

Isabel Maria Rôla Coelho

EXTRACÇÃO DE LACTATO COM MEMBRANAS LÍQUIDAS

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, especialidade Fenómenos de Transferência pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Lisboa, 1995

nº de arquivo

"Copyright"

A meus pais

Ao Fernando

À Sofia e ao André

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Manuel Carrondo, orientador desta dissertação, quero manifestar o meu reconhecimento pelo interesse e disponibilidade demonstrados na realização e discussão deste trabalho.

Ao Professor Doutor João Crespo, que co-orientou esta dissertação, agradeço a dedicação constante, as sugestões e interessantes discussões ao longo destes anos. Além da amizade e incentivo que foram permitindo ultrapassar os diversos contratempos.

À Professora Doutora Teresa Moura gostaria de agradecer a colaboração e valiosas sugestões no estudo relativo aos mecanismos de transporte em membranas e ao Professor Doutor Alírio Rodrigues o interesse demonstrado e sugestões para a conclusão deste trabalho.

Quero também agradecer aos Drs. Carlos Loureiro, Paula Silvestre e Carla Rodrigues, assim como, ao Eng^o Rui Viegas a preciosa ajuda durante os estágios que realizaram, no âmbito deste trabalho.

O meu apreço é também dirigido a todos os colegas do laboratório pela solidariedade e espírito de entreajuda que existiu ao longo destes anos. Em particular, à Professora Doutora Ascensão Miranda Reis pela amizade e encorajamento e ao Dr. Paulo Lemos pela sua constante disponibilidade para ajudar.

Pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho agradeço ao G.B.F. - Gesellschaft für Biotechnologische Forschung e à JNICT - Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Projecto STRDA/C/CEN/701/92.

À D. Maria José Carapinha agradeço a rapidez e eficiência com que realizou o processamento de texto.

Finalmente, quero agradecer à minha família, especialmente aos meus pais e ao meu marido, Fernando, o apoio e o carinho que me animaram nos momentos mais difíceis.

SUMÁRIO

Neste trabalho estudou-se o processo de extracção/reextracção de lactato usando diversas configurações de membranas líquidas: membrana líquida, membrana líquida suportada e contactor de membranas.

Na configuração mais simples, a membrana líquida é constituída apenas pela fase orgânica que contém o extraente enquanto as outras duas contêm adicionalmente uma membrana polimérica como suporte da fase orgânica.

Foi seleccionado como extraente um sal de uma amina quaternária (Aliquat 336) de modo a tornar os processos de remoção e produção de ácido láctico por fermentação, compatíveis a nível de pH.

Foi desenvolvido um modelo de equilíbrio, usando a constante de equilíbrio da reacção de permuta iónica entre a amina e o lactato, que permite a previsão da concentração de lactato no equilíbrio para diferentes condições experimentais.

Foram identificados outros mecanismos envolvidos no processo de transporte quando se usam membranas líquidas e diferentes concentrações iniciais de lactato e de cloreto, nos compartimentos de alimentação e de reextracção.

Do estudo cinético efectuado concluiu-se que o passo limitante no processo de transferência de massa é a resistência oferecida pela fase orgânica no interior dos poros da membrana suporte. De modo a reduzir a resistência da membrana é necessário aumentar o coeficiente de difusão do complexo lactato-amina, aumentando a temperatura ou reduzindo a concentração de extraente. Na configuração membrana líquida suportada verificou-se uma progressiva perda de eficiência no transporte de lactato ao longo do tempo.

O contactor de fibras ocas revelou-se a configuração mais adequada uma vez que foi obtida uma grande estabilidade operacional e ausência de emulsões. Devido à elevada área de transferência por volume de módulo foi também obtida uma grande velocidade de transferência de soluto.

Foi ainda estudado o processo integrado de fermentação e de extracção/reextracção de lactato do qual se pôde concluir que a amina quaternária (Aliquat 336) tem um carácter muito tóxico para o microrganismo usado, mesmo em concentrações inferiores às de saturação. O uso de membranas pode ser vantajoso, uma vez que evita a formação de emulsões e retarda a perda de extraente para o meio de fermentação.

ABSTRACT

In this work the extraction/stripping of lactate was studied using several liquid membrane configurations: bulk, supported and membrane contactors.

The bulk liquid membrane is composed only by the organic phase containing the carrier, while the other two configurations have additionally a polymeric membrane as support of the organic phase.

