \text{ diluente}}}{[Extratante]_{inicial}}$$

(Equação 2.6)

Ainda, foram determinados os percentuais de extração (definido pela Equação 2.5), de reextração e de recuperação. A eficiência da reextração é definida em função da quantidade de ácido removida da fase orgânica para uma nova fase aquosa, enquanto a recuperação relaciona a quantidade de ácido contida na fase aquosa da reextração em função da quantidade inicial de ácido na alimentação. Estas novas definições de eficiência são apresentadas nas Equações 3.1 e 3.2 a seguir:

$$E_{ext}(\%) = \frac{m_{H_2Suc, org}}{m_{H_2Suc, ini, FA, ext}} \cdot 100$$

(Equação 2.5)

$$E_{rext}(\%) = \frac{m_{H_2Suc, FA, rext}}{m_{H_2Suc, FO}} \cdot 100$$

(Equação 3.1)

$$E_{recup}(\%) = \frac{m_{H_2Suc, FA, rext}}{m_{H_2Suc, ini, FA, ext}} \cdot 100$$

(Equação 3.2)

Nas equações acima, $m_{H_2Suc, org}$ é a massa de ácido succínico contida na fase orgânica, $m_{H_2Suc, FA, rext}$ é a massa de ácido na fase aquosa da reextração e $m_{H_2Suc, ini, FA, ext}$, a massa inicial de ácido na fase aquosa da alimentação (etapa de extração).

3.7 Procedimentos Complementares

Ao se empregar membranas microporosas na extração assistida com contactor, é imprescindível controlar as pressões das fases fluidas de modo a evitar ruptura da interface e dispersão das fases. Para isso, é necessário conhecer a máxima diferença de pressão que pode existir entre as fases fluidas, sem que ocorra ruptura da interface. Essa diferença de pressão é conhecida como pressão de ruptura, ΔP_{rup} (do inglês *breakthrough pressure*), e é calculada pela Equação de Laplace (HO e LI, 1992):

$$\Delta P_{rup} = \frac{2 \cdot \sigma_{aq,org} \cdot \cos \theta}{r_p}$$

(Equação 3.3)

sendo $\sigma_{aq,org}$ a tensão interfacial entre as fases aquosa e orgânica, θ o ângulo de contato medido entre a parede do poro e a tangente da interface líquido-líquido e r_p , o raio do poro.

Portanto, para determinar a pressão de ruptura, é necessário conhecer o ângulo de contato e a tensão interfacial. As metodologias empregadas nas determinações de ambos são descritas a seguir.

3.7.1 Determinação da tensão interfacial

Para determinar a tensão interfacial entre as fases fluidas, foi preparada uma solução 50 g/L de ácido succínico em água destilada. Em função das características das aminas empregadas como extratantes e do equipamento empregado, optou-se por avaliar somente a tensão interfacial entre a solução de ácido succínico e o diluente puro (1-octanol).

As tensões foram determinadas utilizando um tensiômetro, modelo Sigma 70 (KSV Instruments). O corpo de prova utilizado foi um anel padrão de DuNouy, com diâmetro nominal de 9,545 mm. Primeiramente, foram obtidas as tensões superficiais de cada líquido, com medidas em triplicata. Em seguida, foram realizadas as medições da tensão interfacial, adotando o seguinte procedimento: colocou-se a fase mais pesada (nesse caso, a fase aquosa) em um recipiente, e o anel foi mergulhado de modo a ficar

ligeiramente abaixo da superfície. Então, introduziu-se a fase orgânica cuidadosamente, de modo a não ocorrer dispersão das fases, retornando o anel para a interface e iniciando a medida de tensão, também em triplicata. Para avaliar a confiabilidade das análises realizadas, entre cada uma das amostras testadas foi determinada a tensão superficial da água pura.

3.7.2 Determinação do ângulo de contato

Como a membrana microporosa escolhida para este trabalho é hidrofóbica, foi avaliado o ângulo de contato entre esta e a fase orgânica. Ainda, em função das pequenas dimensões da fibra oca, foi feita uma estimativa do ângulo de contato, empregando para isso um suporte plano aderente, preenchido com fibras dispostas em paralelo, conforme a Figura 3.11. A medida foi tomada em goniômetro (Dataphysics), pelo método da gota sésil, utilizando como fase líquida o diluente, 1-octanol.

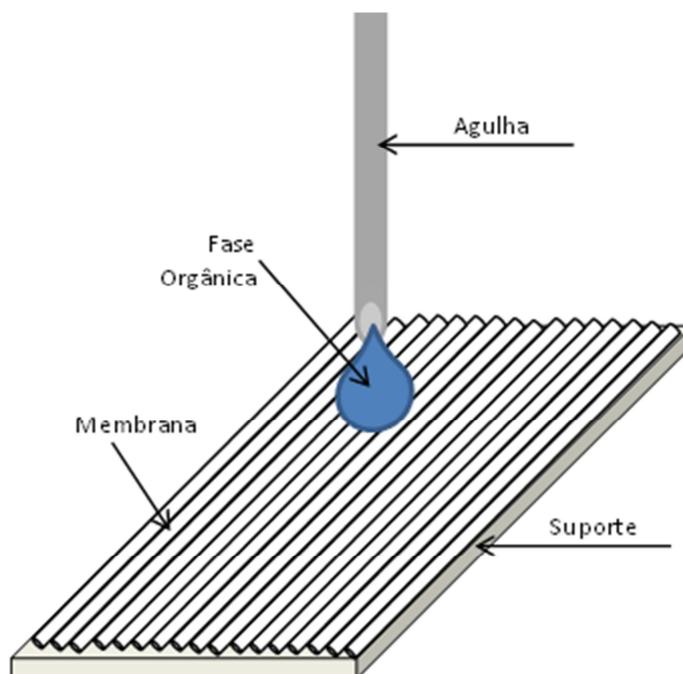


Figura 3.11. Determinação do ângulo de contato formado entre a membrana microporosa e a fase orgânica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os resultados obtidos nos testes experimentais realizados, começando pelos ensaios de extração líquido-líquido, seguidos da extração em contactor de membrana. Na primeira etapa, foram obtidos dados sobre a cinética e o equilíbrio da extração, além de análises espectrométricas da fase orgânica carregada de ácido. Nessa última etapa, os extratantes mais eficientes foram utilizados no estudo da extração assistida com contactor. Além da membrana de fibra oca densa, foi também escolhida uma membrana microporosa de polipropileno, de características semelhantes às aquelas encontradas na literatura.

4.1 Extração Líquido-líquido (ELL)

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, a extração líquido-líquido (ELL). A finalidade é selecionar os solventes extratores mais eficientes para a extração de ácido succínico, que serão posteriormente estudados nos ensaios empregando membranas. Ainda, com esse estudo, é possível obter informações relevantes sobre o processo de extração, em especial para os casos em que ocorre interação entre o ácido e a amina, com formação de complexos. Inicialmente, serão mostrados os resultados obtidos nos ensaios para determinar a cinética da reação, seguidos das isotermas de equilíbrio. Por fim, para os extratores de maior eficiência, serão apresentados os resultados da investigação da estequiometria dos complexos formados, a partir da análise dos espectros FTIR e RMN.

4.1.1 Cinética de extração

Nestes testes, a concentração do ácido na fase aquosa é monitorada em função do tempo de contato entre as fases. Conhecida a cinética, é possível determinar o tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio da extração. Em especial, para os

solventes extratores (extratantes) em que o processo de extração se dá pela formação de um complexo, também podem ser obtidas informações a respeito da reação de complexação, como a ordem e a constante de reação, utilizados posteriormente no estudo da transferência de massa. De modo geral, para o caso de ácidos orgânicos, o equilíbrio é atingido em um período inferior a 60 minutos.

A seguir são apresentados os resultados obtidos para a cinética de extração do ácido succínico, a 25°C, para cada um dos extratantes avaliados. Em todos os casos, foi empregado 1-octanol como diluente ($C_{\text{extratante}} = 0,25 \text{ mol/L}$). Os gráficos mostram a redução da concentração de ácido succínico no meio aquoso em função do tempo de contato entre as duas fases líquidas. Os extratantes estudados estão agrupados nas Figuras 4.1 a 4.5 conforme suas classes. As barras representam o desvio padrão obtido para cada condição e as linhas acompanham a tendência dos pontos experimentais.

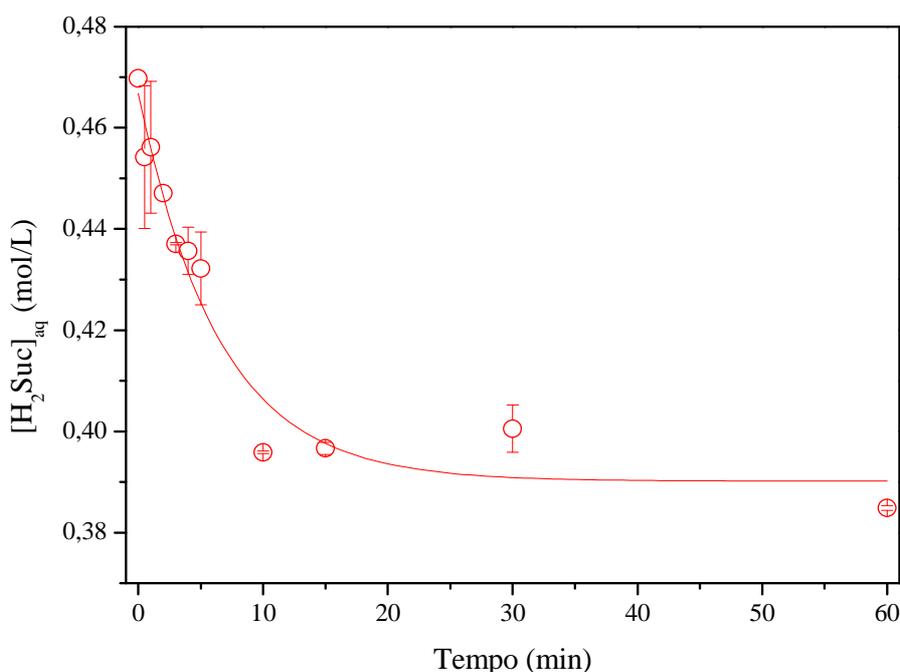


Figura 4.1. Cinética de extração de ácido succínico pelo álcool primário 1-octanol.

Nos gráficos das Figuras 4.1 a 4.5, verifica-se a redução na concentração de ácido succínico com o tempo, comprovando a extração pela fase orgânica. Os resultados apresentados mostram que o tempo escolhido é suficiente para que o equilíbrio da extração seja alcançado, e, de modo geral, esses sistemas bifásicos chegam à condição de equilíbrio em menos de 30 minutos. Também é possível observar que para alguns solventes extratores, a redução da concentração de ácido é maior, já indicando que estes são mais apropriados para a extração do ácido succínico. Na Tabela 4.1 são listadas as

eficiências alcançadas após ser atingido o equilíbrio da extração para cada fase orgânica. A eficiência (E, %) foi calculada empregando a Equação 2.5.

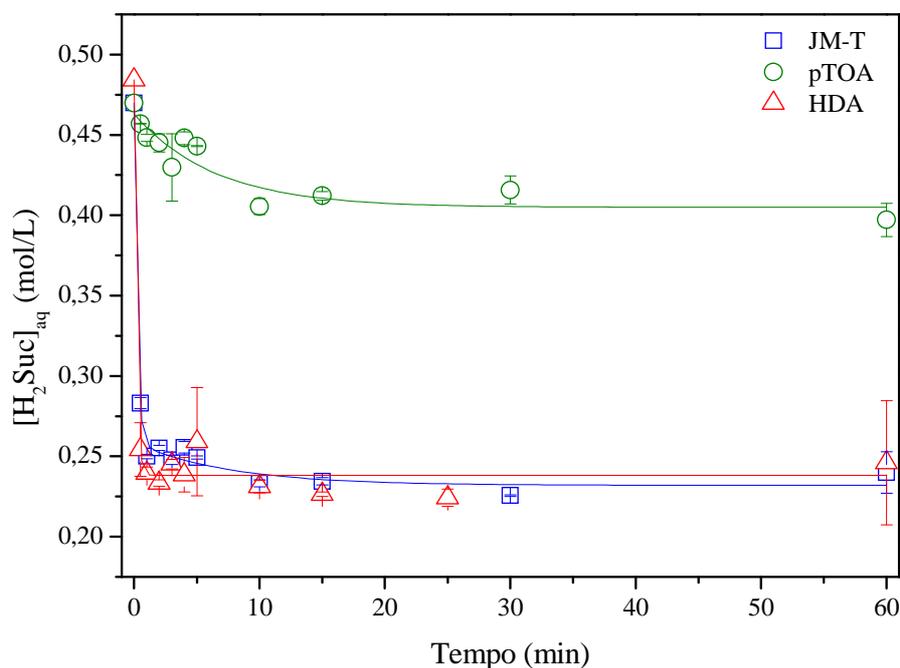


Figura 4.2. Cinética de extração de ácido succínico por diferentes misturas extratoras contendo as aminas primárias JM-T, pTOA e HDA, diluídas em 1-octanol.

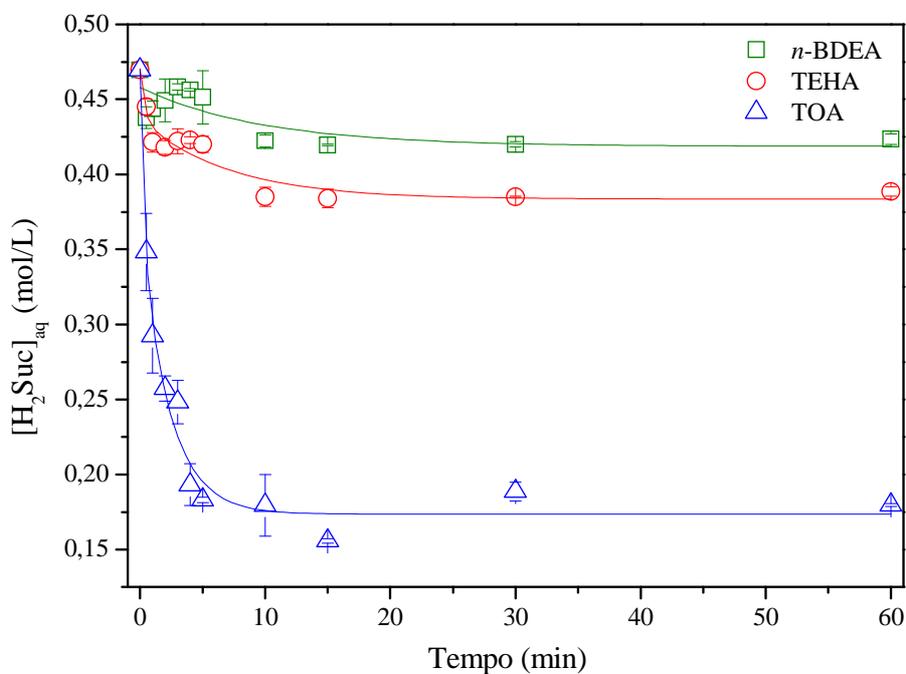


Figura 4.3. Cinética de extração de ácido succínico por diferentes misturas extratoras contendo as aminas terciárias n-BDEA, TEHA e TOA, diluídas em 1-octanol.

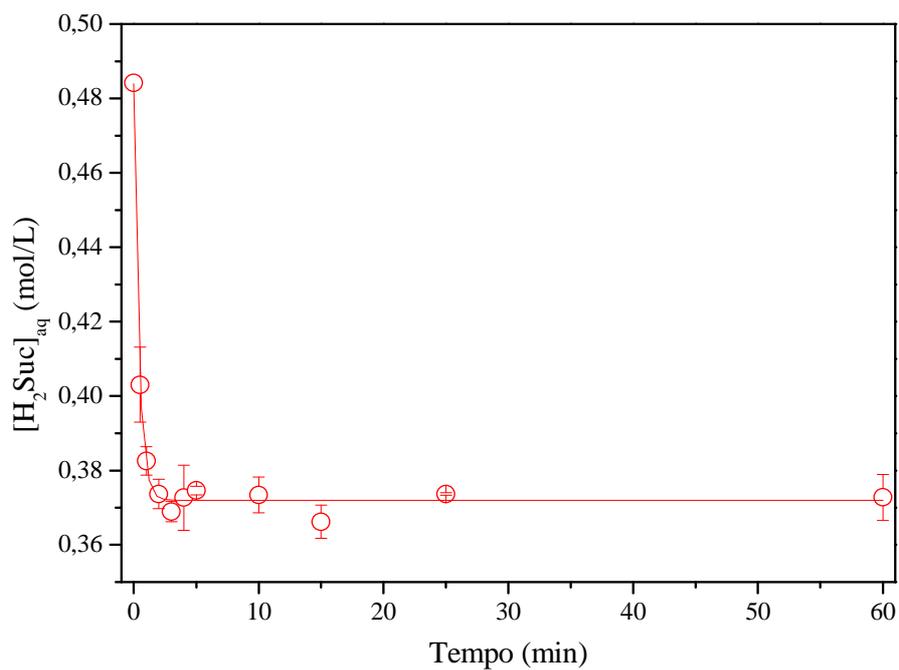


Figura 4.4. Cinética de extração de ácido succínico pelo extratante composto pela mistura do sal quaternário de amônio Aliquat e 1-octanol.

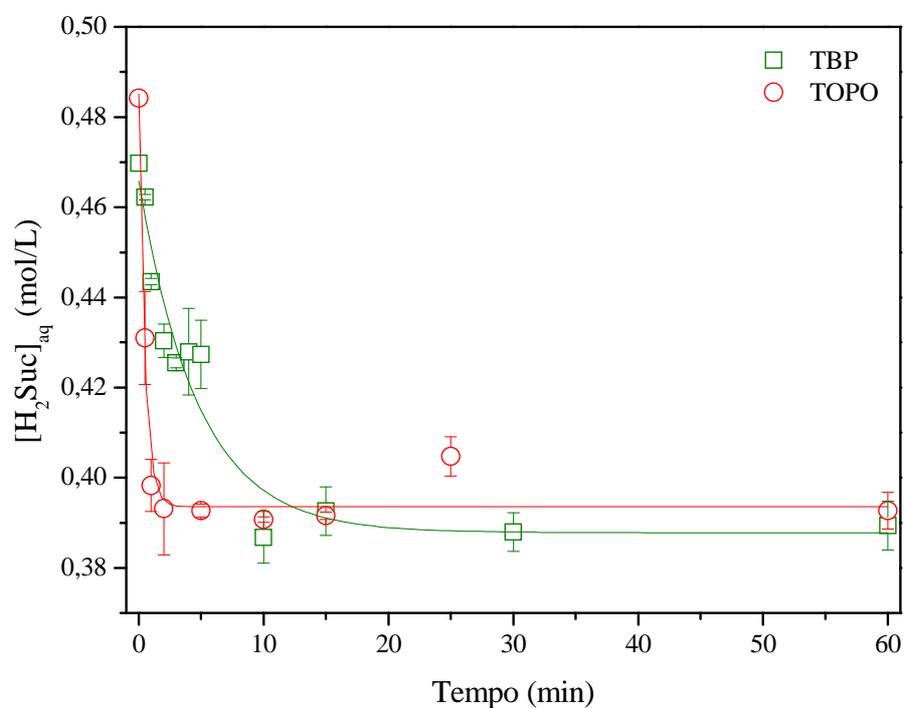


Figura 4.5. Cinética de extração de ácido succínico pelos extratantes contendo os compostos de fósforo TBP e TOPO. 1-octanol foi utilizado como diluente.

Tabela 4.1. Eficiência obtida na extração líquido-líquido de ácido succínico, a 25°C.

Eficiência (%)		Eficiência (%)	
1-octanol	18,1 ± 0,1	TEHA	17,3 ± 0,6
JM-T	48,9 ± 2,8	TOA	61,8 ± 0,2
pTOA	15,5 ± 2,2	Aliquat	23,7 ± 1,3
HDA	55,3 ± 1,2	TBP	17,1 ± 1,2
<i>n</i> -BDEA	9,8 ± 0,8	TOPO	19,5 ± 0,9

A tabela acima mostra que na condição empregada, foi alcançada uma eficiência máxima de 61,8% na extração com a amina TOA. Pode-se verificar, ainda, que cinco extratantes (pTOA, *n*-BDEA, TEHA, TBP e TOPO) tem percentuais muito próximos àquele obtido com o diluente (1-octanol) puro. Para os dois primeiros extratantes (pTOA e *n*-BDEA), houve formação de emulsão, o que pode ter causado a baixa capacidade de remoção alcançada. Para os demais, não houve formação de emulsão, e, portanto, pode-se concluir que os baixos valores de extração comprovam que não ocorre extração por complexação (reativa) na condição avaliada. Nestes casos, os percentuais observados são resultado da extração pelo diluente, 1-octanol.

4.1.2 Isotermas de equilíbrio

A partir dos resultados anteriores, o tempo de contato entre as fases de 60 min foi escolhido, pois garante que o equilíbrio foi atingido para todos os solventes extratores. A relação entre as concentrações de ácido succínico, nas fases aquosa e orgânica, decorrido este tempo, é representada pelas respectivas isotermas de equilíbrio. Em todos os casos apresentados, foi empregado o álcool 1-octanol como diluente, sendo as isotermas obtidas à temperatura de 25°C. Para os gráficos, os extratantes estão agrupados conforme suas classes.

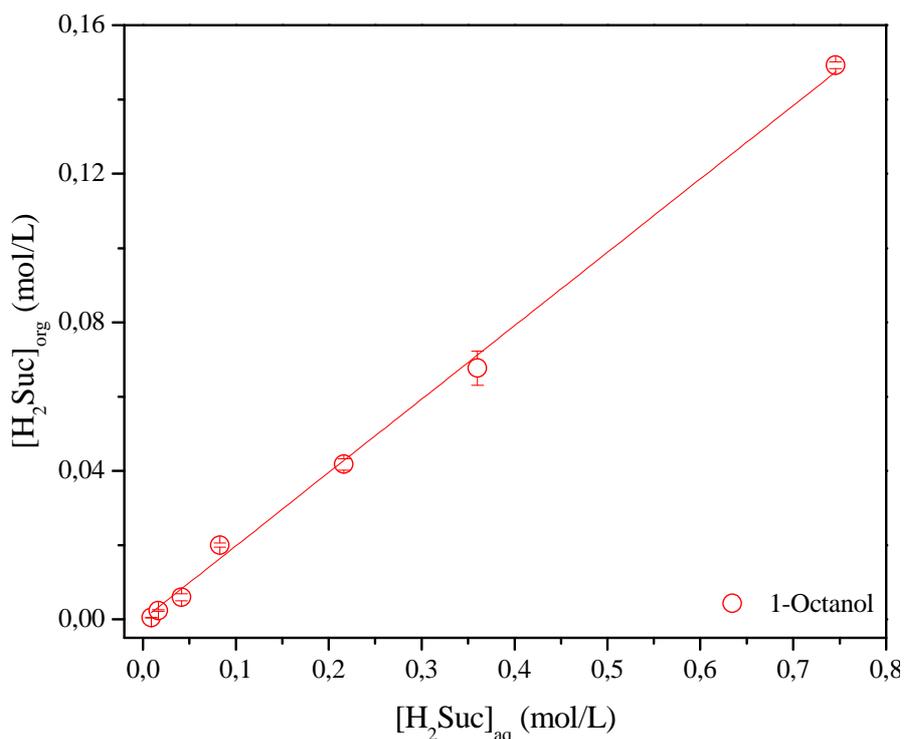


Figura 4.6. Isoterma de equilíbrio para a extração de ácido succínico por 1-Octanol, a 25°C.

Para a extração com 1-octanol, por se tratar de uma extração física (ou seja, favorecida apenas por diferença de solubilidade), a relação entre as concentrações de equilíbrio nas fases aquosa e orgânica é linear. Desse modo, o coeficiente de partição pode ser obtido por regressão linear. O resultado encontrado, $P = 0,198 \pm 0,003$, é menor que os registrados na literatura para a mesma extração – em geral, $P \approx 0,25$, conforme mostrado na Tabela 2.2. Esta diferença, contudo, pode ser resultado de diferenças no procedimento experimental.

No caso das aminas, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.7 a 4.9, o comportamento é diverso. Para a extração com as misturas contendo as aminas pTOA e *n*-BDEA, nas quais houve formação de emulsão, a isoterma é semelhante à obtida para o diluente puro, e a eficiência da extração é baixa. Já para as aminas JM-T, HDA e TOA, cuja capacidade de extração é maior, a relação encontrada para as fases aquosa e orgânica não é linear, resultado da reação de complexação ácido/amina. Portanto, para estes extratantes, o coeficiente de distribuição varia com a concentração. Os demais extratantes (TEHA e Aliquat) apresentaram comportamento bastante semelhante ao do diluente puro, confirmando que não há reação de complexação entre o soluto e o extratante.

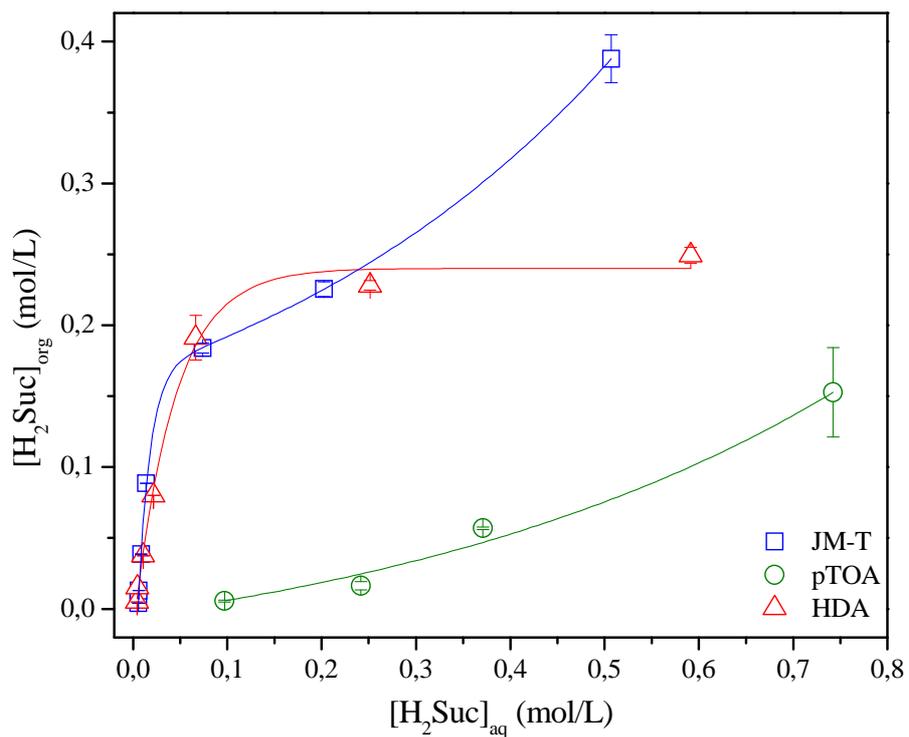


Figura 4.7. Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelas aminas primárias JM-T, pTOA e HDA. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.

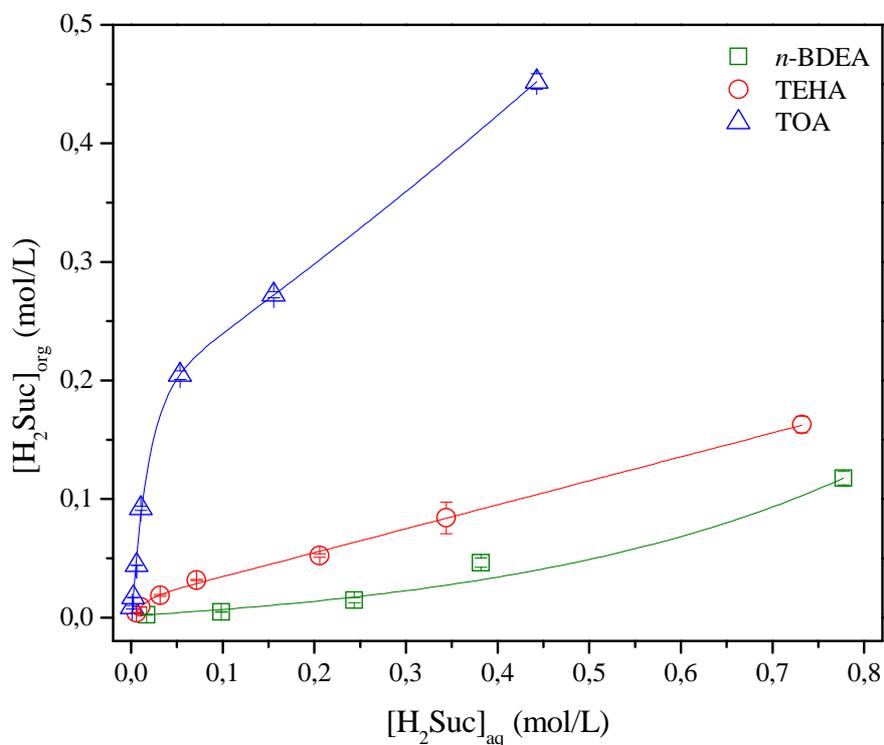


Figura 4.8. Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelas aminas terciárias n-BDEA, TEHA e TOA. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.

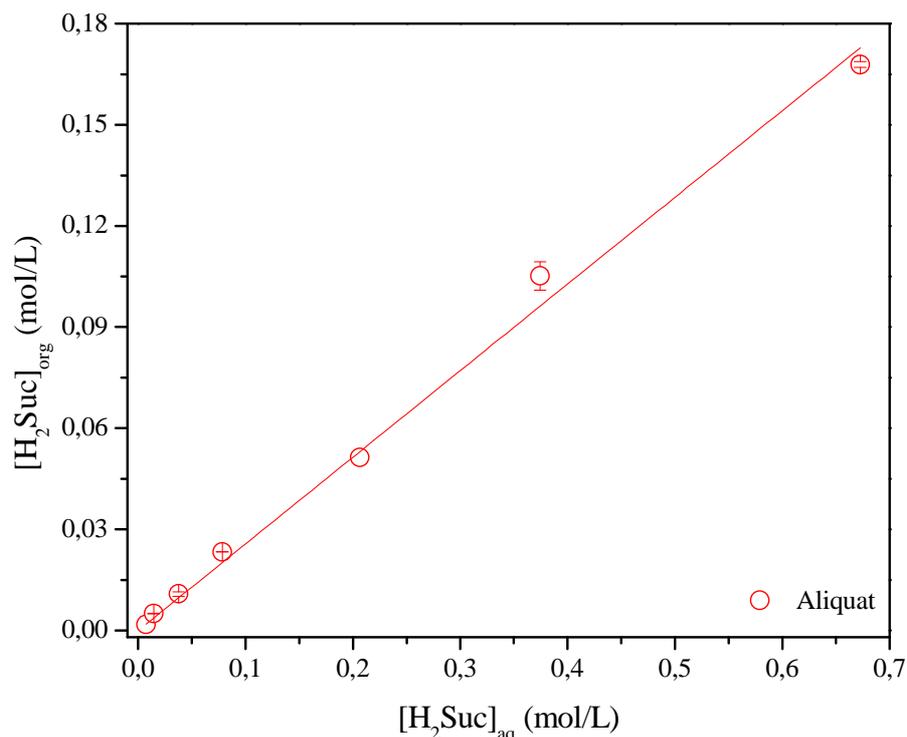


Figura 4.9. Isoterma de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelo sal quaternário de amônio Aliquat 336. A concentração de extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L. Isoterma obtida a 25°C.

Além das diferenças observadas nas isotermas, também ocorreram mudanças nas fases orgânicas em alguns sistemas após a extração. Para as aminas JMT e TOA, nas condições em que a concentração inicial de ácido na fase aquosa é mais elevada, há formação de uma terceira fase na interface. Segundo KISLIK (2012), esse fenômeno ocorre quando a fase orgânica torna-se saturada do soluto. Nesse caso, a fase orgânica se divide em duas partes: uma delas rica em soluto, e a segunda, rica em solvente. LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF (2014) atribuem a formação da terceira fase à diminuição da capacidade de solvatação do complexo ácido/amina formado pela fase orgânica à medida que a amina torna-se sobrecarregada. No caso da amina primária hexadecilamina, que se apresenta no estado sólido quando pura, a fase orgânica tornou-se turva mesmo na extração de soluções menos concentradas, e solidificou-se quando em contato com as soluções aquosas de concentração inicial mais elevada. Isso pode ter dificultado o contato das fases e prejudicado a transferência do ácido para a fase orgânica, limitando a concentração final, no equilíbrio, como pode ser observado no gráfico. Outra possível causa é a saturação da amina, ou seja, a concentração máxima de ácido na fase orgânica foi atingida, e mesmo com o aumento da concentração de ácido na fase aquosa, a quantidade extraída para a fase orgânica mantém-se constante.

Na Figura 4.10 são apresentadas as isotermas de equilíbrio para a extração pelas misturas contendo compostos de fósforo. Assim como observado anteriormente, a capacidade de extração destes compostos é baixa, semelhante à do diluente puro. Além disso, em praticamente toda faixa de concentração avaliada, as duas curvas estão com a mesma faixa de erro, não sendo possível diferenciá-las.

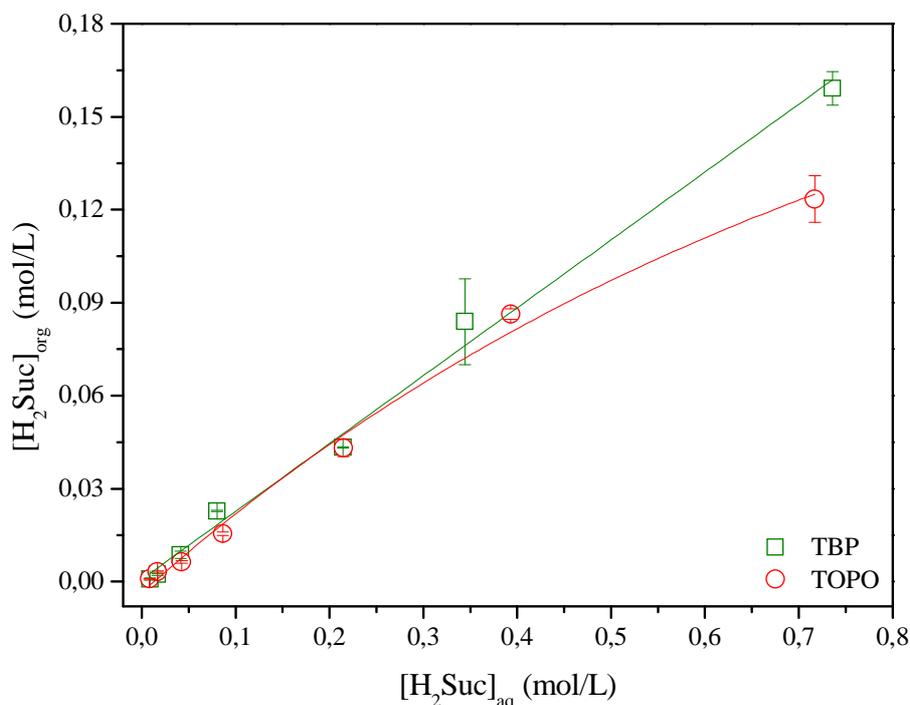


Figura 4.10. Isotermas de equilíbrio para a extração de ácido succínico pelos compostos de fósforo TBP e TOPO. A concentração dos extratantes no diluente é de 0,25 mol/L. Isotermas obtidas a 25°C.

Também foram determinados os coeficientes de partição, P , para cada uma das misturas avaliadas. Para melhor comparar os extratantes empregados, os valores foram calculados levando-se em consideração os resultados obtidos para a concentração inicial de ácido succínico na fase aquosa de 50 g/L e resultados são apresentados no gráfico a seguir. Em laranja, está representado o diluente, 1-Octanol, em vermelho, as aminas primárias e em verde, as aminas terciárias. O sal quaternário de amônio Aliquat é representado pela barra amarela, e os compostos contendo fósforo, pelas barras azuis.

Comparando estes resultados com os obtidos para o diluente puro, verifica-se que para algumas delas, a adição de um novo composto não melhorou a capacidade de extração. São os casos das aminas pTOA e *n*-BDEA, cujos coeficientes de partição ficaram abaixo de 0,15. Neste caso, a formação de emulsão pode explicar o baixo valor

de P obtido. Outros cinco extratantes apresentaram um comportamento linear para a relação entre as concentrações de ácido nas fases aquosa e orgânica, no equilíbrio: TEHA, Aliquat e TBP. No entanto, os coeficientes de partição encontrados ficaram ligeiramente acima daquele obtido para o diluente puro ($P = 0,245$; $0,281$ e $0,245$, respectivamente). Para o óxido de trioctilfosfina, TOPO, embora o comportamento observado se afaste da linearidade, o coeficiente de partição também é baixo ($0,22$). Esta não linearidade indica que há efetiva participação destes componentes na extração, embora muito pequena.

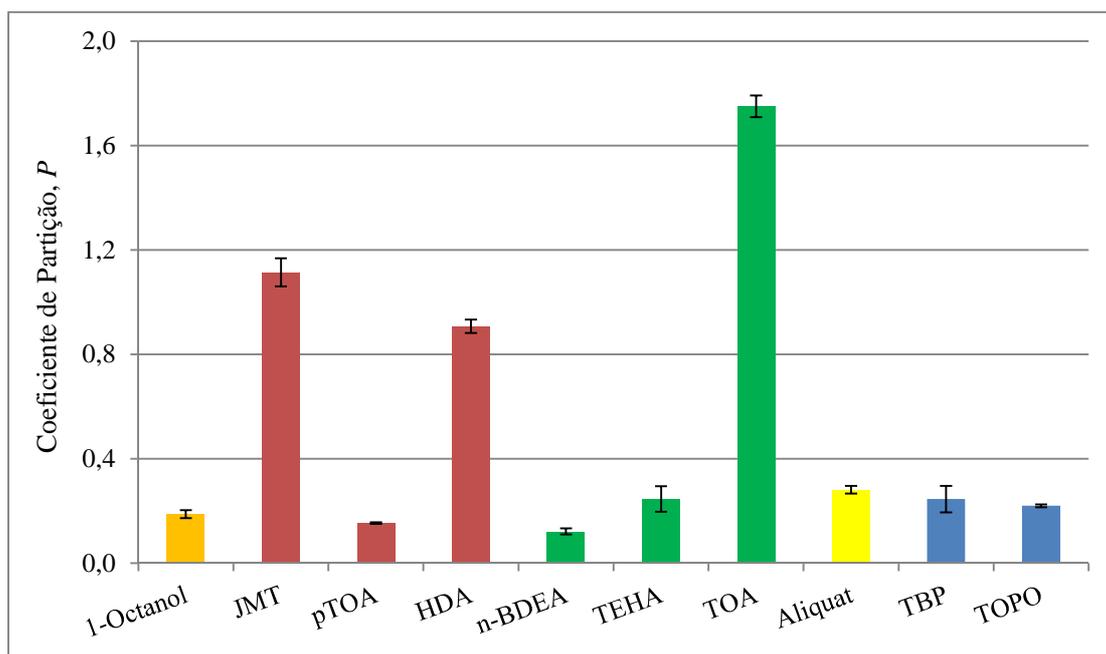


Figura 4.11. Coeficientes de partição obtidos para a extração de ácido succínico por diversos extratantes, a 25°C . A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 50 g/L ($0,42\text{ mol/L}$), e de extratante na fase orgânica, de $0,25\text{ mol/L}$.

Os melhores resultados de extração foram obtidos para os extratantes contendo a amina terciária TOA ($P = 1,75$) e as aminas primárias JM-T ($P = 1,11$) e HDA ($P = 0,91$). Nesses casos, a relação encontrada para as fases aquosa e orgânica não é linear, resultado da interação entre ácido e amina, que resulta na formação de complexos. Esse comportamento reflete a dependência do coeficiente de partição com a concentração de ácido na fase aquosa e, portanto, P não pode ser obtido por regressão linear.

Para esses três solventes extratores, a influência da concentração inicial de ácido succínico na fase aquosa sobre a eficiência de extração (E) e sobre o coeficiente de

partição (P) também foi verificada. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13.

Destes resultados, pode-se verificar que para as três misturas extratoras avaliadas, há um valor de concentração de ácido intermediário, próximo a 0,1 mol/L (12 g/L) para o qual a eficiência de extração – e por consequência o coeficiente de distribuição – é máximo. Resultado semelhante a esse foi obtido por QIN *et al.* (2001) para a extração de ácido oxálico –HO(O)C-C(O)OH –, utilizando como extratante uma mistura de TOA em *n*-octanol. Os autores atribuíram esse resultado à saturação da amina TOA, que formaria apenas complexos ácido/amina de estequiometrias (1:1) e (1:2) com o ácido oxálico. Desta forma, partindo-se das soluções mais diluídas, o coeficiente de distribuição aumenta com a concentração de ácido na fase aquosa, até que seja atingida a concentração de saturação da amina. A partir desta concentração, não há mais transferência de ácido da fase aquosa para a fase orgânica, diminuindo P .

Assim como o coeficiente de distribuição varia com a concentração inicial de ácido na fase aquosa (para os extratantes em que a extração se dá pela formação de complexo), o carregamento também varia com a concentração de ácido. O gráfico da Figura 4.13 apresenta os resultados obtidos para as três aminas com maior capacidade de extração. O carregamento foi determinado a partir da Equação 2.6.

De acordo com WASEWAR *et al.* (2002), se o valor de Z é maior que a unidade, tem-se o sobrecarregamento (*overloading*) do extratante, indicando que foram formados complexos com mais de uma molécula de ácido por molécula de amina. No entanto, se $Z < 1$, não há garantia de que apenas complexos 1:1 (ácido:amina) foram formados, especialmente para a faixa $0,5 < Z < 1,0$. A partir do gráfico, verifica-se que para elevadas concentrações de ácido na fase aquosa, há formação de complexos de estequiometria diferente de 1:1 para a amina trioctilamina (TOA), uma vez que o valor de carregamento excede a unidade. Para a amina JM-T, $Z = 1$ para a solução mais concentrada dentre as avaliadas, sugerindo a ocorrência de complexos com mais de uma molécula de ácido por molécula de amina nas condições de extração para as quais se obteve $Z > 0,5$. Em relação à mistura HDA/1-octanol, a curva indica a possível formação de complexos de estequiometria 1:1, em função dos baixos valores obtidos para Z . Além disso, verifica-se uma queda no valor de Z ao se aumentar a concentração

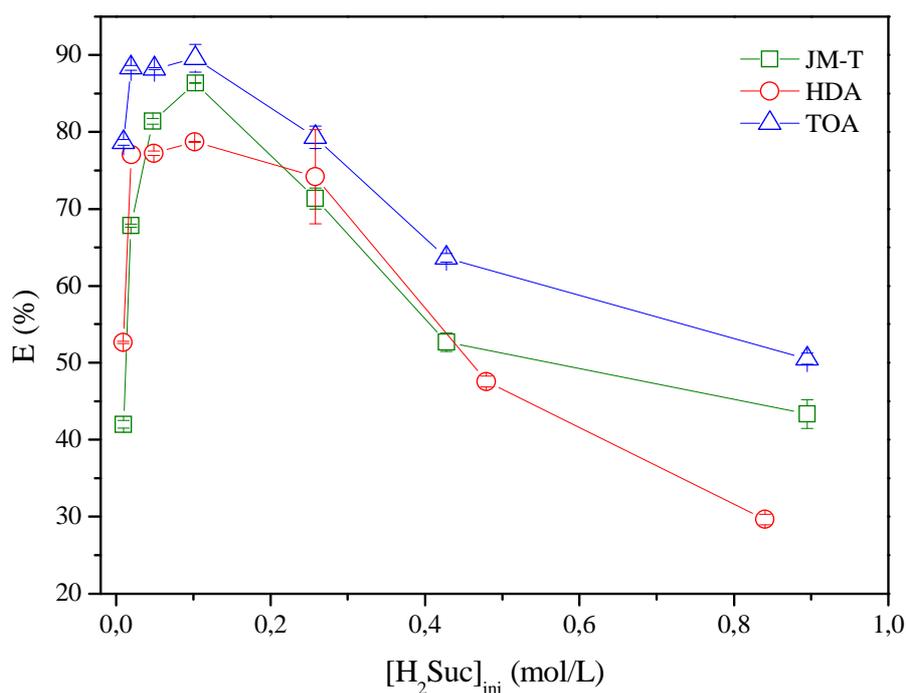


Figura 4.12. Variação na eficiência de extração com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial do extratante na fase orgânica é de 0,25 mol/L, sendo o diluente 1-octanol.

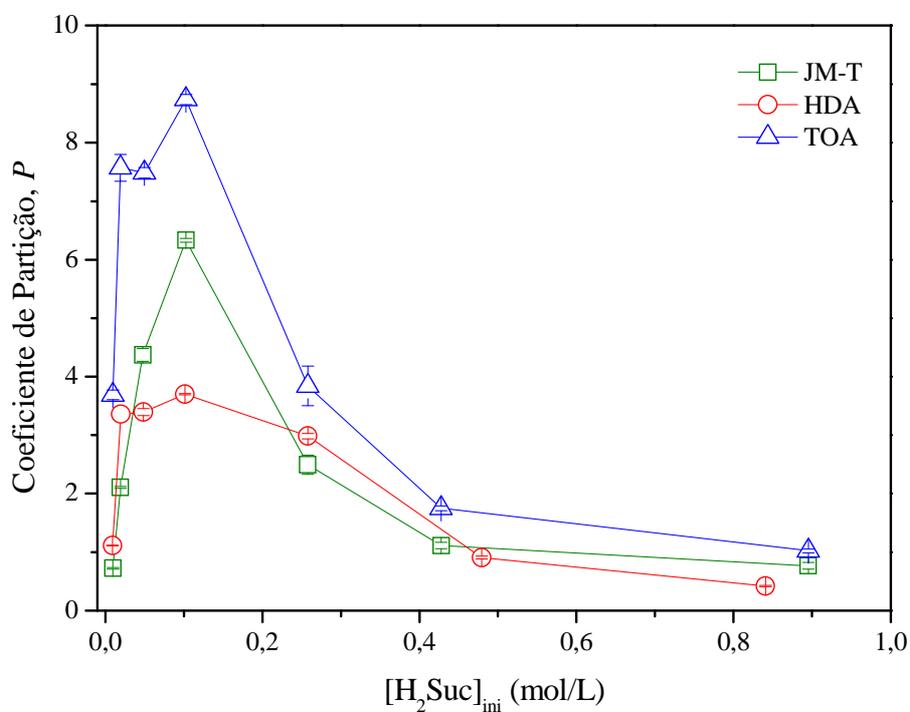


Figura 4.13. Variação no coeficiente de partição com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial de amina na fase orgânica é de 0,25 mol/L.

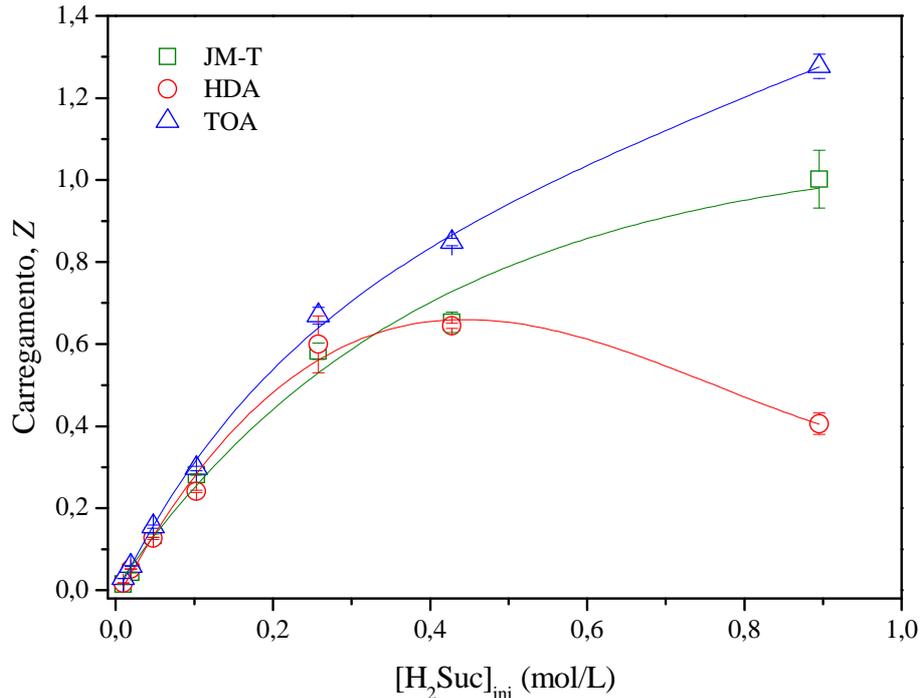


Figura 4.14. Variação no carregamento com a concentração inicial de ácido na fase aquosa para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, a 25°C. A concentração inicial de amina na fase orgânica é de 0,25 mol/L.

inicial de ácido na fase aquosa de 0,42mol/L para 0,85g/L (de 50 g/L para 100 g/L), comportamento semelhante ao encontrado para a variação do coeficiente de distribuição com $[H_2Suc]_{ini}$. Esse resultado pode estar associado à solidificação da fase orgânica, como comentado anteriormente.

4.1.3 Efeito de variáveis de processo na extração

Para os três extratantes acima mencionados, também foram avaliados os efeitos da temperatura sobre as etapas de extração e de reextração e da concentração de extratante na fase orgânica sobre a extração do ácido succínico. Os resultados são apresentados a seguir.

Efeito da Temperatura na Extração. Os resultados apresentados para a eficiência de extração, como mostra a Figura 4.15, são, do ponto de vista estatístico, iguais, com exceção da amina JM-T, para o qual a eficiência a 25°C é ligeiramente superior às eficiências obtidas nas demais temperaturas. Verifica-se, ainda, uma tendência de diminuição da eficiência com a temperatura para as aminas JM-T e TOA, indicando que

a extração de ácido succínico por estes compostos é um processo exotérmico. Para a amina HDA, o aumento da temperatura reduziu a solidificação da fase orgânica, o que melhora o contato entre as fases, resultando no efeito observado – aumento da eficiência. Resultado semelhante pode ser verificado para o carregamento, Figura 4.16. Ainda em relação a Z, em todos os casos, o valor obtido está na faixa entre 0,6 e 0,9, o que indica a possibilidade de formação de complexos com mais de uma molécula de ácido por molécula de amina.

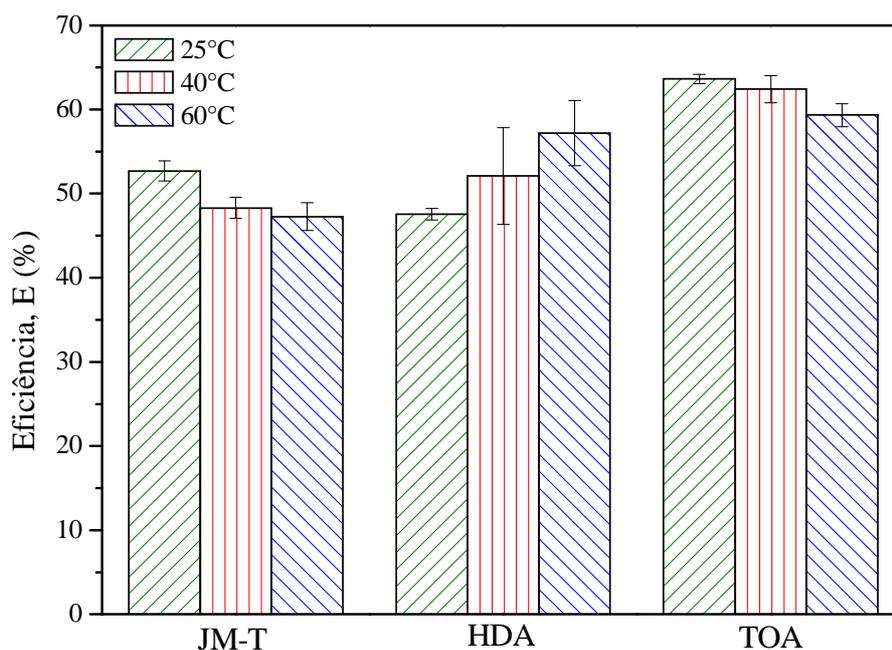


Figura 4.15. Variação na eficiência com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA, diluídas em 1-octanol. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.

Para o coeficiente de partição, os resultados apresentados na Figura 4.17 mostram que não há diferença para a extração a 40°C ou a 60°C. Ainda, para a amina primária hexadecilamina, nas duas temperaturas mais elevadas, o erro obtido foi muito grande. Isso provavelmente se deve ao fato de que a adição da fase aquosa à fase orgânica leva à formação de um sólido branco, opaco. Com o aumento da temperatura, este sólido se solubiliza, e a solução volta a ficar transparente. No entanto, após a agitação, no momento em que a amostra da fase aquosa é recolhida, o sólido volta a aparecer, o que pode afetar o equilíbrio da extração. Quanto às demais aminas, o resultado mostra o favorecimento da extração a 25°C, como verificado anteriormente.

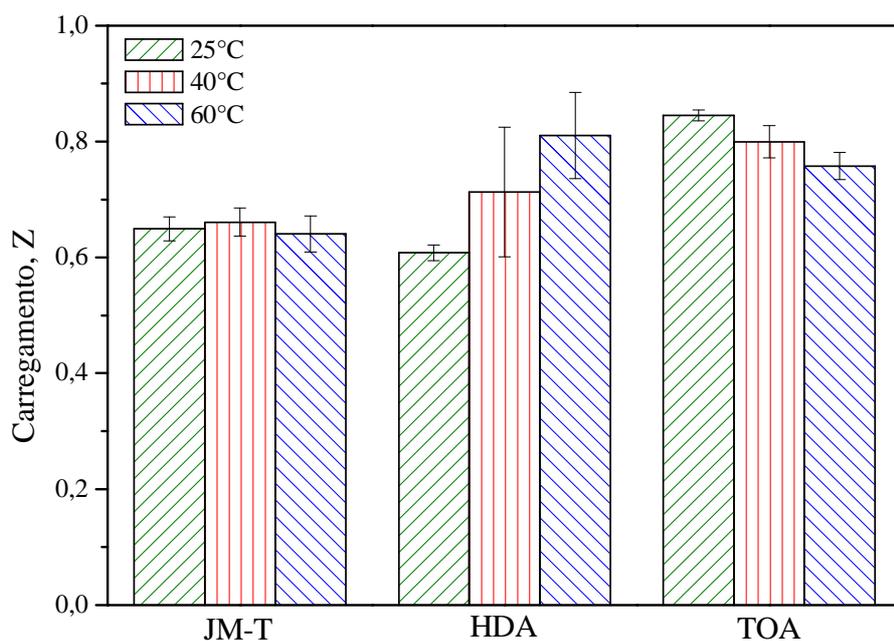


Figura 4.16. Variação no carregamento com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.

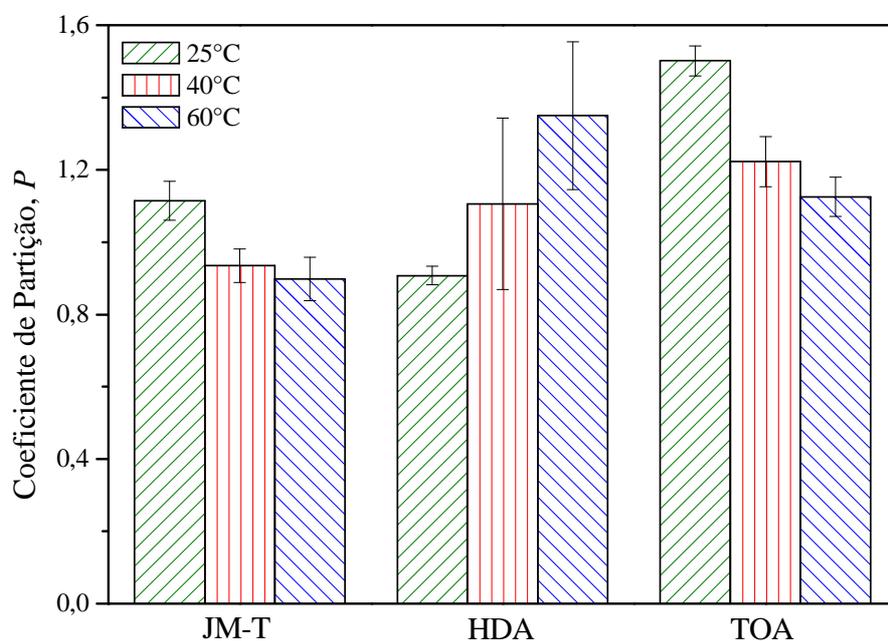


Figura 4.17. Variação no coeficiente de partição com a temperatura para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T, HDA e TOA diluídas em 1-octanol. As concentrações iniciais de ácido na fase aquosa e de amina na fase orgânica são de 0,42 mol/L e 0,25 mol/L, respectivamente.

Os valores de P acima da unidade mostram a preferência do ácido pela fase orgânica nestas condições, o que resulta na boa capacidade de extração, conforme verificado no gráfico da Figura 4.17.

Efeito da Temperatura na Reextração. Previamente ao teste de reextração, foi realizada uma extração para obter a fase orgânica carregada de ácido succínico. A temperatura escolhida para este ensaio foi de 25°C, já que não foi verificada melhora na eficiência com o aumento da temperatura para a etapa de extração. Como a amina hexadecilamina forma um sólido quando em contato com a solução aquosa de ácido succínico, a avaliação do efeito da temperatura sobre a etapa de reextração não foi realizada para essa mistura extratora. Os resultados obtidos para a etapa de extração com as aminas JM-T e TOA são apresentados na Tabela 4.2, e para a reextração, nas Figuras 4.18 e 4.19.

Tabela 4.2. Resultados obtidos na extração de ácido succínico pelas misturas extradoras compostas pelas aminas JM-T e TOA diluídas em 1-octanol. Concentração inicial de extratante na fase orgânica: 0,25 mol/L. Temperatura: 25°C.

	JM-T		TOA	
	Inicial	Final	Inicial	Final
$[H_2Suc]_{aq}$ (mol/L)	0,481	0,208	0,481	0,206
$[H_2Suc]_{org}$ (mol/L)	-	0,272	-	0,275
<i>pH Fase Aquosa</i>	2,23	2,98	2,23	2,58
<i>E (%)</i>	56,8		57,2	
<i>Z (-)</i>	0,818		0,829	

Os resultados mostram que, para a amina primária JM-T, não houve ganho real de eficiência com o aumento da temperatura, já que os resultados obtidos estão dentro da mesma faixa, considerando-se o erro experimental. Enquanto isso, para a amina terciária trietilamina, o ganho de rendimento está na faixa de oito pontos percentuais.

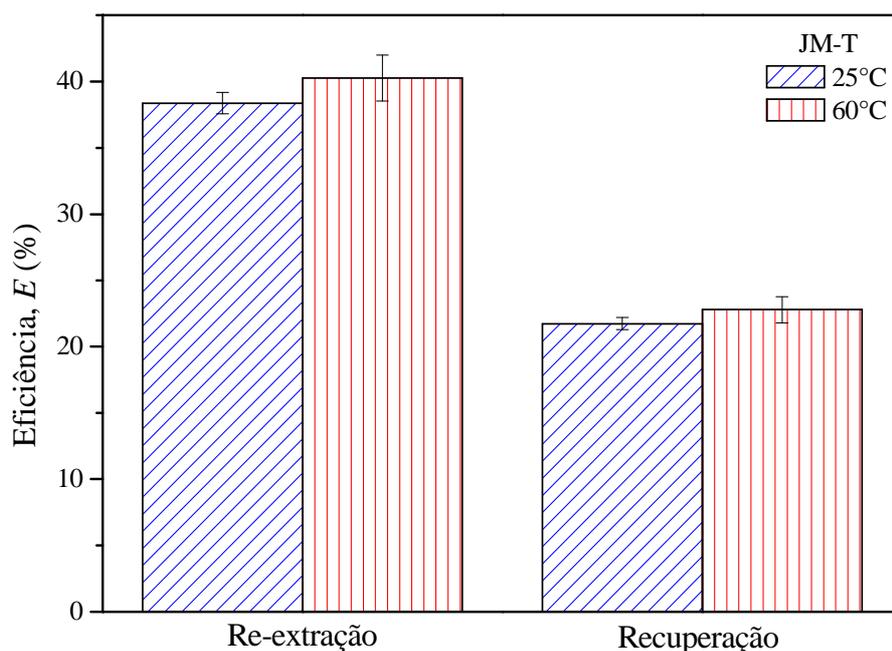


Figura 4.18. Variação com a temperatura da eficiência de reextração e da recuperação na extração de ácido succínico pela amina JM-T diluída em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase orgânica é de 0,25 mol/L.

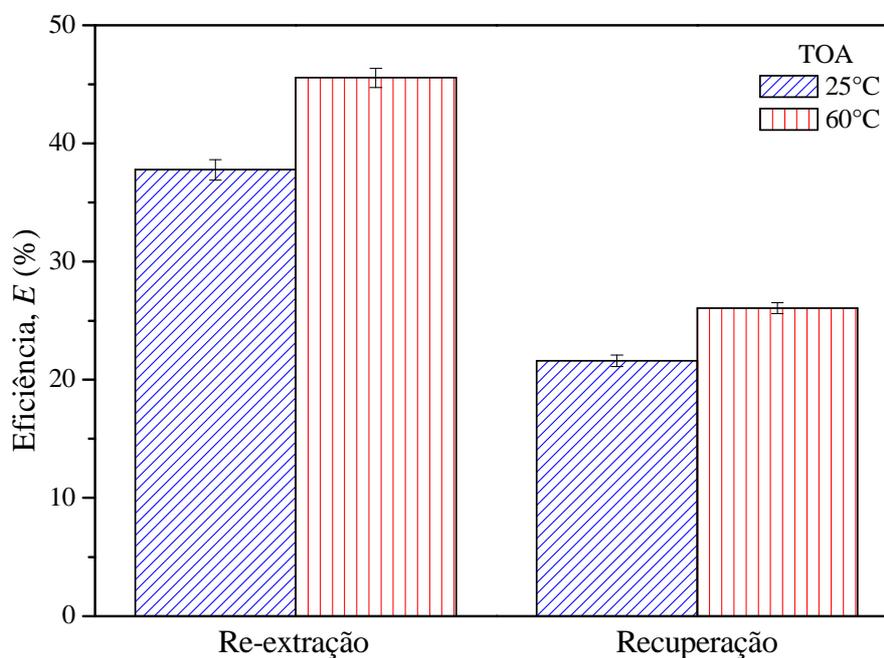


Figura 4.19. Variação com a temperatura da eficiência de reextração e da eficiência global do processo para a extração de ácido succínico pela amina TOA diluída em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase orgânica é de 0,25 mol/L.

LEE *et.al* (2008), que estudaram o efeito da temperatura na reextração de ácido succínico em condições similares à empregada neste trabalho, atribuíram o baixo ganho de eficiência ao sobrecarregamento da fase orgânica, com formação de agregados de ácido, o que reduziria a variação de entalpia da extração a aproximadamente zero. Contudo, o carregamento das fases orgânicas na etapa de extração alcançado com as condições utilizadas (aproximadamente 0,82) não indica a formação de agregados, e portanto, a pequena variação de entalpia é inerente à extração do ácido succínico por estas aminas.

Para ambos os extratantes, a diferença de pH entre as fases aquosas da alimentação e da reextração não foi significativa para o processo. Na alimentação, o pH inicial foi de 2,1, enquanto na fase aquosa da etapa de reextração (água destilada), pH = 5,5. Ao final do processo, o pH obtido foi próximo ao valor inicial da solução de alimentação e menor que o da primeira constante de dissociação do ácido succínico – $pK_{a1} = 4,21$ (LIDE, 2007). Como a reextração é mais eficaz em meios mais básicos, a eficiência alcançada na reextração não ultrapassou 50%, mesmo com o aumento da temperatura.

Efeito da Concentração de Extratante na Fase Orgânica. Este estudo foi realizado apenas para as aminas JM-T e triocetilamina. Para a hexadecilamina, HDA, que também apresentou boa capacidade de extração, essa avaliação não foi realizada em função de que a mesma não se solubiliza completamente no diluente escolhido a concentrações acima de 0,25 mol/L. Os resultados obtidos para a variação da eficiência de extração, do coeficiente de partição e do carregamento com a concentração de extratante na fase orgânica são apresentados nas Figuras 4.20 a 4.22.

Como esperado, o aumento da concentração de extratante na fase orgânica aumenta a eficiência da extração, e por consequência, o coeficiente de partição. Para a concentração máxima de extratante estudada, 1 mol/L, a eficiência chega a 90%, com $P = 7$. Nessas condições, a proporção molar ácido/amina é de aproximadamente 1/2. Como consequência, o carregamento diminui, chegando a 0,36, e a tendência de que tenham sido formados complexos multiamina, ou seja, com mais de uma molécula de amina por molécula de ácido, é maior.

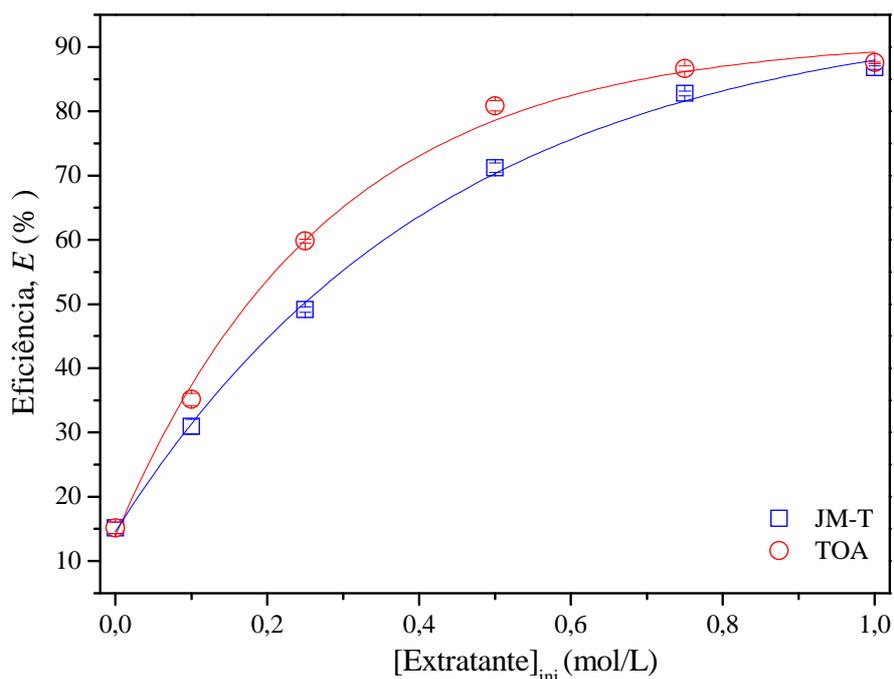


Figura 4.20. Efeito da concentração de extratante sobre a eficiência da extração de ácido succínico pelas fases orgânicas contendo as aminas JM-T e TOA diluídas em 1-octanol. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L. T = 25°C.

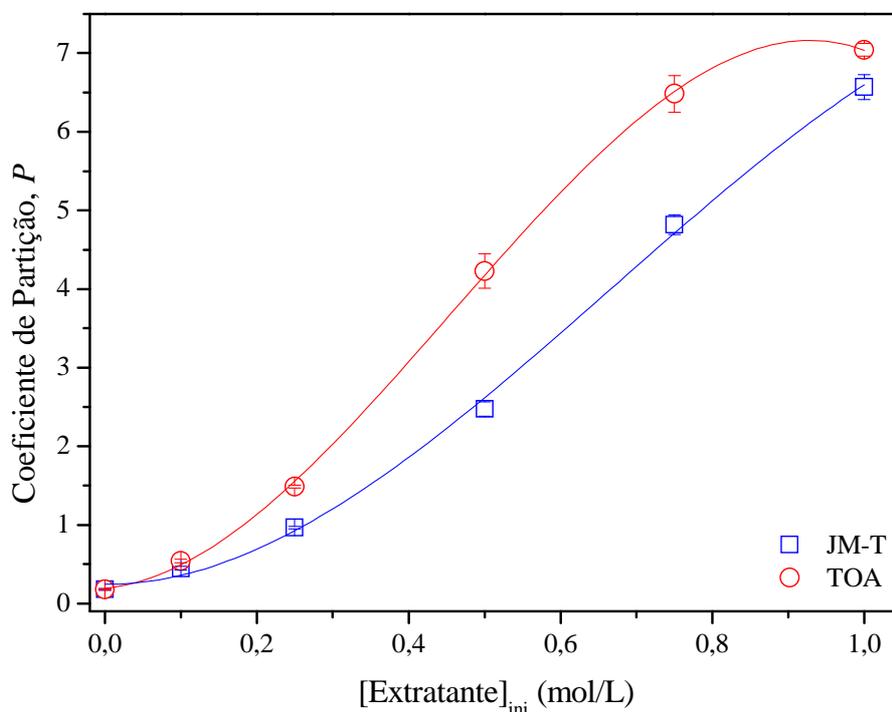


Figura 4.21. Efeito da concentração de extratante na fase orgânica sobre o coeficiente de partição para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T e TOA. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L.