A quaternary ammonium salt (Aliquat 336) was selected as carrier in order to obtain pH compatibility of the processes of recovery and production of lactic acid by fermentation.

An equilibrium model, using the equilibrium constant of the reaction between the amine and lactate, was developed which allows the prediction of lactate equilibrium concentration for different experimental conditions.

Other mechanisms of transport were identified when using liquid membranes and different initial concentrations of lactate and chloride in the feed and stripping compartments.

The kinetic study showed that the limiting step of the mass transfer process is the organic phase resistance inside the porous structure of the support membrane. In order to reduce the membrane resistance it is necessary to increase the diffusion coefficient of the lactate-amine complex, either increasing the temperature or reducing the carrier concentration. For the supported liquid membrane a progressive decrease of the efficiency of solute transport was observed.

The membrane contactor proved to be the most adequate configuration as a stable operation and absence of emulsion formation was obtained. Due to the high ratio of membrane area/module volume a high mass transfer rate was also obtained.

The integrated process of fermentation and extraction/stripping of lactate was also studied. It could be concluded that Aliquat 336 is very toxic for the microorganisms used, even for concentrations below saturation. The use of membranes may be advantageous, as it avoids emulsion formation and delays loss of carrier for the fermentation media.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de transferência, (m ²)
C	concentração, (mol/L)
\mathcal{D}	coeficiente de difusão, (m ² /s)
D	coeficiente de distribuição, (mol/mol)
\mathcal{D}_{eff}	coeficiente de difusão efectivo, (m ² /s)
d_e	diâmetro externo da fibra, (μm)
d_f	espessura do fio, (μm)
d_h	diâmetro hidráulico, (cm)
d_s	diâmetro do invólucro da carcaça, (cm)
F	constante de Faraday, (96486 A s/mol)
Gz	número de Graetz, (adimensional)
J_0	fluxo inicial, (Kg/m ² s)
k	coeficiente individual de transferência de massa, (m/s)
K_e	constante de equilíbrio, (adimensional)
K	coeficiente global de transferência de massa, (m/s)
L	comprimento do módulo, (cm)
ϵ	espessura da camada de difusão, (m)
l_m	abertura da malha, (μm)
N	velocidade de transferência de massa, (Kg/s)
N_f	número de fibras, (adimensional)
Nu	número de Nusselt, (adimensional)
P	concentração de produto (lactato), (g/L)
Pr	número de Prandtl, (adimensional)
Q	caudal, (mL/min)
R	constante dos gases, (8.314 J/(molK))
Re	número de Reynolds, (adimensional)
S	concentração de substrato (glucose), (g/L)
Sc	número de Schmidt, (adimensional)
Sh	número de Sherwood, (adimensional)
S_0	concentração inicial de substrato (glucose), (g/L)
T	temperatura absoluta, (K)
V	volume, (L)
X	concentração celular, (g/L)
[A ⁻]	concentração de lactato, (mol/L)
[Cl ⁻]	concentração de cloreto, (mol/L)
[RA]	concentração do complexo lactato-amina, (mol/L)
[RCI]	concentração do complexo cloreto amina, (mol/L)

Símbolos gregos

δ	espessura da membrana, (μm)
ε	porosidade, (adimensional)
ϕ	fracção de empacotamento, (adimensional)
γ	tensão interfacial, (N/m^2)
μ	taxa específica de crescimento, (h^{-1})
μ_B	viscosidade do solvente, ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
ν	viscosidade cinemática, (m^2/s)
Π	pressão osmótica, (Pa)
τ	tortuosidade, (adimensional)
ψ	potencial eléctrico, (V)

Símbolos em índice

a	fase de alimentação
m	membrana
o	fase orgânica
r	fase de reextração

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	i
SUMÁRIO.....	iii
ABSTRACT.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vii
ÍNDICE GERAL.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE QUADROS.....	xvii
CAPITULO 1.....	1
Introdução.....	1
Bibliografia.....	7
CAPITULO 2 - ESTUDOS DE EQUILÍBRIO COM MEMBRANAS LÍQUIDAS.....	9
2.1 - Introdução.....	9
2.2 - Breve Revisão sobre Extração de Ácidos Orgânicos.....	10
2.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Equilíbrio Assumindo um Mecanismo do Tipo Par Iônico.....	13
2.3.1 - Extração.....	14
2.3.2 - Reextração.....	17
2.3.3 - Extração e Reextração Simultâneas.....	18
2.4 - Materiais e Métodos.....	22
2.4.1 - Sistema de Extração/Reextração.....	22
2.4.2 - Estudos de Equilíbrio.....	23
2.4.3 - Estudos em Células com Agitação.....	23
2.4.4 - Estudos em Sistemas de Membrana Líquida e Membrana Líquida Suportada.....	24
2.4.5 - Métodos Analíticos.....	25
2.5 - Resultados e Discussão.....	25
2.5.1 - Determinação da Constante de Equilíbrio K_e	28
2.5.2 - Estudos de Equilíbrio em Células com Agitação.....	30
2.5.3 - Simulações.....	35
2.5.4 - Experiências em Sistemas de Membranas Líquidas.....	40

2.6 - Conclusões.....	57
Bibliografia.....	59
CAPITULO 3 - ESTUDO CINÉTICO EM MEMBRANAS LÍQUIDAS	61
3.1 - Introdução.....	61
3.2 - Breve Revisão sobre Membranas Líquidas.....	62
3.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Células com Agitação.....	65
3.3.1 - Extracção.....	65
3.3.2 - Reextracção.....	67
3.4 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Sistemas de Membranas Líquidas-Extracção e Reextracção Simultâneas	68
3.4.1 - Membrana Líquida.....	68
3.4.2 - Membrana Líquida Suportada.....	70
3.5 - Materiais e Métodos.....	71
3.5.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação.....	71
3.5.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas.....	72
3.5.3 - Métodos Analíticos.....	72
3.6 - Resultados e Discussão.....	72
3.6.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação.....	73
3.6.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas - Extracção e Reextracção Simultâneas.....	77
3.7 - Conclusões.....	84
Bibliografia.....	85
CAPITULO 4 - ESTUDO DO PROCESSO EXTRACTIVO EM CONTACTORES DE MEMBRANAS.....	87
4.1 - Introdução.....	87
4.2 - Breve Revisão sobre Extracção em Contactores de Membranas.....	90
4.2.1 - Selecção de Membranas e Módulos.....	90
4.2.2 - Coeficientes Globais e Individuais de Transferência de Massa.....	93
4.2.3 - Coeficiente de Transferência de Massa da Membrana.....	96
4.2.4 - Correlações para Cálculo dos Coeficientes de Transferência de Massa.....	98

4.3 - Desenvolvimento de um Modelo para Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa.....	100
4.3.1 - Extração.....	103
4.3.2 - Reextração.....	108
4.3.3 - Extração e Reextração Simultâneas.....	111
4.4 - Materiais e Métodos.....	113
4.4.1 - Materiais.....	113
4.4.2 - Montagem e Procedimento Experimental.....	113
4.4.3 - Métodos Analíticos.....	116
4.5 - Resultados e Discussão.....	118
4.5.1 - Extração em Contactores de Fibras Ocas.....	118
4.5.2 - Extração em Módulo Plano.....	128
4.5.3 - Reextração em Contactores de Fibras Ocas.....	131
4.5.4 - Extração e Reextração Simultâneas em Contactores de Fibras Ocas.....	133
4.6 - Conclusões.....	138
Bibliografia.....	138
CAPITULO 5 - PROCESSO INTEGRADO DE FERMENTAÇÃO EXTRACTIVA.....	141
5.1 - Introdução.....	141
5.2 - Revisão sobre Processos de Remoção <i>in situ</i> de Ácidos Orgânicos.....	143
5.3 - Materiais e Métodos.....	146
5.3.1 - Microrganismo e meio.....	146
5.3.2 - Estudos de toxicidade da fase orgânica.....	146
5.3.3 - Estudos de toxicidade da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa.....	146
5.3.4 - Influência da razão volume da fase orgânica/superfície de contacto no efeito de toxicidade.....	147
5.3.5 - Procedimento experimental nas fermentações.....	147
5.3.6 - Processo integrado de fermentação extractiva.....	148
5.3.7 - Métodos analíticos.....	150
5.4 - Resultados e Discussão.....	151
5.4.1 - Estudos de toxicidade da fase orgânica.....	151
5.4.2 - Estudo da toxicidade da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa.....	152
5.4.3 - Influência da razão volume da fase aquosa/superfície de contacto no efeito de toxicidade.....	157
5.4.4 - Processo integrado de fermentação extractiva.....	158
5.5 - Conclusões.....	166
Bibliografia.....	166