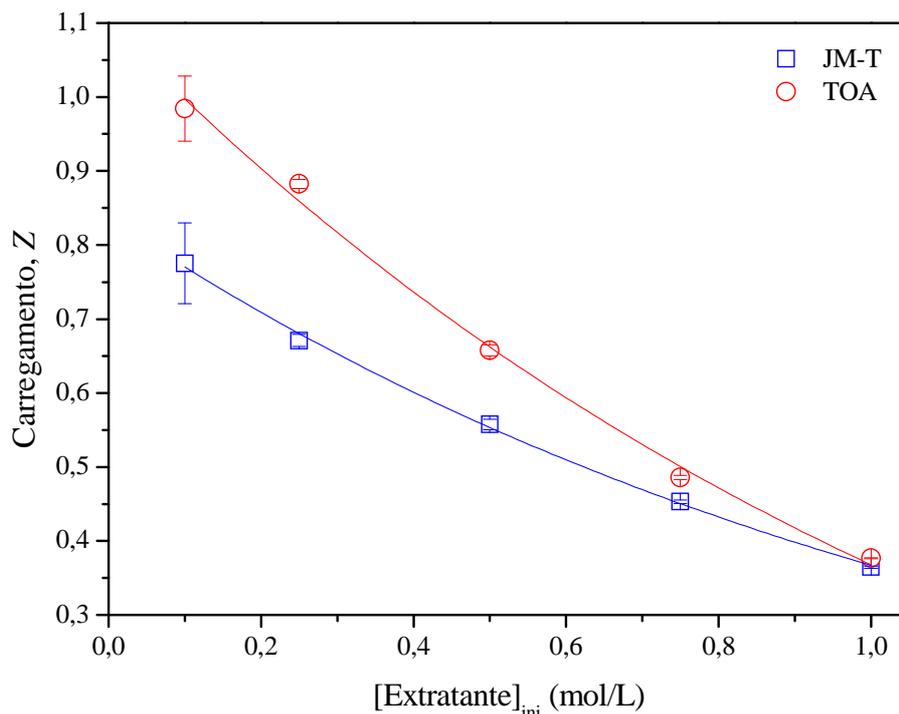


Figura 4.22. Efeito da concentração de extratante na fase orgânica sobre o carregamento para a extração de ácido succínico pelas aminas JM-T e TOA. A concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L.

4.1.4 Análise da estequiometria de complexos pela técnica de espectrometria FTIR

A extração de ácidos orgânicos por misturas contendo aminas dissolvidas em um solvente orgânico é altamente eficiente. Nesse caso, a extração se dá pela formação de um complexo entre a amina e o ácido orgânico, sendo por esse motivo a extração denominada reativa.

Na extração reativa, dependendo das interações entre as espécies presentes, bem como outros fatores, o complexo a ser formado pode apresentar diferentes estequiometrias. Mesmo para um determinado par ácido orgânico/amina, pode ocorrer a formação de complexos de diferentes estequiometrias. Os principais fatores apontados como influentes na estequiometria do complexo são a concentração do soluto (ácido orgânico), e de extratante (amina). Alguns autores ainda afirmam que o tipo de diluente empregado também pode afetar a formação do complexo. Por exemplo, o emprego de álcoois como diluentes pode interferir nas ligações de hidrogênio intramoleculares de

ácidos dicarboxílicos, permitindo, desta maneira, a formação de complexos com mais de uma molécula de amina para cada molécula de ácido (GUSAKOVA *et al.*, 1986).

Comumente, emprega-se a espectrometria FTIR para determinar a estequiometria de complexação, empregando soluções anidras do ácido na fase orgânica. Neste trabalho, foram analisadas as amostras do diluente e das aminas JM-T e TOA, de maior eficiência de extração, obtidas nos ensaios por contato direto. Essa escolha se deve ao fato de que há uma pequena passagem de água para a fase orgânica, em função da sua solubilidade no diluente empregado (1-octanol), o que pode afetar a interação entre as espécies presentes no meio orgânico, e por consequência, a formação de complexos. A amina HDA, com boa capacidade de extração, não pode ser avaliada, em função da solidificação da fase orgânica.

A primeira etapa do trabalho consistiu na obtenção dos espectros da fase orgânica pura. Não disponível na literatura, essa informação é muito importante para diferenciar os picos referentes à fase orgânica, e aqueles que se devem à presença do ácido succínico. O efeito da passagem do ácido succínico para a fase orgânica pode ser observado em todo intervalo de número de onda analisado (4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}), mas é mais intenso para a região entre 1800 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} . Por esse motivo, os resultados apresentados nos gráficos a seguir destacam esta região. Os espectros FTIR completos podem ser encontrados no Anexo 1.

Efeito da Concentração de Ácido Succínico. O aumento da concentração inicial de ácido succínico na fase aquosa acarreta em aumento da sua concentração na fase orgânica, seja proporcionalmente, para a extração física, ou não (extração reativa). Para o caso da extração física pelo diluente, 1-octanol, ocorre alteração no espectro FTIR na região entre 1750 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , com formação de uma banda em 1710 cm^{-1} , mais acentuada para as concentrações mais elevadas, como apresenta a Figura 4.23. De acordo com SILVERSTEIN *et al.* (2005), a absorção nessa região indica a formação de dímeros do ácido orgânico, embora não tenha sido observado aumento na absorção na região $1320 - 1200\text{ cm}^{-1}$, também associada por LI *et al.* (2002) a essa estrutura.

No caso da extração reativa, as interações ácido/amina são mais complexas, e resultam em maior número de alterações no FTIR. A fim de determinar a estequiometria

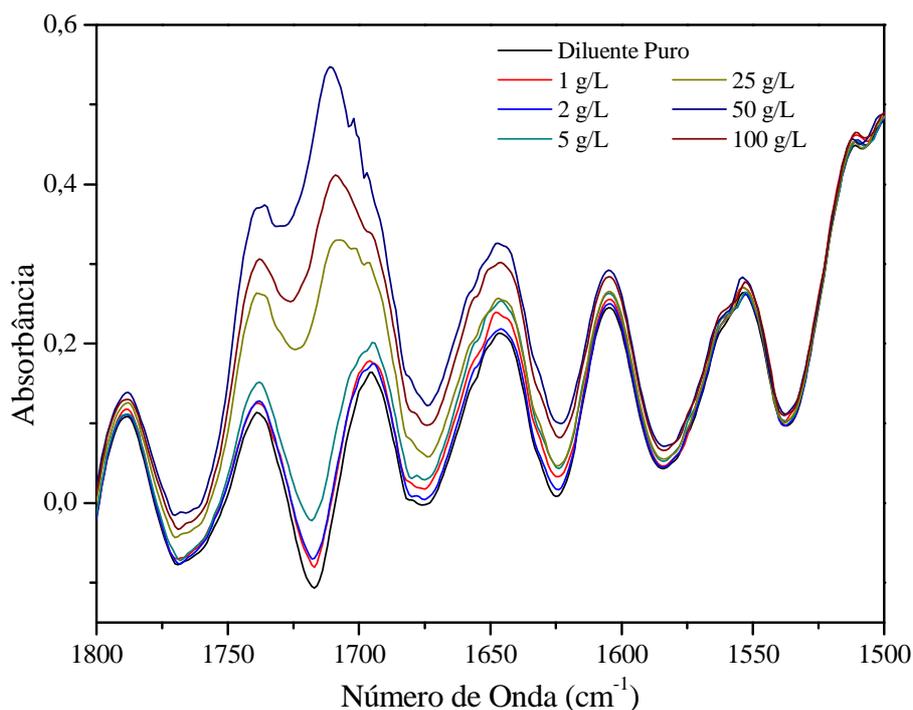


Figura 4.23. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por 1-octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.

dos complexos, além de identificar as bandas formadas nos espectros FTIR, também faz-se necessário avaliar como varia a intensidade de absorção com a razão ácido/amina. Esta última é calculada pela razão entre as concentrações de ácido e de amina na fase orgânica, para cada condição em que a extração foi realizada.

Para a amina terciária TOA, os resultados apresentados na Figura 4.24 mostram o surgimento de duas bandas, em 1715 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , referentes à carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e ao ânion carboxilato (COO^-), respectivamente. Este resultado é condizente com o que foi relatado por TAMADA e KING (1990a) e LI *et al.* (2002) para fases orgânicas contendo ácido succínico, TOA e 1-octanol. Ainda, como verificado na Figura 4.25, o aumento da absorbância com a razão ácido/amina é simultâneo para as bandas da carboxila e do carboxilato, exceto para a concentração inicial de ácido succínico na fase aquosa igual a 100 g/L , para o qual a intensidade da banda do carboxilato manteve-se aproximadamente constante. Esse resultado indica que não há formação de complexos de estequiometria ácido: amina igual a 1:2, de acordo com os autores acima citados. Em relação ao comportamento da solução mais concentrada, este pode ser um indicativo de formação de complexos 2:1, uma vez que a intensidade da banda da carbonila é elevada,

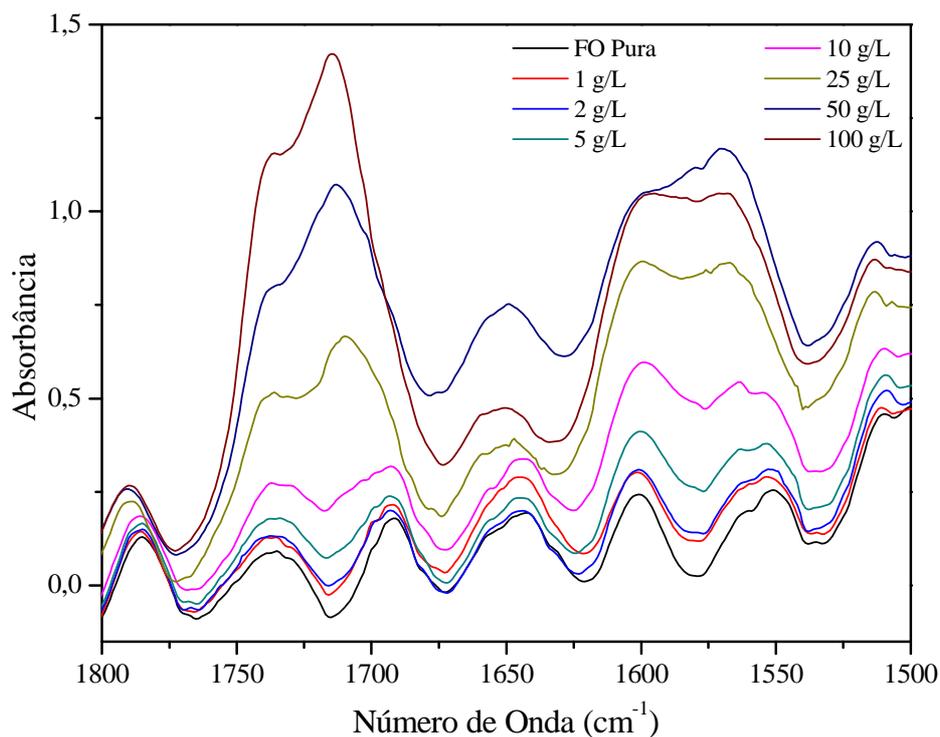


Figura 4.24. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.

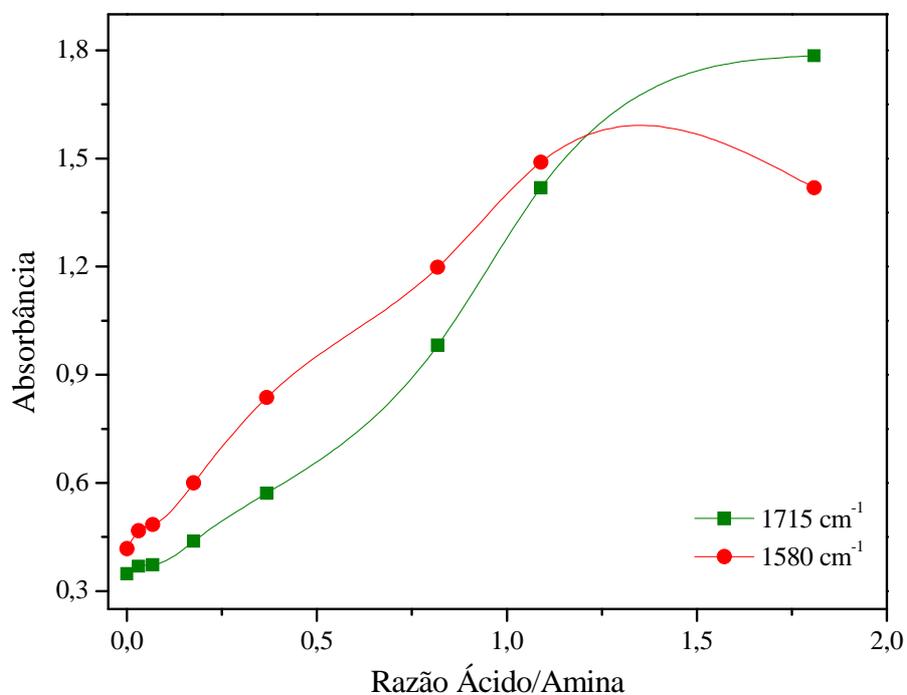


Figura 4.25. Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.

com provável ligação de hidrogênio entre moléculas de ácido, e o carregamento da fase orgânica, nesta condição, é alto ($Z = 1,3$). As estruturas prováveis para os complexos formados entre o ácido succínico e a amina terciária TOA, seguindo o modelo proposto por BARROW e YERGER (1954) para complexos ácido-amina, são apresentados na Figura 4.26, a seguir.

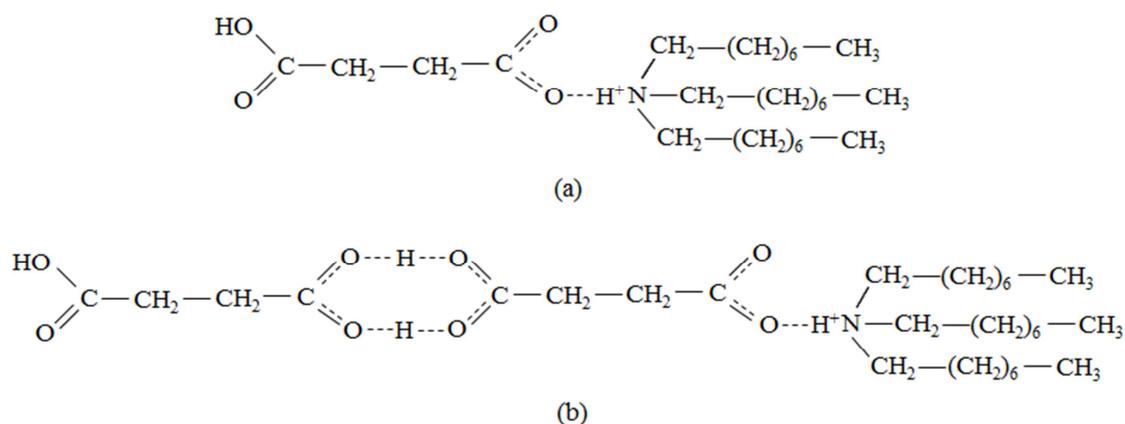


Figura 4.26. Estruturas propostas para os complexos formados entre o ácido succínico e a amina TOA. Em (a), complexo de estequiometria 1:1, e em (b), 2:1.

Para a amina JM-T, os espectros da Figura 4.27 apresentam bandas em 1715 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , mais significativos para as concentrações iniciais de ácido na fase aquosa acima de 10 g/L , como pode ser verificado na Figura 4.28. Embora não se encontrem relatos na literatura para comparar os resultados obtidos, é provável que as bandas em 1715 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} sejam relativas à carbonila e ao ânion carboxilato, respectivamente. Já a nova banda, em 1640 cm^{-1} , deve ser resultado das vibrações da ligação N-H da amina primária (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). O comportamento da intensidade das bandas em 1715 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} é semelhante ao observado para a amina TOA, sugerindo formação de complexos 1:1 e 2:1, enquanto a banda da ligação N-H é mais intensa para concentrações intermediárias (10 g/L e 25 g/L), o que indica que nas soluções mais concentradas, a quantidade de amina livre é menor. As estruturas propostas para esses complexos são apresentados na Figura 4.29.

Efeito da Temperatura. Para os experimentos de extração com variação de temperatura, os resultados assemelham-se aos obtidos anteriormente. No caso da fase orgânica contendo a amina JM-T, Figura 4.30 (a), são observadas as bandas em 1715 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} . Na extração a 25°C , a intensidade da banda em

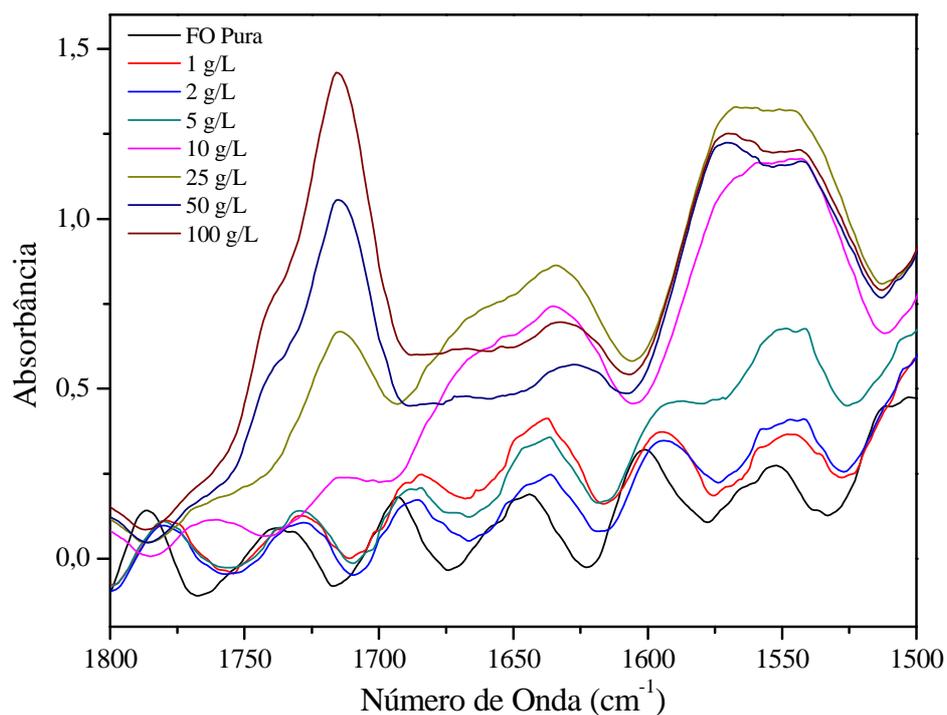


Figura 4.27. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.

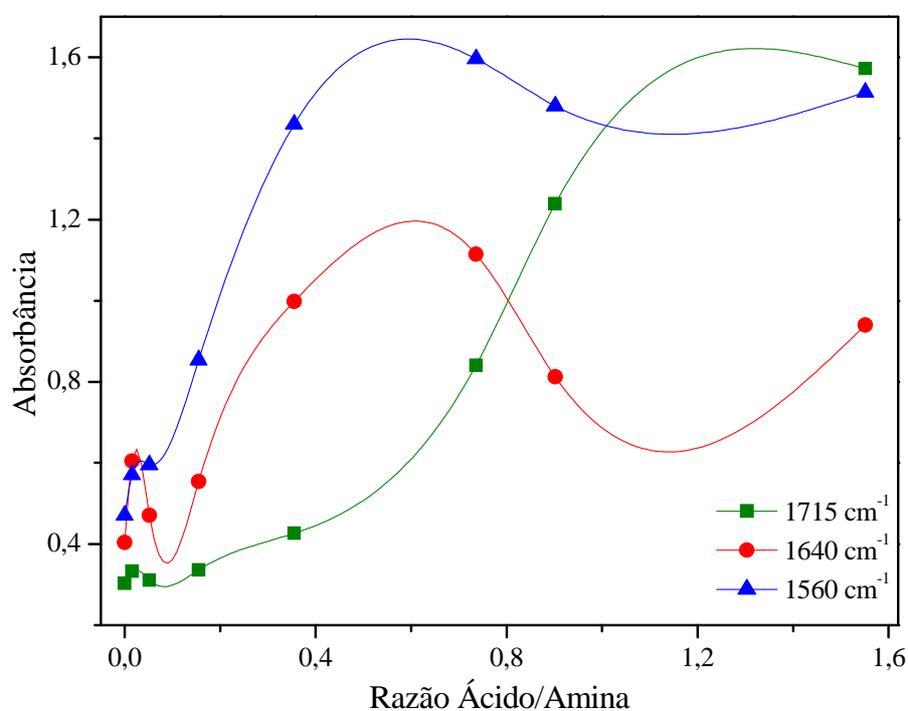


Figura 4.28. Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido.

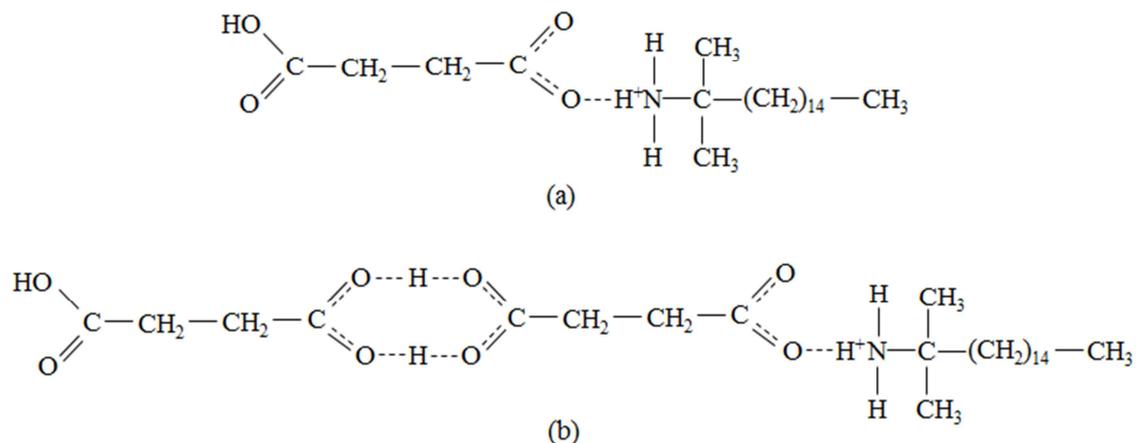


Figura 4.29. Estruturas propostas para os complexos formados entre o ácido succínico e a amina JM-T. Em (a), complexo de estequiometria 1:1, e em (b), 2:1.

1640 cm^{-1} é menor, indicando menor quantidade de amina livre em comparação às temperaturas mais elevadas. Como as eficiências obtidas na extração são semelhantes, esse resultado indica uma maior tendência de formação de complexos de estequiometria 2:1 com o aumento da temperatura, aumentando dessa forma a concentração de amina livre na fase orgânica.

Nos espectros da fase orgânica contendo a amina terciária TOA, não são observadas modificações das bandas com o aumento da temperatura. O maior valor de absorvância para os espectros relativos às temperaturas de 25°C e 40°C não parece ser resultado de surgimento de uma nova banda, já que a amplitude dos mesmos é igual ao do espectro para o extratante puro.

Efeito da Concentração de Amina. Em relação a esta variável, são observadas algumas alterações nos espectros obtidos, apresentados nas Figuras 4.31 e 4.32. Neste caso, para cada condição, tem-se um espectro para o extratante puro, já que com o aumento da concentração de amina, podem surgir bandas antes não observadas. Também são apresentadas, nas Figuras 4.33 e 4.34, a variação na absorvância com a razão ácido/amina.

Para a amina JM-T, Figuras 4.31 e 4.33, com a diminuição da razão ácido/amina, diminui a absorvância da banda da carbonila, ao mesmo tempo em que aumenta a intensidade e a largura da banda referente ao carboxilato, indicativo de formação de complexos 1:2. Ao mesmo tempo, como a concentração de amina na fase orgânica é alta, aumenta também a quantidade de amina livre no meio, elevando a

intensidade da banda em 1640 cm^{-1} . Com o aumento da razão ácido/amina, as bandas passam a apresentar intensidades próximas, com tendência maior de formação de complexos de estequiometria 1:1.

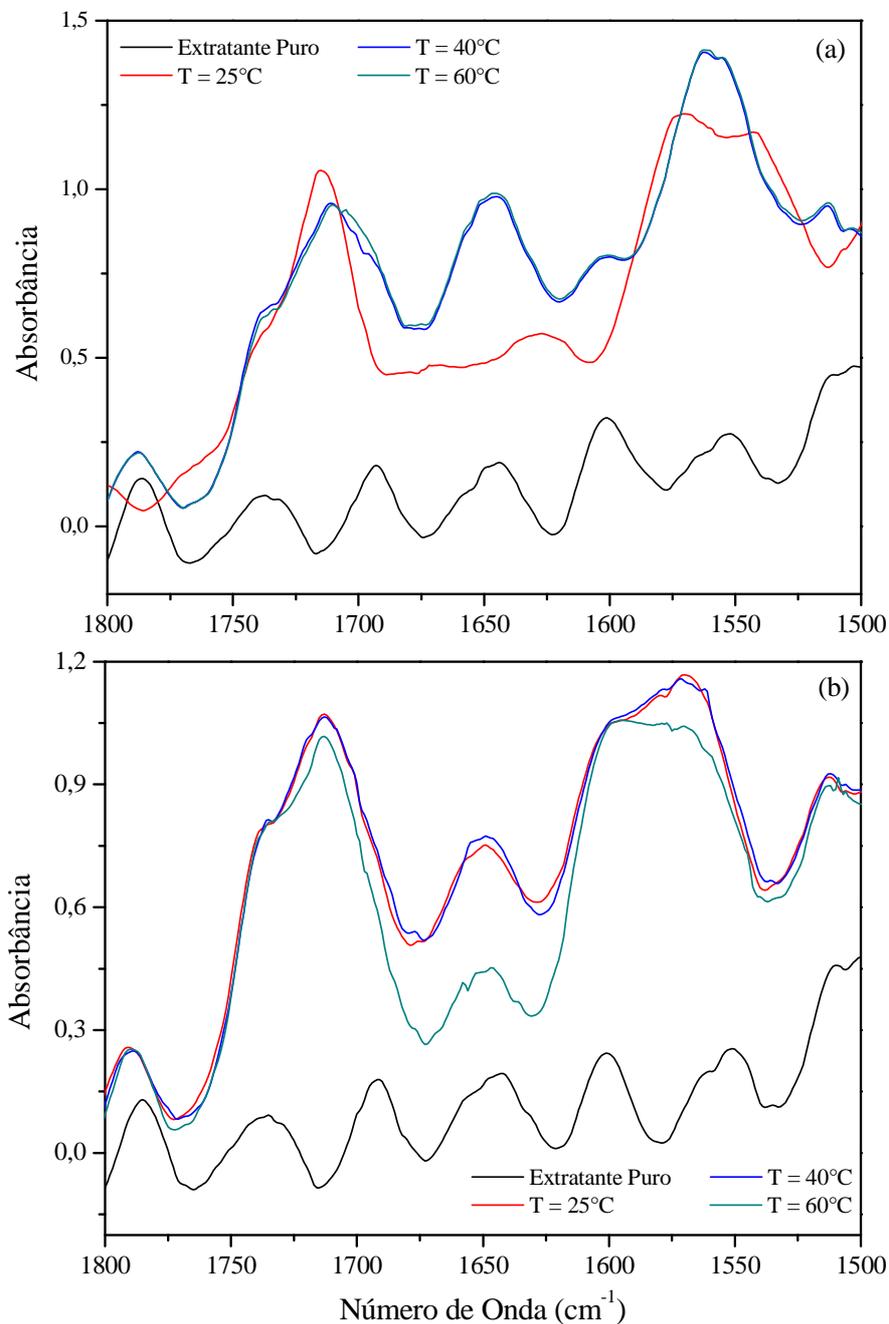


Figura 4.30. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol (a) e TOA/1-octanol (b) carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.

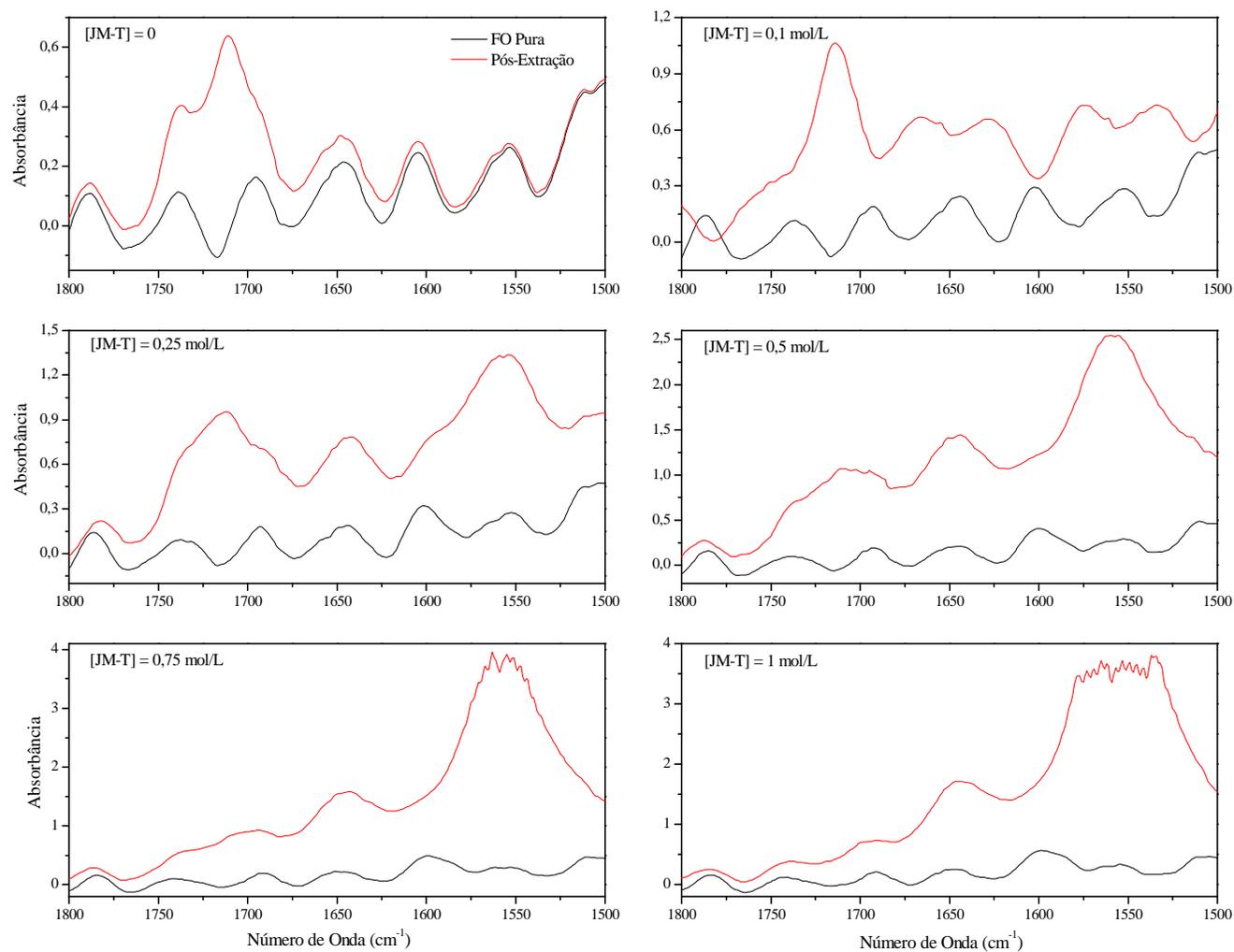


Figura 4.31. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

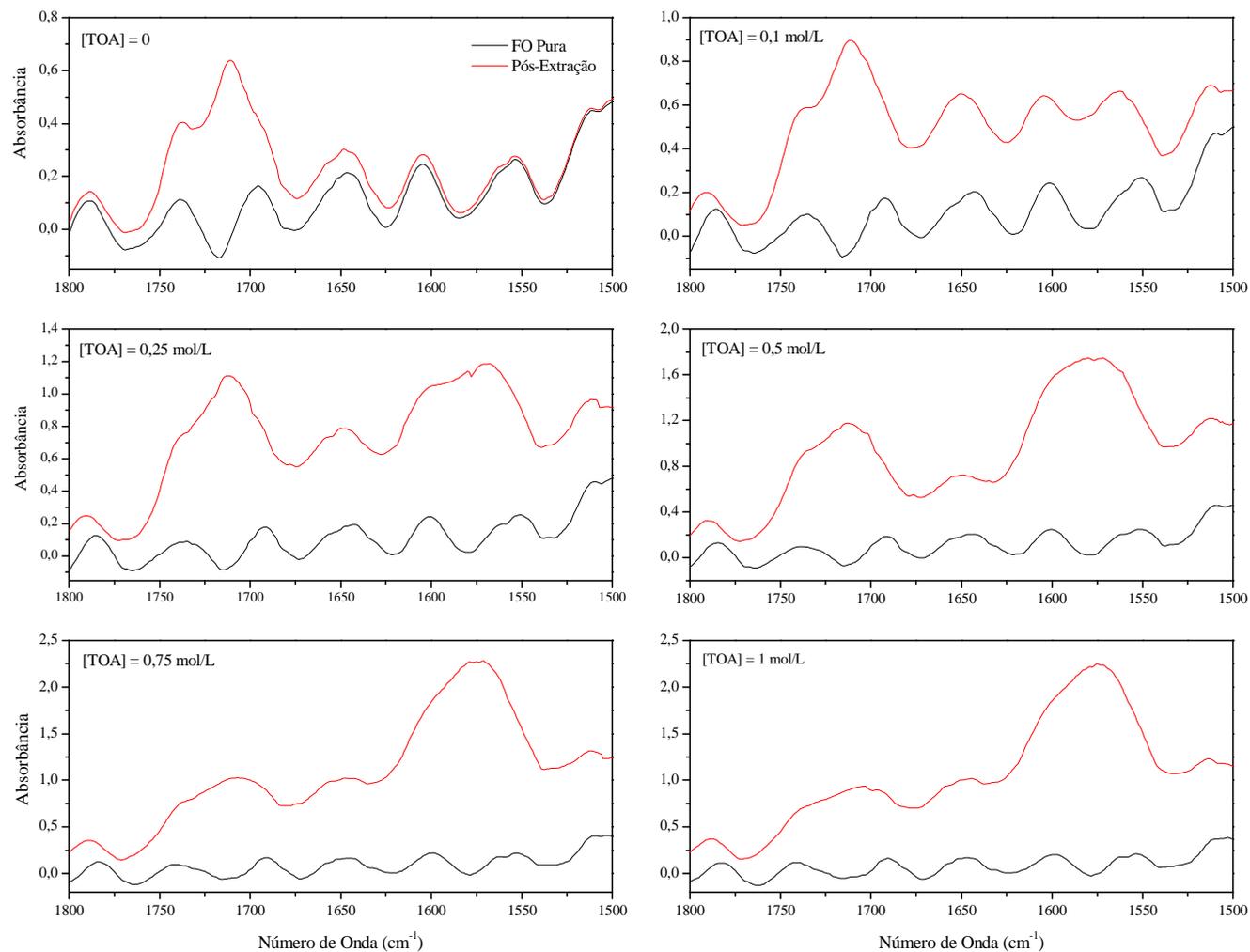


Figura 4.32. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

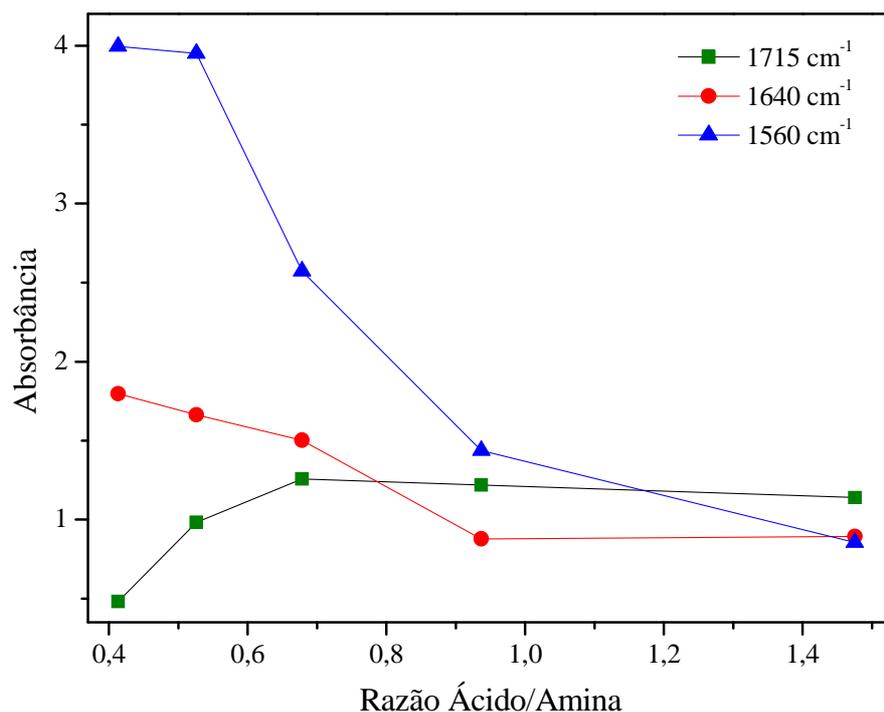


Figura 4.33. Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por JM-T/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

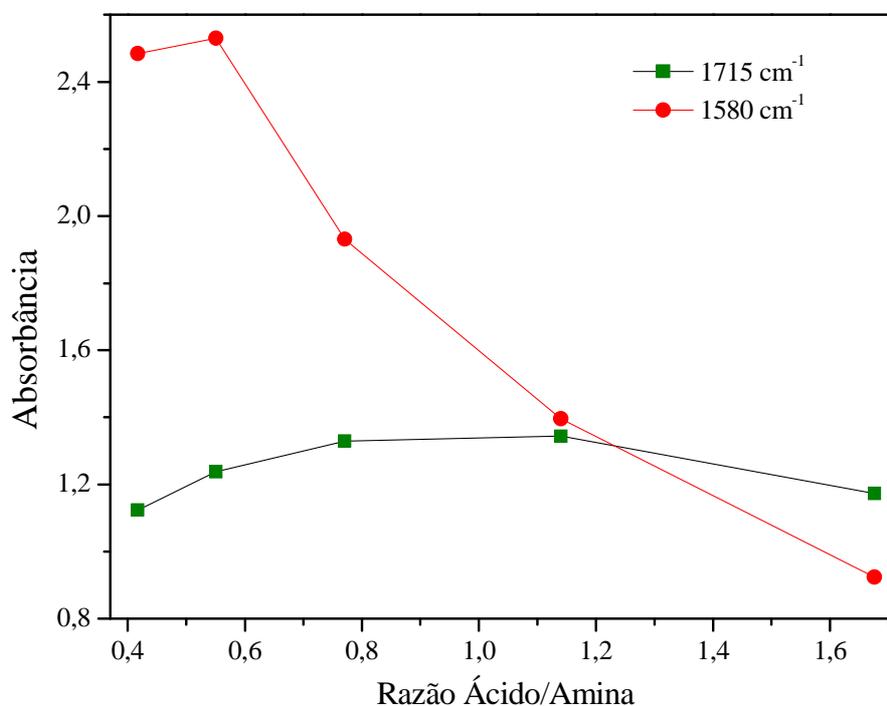


Figura 4.34. Variação na absorbância com a razão ácido/amina para as fases orgânicas compostas por TOA/1-octanol carregadas com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

Na extração com a amina TOA, continuam sendo verificadas alterações nos espectros nas regiões de comprimento de onda iguais a 1715 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} . Assim como para a amina primária, a baixas razões ácido/amina, predomina a banda referente ao carboxilato, característica de complexos multiamina. Para as duas soluções mais concentradas, a tendência é de formação de complexos 1:1. Especialmente para a condição em que a concentração de amina é de $0,25\text{ mol/L}$ (razão igual a 1,14), a intensidade das bandas é praticamente a mesma, sugerindo maior tendência à formação do complexo equimolar.

Embora os resultados apresentados com o emprego da espectrometria FTIR forneçam informações importantes a respeito da estequiometria dos complexos formados, não são suficientes para elucidar o problema para casos isolados, ou seja, para uma amostra de concentração definida. Desse modo, como complemento ao FTIR, também foi utilizada a espectrometria RMN.

4.1.5 *Análise da estequiometria de complexos pela técnica de espectrometria RMN*

Neste estudo, foram escolhidas fases orgânicas carregadas de ácido succínico, obtidas na extração líquido-líquido a 25°C , com soluções aquosas de concentração inicial de ácido igual a $0,42\text{ mol/L}$ e de amina na fase orgânica igual a $0,25\text{ mol/L}$. Como optou-se por não diluir a amostra em solvente deuterado, já que este poderia interagir com as moléculas presentes na fase orgânica, alterando o equilíbrio, foi necessário utilizar uma massa maior de amostra, e em consequência, a sensibilidade da técnica foi afetada, especialmente para os espectros de hidrogênio, mais sensível. Por isso, a seguir serão discutidos os resultados obtidos com os espectros de carbono. Os espectros completos podem ser encontrados no Anexo 2.

Os sinais característicos dos grupos carbonila de ácidos orgânicos e seus derivados aparecem na faixa de deslocamento entre 150 ppm e 180 ppm (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Para as duas fases orgânicas avaliadas, foram observados um sinal em 173 ppm e outros dois próximos a 178 ppm , como mostra a Figura 4.35.

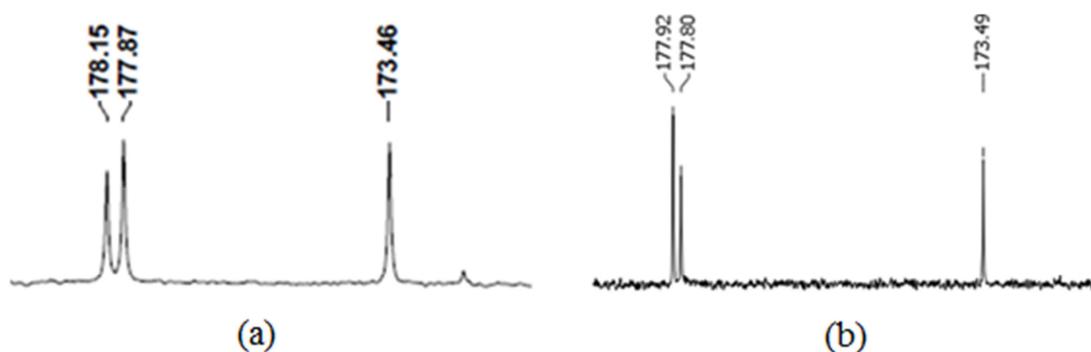


Figura 4.35. Sinais nos espectros RMN-¹³C referentes aos complexos formados entre ácido succínico e as aminas JM-T (a) e TOA (b).

Condições da ELL: $[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42$ mol/L; $[Amina]_{org} = 0,25$ mol/L; T = 25°C.

Considerando-se a molécula de ácido succínico isolada e estando as carboxilas ligadas ao mesmo grupamento, o deslocamento causado pela absorção dos grupos carbonila é o mesmo, resultando, portanto, em um único sinal. Ao se ligar via ligação de hidrogênio a outra molécula, como ocorre para os complexos de estequiometria 1:1, o estado químico torna-se diferente para cada grupamento, levando à aparição de dois sinais no espectro RMN. De modo semelhante, em complexos de estequiometria 2:1, seriam três estados químicos: o ânion carboxilato ligado à amina, grupamentos carbonila ligados entre si via ligação de hidrogênio e a carbonila livre, cada um com um deslocamento distinto.

Para confirmar a predição, foram realizadas simulações, utilizando o software MestReNova e considerando, para cada fase orgânica, complexos de estequiometria (ácido:amina) iguais a 1:1, 1:2 e 2:1. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.36 e 4.37.

Nas figuras, é possível verificar que o espectro simulado para o complexo 1:1 condiz com o previsto. Para o complexo 1:2, há apenas um sinal, já que o estado químico dos grupamentos do ácido é o mesmo (formação e dois ânions carboxilato). No entanto, o resultado da simulação, com quatro sinais no espectro, não corresponde ao comportamento previsto para o complexo 2:1. Essa diferença pode ser explicada pelo efeito da vizinhança sobre as carbonilas dos ácidos ligadas entre si via ligação de hidrogênio, que provoca uma leve alteração nos seus estados químicos e desloca os sinais das mesmas. A partir das simulações, ainda, é possível inferir que o sinal em 171,97 ppm corresponde ao ânion carboxilato, já que aparece nas simulações das

estequiometrias 1:1 e 1:2. Logo, o sinal com deslocamento em 175,47 ppm corresponde à carbonila livre.

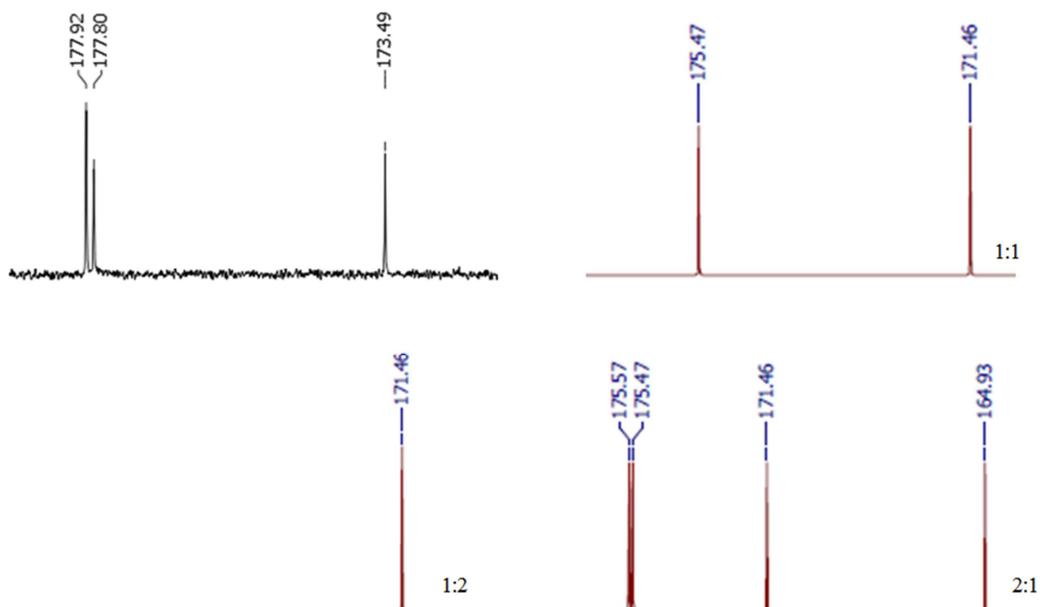


Figura 4.36. Comparação entre o espectro RMN-¹³C real e os espectros simulados para complexos H₂Suc/TOA de três diferentes estequiometrias ($[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42$ mol/L; $[TOA]_{org} = 0,25$ mol/L; T = 25°C).

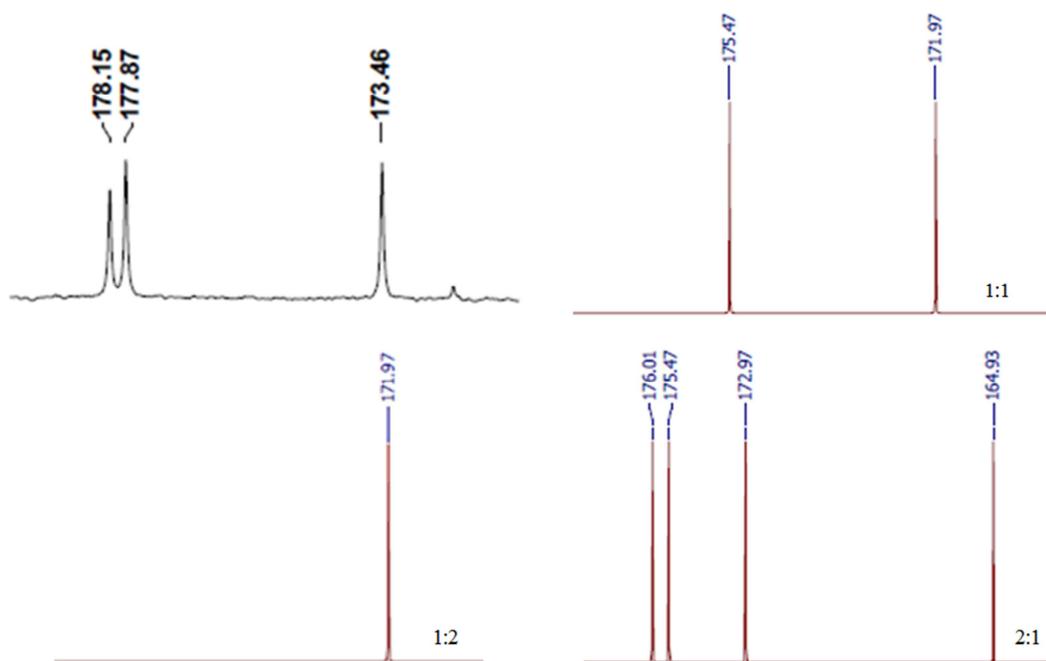


Figura 4.37. Comparação entre o espectro RMN-¹³C real e os espectros simulados para complexos H₂Suc/JM-T de três diferentes estequiometrias ($[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42$ mol/L; $[TOA]_{org} = 0,25$ mol/L; T = 25°C).

Embora o efeito da vizinhança possa explicar o surgimento do quarto sinal no espectro do complexo 2:1, não explica o comportamento observado nas fases orgânicas avaliadas. Caso houvesse formação de quantidade significativa de complexos de estequiometria 2:1, seriam observados quatro sinais, e a presença de complexos 1:2 não acarretaria surgimento de novo sinal, uma vez que o deslocamento do ânion carboxilato é o mesmo. Portanto, pode-se inferir que para as duas fases orgânicas, nesta condição avaliada ($[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42 \text{ mol/L}$; $[TOA]_{org} = 0,25 \text{ mol/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$), são predominantemente formados complexos de estequiometria 1:1. Neste caso, o terceiro sinal observado no espectro pode resultar da formação de uma estrutura tipo *zwitterion*, conforme apresentado na Figura 4.38, que fica em equilíbrio com a forma não ionizada. Este tipo de estrutura é comumente observado em espectros RMN de aminoácidos, que assim como os complexos ácido orgânico/amina, possuem um grupamento carbonila, com comportamento ácido e um grupamento amina, de caráter básico (HOWARD-LOCK *et al.*, 1991). Entretanto, para confirmar essa estrutura nos espectros dos complexos ácido/amina, é necessário um estudo extensivo, que foge ao escopo deste trabalho. Complexos 2:1, cuja presença é apontada pela avaliação do carregamento, podem estar presentes no meio orgânico, mas em concentração muito baixa, próxima ao limite de detecção do equipamento.

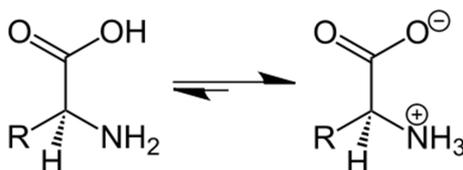
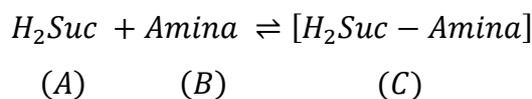


Figura 4.38. Equilíbrio de compostos que formam *zwitterions*.

4.1.6 Obtenção das constantes cinética e de equilíbrio para as reações de complexação

A partir das análises dos espectros FTIR e RMN, foi possível determinar que nas extrações com as aminas mais eficientes (JM-T e TOA), nas condições em que a concentração inicial de ácido na fase aquosa é de 0,42 mol/L, a concentração de amina na fase orgânica 0,25 mol/L e a temperatura, 25°C, há predomínio de formação de complexos ácido/amina de estequiometria 1:1. Portanto, nesta etapa do trabalho, por simplificação, será considerada apenas a formação deste tipo de complexo.

A extração com formação de complexos ácido/amina é uma reação reversível, e pode ser escrita conforme a Equação (4.1), para o ácido succínico, considerando que apenas o ácido não dissociado é extraído.



(Equação 4.1)

Para esta reação, podem ser determinadas as constantes de velocidade (k_r) e de equilíbrio (K). A primeira é obtida por método gráfico, através do balanço de massa de um processo batelada em regime transiente e utilizando dados cinéticos da extração líquido-líquido (FOGLER, 1999). Este equacionamento é detalhado no Anexo 3, e considera que a taxa representa etapas elementares e depende das reações direta e inversa. A equação final obtida é dada por:

$$\frac{1}{(p - q)} \ln \left(\frac{q}{p} \cdot \frac{X - p}{X - q} \right) = k_1 \cdot C_{Ao} \cdot t$$

(Equação 4.2)

sendo p e q as raízes da equação $X^2 - \left(1 + \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} + \frac{1}{K \cdot C_{Ao}}\right) \cdot X + \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} = 0$. A constante de equilíbrio é definida pela expressão:

$$K = \frac{[H_2Suc - Amina]}{[H_2Suc] \cdot [Amina]}$$

(Equação 4.3)

Na determinação das constantes, o efeito do diluente na extração foi levado em consideração, de modo análogo ao empregado no cálculo do carregamento, isto é, considera-se que o diluente contido na fase orgânica também participa da extração do ácido. Com essas ponderações, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 4.3.

Para as constantes de velocidade de reação, os ajustes obtidos apresentam baixos coeficientes de correlação, indicando que a expressão da taxa proposta não é adequada para estas reações. Em função disso, outros modelos para as taxas foram propostos, com

metodologia semelhante à já empregada. Estes resultados constam da Tabela 4.4. Em alguns casos, considerou-se apenas a reação direta.

Tabela 4.3. Constantes de equilíbrio e de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, considerando-as etapas elementares e reação reversível.

Fase Orgânica	K ($L \cdot mol^{-1}$)	k_r , ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
JM-T	8,46	-0,0008 ($R^2 = 0,607$)*
TOA	29,02	0,0260 ($R^2 = 0,713$)

*Coeficiente de correlação obtido no ajuste dos dados cinéticos à Equação (4.2).

Tabela 4.4. Constantes de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, para vários mecanismos.

Modelo de taxa	Fase Orgânica	k_r	R^2
$-r = k_r \cdot C_A \cdot C_B^*$	JM-T	-0,0025	0,907
	TOA	0,0192	0,963
$-r = k_r \cdot C_A^{**}$	JM-T	-0,0001	0,946
	TOA	0,0018	0,900
$-r = k_r \cdot C_A^{2*}$	JM-T	-0,0005	0,941
	TOA	0,0065	0,908
$-r = k_r \cdot C_A - \frac{C_C^{**}}{K}$	JM-T	-0,0002	0,945
	TOA	0,0004	0,804

* $[k_r] = L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

** $[k_r] = s^{-1}$

Entre as expressões de taxa propostas, a que desconsidera a reação inversa apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com $R^2 = 0,963$ e $k_r = 0,0192 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. O desvio do ajuste em relação aos dados experimentais pode ser atribuído a duas causas: a primeira delas é a considerar apenas a formação de complexos de estequiometria 1:1. Embora os espectros FTIR e RMN indiquem a predominância

dessa estrutura, o elevado carregamento sugere a ocorrência de complexos 2:1. Outra provável causa é considerar capacidade completa de extração do diluente – álcoois também podem interagir com o complexo, e desta forma, o efeito da extração física seria menor que o considerado.

No caso da amina JM-T, embora os ajustes sejam bons, os valores encontrados para a constante de velocidade são negativos, não tendo sentido físico. Por esse motivo, novos ajustes foram realizados, com os mesmos modelos, mas sem levar em conta efeito da extração física. A Tabela 4.5 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 4.5. Constantes de velocidade para as reações de formação de complexos ácido/amina, para vários mecanismos.

Modelo de taxa	Fase Orgânica	k_r	R^2
$-r = k_r \cdot C_A \cdot C_B - \frac{C_C^*}{K}$	JM-T	-	-
	TOA	0,0470	0,872
$-r = k_r \cdot C_A \cdot C_B^*$	JM-T	0,0045	0,911
	TOA	0,0364	0,806
$-r = k_r \cdot C_A^{**}$	JM-T	0,0001	0,786
	TOA	0,0471	0,872
$-r = k_r \cdot C_A^{2*}$	JM-T	0,0003	0,797
	TOA	0,0094	0,923
$-r = k_r \cdot C_A - \frac{C_C^{**}}{K}$	JM-T	0,0001	0,789
	TOA	0,0024	0,917

* $[k_r] = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

** $[k_r] = \text{s}^{-1}$

Com exceção da primeira expressão de taxa proposta, para as demais, o valor de k_r encontrado para a amina JM-T é positivo, confirmando que para esse extratante, o efeito do diluente é menos importante que para a amina TOA. Ainda, o modelo que desconsidera a reação inversa também apresentou o melhor ajuste para a amina JM-T, sendo $k_r = 0,0045 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $R^2 = 0,911$.

4.1.7 Avaliação da extração líquido-líquido

Dos resultados apresentados no estudo da extração líquido-líquido de ácido succínico, verificou-se que entre as fases orgânicas escolhidas neste trabalho, aquelas contendo aminas são mais eficientes para a extração de ácido succínico nas condições avaliadas. Por esse motivo, foram estes os extratantes escolhidos para o estudo da extração assistida com contactor de membrana.

Da análise da estequiometria dos complexos, resultou que para a concentração média de ácido succínico encontrada em meios fermentativos (50 g/L), há a formação preferencial de complexos de estequiometria 1:1, tanto para a amina JM-T quanto para a amina TOA, embora também possam estar presentes, em menor concentração, complexos com duas moléculas de ácido e uma de amina.

4.2 Determinação da Pressão de Ruptura: Membrana Porosa

Ao se empregar contactores de membrana porosa em processos de extração, é preciso garantir que a interface entre as duas fases fluidas permaneça imobilizada. Portanto, como já discutido anteriormente, é importante conhecer a pressão de ruptura do sistema em estudo. Para determinar a pressão de ruptura, ou seja, a máxima diferença de pressão que pode haver entre as duas fases fluidas de modo que seja mantida a interface imobilizada em um contactor de membrana porosa, faz-se necessário determinar a tensão interfacial entre as fases fluidas e o ângulo de contato formado entre a membrana e a interface líquido-líquido. Esses resultados são apresentados a seguir.

4.2.1 Tensão interfacial

Previamente à análise da tensão interfacial entre as fases aquosa e orgânica, foram obtidos os valores de tensão superficial, para as soluções puras, e também para a água pura. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6, juntamente com dados da literatura para a tensão superficial das soluções puras. Para as misturas contendo as aminas, não foi possível determinar a tensão interfacial, em função da limitação do

método. Em relação à tensão superficial, os resultados são comparáveis aos encontrados na literatura, demonstrando a acurácia da técnica.

Tabela 4.6. Tensões superficial e interfacial das soluções aquosas e orgânicas empregadas na extração assistida com contactor de membrana (medidas e da literatura).

	Amostra	σ_{exp} (mN/m)	σ_{lit} (mN/m)
Tensão Superficial	Água pura	$72,790 \pm 0,019$	71,9 (LIDE, 2007)
	Ácido Succínico (Solução 50 g/L)	$49,749 \pm 0,176$	47,7 (HYVÄRINEN <i>et al.</i> , 2006)
	1-Octanol	$27,403 \pm 0,013$	27,1 (LIDE, 2007)
	JM-T em 1-Octanol	$26,185 \pm 0,030$	-
	TOA em 1-Octanol	$23,858 \pm 0,007$	-
Tensão Interfacial	Ácido Succínico / 1-Octanol	$2,747 \pm 0,116$	-
	Ácido Succínico / JM-T em 1-Octanol	Não obtido	-
	Ácido Succínico / TOA em 1-Octanol	Não obtido	-

4.2.2 Ângulo de contato

Em função da dificuldade experimental em determinar o real ângulo de contato formado entre as três fases, dada a geometria e as dimensões da fibra, optou-se por aproximar este resultado, determinando o ângulo de contato formado entre o material da membrana (polipropileno) e a fase orgânica – 1-octanol – de acordo com a metodologia descrita na seção 3.7.2. O resultado é apresentado na Figura 4.39.

Como foi preparado um suporte preenchido com as fibras, a medida foi tomada imediatamente após a fase orgânica tocar a superfície formada pela membrana. O ajuste

utilizado determina o ângulo de contato nas duas interfaces sólido-líquido-gás formadas, obtendo-se como média o valor de 44,5°.

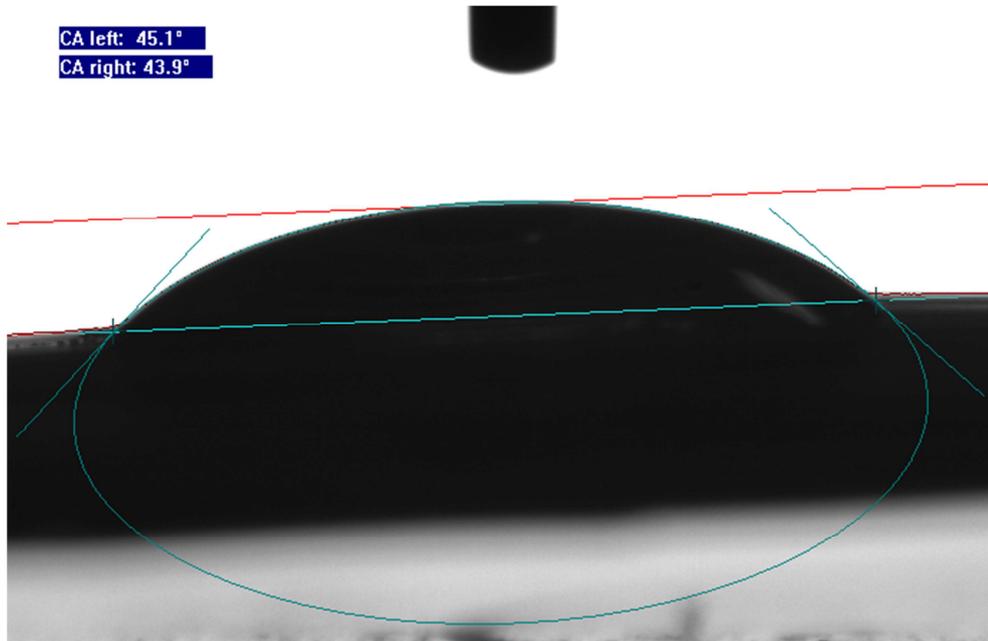


Figura 4.39. Ângulo de contato formado entre a membrana e a fase orgânica.

Conhecidos estes resultados, pode-se então, calcular a pressão de ruptura para a interface do sistema composto pela solução aquosa de ácido succínico e 1-octanol na fase orgânica. Substituindo os valores de σ e θ na Equação 3.3, e sendo o raio do poro da membrana 0,015 μm , chega-se a:

$$\Delta P_{rup} \left(\frac{N}{m^2} \right) = \frac{2 \cdot 2,747 \cdot 10^{-3} \cdot \cos(44,5^\circ)}{0,015 \cdot 10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$$

(Equação 4.4)

Portanto, pode-se aplicar uma diferença de pressão de até 2,6 bar entre as duas fases fluidas até que haja uma deformação da interface líquido/líquido, o que resultaria em mistura das fases em contato. No entanto, por se tratar de uma estimativa, optou-se por não exceder uma diferença de pressão de 0,2 bar em toda a extensão do módulo.

4.3 Extração assistida com Contactor de Membrana (ECM)

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de extração líquido-líquido, foram escolhidos como extratantes para esta etapa do trabalho as aminas JM-T e TOA. Além disso, para obter informações importantes a respeito da transferência de massa na ECM, ensaios tendo como fase orgânica o diluente puro também foram realizados. Para todos os experimentos, foram empregadas as seguintes condições:

- Concentração de ácido succínico na alimentação (fase aquosa da etapa de extração): 0,42 mol/L (50g/L);
- Concentração de extratante na fase orgânica (para a extração com aminas): 0,25 mol/L;
- Temperatura: ambiente (25 ± 2)°C.

Essas condições foram escolhidas porque os resultados alcançados com a extração líquido-líquido foram satisfatórios e as características da extração são conhecidas. Ainda, a concentração de ácido na alimentação é igual à concentração tipicamente obtida em fermentações para produção de ácido succínico (SUN *et al.*, 2014), e a concentração de extratante na fase orgânica, por ser baixa e não haver a necessidade de reposição contínua, não afeta muito o custo do processo. Por fim, como não foi observado ganho significativo de eficiência com a variação de temperatura, ambos os processos, extração e reextração, foram realizadas à temperatura ambiente, o que também contribui para a diminuição de custos.

4.3.1 Processo desacoplado

Na primeira etapa do trabalho, foram realizados os ensaios para o processo desacoplado, ou seja, primeiro fez-se o experimento de extração, e então fase orgânica carregada de ácido ao final dessa etapa foi empregada como alimentação para a reextração.

Os resultados obtidos utilizando a membrana densa são apresentados na Figura 4.40. Pode-se verificar nos gráficos que mesmo com a membrana, o equilíbrio do

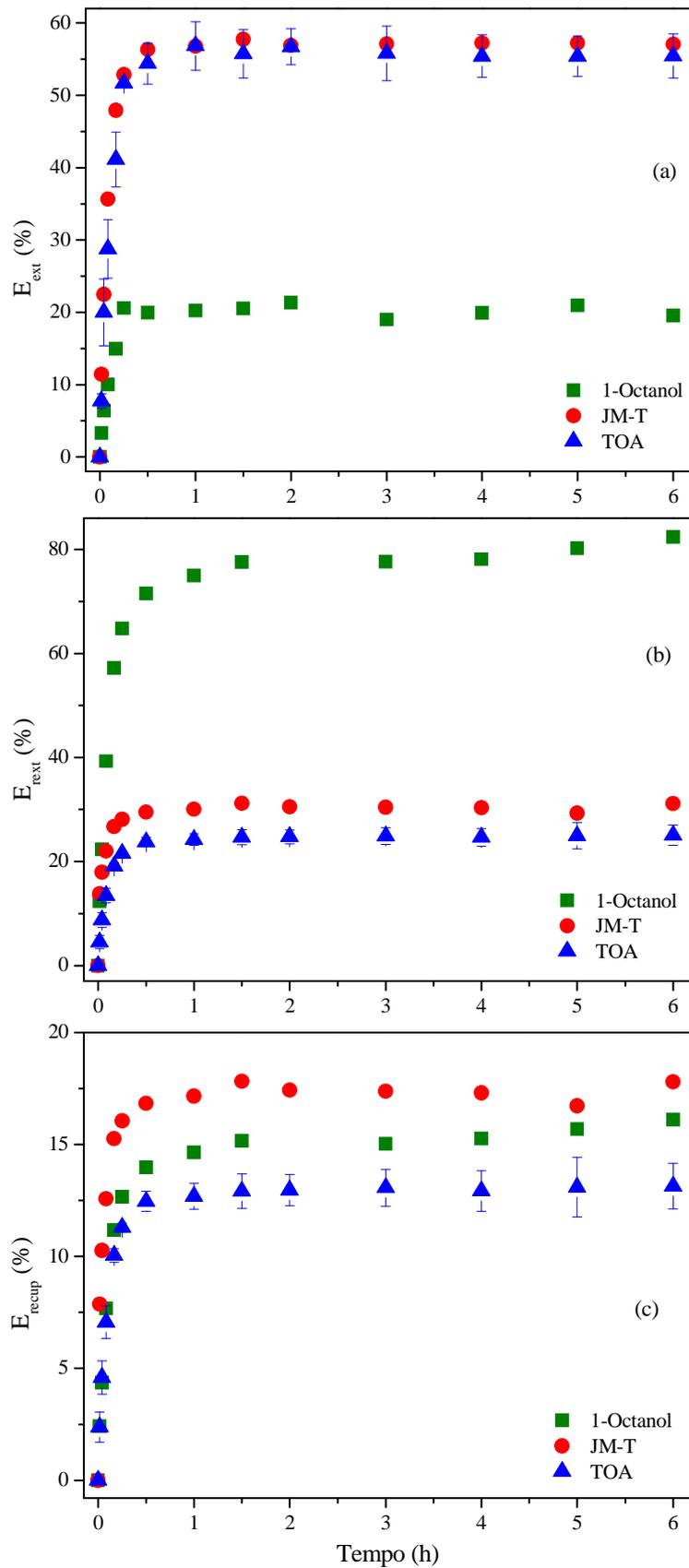


Figura 4.40. Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana densa, em processo desacoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a da reextração e em (c), a eficiência de recuperação.

processo é atingido em tempos inferiores a uma hora. Ainda, pode-se notar, avaliando a Figura 4.40 (a), que na extração empregando as aminas JM-T e TOA como extratantes, a eficiência é mais elevada, aproximando-se a 60%, em ambos os casos, enquanto para o diluente puro, o valor é de 20%. Para a etapa de reextração, no entanto, o efeito é inverso: sendo a interação do ácido com o diluente menor, quando comparada àquela envolvendo o extratante, maior será a sua distribuição na fase aquosa, aumentando a eficiência da reextração. Este é o comportamento observado na Figura 4.40 (b), que mostra uma eficiência de reextração de 80% para a fase orgânica contendo apenas o diluente, enquanto que para as misturas extratoras contendo amina, apenas 25% do ácido contido na fase orgânica é recuperado em uma nova fase aquosa. Esse resultado pode ser atribuído, também, à estabilidade do complexo ácido/amina e a sua maior afinidade pela fase orgânica, em função do tamanho de sua cadeia, predominantemente apolar.

Ao avaliar a recuperação, ou seja, o quanto de ácido contido na alimentação foi encontrado na nova fase aquosa, verifica-se que o processo nas condições empregadas é ineficiente, uma vez que o percentual de recuperação alcançado compreende a faixa entre 12 e 17%. Esse resultado é apresentado na Figura 4.40 (c).

Em relação à membrana porosa, o comportamento observado diverge. Tanto para a etapa de extração quanto para a reextração, Figuras 4.41 (a) e (b), para as três fases orgânicas estudadas, o equilíbrio do processo não foi alcançado. Apenas para os casos em que a eficiência da etapa é menor – casos da extração, para o álcool 1-octanol, e da reextração para as fases orgânicas contendo aminas – os gráficos mostram uma tendência ao equilíbrio. A causa pode estar relacionada à área disponível para contato deste módulo (0,186 m²), menor que a do módulo de membranas densas (0,9 m²), e cerca de 7 vezes menor que a de módulos de membrana de polipropileno normalmente empregados como contactores. Para estes últimos, há registros indicando que o equilíbrio da extração é atingido em períodos variando entre 30 e 60 minutos, para condições experimentais semelhantes (HARINGTON e HOSSAIN, 2008; AGRAHARI *et al.*, 2014). Outra causa pode estar relacionada ao não preenchimento dos poros pela fase orgânica, em razão da metodologia experimental empregada. O procedimento descrito na literatura (p. ex. TONG *et al.*, 1998) sugere a circulação da fase orgânica

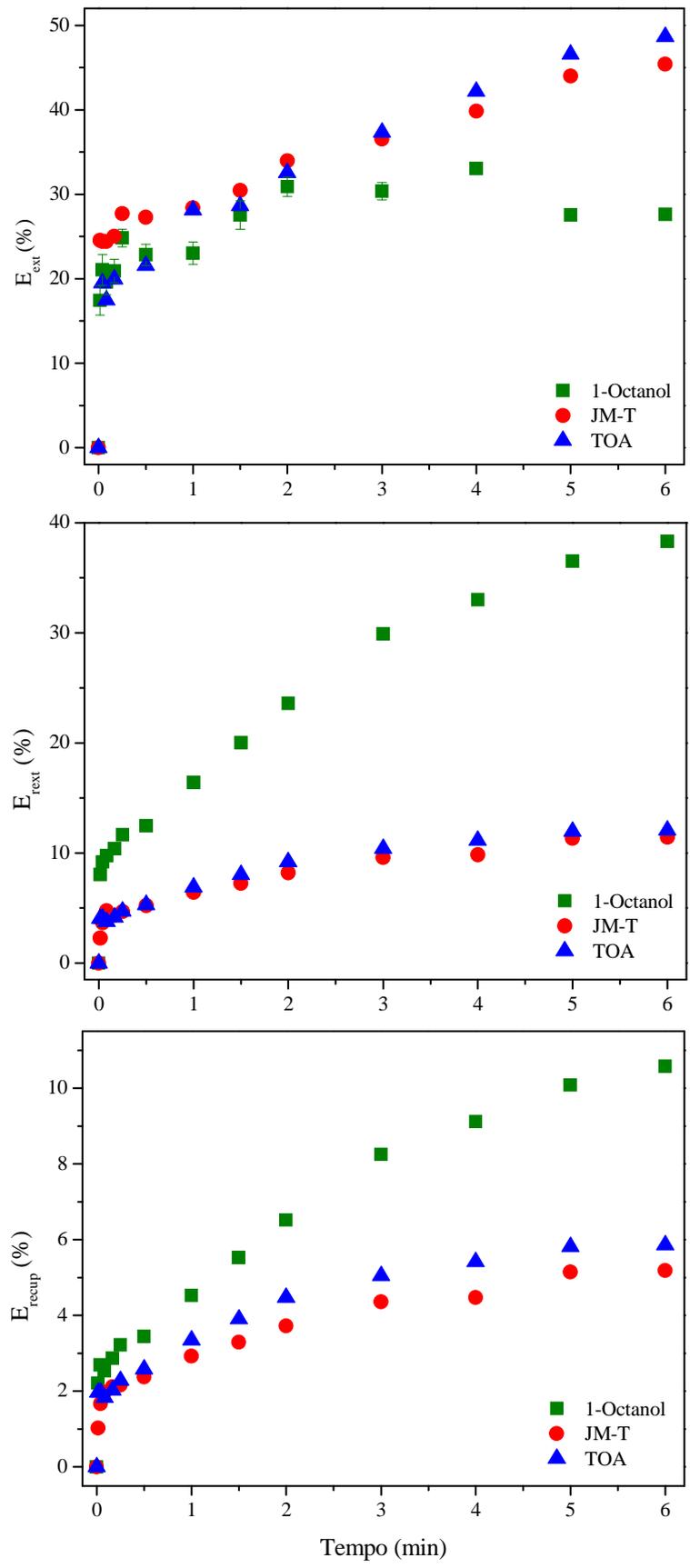


Figura 4.41. Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana porosa, em processo desacoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.

pelo interior das fibras por um período de até duas horas, com o casco do módulo vazio, para garantir o preenchimento dos poros. Em seguida, faz-se a limpeza do casco, circulando etanol e posteriormente, água pura, com a finalidade de remover a fase orgânica, e só então a extração tem início. No entanto, esse procedimento apresenta desvantagens, pois se perde parte do solvente extrator, e pode ocorrer passagem (especialmente de etanol), para a fase orgânica. Além disso, para a reextração em processo desacoplado, esse procedimento pode afetar significativamente o processo, pois parte do ácido carregado na fase orgânica pode ser perdido na limpeza do casco. Desta forma, optou-se, neste trabalho, por não realizar esse procedimento. Contudo, como é preciso manter a pressão na fase aquosa maior que a da fase orgânica, para manter a interface imobilizada, parte dos poros pode não ter sido preenchida, afetando o processo.

Para a membrana porosa, assim como foi obtido com a membrana densa, as eficiências de extração e reextração nos processos com fase orgânica contendo as aminas JM-T e TOA são similares, sendo seus percentuais iguais a 49% (TOA) e 45% (JM-T) na extração e aproximadamente 12% na reextração, para ambas. Para a extração com o diluente puro, as eficiências alcançadas foram de 27% (extração) e 38% (reextração). Esse baixo rendimento reflete-se na eficiência global do processo, com percentuais abaixo dos obtidos anteriormente, para a membrana densa. Nesse caso, a recuperação de ácido succínico na extração com 1-octanol foi de 10,6%, e para as aminas JM-T e TOA, esse valor ficou abaixo de 5%.

A partir dos resultados apresentados, ainda é possível determinar o fluxo permeado (J) de ácido succínico em função do tempo de extração. Esse valor foi calculado tomando-se a quantidade de ácido transferida desde o início da extração até um determinado tempo t , para a área de membrana utilizada. Para a extração, o fluxo permeado é definido pela Equação 4.5, e para a reextração, pela Equação 4.6.

$$J_{ext} = \frac{m_{H_2Suc,FA}(t = 0) - m_{H_2Suc,FA}(t = t)}{A \cdot t}$$

(Equação 4.5)

$$J_{rext} = \frac{m_{H_2Suc,FO,ext}(t = 0) - m_{H_2Suc,FA,ext}(t = t)}{A \cdot t}$$

(Equação 4.6)

Os fluxos de ácido permeado em função do tempo, para as membranas densa e porosa e para as três fases orgânicas empregadas, são mostrados nos gráficos da Figura 4.42. Verifica-se, nos gráficos da parte superior, referentes à etapa de extração, que os fluxos são mais elevados para as aminas, já que a remoção de ácido é maior. Para a reextração, o efeito é contrário, uma vez que para o diluente puro, tem-se maior recuperação do ácido.

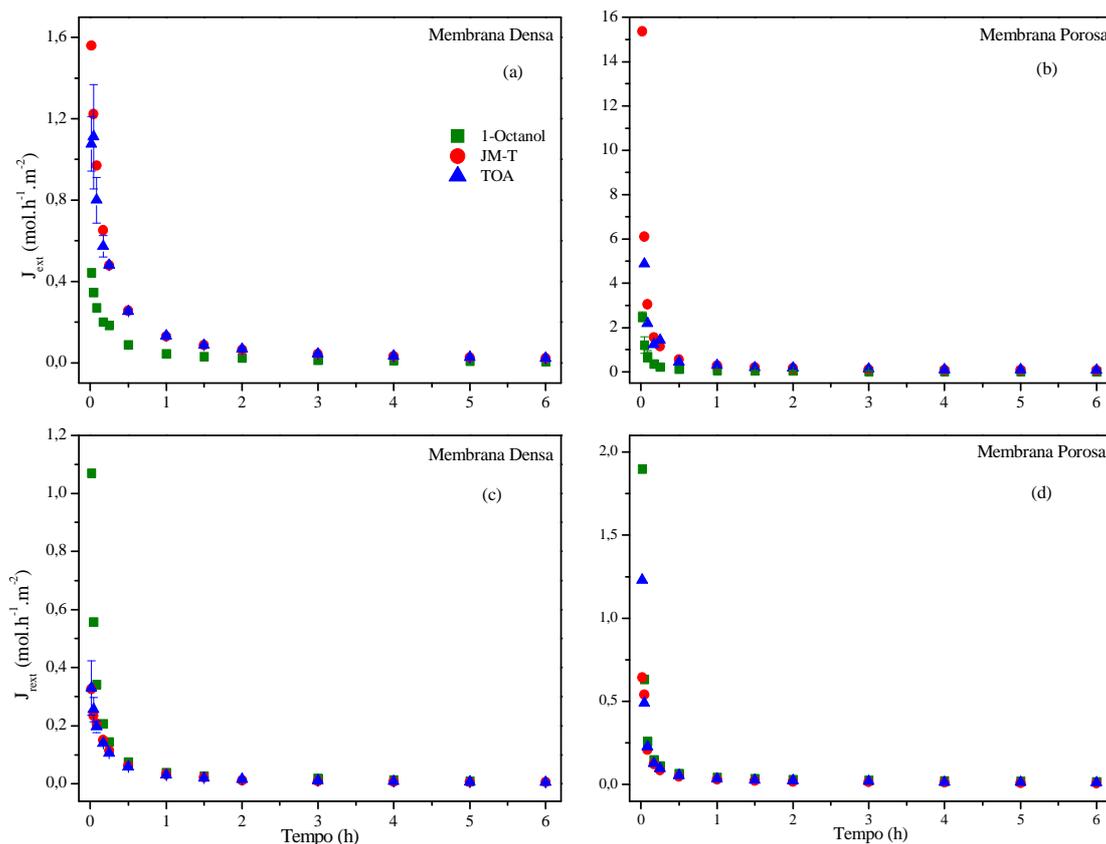


Figura 4.42. Fluxos permeados para o processo desacoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana, na etapa de extração (a), (b), e na etapa de reextração (c), (d).

Ao avaliar a diferença nos fluxos obtidos na extração com as membranas densa e porosa, nota-se que para esta última, o fluxo inicial é maior, e decai mais rapidamente, resultando em uma eficiência de extração mais baixa. Esta diferença se dá em função, majoritariamente, da menor área para contato do módulo de membrana densa.

4.3.2 *Processo acoplado*

Finalizados os ensaios de extração desacoplados, procedeu-se à avaliação do processo acoplado, que possui configuração propícia para aplicação em larga escala, uma vez que, além de remover o ácido do meio fermentativo, também promove a regeneração da fase orgânica, que pode recircular pelo sistema, diminuindo dessa forma os custos do processo.

Nessa configuração, são empregados dois módulos: no primeiro deles, ocorre a extração, e no segundo, a reextração. A fase orgânica, portanto, circula pelos dois módulos. Outro ganho obtido ao ser empregada essa configuração é o aumento da eficiência do processo pelo deslocamento do equilíbrio da extração, já que à medida que o ácido é transferido para a fase aquosa da reextração, o acúmulo deste na fase orgânica diminui.

Os resultados obtidos para a extração assistida com membrana de morfologia densa são apresentados na Figura 4.43. O comportamento das curvas é semelhante ao visto para o processo desacoplado, à exceção da cinética, que é mais lenta, já que o equilíbrio é deslocado. Em relação à eficiência do processo, os resultados obtidos são satisfatórios, e novamente, para as aminas o resultado é coincidente. Na etapa de extração alcançou-se 75% de eficiência usando aminas, e 58% para o diluente puro. Para a reextração, a diferença entre aminas e diluente é mais pronunciada: 33% para as primeiras, e 72% para o segundo. Como resultado, avaliando o processo como um todo, a recuperação do ácido succínico é maior para o diluente puro, com 41% de eficiência, enquanto para as aminas JM-T e TOA, chega a 25%.

Na extração empregando membrana porosa, como apresentado nos gráficos da Figura 4.44, o desempenho alcançado é inferior ao obtido para o processo desacoplado, e resulta em recuperações de ácido abaixo de 5%. Ainda, a extração para a amina TOA foi muito lenta, e ao fim do processo, não foi observada diferença significativa entre as três fases orgânicas testadas. Como os experimentos foram realizados em sequência (1-octanol, JM-T e TOA), utilizando a mesma membrana, é provável que tenha ocorrido algum problema físico com a membrana, como obstrução dos poros, por exemplo, prejudicando o processo.

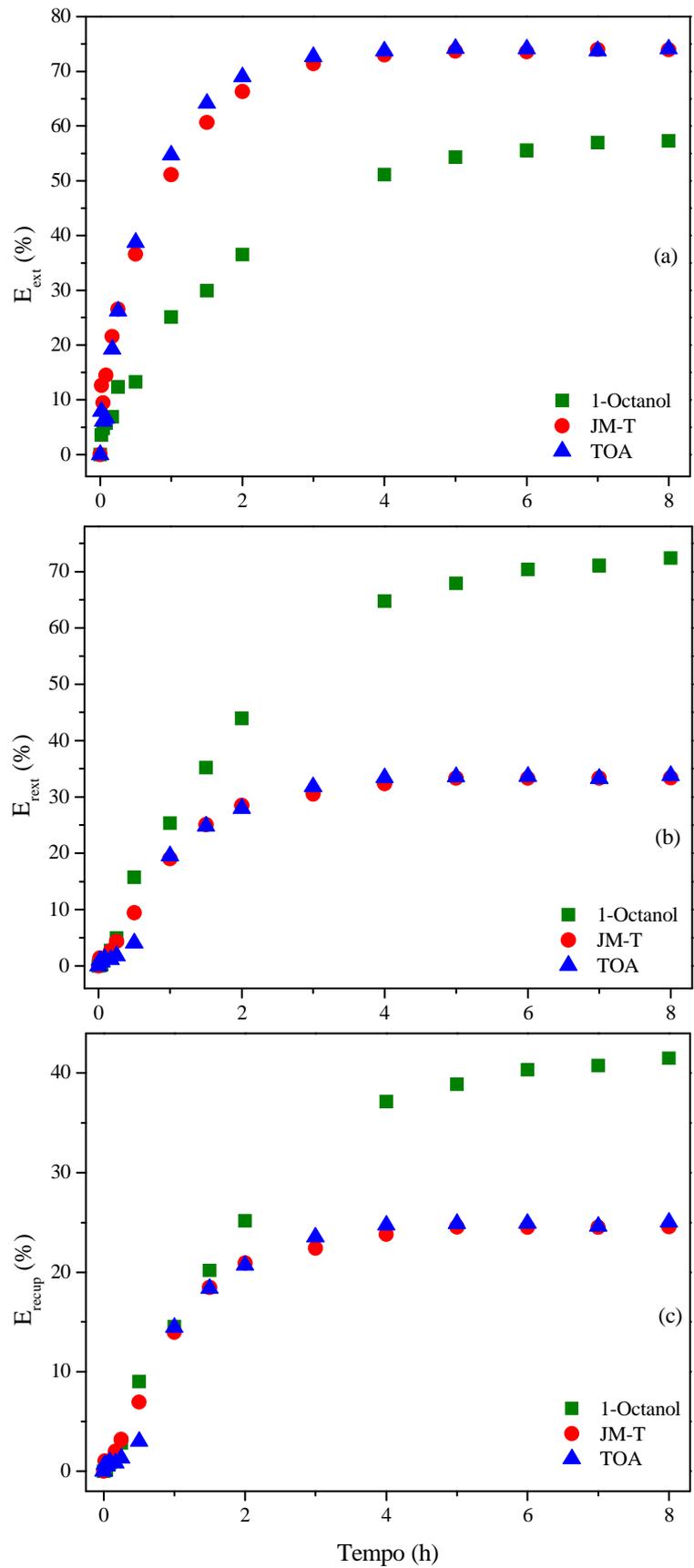


Figura 4.43. Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana densa, em processo acoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.

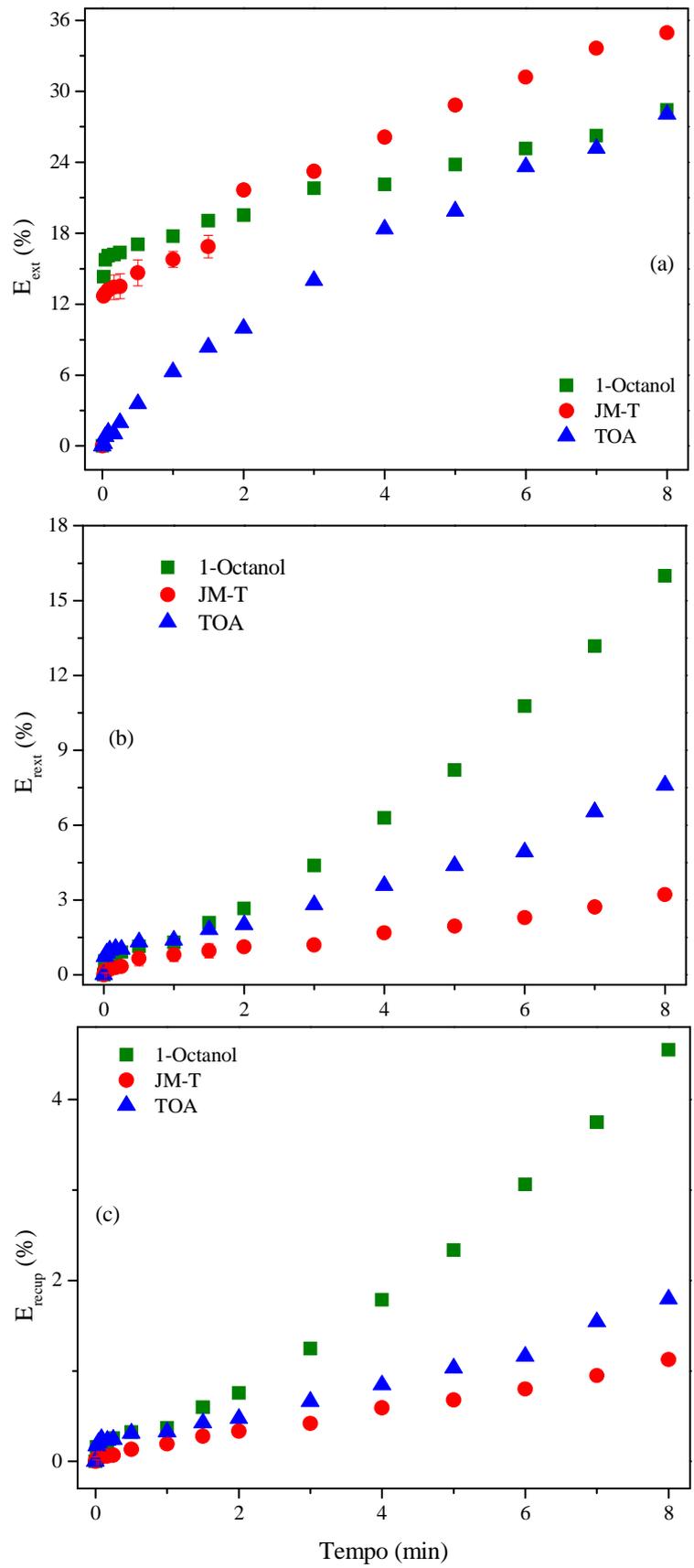


Figura 4.44. Eficiências obtidas para a extração assistida com contactor de membrana porosa, em processo acoplado. Em (a), a eficiência da etapa de extração, em (b), a reextração e em (c), a eficiência de recuperação.

Os fluxos permeados de ácido succínico para os processos acoplados, tanto para a membrana densa quanto para a porosa, são apresentados na Figura 4.45. Para a membrana densa, os fluxos obtidos na extração são mais elevados que os do processo desacoplado, como esperado. Já para a membrana porosa, o fluxo permeado é menor, condizendo com as eficiências anteriormente apresentadas.

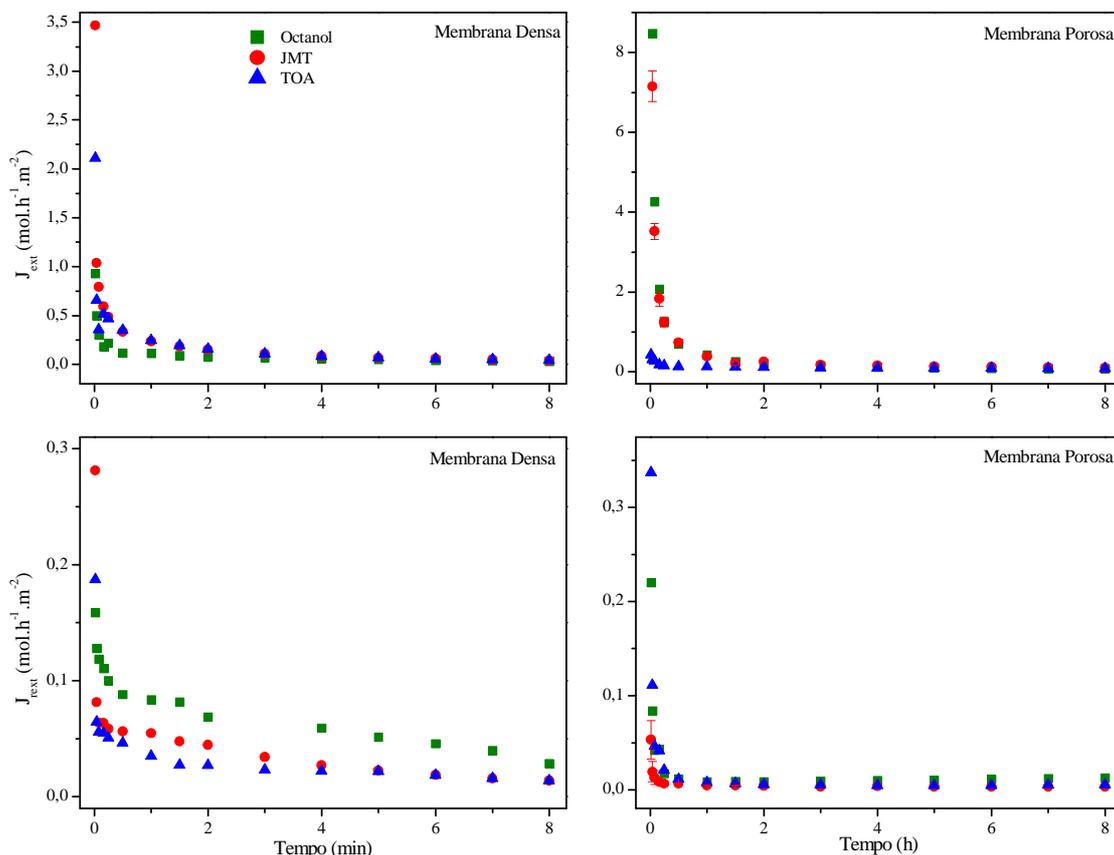


Figura 4.45. Fluxos permeados para o processo acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana.

Para melhor avaliar o efeito do acoplamento sobre a eficiência do processo, são apresentadas nas Figuras 4.46 e 4.47, a seguir, as comparações entre os percentuais de ácido recuperado nas extrações desacoplada e acoplada, para as membranas densa e porosa. Em relação à primeira (Figura 4.46), verifica-se claramente o ganho de eficiência com o acoplamento, principalmente para as fases orgânicas compostas pelo diluente puro e pela mistura deste com TOA, para as quais a diferença alcança 24 e 13 pontos percentuais, respectivamente. Para a amina JM-T, a diferença é de cerca de 6 pontos percentuais. É possível verificar nos gráficos, também, a diferença entre as cinéticas de extração, sendo o equilíbrio atingido mais rapidamente para o processo desacoplado.

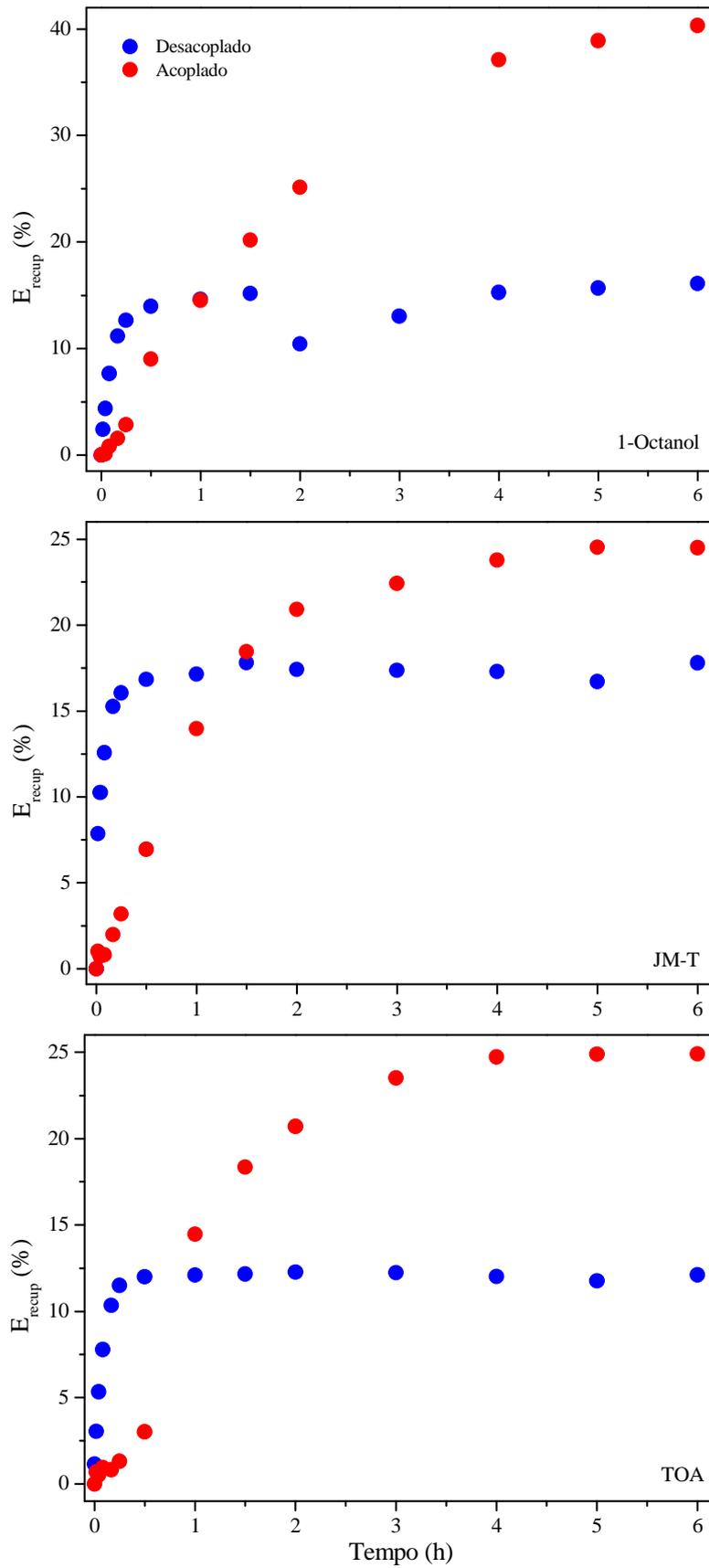


Figura 4.46. Comparação entre a eficiência de recuperação de ácido succínico dos processos desacoplado e acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana densa, para os três solventes extratores testados.

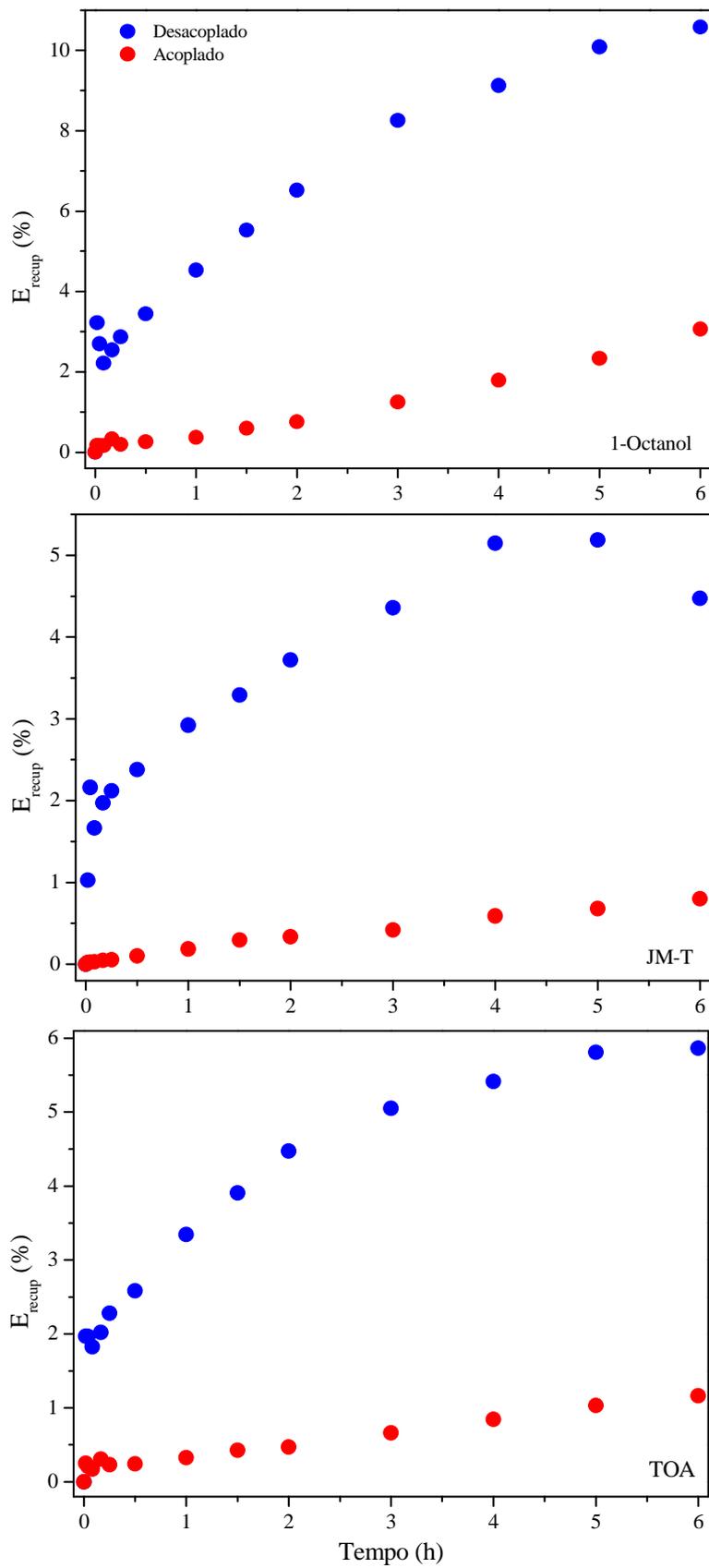


Figura 4.47. Comparação entre a eficiência de recuperação de ácido succínico dos processos desacoplado e acoplado de extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana porosa, para os três solventes extratores testados.

Na extração com membrana porosa, Figura 4.47, os problemas experimentais já relatados, em especial para o processo acoplado, impedem uma avaliação precisa do efeito do acoplamento. Para todas as misturas extratoras, a eficiência do processo acoplado é menor que a do desacoplado.

4.3.3 *Comparação entre a extração líquido-líquido e a extração assistida com contactor de membrana*

A fim de verificar o efeito que a presença da membrana pode provocar sobre a eficiência do processo de extração, os resultados obtidos para este processo foram comparados com os resultados da extração líquido-líquido, conforme mostrado nos gráficos da Figura 4.48. Desconsiderando as flutuações devidas a erros experimentais, a extração com membrana densa atinge o mesmo percentual de extração que a extração líquido-líquido, comprovando que a membrana não afeta o equilíbrio da extração. Para a membrana porosa, os resultados para a extração com 1-octanol são similares. No entanto, para as fases orgânicas contendo aminas, essa comparação não pode ser feita, em função dos problemas experimentais já discutidos anteriormente.

4.3.4 *Transferência de massa na extração assistida com contactor de membrana*

A partir dos dados experimentais obtidos na extração assistida com contactor de membrana foram determinados os coeficientes globais de transferência de massa para cada uma das condições estudadas. O cálculo foi feito a partir da definição do fluxo, Equação 4.7, e considera o período inicial do processo (até 5 minutos), em que a transferência de massa é mais significativa. Os resultados encontrados são mostrados nas Tabelas 4.7, para os processos desacoplados, e 4.8, para o processo acoplado.

$$J = k_G \cdot \left(C_{aq} - \frac{C_{org}}{P} \right)$$

(Equação 4.7)

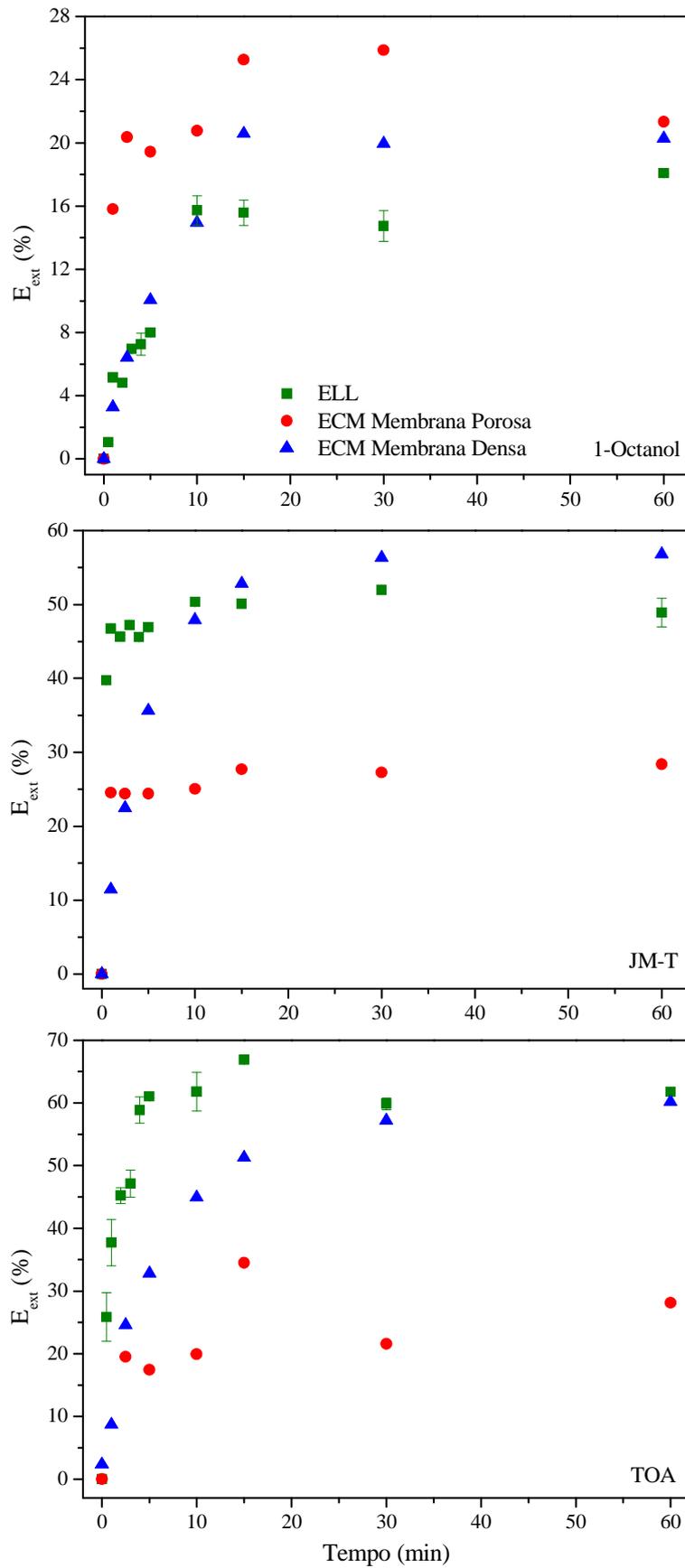


Figura 4.48. Comparação entre as eficiências dos processos de extração líquido-líquido e com contactor de membrana densa e porosa, para os três extratores testados.

Tabela 4.7. Coeficientes globais de transferência de massa calculados a partir dos dados experimentais da ECM em processo desacoplado.

	$k_G (\cdot 10^7 \text{ m/s})$			
	Membrana Densa		Membrana Porosa	
	Extração	Reextração	Extração	Reextração
1-octanol	9,15	2,30	6,83	9,14
JM-T	12,49	8,43	1,56	4,94
TOA	6,54	4,66	4,24	10,5

Para o processo desacoplado, os valores de coeficiente global de transferência de massa se situaram na faixa entre $(1,5 - 12,5) \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$, enquanto no processo acoplado, os valores variam entre $(0,2 - 6,3) \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. A diferença nos resultados obtidos para os processos desacoplado e acoplado se deve a questões experimentais: como a fase orgânica circula pelos dois módulos, foi necessário ajustar as vazões, de modo a garantir que a diferença de pressão entre as fases fluidas fosse mantida constante, e igual, para as duas etapas do processo (extração e reextração).

Tabela 4.8. Coeficientes globais de transferência de massa calculados a partir dos dados experimentais da ECM em processo acoplado.

	$k_G (\cdot 10^7 \text{ m/s})$			
	Membrana Densa		Membrana Porosa	
	Extração	Reextração	Extração	Reextração
1-octanol	3,18	7,82	0,98	1,44
JM-T	2,92	5,93	3,02	0,21
TOA	6,31	1,55	2,31	0,96

Estes resultados de coeficientes globais se assemelham aos registrados na literatura para a extração de ácidos orgânicos empregando contactores com membranas porosas. TONG *et al.* (1998) obtiveram valores de k_G em torno de $2 \cdot 10^{-7}$ m/s para a extração de ácido láctico com o sal quaternário de amônio TOMAC, enquanto HOSSAIN e MAISURIA (2008), para a extração do mesmo ácido empregando a amina TOA, obtiveram $0,4 \cdot 10^{-7}$ m/s $< k_G < 2,30 \cdot 10^{-7}$ m/s. Para a extração de ácido succínico com *n*-butanol, PRASAD e SIRKAR (1988) encontraram um valor de k_G igual a $2 \cdot 10^{-7}$ m/s. As flutuações nos resultados se devem, provavelmente, à diferença na cinética de cada um dos processos e a erros experimentais.

Os coeficientes individuais de transferência de massa nas fases fluidas foram calculados a partir das correlações apresentadas nas Equações 2.12 e 2.16, e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10. Para as aminas, o valor de k_{org} não leva em consideração o efeito da reação química.

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

(Equação 2.12)

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

(Equação 2.16)

O efeito da reação química pode ser incorporado ao coeficiente de transferência de massa na fase orgânica de diversas formas, a mais simples delas através do fator de enriquecimento, ξ , conforme definido nas Equações 2.20 e 2.21. A Tabela 4.10 resume os resultados encontrados para extração com reação química para o processo desacoplado. Para o processo acoplado, esses valores não são obtidos, uma vez que a reextração desloca o equilíbrio do processo, afetando o fluxo permeado.

$$k' = \xi \cdot k$$

(Equação 2.20)

$$\xi = \frac{J_{\text{com reação}}}{J_{\text{sem reação}}}$$

(Equação 2.21)

Tabela 4.9. Número de Reynolds e coeficientes individuais de transferência de massa para a extração de ácido succínico assistida por contactor de membrana.

			Re_{aq}	Re_{org}	k_{aq} ($\cdot 10^6$ m/s)	k_{org} ($\cdot 10^6$ m/s)
Processo Desacoplado	Membrana densa	1-octanol	6,46	0,29	1,05	4,88
		JM-T	6,46	0,33	1,05	4,88
		TOA	6,46	0,31	1,05	4,88
	Membrana porosa	1-octanol	7,40	1,35	2,12	7,99
		JM-T	10,31	1,59	2,46	8,09
		TOA	8,57	1,51	2,12	8,09
Processo Acoplado	Membrana densa	1-octanol	3,29	0,35	0,61	5,18
		JM-T	3,63	0,51	0,66	5,46
		TOA	3,63	0,46	0,66	5,56
	Membrana porosa	1-octanol	7,90	1,18	1,98	7,63
		JM-T	9,27	1,19	2,26	7,35
		TOA	8,74	1,30	2,15	7,86

Tabela 4.10. Estimativas do fator de enriquecimento para a extração reativa de ácido succínico, com fases orgânicas contendo as aminas JM-T e TOA.

Tempo (min)	Membrana Densa		Membrana Porosa	
	ξ_{JM-T}	ξ_{TOA}	ξ_{JM-T}	ξ_{TOA}
1	3,52	2,13	1,65	-
2,5	3,53	2,47	1,27	1,01
5	3,58	2,53	1,33	0,95
10	3,23	2,57	1,28	1,02
15	2,59	2,61	1,16	1,45
30	2,85	2,66	1,12	0,88
60	2,83	2,72	1,41	1,40
90	2,84	2,63	1,08	1,01
120	2,69	2,62	1,40	1,34
180	3,03	2,82	1,37	1,39
240	2,90	2,72	1,28	1,32
300	2,76	2,59	1,69	1,79
360	2,95	2,77	1,75	1,87

Os valores médios de ξ e os coeficientes de transferência de massa com reação química na fase orgânica são mostrados na Tabela 4.11.

A obtenção do coeficiente individual de transferência de massa na membrana depende da morfologia da membrana empregada. Para a membrana porosa, além das características da própria membrana, também se considera as características da fase fluida que preenche os poros da membrana, como mostra a Equação 2.18.

$$k_{memb} = \frac{D \cdot P}{l} \cdot \left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)$$

(Equação 2.18)

Tabela 4.11. Fatores de enriquecimento médio e coeficientes de transferência de massa com reação química para a extração de ácido succínico assistida com contactor de membrana.

	Membrana Densa		Membrana Porosa	
	$\xi_{\text{médio}}$	k_{org}' (m/s)	$\xi_{\text{médio}}$	k_{org}' (m/s)
JM-T	3,02	$1,05 \cdot 10^{-5}$	1,37	$1,11 \cdot 10^{-5}$
TOA	2,60	$1,27 \cdot 10^{-5}$	1,29	$1,04 \cdot 10^{-5}$

Como a membrana porosa escolhida é hidrofóbica, seus poros são preenchidos pela fase orgânica. A determinação do coeficiente de difusão do ácido succínico na fase orgânica foi feita a partir da Equação de Wilke e Chang (POLING *et al.*, 2000), Equação 4.8. Por simplificação, foi considerada apenas a presença do diluente na fase orgânica, já que este é o componente presente em maior volume.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\Phi_B \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot \tilde{V}_A^{0,6}}$$

(Equação 4.8)

Nesta equação, o índice A se refere ao soluto e B, ao solvente, Φ é um fator de associação, igual a 1 para solventes não dissociados, M é a massa molar (130,23 g/mol), T a temperatura (298,15 K), μ a viscosidade (8,55 cP) e \tilde{V} , o volume molar (75 cm³/mol). Disto, resulta $D_{org} = 2,21 \cdot 10^{-6}$ cm²/s. Substituindo este e os demais valores referentes às características da membrana (descritos no item 3.1) na Equação 2,18, obtem-se $k_{memb} = 8,50 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Já a determinação do coeficiente de transferência de massa na membrana densa é uma tarefa mais complexa, uma vez que é necessário conhecer, além das condições de equilíbrio para a extração, o valor do coeficiente de difusão do soluto – neste caso, o ácido succínico – no material da membrana. Para a membrana escolhida, há ainda outra dificuldade: o diacetato de celulose sofre inchamento quando em meio aquoso. Portanto, é preciso determinar o coeficiente de difusão e a sorção do ácido succínico na membrana inchada.

Como não foi encontrado na literatura o valor experimental do coeficiente de difusão do ácido succínico no diacetato de celulose, optou-se por determinar o coeficiente de transferência de massa na membrana densa indiretamente, a partir dos valores conhecidos dos coeficientes de transferência de massa para a extração desacoplada com 1-octanol. Dados k_G , k_{aq} e k_{org} , o valor de k_{memb} pode facilmente ser calculado pela Equação 2.9 (d):

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{P \cdot k_{org}} + \frac{d_i}{d_{lm} \cdot k_{memb}} + \frac{d_i}{d_e \cdot k_{aq}}$$

(Equação 2.9 d)

Substituindo os valores conhecidos na Equação acima, chega-se a $k_{memb} = 4,32 \cdot 10^{-7}$ m/s, valor menor que o encontrado para a membrana porosa, como esperado, já que a camada densa oferece uma resistência maior à transferência de massa.

4.3.5 Avaliação da extração assistida com contactor de membrana

Dos resultados apresentados neste estudo da extração assistida com contactor de membrana, foi possível confirmar a potencial tecnológico da membrana densa escolhida para esse processo. A presença da membrana não interferiu no equilíbrio da extração, tendo sido atingida a mesma eficiência que aquela apresentada nos ensaios de extração líquido-líquido.

Já para a extração assistida com membrana porosa, os diversos problemas experimentais verificados impediram uma análise adequada do processo.

4.4 Avaliação da Extração assistida com Contactor de Membrana em Regime Contínuo

Os resultados apresentados ao longo desta tese tratam da extração de ácido succínico, tanto por contato direto (extração líquido-líquido) quanto da extração assistida com contactor de membrana em regime de operação transiente (batelada). No entanto, o potencial deste processo para substituir o método da precipitação para

remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos depende não só da redução do custo de separação do ácido do meio fermentativo, mas também de um maior rendimento da fermentação.

Por este motivo, sugere-se o acoplamento da extração ao processo fermentativo, de modo a que a remoção do ácido ocorra *in-situ* (KURZROCK e WEUSTER-BOTZ, 2010). Para tanto, é preciso avaliar o comportamento da ECM em operação contínua.

Para alcançar uma avaliação preliminar do potencial de um processo contínuo de extração assistida com contactor de membrana, pode-se valer dos resultados obtidos neste trabalho, utilizando condições de operação semelhantes às empregadas nos experimentos anteriormente apresentados. O primeiro passo é obter uma expressão que represente este processo contínuo de extração. PRASAD e SIRKAR (1992) apresentam o balanço de massa em regime estacionário, desenvolvido a partir do coeficiente global de transferência de massa na fase aquosa, para um sistema de contactor de membrana operando em modo contracorrente, e com única passagem das fases fluidas pelo módulo. Ao fim, é obtida uma expressão, apresentada na Equação 4.9, que relaciona a concentração de soluto na saída do módulo às características da extração e do contactor.

$$C_{aq}^{sai} = \frac{C_{aq}^{ent} \cdot \left(1 - \frac{Q_{aq}}{Q_{org} \cdot P}\right) - \frac{C_{org}^{ent}}{P} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{L \cdot \left(1 - \frac{Q_{aq}}{Q_{org} \cdot P}\right)}{LTU}\right)\right]}{\exp\left(\frac{L \cdot \left(1 - \frac{Q_{aq}}{Q_{org} \cdot P}\right)}{LTU}\right) - \frac{Q_{aq}}{Q_{org} \cdot P}}$$

(Equação 4.9)

sendo *LTU* (*length transfer unit*) o comprimento de uma unidade de transferência, definido por:

$$LTU = \frac{Q_{aq}}{k_G \cdot \pi \cdot d_i \cdot N}$$

(Equação 4.10)

Nessas equações, C_{aq}^{ent} e C_{aq}^{sai} são as concentrações de soluto na fase aquosa, na entrada e na saída do contactor, C_{org}^{ent} , a concentração de soluto na fase orgânica na entrada do contactor, Q_{aq} e Q_{org} as vazões das fases aquosa e orgânica, respectivamente, P é o coeficiente de partição, L o comprimento útil do módulo, k_G o coeficiente global de transferência de massa baseado na fase aquosa, d_i o diâmetro interno da fibra e N , o número de fibras do módulo.

Considerando condições de operação semelhantes à ECM acoplada com 1-octanol:

- $C_{aq}^{ent} = 420 \text{ mol/m}^3$ (aproximadamente 50g/L);
- $C_{org}^{ent} = 0$;
- $P = 0,25$;
- $Q_{aq} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$;
- $Q_{org} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$;
- $k_G = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$;
- $d_i = 170 \cdot 10^{-6} \text{ m}$;
- $N = 7619$,

obtem-se uma redução na concentração de 2%. Este valor baixo se deve às pequenas dimensões do módulo, que resultam em baixo tempo de residência das fases no interior do contactor.

Para aplicação do processo em escala industrial, podem ser utilizados módulos de maiores dimensões, além de associações de módulos. Por exemplo, apenas com o aumento do comprimento útil do módulo para 0,94 m, ou seja, 5 vezes, a recuperação de ácido sobe para 8%. Considerando que a passagem pelo módulo é única, este resultado é satisfatório. Portanto, mesmo para a extração em operação contínua, a extração assistida com contactor com membrana mostra-se uma técnica promissora.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O trabalho desenvolvido nesta tese trouxe uma contribuição importante para o desenvolvimento dos processos de extração de ácidos orgânicos de meios fermentativos, seja essa extração realizada por contato direto (extração líquido-líquido) ou assistida com contactor de membranas. Destacam-se, entre os avanços alcançados, a determinação da estequiometria dos complexos formados na extração reativa e o emprego de membranas na forma de fibras ocas de morfologia densa na extração assistida com contactor.

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

Nos testes de extração de ácido succínico por contato direto (ELL), três extratantes mostraram-se mais eficientes: as aminas primárias Primene JM-T[®] (JM-T) e hexadecilamina (HDA) e a amina terciária trioctilamina, (TOA), alcançando 60% de extração e coeficientes de partição (P) iguais a 1,11, 0,91 e 1,75, respectivamente, para uma solução aquosa contendo 50 g/L de ácido succínico (0,42 mol/L) e fase orgânica com concentração de extratante igual a 0,25 mol/L. Contudo, para a amina HDA, a aplicação prática não é viável, mesmo a eficiência sendo boa, em função da solidificação da fase orgânica. Para as demais fases orgânicas avaliadas, que incluem misturas contendo compostos de fósforo e outras aminas, além do diluente (1-octanol) puro, os valores encontrados situaram-se na faixa entre 0,12 e 0,28. Na avaliação do efeito da temperatura sobre as etapas de extração e reextração, para a faixa entre 25°C e 60°C, a elevação máxima obtida para a eficiência foi de 8 pontos percentuais, para a fase orgânica contendo TOA. Para extração com aminas, a avaliação do efeito da concentração de extratante mostrou aumento de eficiência com o aumento da concentração de amina. Contudo, a curva de carregamento sugere a formação de complexos multiamina, aumentando a complexidade da fase orgânica. Por este motivo,

escolheu-se realizar a extração assistida com contactor de membrana com fases orgânicas com menor concentração de amina.

No estudo da formação de complexos utilizando-se os dados obtidos na ELL a partir da avaliação do carregamento do extratante e dos espectros FTIR e RMN da fase orgânica contendo ácido succínico, foi verificada a formação preferencial de complexo de estequiometria 1:1, para as condições experimentais escolhidas para os ensaios de extração assistida com contactor de membrana (concentração de ácido na fase orgânica igual a 0,42 mol/L, concentração de amina na fase orgânica, 0,25 mol/L e 25°C de temperatura).

Na extração assistida com contactor de membrana, foi avaliado o emprego de uma membrana densa, de diacetato de celulose, e uma membrana porosa, de polipropileno, em processos individuais de extração e reextração e também em processos acoplando essas duas etapas. Foram realizados ensaios com fases orgânicas compostas pelas aminas JM-T e TOA, ambas diluídas em 1-octanol, e também do diluente puro.

Para a membrana densa, como esperado, as eficiências mais elevadas foram obtidas na extração com aminas, com percentuais alcançando 60%, semelhantes aos da extração líquido-líquido. No entanto, os complexos ácido-amina formados tem maior afinidade pela fase orgânica, o que dificulta a reextração e afeta a eficiência de recuperação do processo. Em contrapartida, a reextração do ácido da fase orgânica contendo o diluente puro foi alta, próxima a 80%. Com o acoplamento dos processos, tem-se aumento da eficiência, uma vez que a passagem do ácido succínico da fase orgânica para a nova fase aquosa da reextração provoca o deslocamento do equilíbrio da etapa de extração. O processo de maior eficiência, para essa configuração, foi o que empregou o diluente puro, para o qual se obteve um percentual de recuperação de 41%, representando um ganho de eficiência de 23 pontos percentuais em relação ao processo desacoplado.

Na extração empregando membrana porosa, é provável que o preenchimento dos poros pela fase orgânica não foi completa, prejudicando a transferência do ácido para a fase orgânica e, e seguida, para a nova fase aquosa, resultando em eficiências muito abaixo das obtidas nos ensaios por contato direto. Esse resultado impediu uma

comparação adequada entre as membranas, e também com registros da literatura para processos semelhantes.

Os coeficientes globais de transferência de massa obtidos para as membranas densa e porosa foram da ordem de $(1,5 - 12,5) \cdot 10^{-7}$ m/s no processo desacoplado, enquanto no processo acoplado, os valores variam entre $(0,2 - 6,3) \cdot 10^{-7}$ m/s. Estes valores estão dentro das faixas observadas na literatura, para extrações semelhantes.

Do ponto de vista técnico, para que a extração assistida com contactor de membrana possa substituir o método da precipitação na remoção de ácidos orgânicos de meios fermentativos, muito ainda precisa ser aprimorado. Em especial, é crucial melhorar a eficiência da etapa de reextração de processos envolvendo aminas, já que estas se mostram como os extratantes mais apropriados para a extração de ácidos orgânicos, em geral, e do ácido succínico, em particular. No entanto, os resultados apresentados nessa tese mostram que a ECM é um processo que tem potencial para aplicação em escala industrial, principalmente se empregado em configuração acoplada, e regime contínuo.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

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

- Avaliar o efeito de variáveis de processo sobre a eficiência da reextração em processos empregando aminas, ou mesmo avaliar o emprego de metodologias alternativas de modo a melhorar a recuperação do ácido succínico da fase orgânica;
- Ampliar o estudo da extração assistida com contactores de membrana, avaliando outros módulos comerciais de membrana microporosa, e também módulos de membrana de outros materiais;

- Realizar a extração em contactor alimentando nos módulos de membrana um meio fermentativo real, visando avaliar o desempenho do processo sob tais condições;
- Desenvolver um modelo para descrever a extração assistida com contactor de membrana especialmente para a extração reativa;
- Propor um processo contínuo para extração assistida com contactor de membrana em larga escala, incluindo estudo de viabilidade técnica e econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABACI, H. E., 2008, *Modeling of Hemodialysis Operation*. M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey.
- ABELS, C., CARSTENSEN, F., WESSLING, M., 2013, “Membrane Processes in Biorefinery Applications”. *Journal of Membrane Science*, vol. 444, pp. 285-317.
- ACHOUR, D., MALMARY, G. H., PUTRANTO, A., *et al.*, 1994, “Liquid-liquid Equilibria of Lactic Acid between Water and Tris(6-methylheptyl)amine and Tributyl Phosphate in Various Diluents”. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 39, pp. 711-713.
- AGRAHARI, G. K., PANDEY, N., VERMA, N., *et al.*, 2014, “Membrane Contactor for Reactive Extraction of Succinic Acid from Aqueous Solution by Tertiary Amine”. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, n. 11 (Nov), pp. 2705-2714.
- AKHTAR, J., IDRIS, A., AZIZ, R. A., 2014, “Recent Advances in Production of Succinic Acid from Lignocellulosic Biomass”. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 98, pp. 987-1000.
- ALEX, S., BIASOTTO, F., AROCA, G., 2009, “Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions Using Hollow Fibre Liquid-Liquid Contactor”. *Desalination*, v. 241, pp. 337-341.
- ALKAYA, E., KAPTAN, S., OZKAN, L., *et al.*, 2009, “Recovery of Acids from Anaerobic Acidification Broth by Liquid-liquid Extraction”. *Chemosphere*, vol. 77, pp. 1137-1142.
- AMARAL, R. A., 2009, *Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- AŞCI, Y. S., İNCI, İ., 2010, "Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents". *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, pp. 847-851.
- ASSUNÇÃO, F. C. R. (Sup.), 2010, *Química Verde no Brasil: 2010-2030*. Relatório do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, CGEE, Brasília, DF.
- BABIĆ, K., van der HAM, a. G. J., HAAN, A. B., 2009, "Reactive Extraction of Aldehydes from Aqueous Solutions with Primene[®] JM-T". *Separation and Purification Technology*, v. 66, pp. 525-531.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed. England, John Wiley and Sons.
- BARROW, G. M., YERGER, E. A., 1954, "Acid-Base Reactions in Non-dissociating Solvents. Acetic Acid and Triethylamine in Carbon Tetrachloride and Chloroform". *Journal of the American Chemical Society*, v. 76, pp. 5211-5216.
- BAXTER HEALTHCARE, 2010. *High Performance Dialyzers for Total Patient Care*. Catálogo de Produto. Disponível em <http://www.baxter.com/downloads/health_care_professionals/products/AL09086_cellulosic_brochure_final.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2010, 20:45.
- BCC RESEARCH, 2014, *Biorefinery Products: Global Markets*. Disponível em <<http://www.bccresearch.com/market-research/energy-and-resources/biorefinery-products-market-egy117a.html>>. Acesso em 06 mar. 2015, 14:43.
- BECHTOLD, I., BRETZ, K., KABASCI, S. *et al.*, 2008, "Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources". *Chemical Engineering & Technology*, v. 31, n. 5, pp. 647-654.
- BEERTHUIS, R., ROTHENBERG, G., SHIJU, N. R., 2015, "Catalytic Routes towards Acrylic Acid, Adipic Acid and ϵ -Caprolactam Starting from Biorenewables". *Green Chemistry*, vol. 17, pp. 1341-1361.

- BIELUSZKA, P., ZAKRZEWSKA, G., CHAJDUK, E., *et al.*, 2014, “Liquid-liquid Extraction of Uranium(VI) in the System with a Membrane Contactor”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.*, vol. 299, pp. 611-619.
- BIOAMBER, 2012a, *BioAmber Partners with Mitsubishi Chemical in Succinic Acid*. Disponível em <<http://www.bio-amber.com/bioamber/en/news/article?id=459>>. Acesso em 24 set. 2012, 09:54.
- BIOAMBER, 2012b, *Succinic Acid*. Disponível em <http://www.bio-amber.com/bioamber/en/products/succinic_acid>. Acesso em 19 set. 2012, 13:02.
- BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M., 2004, *Manual de Operações Unitárias*. Brasil, Editora Hemus.
- BRASKEM, 2015, *Polietileno Verde I'm GreenTM*. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>. Acesso em 07 mar. 2015, 08:49.
- CARAVACA, C., ALGUACIL, F. J., SASTRE, A., 1996, “The Use of Primary Amines in Gold(I) Extraction from Cyanide Solutions”. *Hidrometallurgy*, vol. 40, pp. 263-275.
- CHAUDHURI, J. B., PYLE, D. L., 1992, “Emulsion Liquid Membrane Extraction of Organic Acids – II. Experimental”. *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 1, pp. 49-56.
- CHEN, C. C., JU, L.-K., 2002, “Coupled Lactic Acid Fermentation and Absorption”. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 59, pp. 170-174.
- CHERUBINI, F., 2010, “The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals”. *Energy Conversion and Management*, v. 51, pp. 1412-1421.
- CHERUBINI, F., STRØMMAN, A. H., 2011, “Chemicals from Lignocellulosic Biomass: Opportunities, Perspectives, and Potential of Biorefinery Systems”. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 5, pp. 548-561.

- CLARK, W. R., GAO, D., 2002, "Properties of Membranes Used for Hemodialysis Therapy". *Seminars in Dialysis*, vol. 15, n. 1 (Jan), pp. 191-195.
- COK, B., TSIROPOULOS, I., ROES, A. L., *et al.*, 2014, "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*, vol. 8, pp. 16-29.
- CUSSLER, E. L., 2007, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3 ed., New York, Cambridge University Press.
- D'ELIA, N. A., DAHURON, L., CUSSLER, E.L., 1986 "Liquid-Liquid Extractions with Microporous Hollow Fibers". *Journal of Membrane Science*, n. 29, pp. 309-319.
- DANESI, P. R., CIANETTI, C., VIOLANTE, V., 1983, "Induction time in metal Permeation Process through Supported Liquid Membranes". *Journal of Membrane Science*, v. 14, pp. 175-186.
- DATTA, R., GLASSNER, D. A., JAIN, M. K. *et al.*, 1992, *Fermentation and Purification Process for Succinic Acid*, US Patent, No. 5,168,055.
- DATTA, R., HENRY, M., 2006, "Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes and Technologies – A Review". *Journal of Technology and Biotechnology*, v. 81, pp. 1119-1129.
- DAVISON, B. H., NGHIEM, N. P., RICHARDSON, G. L., 2004, "Succinic Acid Adsorption from Fermentation Broth and Regeneration". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 113, pp. 653-669.
- DELHOMME, C., WEUSTER-BOTZ, D., KÜHN, F. E., 2009, "Succinic Acid from Renewable Resources as a C₄ Building-block Chemical – A Review of the Catalytic Possibilities in Aqueous Media". *Green Chemistry*, v. 11, pp. 13-26.
- DRIOLI, E., CRISCUOLI, A., CURCIO, E., 2005a, *Membrane Contactors: Applications and Potentialities*. Membrane Science and Technology Series, Vol. 11, Elsevier Science.

- DRIOLI, E., CURCIO, E., DI PROFIO, G., 2005b, "State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors". *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, n. A3, pp. 223-233.
- DUKE, M. C., LIM, A., LUZ, S. C. *et al.*, 2008, "Lactic Acid Enrichment with Inorganic Nanofiltration and Molecular Sieving Membranes by Pervaporation". *Food and Bioproducts Processing*, v. 86, pp. 290-295.
- EFE, Ç., PIETERSE, M., GASCON, J., *et al.*, 2010a, "Minimization of Chemicals Use During Adsorptive Recovery of Succinic Acid". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 3794-3801.
- EFE, Ç., van der WIELEN, L. A. M., STRAATHOF, A. J. J., 2010b, "High Silica Zeolites as an Alternative to Weak Base Adsorbents in Succinic Acid Recovery". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, pp. 1837-1843.
- EFE, Ç., van der WIELEN, L. A. M., STRAATHOF, A. J. J., 2013, "Techno-economic Analysis of Succinic Acid Production using Adsorption from Fermentation Medium". *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 479-492.
- ERICKSON, B., NELSON, J. E., WINTERS, P., 2012, "Perspective on Opportunities in Industrial Biotechnology in Renewable Chemicals". *Biotechnology Journal*, vol. 7, pp.176-185.
- ESCUADERO, I., RUIZ, M. O., 2011, "Extraction of Betaine from Beet Molasses using Membrane Contactors". *Journal of Membrane Science*, vol. 372, pp. 258-268.
- FADAEI, F., SHIRAZIAN, S., ASHRAFIZADEH, S. N., 2011, "Mass Transfer Simulation of Solvent Extraction in Hollow-fiber Membrane Contactors". *Desalination*, v. 275, pp. 126-132.
- FOGLER, H. S., 1999, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Terceira Edição. Brasil, LTC Editora.
- GABELMAN, A., HWANG, S.-T., 1999, "Hollow Fiber Membrane Contactors". *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.

- GAWROŃSKI, R., WRZESIŃSKA, B., 2000, "Kinetics of Solvent Extraction in Hollow-Fiber Contactors". *Journal of Membrane Science*, v. 168, pp. 213-222.
- GUSAKOVA, G. V.; DENISOV, G. V.; SMOLYANSKII, A. L., 1986, "Infrared Spectra and Structures of Complexes Formed by Dibasic Carboxylic Acids with Amines in Nonaqueous Solvents: Malonic Acid". *Russian Journal of General Chemistry*, 56, pp. 531-536.
- HAN, D. H., HONG, Y. K., HONG, W. H., 2000, "Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping". *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 5 (Sep), pp. 528-533.
- HARINGTON, T., HOSSAIN, Md. M., 2008, "Extraction of Lactic Acid into Sunflower Oil and its Recovery into an Aqueous Solution". *Desalination*, v. 218, pp. 287-296.
- HERMANN, B. G., BLOK, K., PATEL, M. K., 2007, "Producing Bio-based Bulk Chemicals using Industrial Biotechnology Saves Energy and Combates Climate Change". *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 22, pp. 7915-7921.
- HYVÄRINEN, A., LIHAVAINEN, H., GAMAN, A. *et al.*, 2006, "Surface Tensions and Densities of Oxalic, Malonic, Succinic, Maleic, Malic and *cis*-Piconic Acids". *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 41, pp. 1461-1465.
- HO, W. S. W., LI, N. N., 1992, "Emulsion Liquid Membranes". In: Ho, W. S. W. e Sirkar, K. K. (eds), *Membrane Handbook*, chapter 36, New York, USA. Van Nostrand.
- HONG, S. H., 2007, "Systems Approaches to Succinic Acid-producing Microorganisms". *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 12, pp. 73-79.
- HONG, Y. K., HAN, D. H., HONG, W. H., 2002, "Water Enhanced Solubilities of Succinic Acid in Reactive Extraction Using Tertiary Amines/Alcohols Systems". *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 1, pp. 83-86.
- HONG, Y. K., HONG, W. H., 2000, "Equilibrium Studies on Reactive Extraction of Succinic Acid from Aqueous Solutions with Tertiary Amines". *Bioprocess Engineering*, v. 22, pp. 477-481.

- HOSSAIN, Md. M., MAISURIA, J. L., 2008, "Effects of Organic Phase, Fermentation Media, and Operating Conditions on Lactic Acid Extraction". *Biotechnology Progress*, v. 24, pp. 757-765.
- HOWARD-LOCK, H. E., LOCK, C. J. L., MARTINS, L. M., 1991, "Amino Acid/Zwitterion Equilibria II: Vibrational and NMR studies of Substituted Thiazolidine-4-carboxylic Acids". *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 69, pp. 1721-1727.
- HUANG, C., XU, T., ZHANG, Y. *et al.*, 2007, "Application of Electrodialysis to the Production of organic Acids: State-of-the-art and recent developments". *Journal of Membrane Science*, v. 288, pp. 1-12.
- HUH, Y. S., JUN, Y.-S., HONG, Y. K. *et al.*, 2006, "Effective Purification of Succinic Acid from Fermentation Broth Produced by *Mannheimia succiniciproducens*". *Process Biochemistry*, v. 41, pp. 1461-1465.
- INGALE, M. N., MAHAJANI, V. V., 1996, "Recovery of Carboxylic Acids, C₂-C₆, from an Aqueous Waste Stream Using Tributylphosphate (TBP): Effect of Presence of Inorganic Acids and Their Sodium Salts". *Separations Technology*, v. 6, pp. 1-7.
- JANSEN, M. L. A., van GULIK, W. M., 2014, "Towards Large Scale Fermentative Production of Succinic Acid". *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 30, pp. 190-197.
- JONG, E. de, HIGSON, A., WALSH, P. *et al.*, 2012, "Product developments in the Bio-based Chemicals Arena". *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, pp. 606-624.
- JUANG, R.-S., CHEN, J.-D., 2000, "Mass Transfer Modeling of Citric and Lactic Acids in a Microporous Membrane Extractor". *Journal of Membrane Science*, v. 164, pp. 67-77.
- JUANG, R.-S., HUANG, R.-H., 1996, "Comparison of Extraction Equilibria of Succinic and Tartaric Acids from Aqueous Solutions with Tri-*n*-octylamine", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 1944-1950.

- JUANG, R.-S., HUANG, R.-H., 1997, "Kinetic Studies on Lactic Acid extraction with Amine Using a Microporous Membrane-Based Stirred Cell". *Journal of Membrane Science*, v.129, pp. 185-196.
- JUANG, R.-S., LO, R.-H., 1994, "Mass Transfer Characteristics of a Membrane Permeation Cell and its Application to the Kinetic Studies of Solvent Extraction". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 4, pp. 1001-1010.
- JUN, Y.-S., LEE, E. Z., HUH, Y. S. *et al.*, 2007, "Kinetic Study for the extraction of Succinic Acid with TOA in Fermentation Broth; Effects of pH, Salt and Contaminated Acid". *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, pp. 8-13.
- KANG, S. H., CHANG, Y. K., 2005, "Removal of Organic Acids Salts from Simulated Fermentation Broth Containing Succinate by Nanofiltration". *Journal of Membrane Science*, v. 246, pp. 49-57.
- KERTES, A. S., KING, C. J., 1986, "Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids". *Biotechnology and Bioengineering*, v. 28, pp. 269-282.
- KESHAV, A., WASEWAR, K. L., 2010, "Back Extraction of Propionic Acid from Loaded Organic Phase". *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 2751-2757.
- KIM, D. Y., YIM, S. C., LEE, P. C. *et al.*, 2004, "Batch and Continuous fermentation of Succinic Acid from Wood Hydrolysate by *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E". *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, pp. 648-653.
- KISLIK, V. S., 2012, *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. The Netherlands, Elsevier.
- KLAASSEN, R., FERON, P., JANSEN, A., 2008, "Membrane Contactor Applications". *Desalination*, v. 224, pp. 81-87.
- KOCHERGINSKY, N. M., YANG, Q., SEELAM, L., 2007, "Recent Advances in Supported Liquid Membrane Technology". *Separation and Purification Technology*, v. 53, pp. 171-177.

- KRONEMBERGER, F. A., 2007, *Produção de Ramnolipídeos por Pseudomonas aeruginosa PAI em Biorreator com Oxigenação por Contactor de Membranas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- KRZYZANIAK, A., SCHUUR, B., de HAAN, A., 2011, “Extractant Screening for Bio-Based Recovery of Carboxylic Acids”. In: *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference*, Santiago, Chile, Out.
- KURZROCK, T., WEUSTER-BOTZ, D., 2010, “Recovery of Succinic Acid from Fermentation Broth”. *Biotechnology Letters*, v. 32, pp. 331-339.
- LEE, E. Z., HUH, Y. S., JUN, Y.-S., *et al.*, 2008, “Effect of Operating Variables on Back-extraction Characteristics of Succinic Acid from Organic Phase”. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 13, pp. 342-346.
- LEE, L. T. C., HO, W.-S., LIU, K.-J., 1976, *Membrane Solvent Extraction*, US Patent, No. 3,956,112.
- LEE, S. C., HYUN, K. S., 2010, “Development of an Emulsion Liquid Membrane System for Separation of Acetic Acid from Succinic Acid”. *Journal of Membrane Science*, v. 350, pp. 333-339.
- LEE, S. C., KIM, H. C., 2011, “Batch and Continuous Separation of Acetic Acid from Succinic Acid in a Feed Solution with High Concentrations of Carboxylic Acids by Emulsion Liquid Membranes”. *Journal of Membrane Science*, vol. 367, pp. 190-196.
- LI, Q., WANG, D., WU, Y. *et al.*, 2010, “One Step Recovery of Succinic Acid from Fermentation Broths by Crystallization”. *Separation and Purification Technology*, v. 72, pp. 294-300.
- LI, Z., QIN, W., WANG, M., *et al.*, 2002, “Equilibrium of Extraction of Succinic, Malic, Maleic and Fumaric Acids with Trioctylamine”. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, pp. 281-285.

- LIDE, D. R. (ed.), 2007, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet version of 87th Edition. Disponível em <<http://www.hbcnetbase.com>>. Acesso em 05 abr. 2012, 18:32.
- LIEW, M. K. H., TANAKA, S., MORITA, M., 1995, "Separation and Purification of Lactic Acid: Fundamental Studies on the Reverse Osmosis Down-Stream Process". *Desalination*, v. 101, pp. 269-277.
- LIN, C. S. K., LUQUE, R., CLARK, J. H. *et al.*, 2012, "Wheat-based Biorefining Strategy for Fermentative Production and Chemical Transformations of Succinic Acid". *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v. 6, pp. 88-104.
- LÓPEZ-GARZÓN, C. S., STRAATHOF, A. J. J., 2014, "Recovery of Carboxylic Acids Produced by Fermentation". *Biotechnology Advances*, vol. 32, pp. 873-904.
- MAISURIA, J. L., HOSSAIN, Md. M., 2007, "Equilibrium Studies of the Extraction and Re-extraction of Lactic Acid". *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, pp. 665-670.
- MARTÁK, J., SCHLOSSER, Š., VLČKOVÁ, S., 2008, "Pertraction of Lactic Acid Through Supported Liquid Membranes Containing Phosphonium Ionic Liquid". *Journal of Membrane Science*, v. 318, pp. 298-310.
- MATSUMOTO, M., OTONO, T., KONDO, K., 2001, "Synergistic Extraction of Organic Acids with Tri-*n*-octylamine and Tri-*n*-butylphosphate". *Separation and Purification Technology*, v. 24, pp. 337-342.
- McKINLAY, J. B.; VIEILLE, C.; ZEIKUS, J. G., 2007. "Prospects for a Bio-based Succinate Industry". *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 76, pp. 727-740.
- MEYNIAL-SALLES, I., DOROTYN, S., SOUCAILLE, P., 2008, "A New Process for the Continuous Production of Succinic Acid from Glucose at High Yield, Titer and Productivity". *Biotechnology and Bioengineering*, v. 99, n. 1 (Jan), pp. 129-135.

- MINNTECH, 2014. *FiberFlo® Hollow Fiber Capsule Filters*. Catálogo de Produto. Disponível em <[http://www.mcpur.com/main/library/12_brochures/50090-266_\(FiberFloCapsuleFilters\).pdf](http://www.mcpur.com/main/library/12_brochures/50090-266_(FiberFloCapsuleFilters).pdf)>. Acesso em: 25 ago. 2014, 11:34.
- MORAES, L. S., 2011, *Extração líquido-Líquido de Ácido Succínico Usando Contactores com Membranas de Fibra Oca*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MULDER, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- NIITSU, M., SEKINE, T., 1978, “Solvent Extraction Equilibria of Acids. VI. The Extraction of Several Mono- and Dicarboxylic Acids with Trioctylphosphine Oxide in Hexane”. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 51, p. 705.
- NOLL, H., FRITZ, M., SIEBENHOFER, M., 2011, “Recycling of Heavy Metal Ions in a Continuously Operated Supported liquid Membrane Reactor”. In: *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference*, Santiago, Chile, Out.
- OCTAVE, S., THOMAS, D., 2009, “Biorefinery: Toward an Industrial Metabolism”. *Biochimie*, vol. 91, pp. 659-664.
- OKINO, S., NOBURYU, R., SUDA, M. *et al.*, 2008, “An Efficient Succinic Acid Production Process in a Metabolically Engineered *Corynebacterium glutamicum* Strain”. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 81, pp. 459-464.
- OLIVEIRA, F. S., ARAÚJO, J. M. M., FERREIRA, R., *et al.*, 2012, “Extraction of *l*-Lactic, *l*-Malic, and Succinic Acids using Phosphonium-based Ionic Liquids”. *Separation and Purification Technology*, vol. 85, pp. 137-146.
- OLIVEIRA, K. B., 2013, *Estudo da Extração de Cobre Utilizando Contactores por Membranas em Comparação com o Processo de Extração por Solvente Convencional*. Exame de Qualificação ao Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/UFPA, Belém, PA, Brasil.

- ORJUELA, A., ORJUELA, A., LIRA, C. T., *et al.*, 2013, “A Novel Process for Recovery of Fermentation-derived Succinic Acid: Process Design and Economic Analysis”. *Bioresource Technology*, vol. 139, pp. 235-241.
- ORJUELA, A., YANEZ, A. J., PEEREBOOM, L., *et al.*, 2011, “A Novel Process for Recovery of Fermentation-derived Succinic Acid”. *Separation and Purification Technology*, vol. 83, pp. 31-37.
- OTERO, J.M., NIELSEN, J., 2010, “Industrial Systems Biology”. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 105, n. 3 (Fev), pp. 439-460.
- PAL, P., SIKDER, J., ROY, S. *et al.*, 2009, “Process Intensification in Lactic Acid Production: A review of Membrane Based Process”. *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, pp. 1549-1559.
- PATEL, M. (Co-Ord.), 2006, *Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources – The Potencial of White Technology*. The BREW Project, Final Report, European Commission’s GROWTH Programme, Utrecht, Netherlands.
- PERVAIZ, M., CORREA, C. A., 2009, “Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, pp. E9-E11.
- PINAZO, J. M., DOMINE, M. E., PARVULESCU, V., *et al.*, 2015, “Sustainability Metrics for Succinic Acid Production: A Comparison between Biomass-based and Petrochemical Routes”. *Catalysis Today*, v. 239, pp. 17-24.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P., 2000. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th Ed., McGraw-Hill.
- PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1988, “Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules”. *AIChE Journal*, v. 34, n.2 (Feb.), pp. 177-188.

- PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1992, “Membrane-Based Solvent Extraction”. In: Ho, W. S. W. e Sirkar, K. K. (eds), *Membrane Handbook*, chapter 41, New York, USA. Van Nostrand.
- PROCHASKA, K., STASZAK, K., WOŹNIAK-BUDYCH, M. J., *et al.*, 2014, “Nanofiltration, Bipolar Electrodialysis and Reactive Extraction Hybrid System for Separation of Fumaric Acid from Fermentation Broth”. *Bioresource Technology*, vol. 167, pp. 219-225.
- QI, Z., CUSSLER, E. L., 1985, “Microporous Hollow Fibers for Gas Adsorption”. *Journal of Membrane Science*, v. 23, pp. 321-345.
- QIN, W., CAO, Y., LUO, X., *et al.*, 2001, “Extraction Mechanism and Behaviour of Oxalic Acid by Trioctylamine”. *Separation and Purification Technology*, vol. 24, pp. 419-426.
- RATCHFORD, W. P., HARRIS Jr., E. H., FISHER, C. H. *et al.*, 1951, “Extraction of Lactic Acid from Water Solution by Amine-Solvent Mixtures”. *Engineering and Process Development*, v. 43, n. 3 (Mar), pp. 778-781.
- RATHMANN, R., 2012, *Impactos da Adoção de Metas de Redução e Emissão de Gases de Efeito Estufa sobre a Competitividade de Setores Industriais Energointensivos no Brasil*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- REED, B. W., SEMMENS, M. J., CUSSLER, E. L., 1995, “Membrane Contactors”. In: Noble, R. D., Stern, S. A. (eds), *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, chapter 10, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B. V.
- RESENDE, L. V., 2011, *Recuperação de Európio e Ítrio de Monitores de Computadores Sucateados por Meio de Técnicas Hidrometalúrgicas*. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais/CDTN, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- ROBBINS, L. A., CUSACK, R. W., 1999, “Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment”. In: Perry, R. H., Green, D. W. (eds), *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, 7 ed., chapter 15*, New York, USA. McGraw-Hill.

- RODRIGUES, J. A., 2011a, “Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis”. *Química Nova*, vol.34, nº 7, pp. 1242-1254.
- RODRIGUES, S. A., 2011b, *Aplicação de Diferentes Misturas Extratantes Comerciais Aplicadas à Purificação de Ácido Fosfórico Industrial*. Dissertação de M.Sc., Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- RODRÍGUEZ, M., GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J., LUQUE, S. *et al.*, 2006, “Extractive Ultrafiltration for the Removal of Carboxylic Acids”. *Journal of Membrane Science*, v. 274, pp. 209-218.
- SANDLER, S. I., 1996. “Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical Environmental and Biochemical Engineering”. *Fluid Phase Equilibria* v.116, pp. 343-353.
- SANTANILLA, A. J. M., 2012, *Recuperação de Níquel a partir do Licor de Lixiviação de Placas de Circuito Interno de Telefones Celulares*. Dissertação de M.Sc., Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- SANTOS, F. R. A., BORGES, C. P., FONSECA, F. V., 2015, “Polymeric Materials for Membrane Contactor Devices Applied to Water Treatment by Ozonation”. Artigo em Submissão.
- SCHLOSSER, Š, KERTÉSZ, R., MARTÁK, J., 2005 “Recovery and Separation of Organic Acids by Membrane-Based Solvent Extraction and Pertraction: An Overview with a Case Study on Recovery of MPCA”, *Separation and Purification Technology*, n. 41, pp. 237-266.
- SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., 1952, *Absorption and Extraction*. Chemical Engineering Series. United States of America, McGraw-Hill Book Company.
- SHMIDT, V. S., 1971, *Amine Extraction*. Israel Program for Scientific Translations Ltd., Israel, Keter Press.

- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., 2005, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Seventh Edition. United States of America, John Wiley & Sons, Inc.
- SIRKAR, K. K., 1997, “Membrane Separation Technologies: Current Developments”, *Chemical Engineering Communications*, v. 157, pp. 145-184.
- SIRKAR, K. K., 2008, “Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes – An Overview”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, pp. 5250-5266.
- SPIILDO, K., BLOKHUS, A. M., ANDERSON, A., 2001, “Surface and Interfacial Properties of Octanoic Acid-Octylamine Mixtures in Isooctane-Water Systems: Influence of Acid:Amine Molar Ratio and Aqueous Phase pH”. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 243, pp. 483-490.
- STATSOFT, INC. (2007). *Statistica* (data analysis software system), version 8.0.
- SUN, X., WANG, Q., ZHAO, W. *et al.*, 2006, “Extraction and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth by Esterification and Hydrolysis Method”. *Separation and Purification Technology*, v. 49, pp. 43-48.
- SUN, Y., YAN, L., FU, H., *et al.*, 2014, “Salting-out Extraction and Crystallization of Succinic Acid from Fermentation Broths”. *Process Biochemistry*, vol. 49, pp. 506-511.
- TAMADA, J. A., KERTES, A. S., KING, C. J., 1990, “Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1319-1326.
- TAMADA, J. A., KING, C. J., 1990a, “Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1327-1333.
- TAMADA, J. A., KING, C. J., 1990b, “Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Co-extraction, and Process

- Considerations”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1333-1338.
- TANIGUCHI, M., KOTANI, N., KOBAYASHI, T., 1987, “High Concentration Cultivation of Lactic Acid Bacteria in Fermentor with Cross-flow Filtration”. *Journal of Fermentation Technology*, v. 65, n. 2, pp. 179-184.
- TONG, Y., HIRATA, M., TAKANASHI, H. *et al.*, 1998, “Extraction of Lactic Acid from Fermented Broth with Microporous Hollow Fiber Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 143, pp. 81-91.
- TONG, Y., HIRATA, M., TAKANASHI, H. *et al.*, 1999, “Back-extraction of Lactic Acid from Microporous Hollow Fiber Membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 157, pp. 189-198.
- TREYBAL, R. E., 1963, *Liquid Extraction*. Second Edition. United States of America, McGraw-Hill Book Company.
- TROMP, M., BURGARD, M., LEROY, M. J. F., *et al.*, 1988, “Extraction of Gold and Silver Cyanide Complexes through Supported Liquid Membranes Containing Macrocyclic Extractants”. *Journal of Membrane Science*, v. 38, pp. 295-300.
- TUNG, L. A., KING, C. J., 1994, “Sorptions and Extraction of Lactic Acid and Succinic Acids at $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$. 1. Factors Governing Equilibria”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 3217-3223.
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2015, *Short-Term Energy Outlook*. Disponível em <http://www.eia.gov/forecasts/steo/report/global_oil.cfm>. Acesso em 06 mar. 2015, 10:19.
- WAGHMARE, M. D., WASEWAR, K. L., SONAWANE, S. S., *et al.*, 2013, “Reactive Extraction of Picolinic and Nicotinic Acid by Natural Non-toxic Solvent”. *Separation and Purification Technology*, vol. 120, pp.296-303.
- WASEWAR, K. L., 2005, “Separation of Lactic Acid: Recent Advances”. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 19, n. 2, pp. 159-172.

- WASEWAR, K. L., HEESINK, A. B. M., VERSTEEG, G. F. *et al.*, 2002, “Equilibria and Kinetics for Reative Extraction of Lactic Acid Using Alamine 336 in Decanol”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, pp.1068-1075.
- WASEWAR, K. L., YAWALKAR, A. A., MOULIJN, J. A. *et al.*, 2004, “Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with reactive Extraction: A Review”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 5969-5982.
- WEISER, R. B., GEANKOPLIS, C. J., 1955, “Lactic Acid Purification by Extraction”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, n. 4 (Apr), pp.858-863.
- WERPY, T., PETERSEN, G. (Eds.), 2004, *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. NREL Report, US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, USA. Disponível em <<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>>. Acesso em 24 ago. 2012, 14:39.
- YANKOV, D., MOLINIER, J., ALBERT, J. *et al.*, 2004, “Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Tri-*n*-octylamine Dissolved in Decanol and Dodecane”, *Biochemical Engineering Journal*, v. 21, pp. 63-71.
- YE, K., JIN, S., SHIMIZU, K., 1996, “Performance Improvement of Lactic Acid Fermentation by Multistage Extractive Fermentation”. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 81, n. 3, pp. 240-246.
- YEDUR, S., BERGLUND, K. A., DUNUWILA, D. D., 2001, *Succinic Acid Production and Purification*, US Patent, No. 6,265,190 B1.
- YERGER, E. A., BARROW, G. M., 1955, “Acid-Base Reactions in Non-dissociating Solvents. Acetic Acid and Diethylamine in Carbon Tetrachloride and Chloroform”. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 4474-4481.
- YOUNAS, M., DRUON-BOCQUET, S., SANCHEZ, J., 2011, “Experimental and Theoretical Mass Transfer Transient Analysis of Copper Extraction using

Hollow Fiber Membrane Contactors”. *Journal of Membrane Science*, v. 382, pp. 70-81.

ZEIKUS, J. G., JAIN, M. K., ELANKOVAN, P., 1999, “Biotechnology of Succinic Acid Production and Markets for Derived Industrial Products”. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 51, pp. 545-552.

ZHENG, P., FANG, L. XU, Y. *et al.*, 2010, “Succinic Acid Production from corn stover by Simultaneous Saccharification and Fermentation using *Actinobacillus succinogenes*”. *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 7889-7894.

ANEXOS

Anexo 1: Espectros FTIR Completos

A seguir, são apresentados os espectros FTIR para fases orgânicas carregadas de ácido succínico, obtidas a partir da extração líquido-líquido em diferentes condições. Os espectros foram obtidos na região entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .

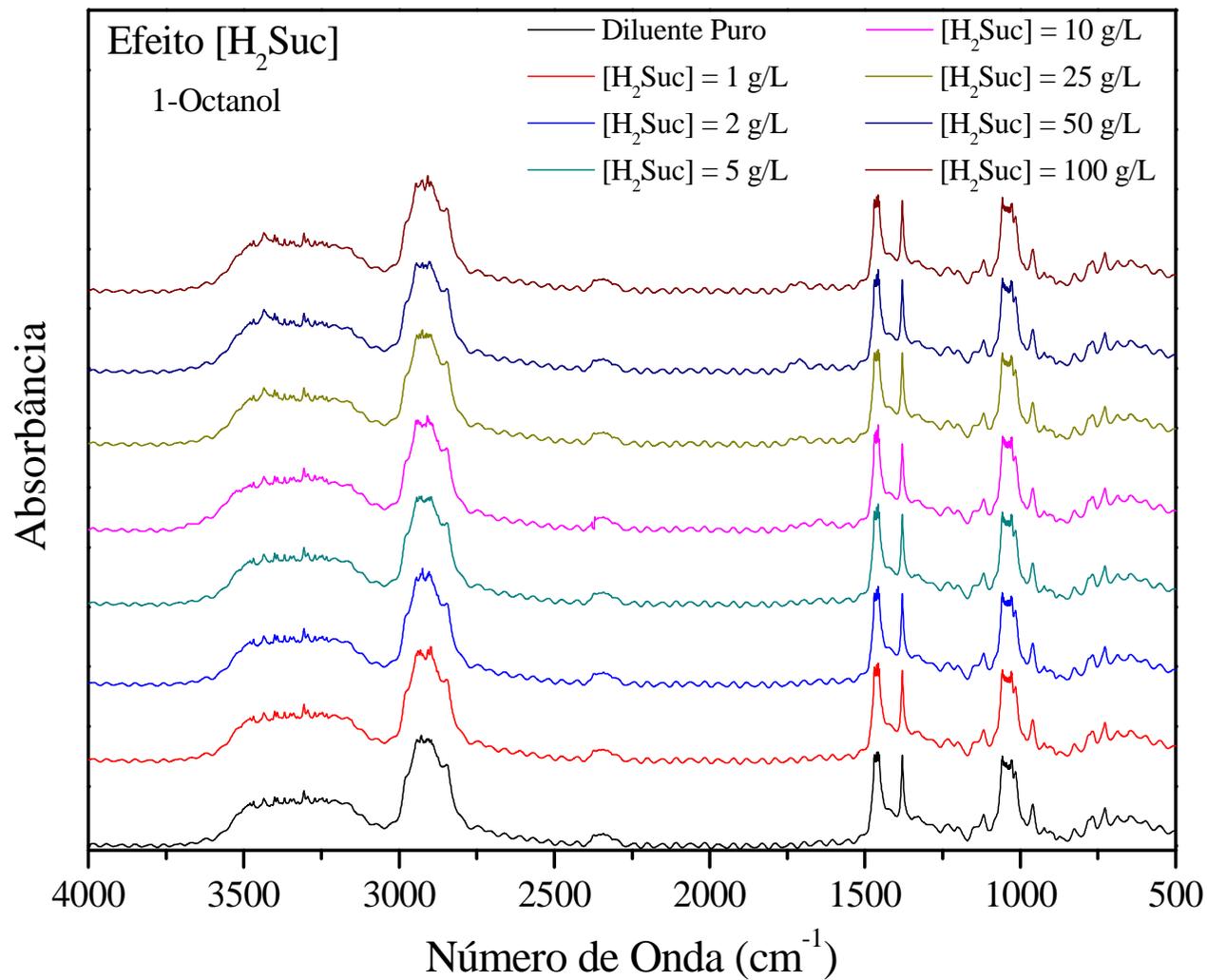


Figura A.49. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por 1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.

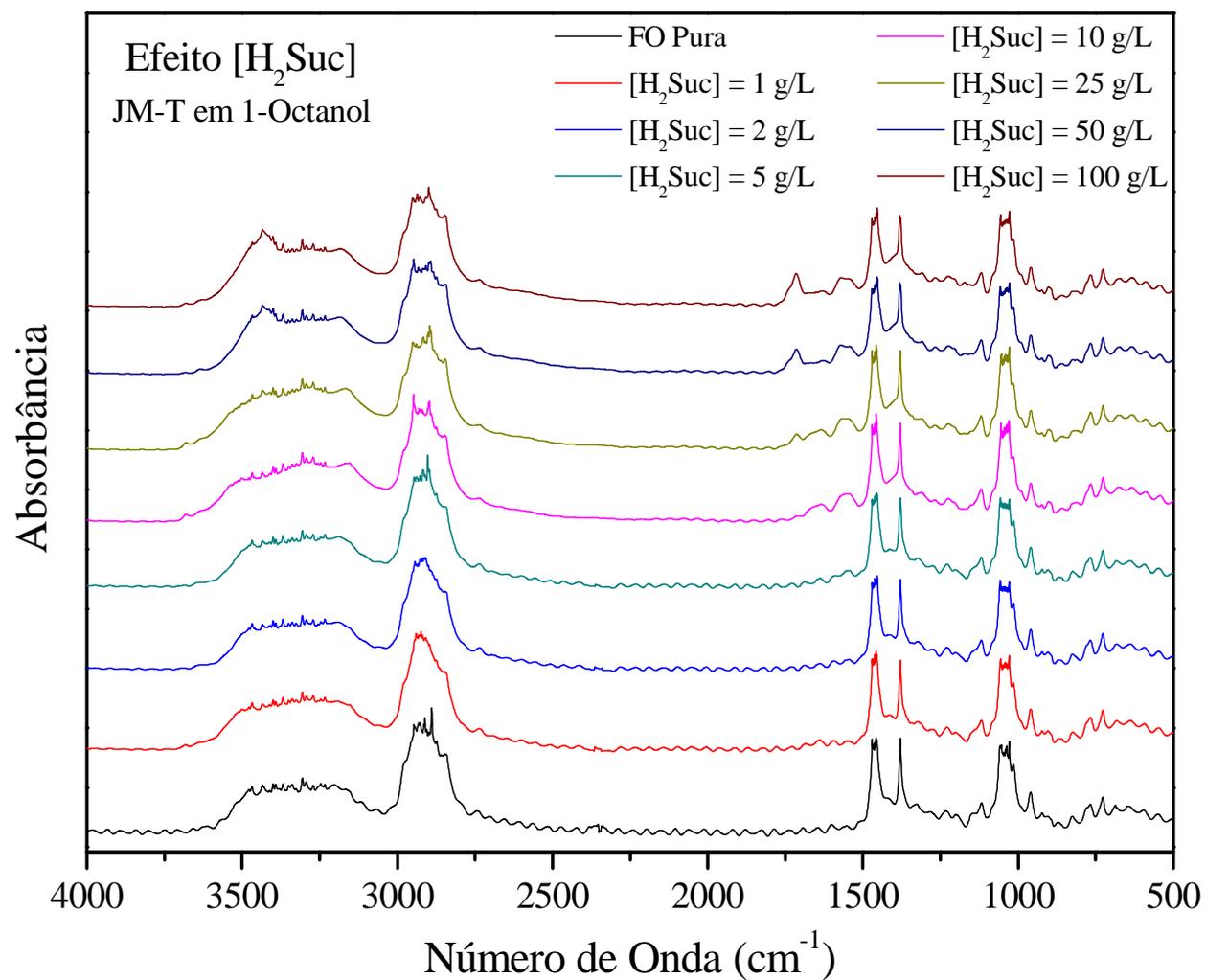


Figura A.50. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.

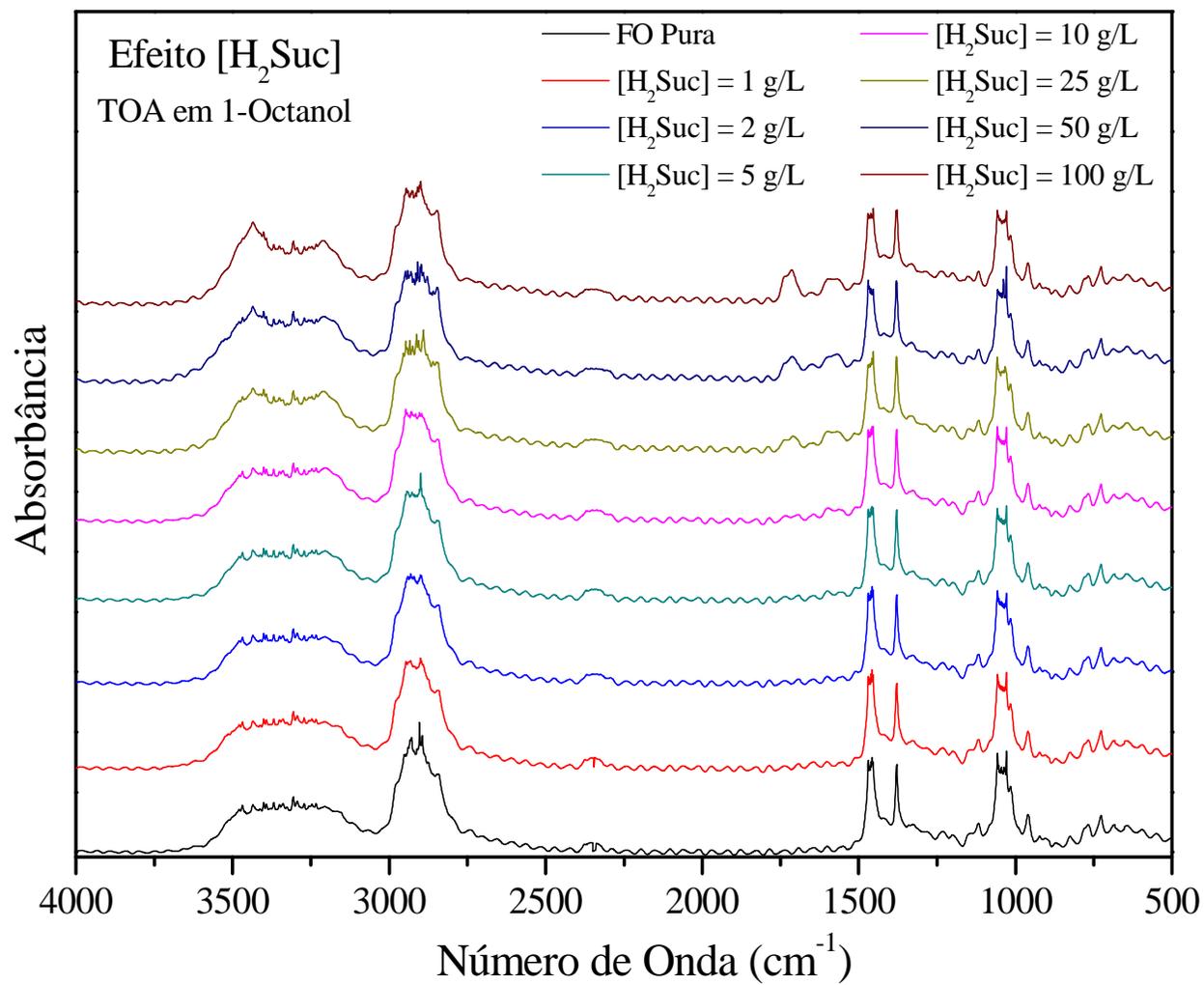


Figura A.51. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-Octanol carregado com ácido succínico, obtidos na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações iniciais de ácido na fase aquosa.

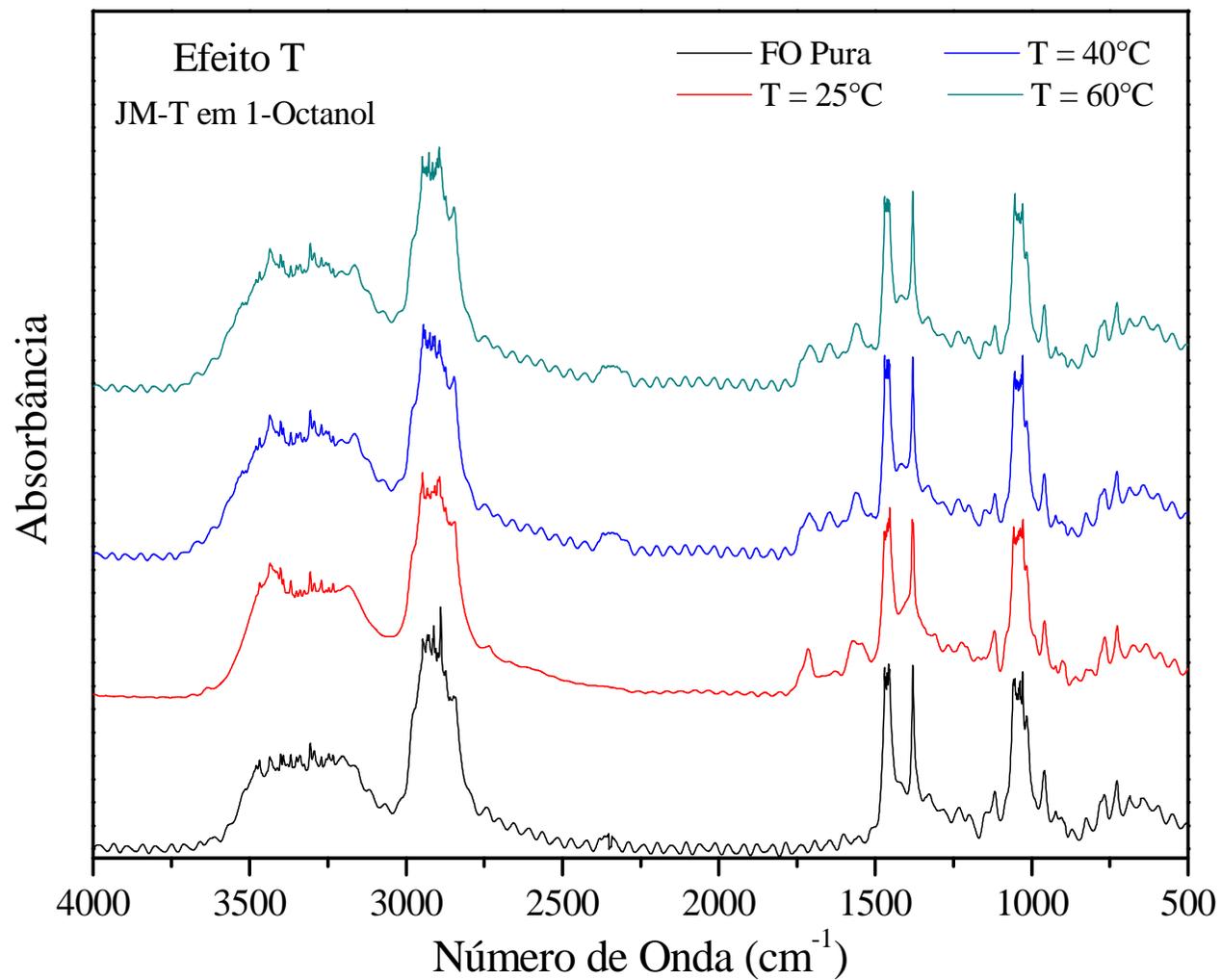


Figura A.52. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.

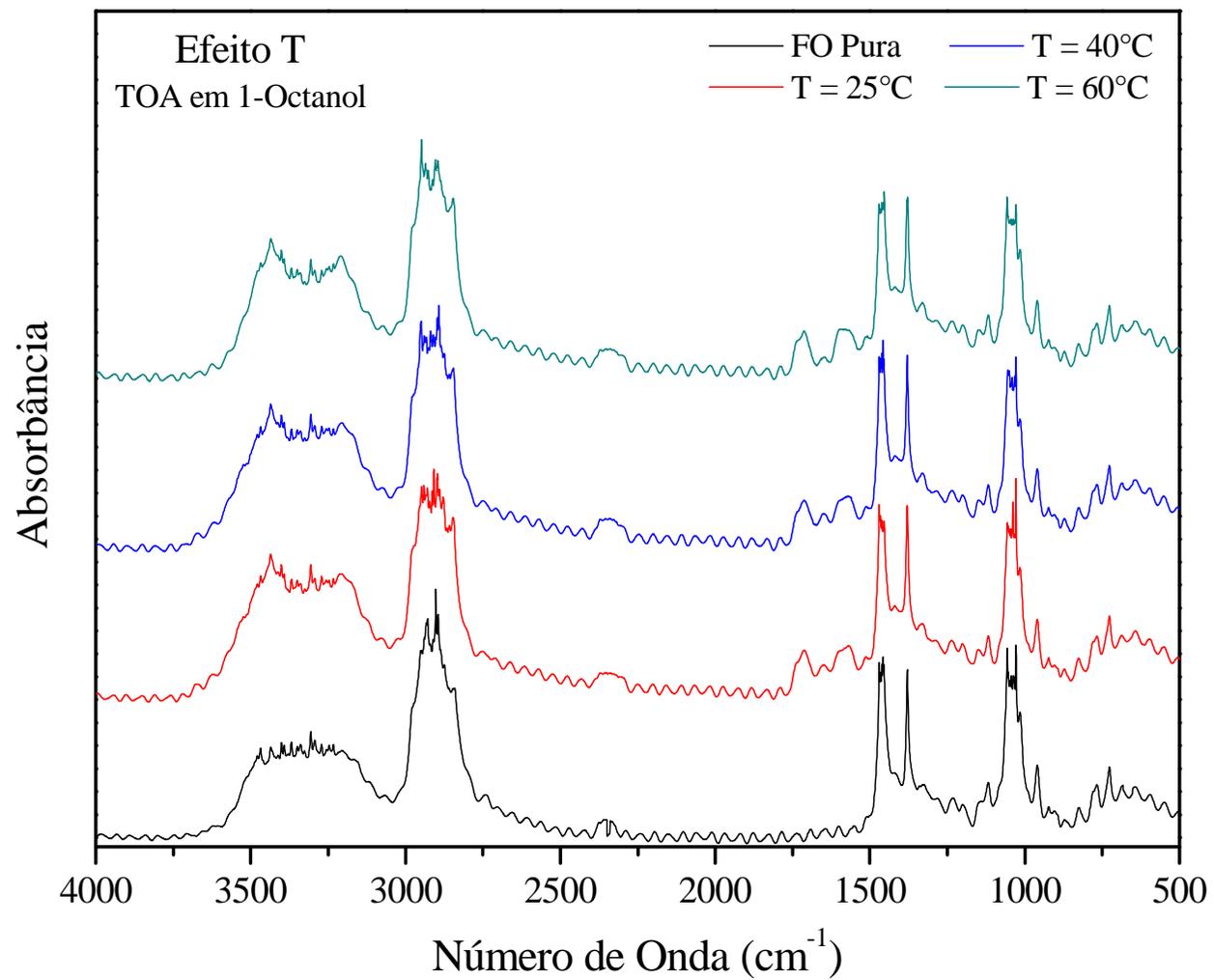


Figura A.53. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por TOA/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL para diferentes temperaturas.

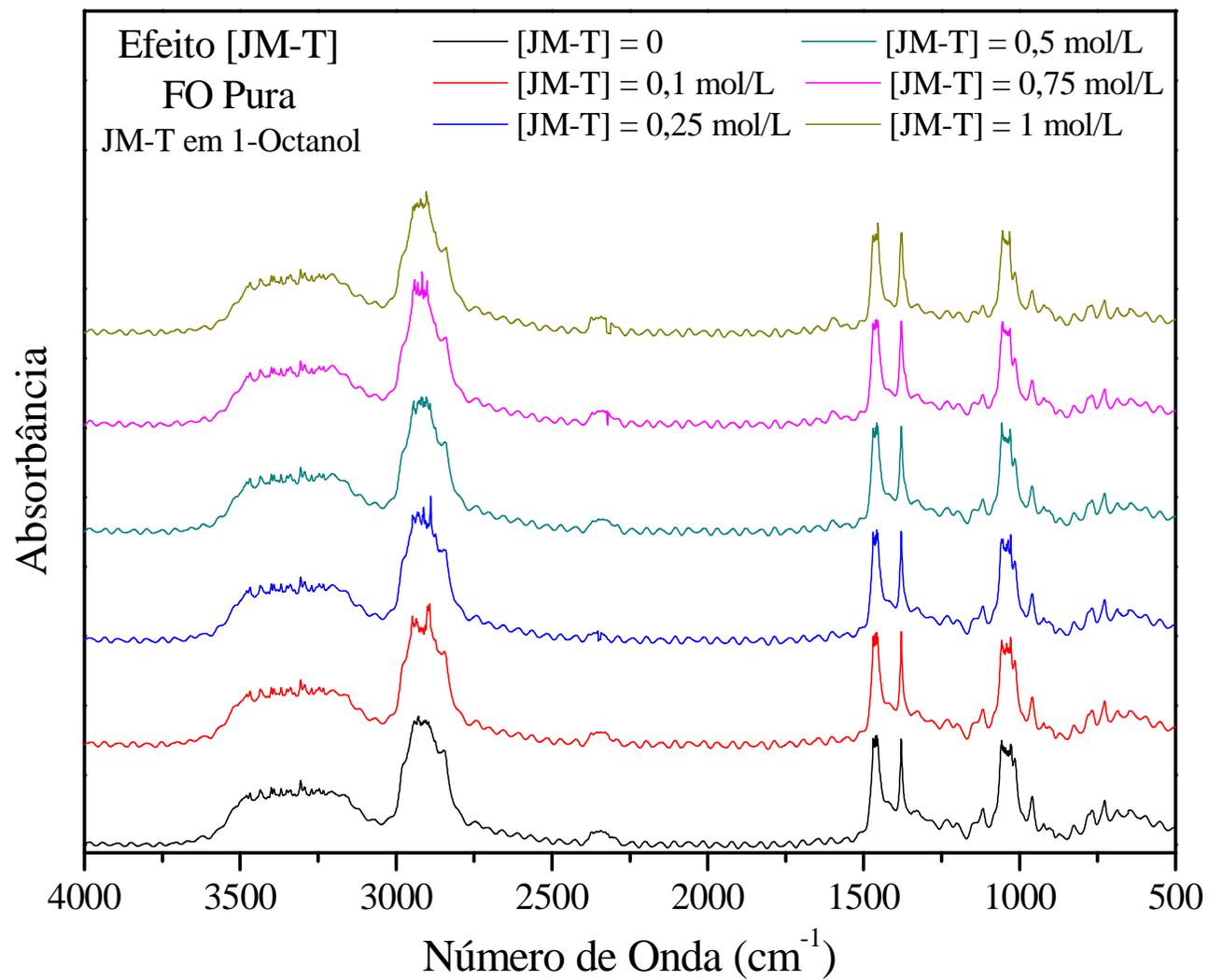


Figura A.54. Espectros FTIR para fases orgânicas puras compostas por diferentes concentrações da amina primária JM-T diluída em 1-Octanol.

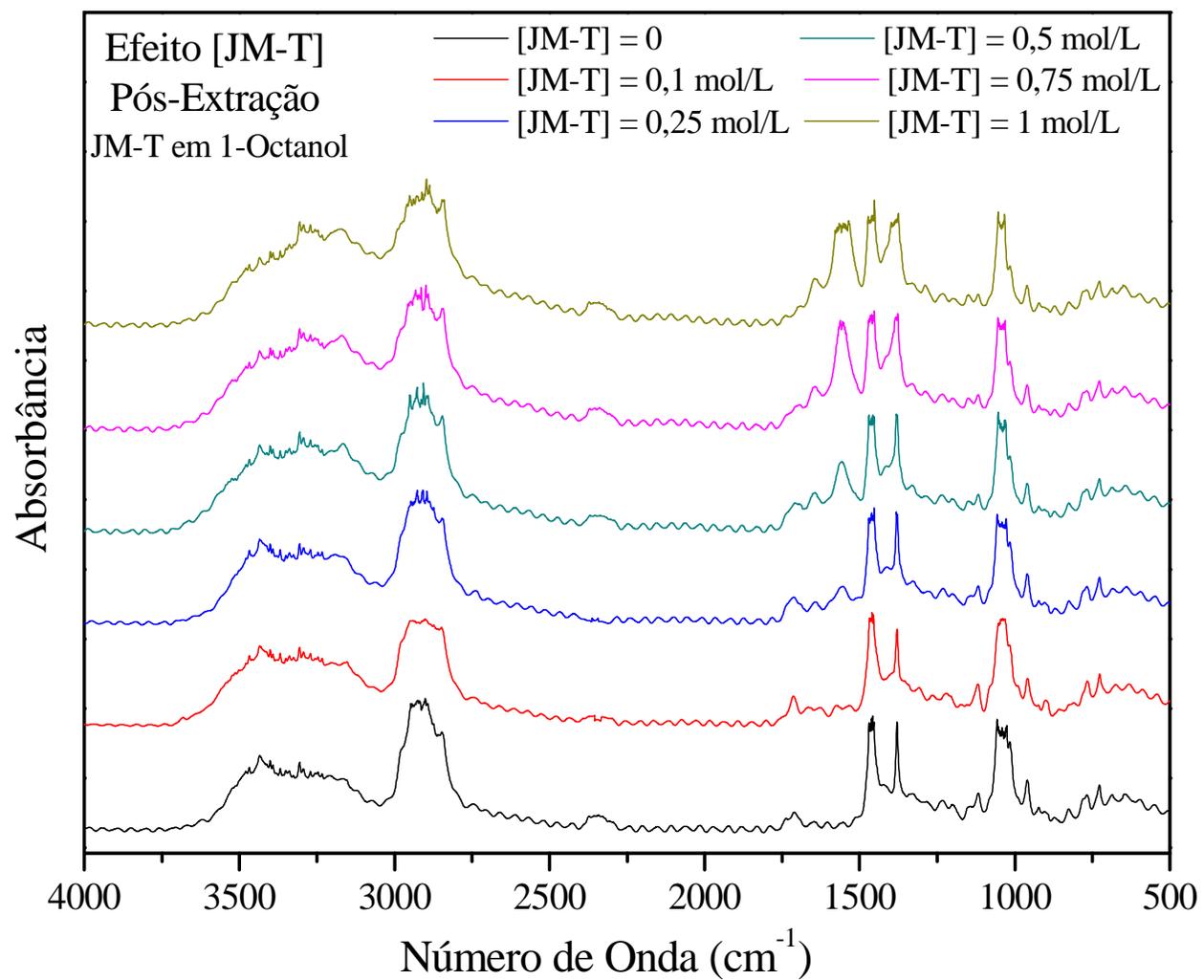


Figura A.55. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

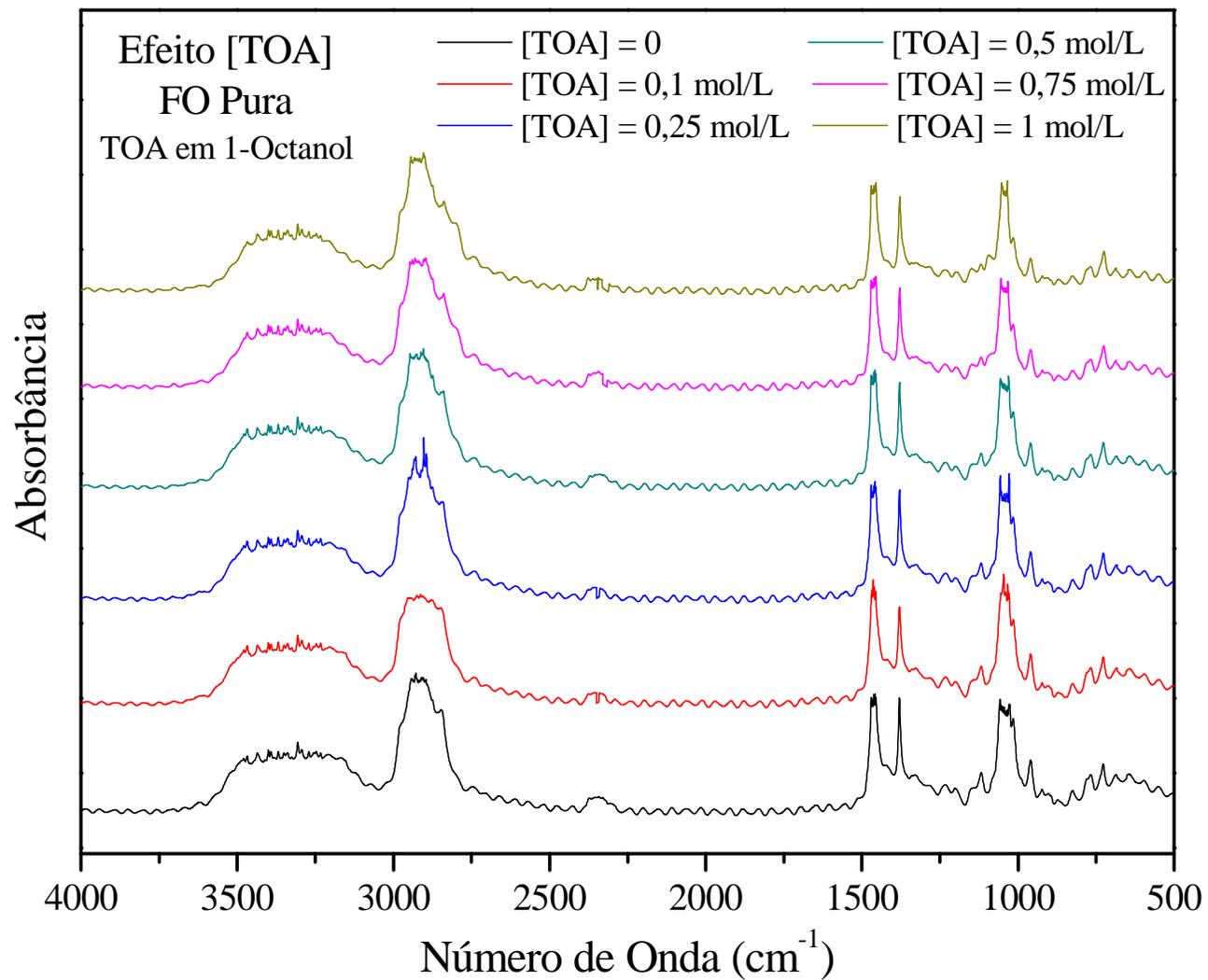


Figura A.56. Espectros FTIR para fases orgânicas puras compostas por diferentes concentrações da amina terciária TOA diluída em 1-Octanol.

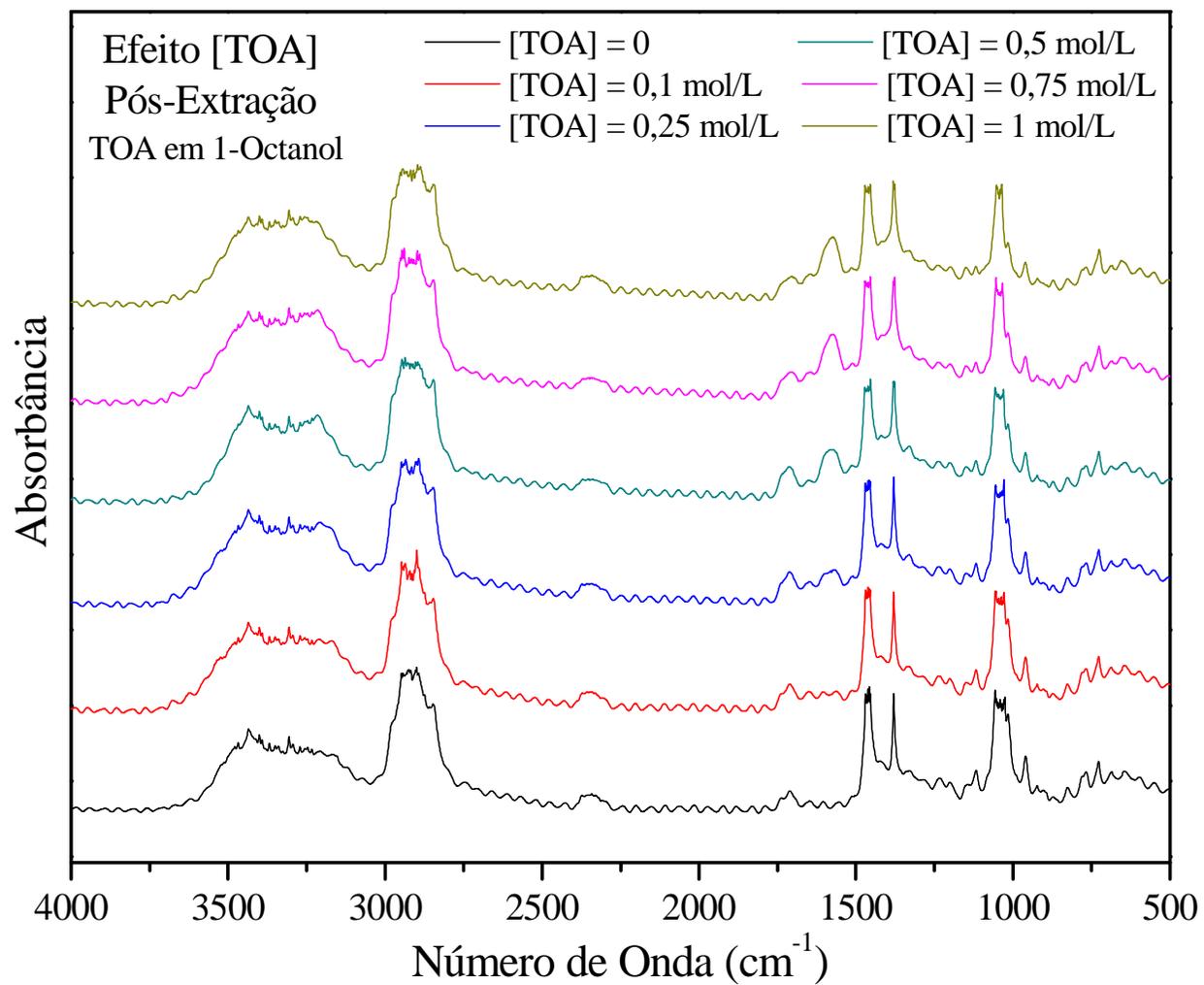


Figura A.57. Espectros FTIR para fases orgânicas compostas por JM-T/1-Octanol carregadas com ácido succínico, obtidas na ELL de fases aquosas com diferentes concentrações de amina na fase orgânica.

Anexo 2: Espectros RMN-¹H e RMN-¹³C Completos

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e de carbono (RMN-¹³C) para as fases orgânicas carregadas de ácido succínico, obtidas a partir da extração líquido-líquido são apresentadas a seguir. As condições empregadas na extração foram as seguintes:

- $[H_2Suc]_{aq,ini} = 0,42 \text{ mol/L (50 g/L)}$;
- $[Amina]_{org} = 0,25 \text{ mol/L}$;
- $T = 25^\circ\text{C}$

Nos espectros, os sinais assinalados correspondem aos complexos ácido/amina formados.

Im13_1h
LM13
Luciana Moraes
COPPE - UFRJ
RMN 616-2014
Oper.: Francisco Santos

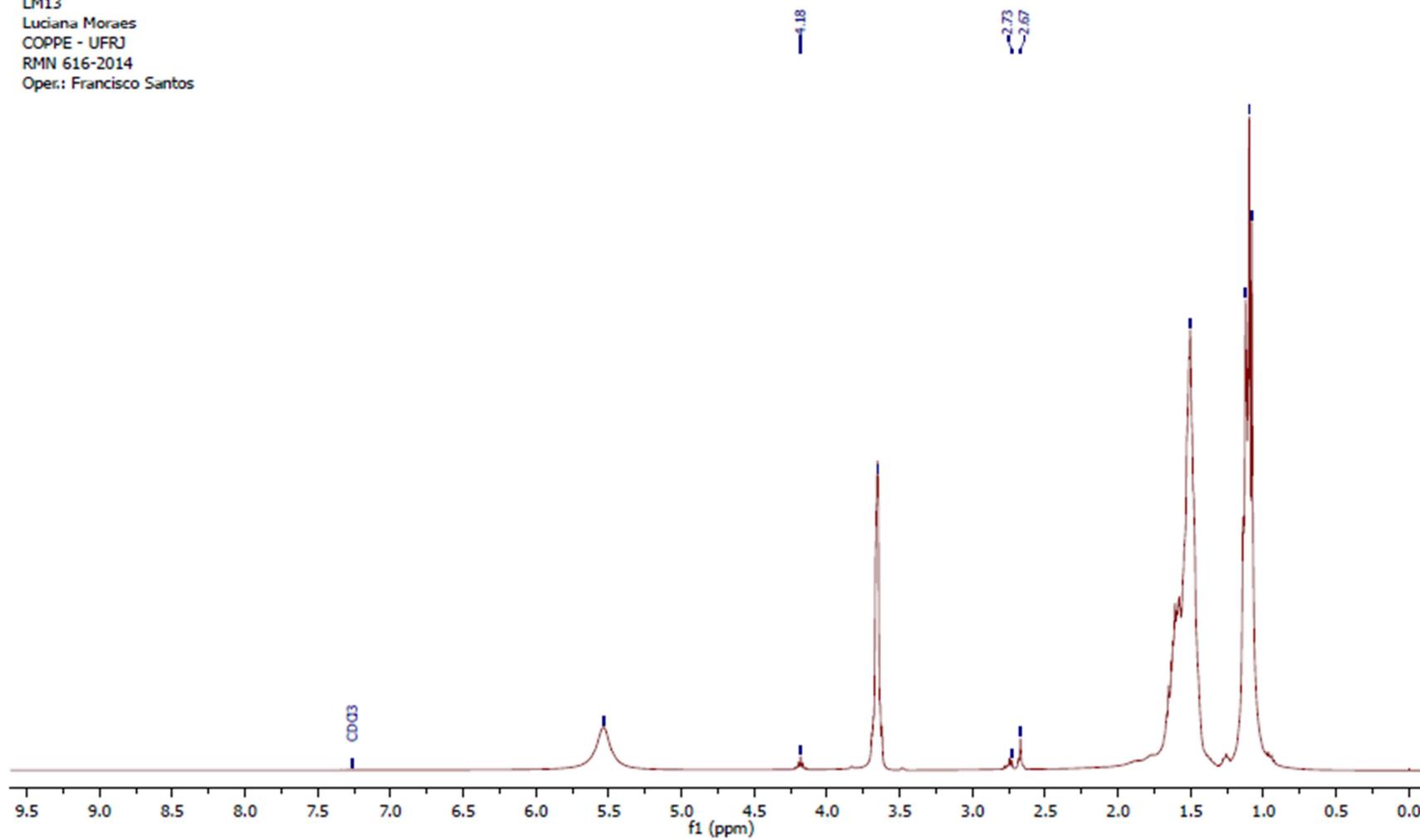


Figura A.58. Espectro RMN- ^1H para a fase orgânica composta por JMT/1-Octanol carregada com ácido succínico.



LM & 02
Luciana Moraes
RMN 188-14
Oper.: E. Miguez

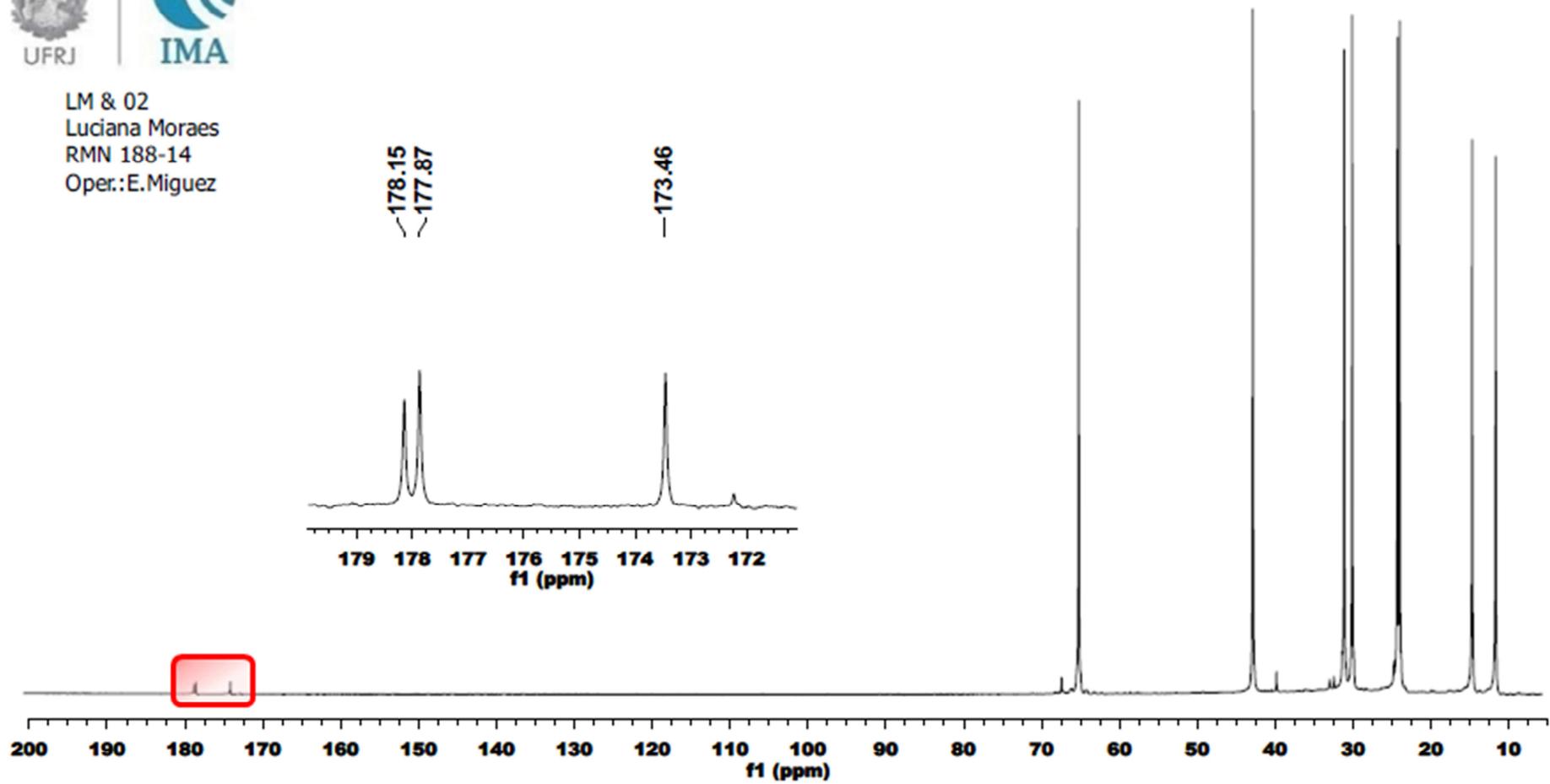


Figura A.59. Espectro RMN- ^{13}C para a fase orgânica composta por JMT/1-Octanol carregada com ácido succínico.

lm03_1h
LM03
Luciana Moraes
COPPE - UFRJ
RMN 327-2014
Oper.: Francisco Santos

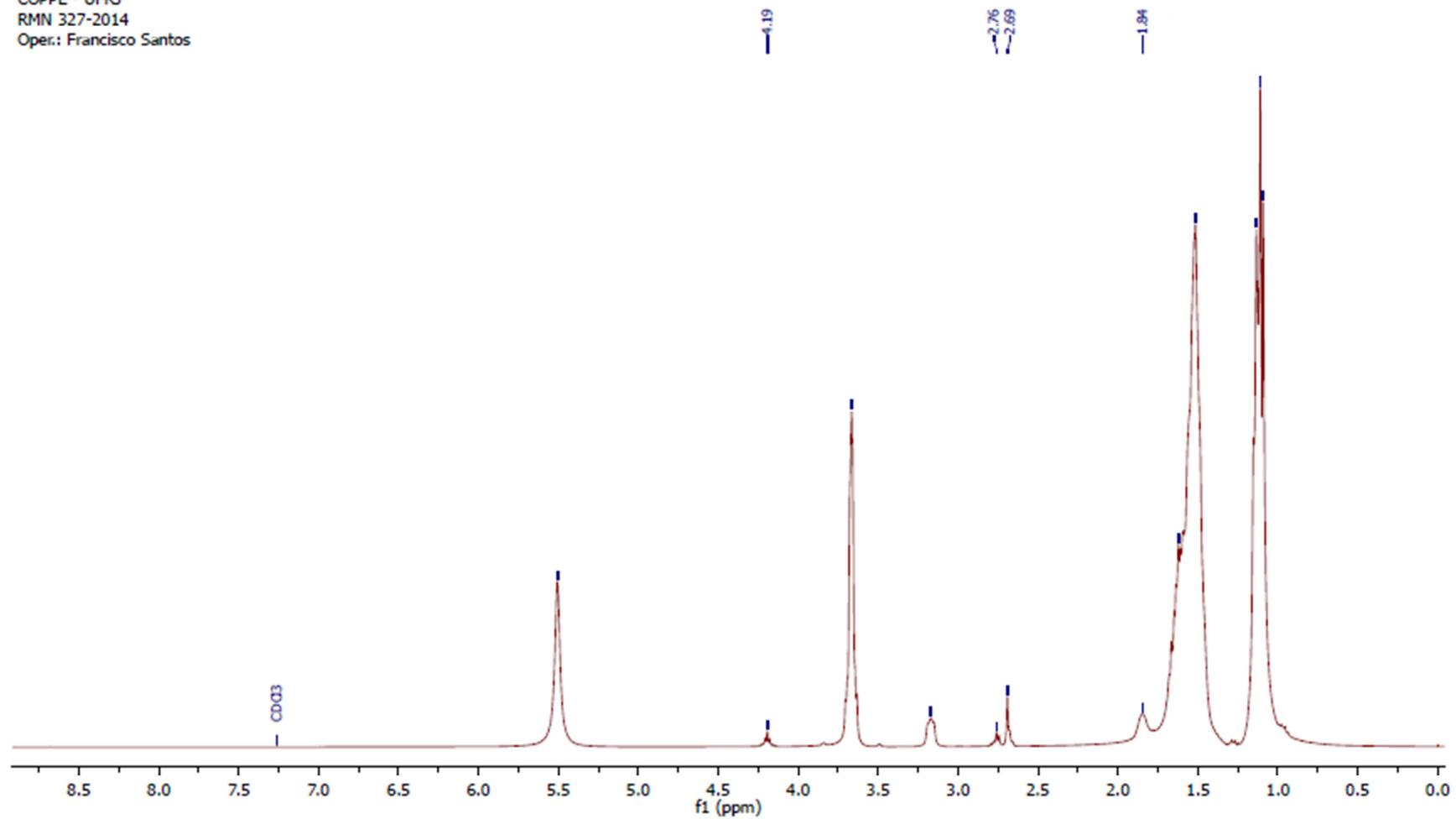


Figura A.60. Espectro RMN- ^1H para a fase orgânica composta por TOA/1-Octanol carregada com ácido succínico.



LM & 01
Luciana Moraes
RMN 187-14
Oper.:E.Miguez

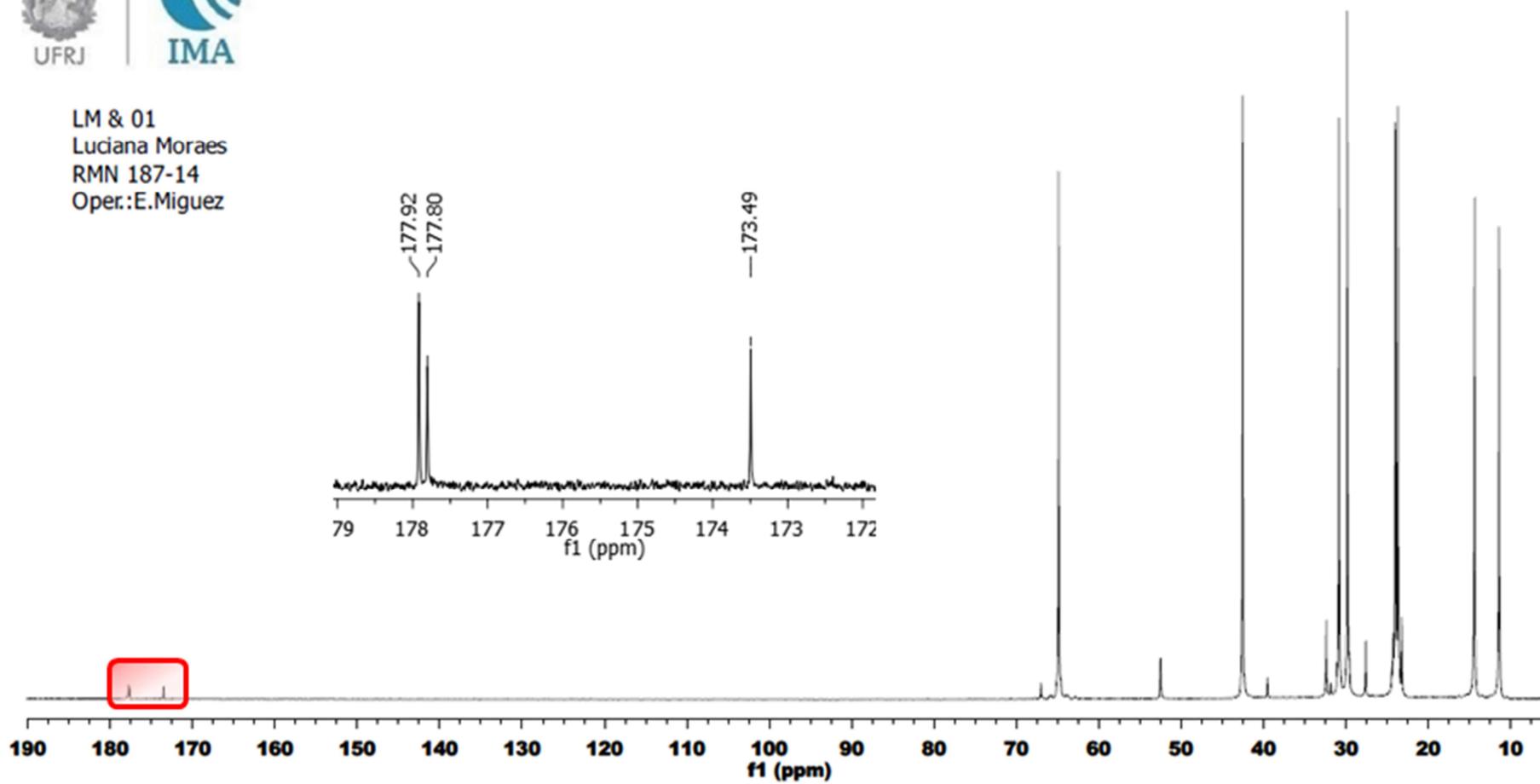
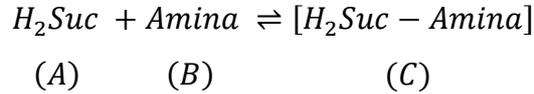


Figura A.61. Espectro RMN- ^{13}C para a fase orgânica composta por TOA/1-Octanol carregada com ácido succínico.

Anexo 3: Determinação da Constante de Reação para a Extração Reativa (FOGLER, 1999)

Para uma reação de complexação ácido/amina reversível, tem-se:



cuja constante de equilíbrio termodinâmico é dada por:

$$K = \frac{[H_2Suc - Amina]}{[H_2Suc] \cdot [Amina]} = \frac{C_C}{C_A \cdot C_B} \quad \text{(Equação A.11)}$$

Considerando a reação elementar, tem-se, para a reação direta:

$$r_1 = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad \text{(Equação A.12)}$$

Para a reação inversa:

$$r_{-1} = k_{-1} \cdot C_C \quad \text{(Equação A.13)}$$

A taxa líquida de reação é, então, dada por:

$$r = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_{-1} \cdot C_C \quad \text{(Equação A.14)}$$

Escrevendo em termos do consumo de A ($-r_A$):

$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_{-1} \cdot C_C \\ -r_A &= k_1 \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot C_C \right) \\ -r_A &= k_1 \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{C_C}{K} \right) \end{aligned} \quad \text{(Equação A.15)}$$

Considerando reação em batelada, tem-se, do balanço de massa:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_1 \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{C_C}{K} \right)$$

(Equação A.16)

De acordo com a estequiometria da reação:

	A	+	B	↔	C
Inicial	C_{Ao}		C_{Bo}		0
Consumo/ Formação	$C_{Ao} \cdot X$		$C_{Ao} \cdot X$		$C_{Ao} \cdot X$
Em t:	$C_{Ao} \cdot (1 - X)$		$C_{Bo} - C_{Ao} \cdot X$		$C_{Ao} \cdot X$
			$C_{Ao} \cdot \left(\frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} - X \right)$		
			$= C_{Ao} \cdot (\theta - X)$		

em que θ é a razão entre as concentrações iniciais de amina e de ácido, respectivamente e X é a conversão.

Substituindo estes resultados na Equação (A.6), e sabendo, da definição de conversão, que:

$$C_A = C_{Ao} \cdot (1 - X)$$

(Equação A.17)

tem-se:

$$-\frac{d}{dt} [C_{Ao} \cdot (1 - X)] = k_1 \cdot \left[C_{Ao} \cdot (1 - X) \cdot C_{Ao} \cdot (\theta - X) - \frac{C_{Ao} \cdot X}{K} \right]$$

$$-\frac{d}{dt} (1 - X) = k_1 \cdot \left[C_{Ao} \cdot (1 - X) \cdot (\theta - X) - \frac{X}{K} \right]$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot \left[C_{Ao} \cdot (1 - X) \cdot (\theta - X) - \frac{C_{Ao} \cdot X}{C_{Ao} \cdot K} \right]$$

(Equação A.18)

Sendo $K' = 1/(K \cdot C_{Ao})$, pode-se obter, da Equação (A.8):

$$\int_0^X \frac{dX}{(1 - X) \cdot (\theta - X) - K' \cdot X} = k_1 \cdot C_{Ao} \int_0^t dt$$

(Equação A.19)

Mas,

$$(1 - X) \cdot (\theta - X) - K' \cdot X = \theta + \alpha \cdot X + X^2 \quad (\text{Equação A.20})$$

com $\alpha = -1 - \theta - K'$.

Para uma integral na forma:

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2 + bx + c}$$

há duas possíveis soluções:

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{-2}{2ax + b} + \frac{2}{b} \quad (\text{Equação A.21})$$

para $b^2 = 4ac$, ou

$$\int_0^x \frac{dx}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{a(p - q)} \ln \left(\frac{q}{p} \cdot \frac{x - p}{x - q} \right) \quad (\text{Equação A.22})$$

para $b^2 > 4ac$, sendo p e q raízes da equação $ax^2 + bx + c = 0$, ou seja:

$$p = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{Equação A.23})$$

e

$$q = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{Equação A.24})$$

Substituindo estes resultados e resolvendo a Equação (A.9), chega-se a:

$$\frac{-2}{2 \cdot X + (-1 - \theta - K')} = \frac{2}{1 + \theta + K'} + k_1 \cdot C_{A0} \cdot t \quad (\text{Equação A.25})$$

para $b^2 = 4ac$, ou

$$\frac{1}{(p - q)} \ln \left(\frac{q}{p} \cdot \frac{X - p}{X - q} \right) = k_1 \cdot C_{A_0} \cdot t$$

(Equação A.26)

para $b^2 > 4ac$.

Ao se montar um gráfico com o lado esquerdo da Equação (A.15) ou (A.16) em função de $C_{A_0} \cdot t$, obtém-se uma relação linear, cujo coeficiente angular fornece o valor de k_r .