CAPITULO 6 - CONCLUSÕES GLOBAIS E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO.....	169
6.1 - Conclusões.....	169
6.1.1 - Equilíbrio.....	169
6.1.2 - Cinética.....	170
6.1.3 - Processo integrado fermentação e extracção reextracção.....	170
6.2 - Sugestões de trabalho futuro.....	171
APÊNDICE.....	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1a - Mecanismo de extracção do lactato por Aliquat 336.....	14
Figura 2.1b - Mecanismo de reextracção do complexo amina-lactato por permuta com cloreto.....	17
Figura 2.2 - Extracção e reextracção simultâneas de lactato com Aliquat 336.....	19
Figura 2.3 - Célula de extracção - membrana líquida.....	26
Figura 2.4 - Célula de extracção - membrana líquida suportada.....	27
Figura 2.5 - Determinação da constante de equilíbrio K_e (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol A - T = 40°C).....	29
Figura 2.6 - Previsão do coeficiente de distribuição (D) usando $K_e = 0.081$ (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol A - T = 40°C).....	29
Figura 2.7 - Comparação entre as concentrações de lactato no equilíbrio experimentais e previstas pelo modelo para a fase de alimentação das células com agitação.....	31
Figura 2.8 - Comparação entre as concentrações de lactato no equilíbrio experimentais e previstas pelo modelo para a fase de reextracção das células com agitação.....	31
Figura 2.9 - Concentração de água na fase orgânica das células com agitação.....	32
Figura 2.10 - Razão concentração de água/concentração de amina (W_0) na fase orgânica das células com agitação.....	32
Figura 2.11 - Efeito da concentração de amina e da razão de volume das fases, v_a/v_{org} no processo de extracção.....	36
Figura 2.12 - Efeito da concentração de cloreto e da razão de volume das fases, v_r/v_{org} no processo de reextracção.....	37
Figura 2.13a,b - Efeito da concentração de amina e da razão de volume das fases, v_a/v_{org} na eficiência global do processo.....	38
Figura 2.13c,d - Efeito da concentração de cloreto e da razão de volume das fases, v_r/v_{org} na eficiência global do processo.....	39
Figura 2.14 - Influência da razão de volume das fases, v_r/v_{org} e da concentração de cloreto no efeito de concentração, $[A^-]_r/[A^-]_0$	41
Figura 2.15 - Evolução da razão concentração molar da água/concentração molar de amina (W_0) na fase orgânica da configuração membrana líquida (alim:org:reext - 3:3:1 - $[Cl^-]_0 = 1 M$).....	46
Figura 2.16 - Efeito da concentração de amina no transporte de cloreto para a fase de alimentação da membrana líquida.....	51

Figura 2.17 - Efeito da concentração inicial de cloreto no transporte para a fase de alimentação da membrana líquida.....	51
Figura 2.18 - Efeito da concentração de amina no transporte de cloreto para a fase de alimentação da membrana líquida suportada.....	52
Figura 2.19 - Efeito da concentração inicial de cloreto no transporte para a fase de alimentação da membrana líquida suportada.....	52
Figura 2.20 - Variação da contribuição do transporte de sal com a diferença da concentração inicial de sais nos compartimentos aquosos, $(\Delta\pi/RT)_0$, em ambas as configurações.....	53
Figura 3.1 - Evolução com o tempo da concentração de lactato na fase aquosa para diferentes concentrações de extraente.....	73
Figura 3.2 - Evolução com o tempo da concentração de lactato na fase de reextração para diferentes concentrações de extraente.....	76
Figura 3.3 - Evolução da concentração de lactato nas três fases, ao longo do tempo, para um dos ensaios experimentais.....	78
Figura 3.4 - Evolução da concentração de lactato com o tempo nas fases aquosas (alimentação e reextração) para diferentes concentrações de extraente.....	79
Figura 3.5 - Evolução da concentração de lactato com o tempo nas fases aquosas (alimentação e reextração) para diferentes concentrações de agente de reextração.....	81
Figura 3.6 - Evolução da concentração de lactato com o tempo na fase de alimentação para diferentes concentrações de extraente.....	82
Figura 3.7 - Evolução da concentração de lactato na fase de alimentação com o tempo para diferentes concentrações de agente de reextração.....	83
Figura 4.1 - Representação de uma membrana microporosa hidrofóbica e do perfil de concentração de soluto através das duas fases.....	89
Figura 4.2 - Diferentes configurações de módulos de membranas.....	91
Figura 4.3 - Configurações básicas e perfis de concentração em módulos de fibras ocas.....	94
Figura 4.4 - Operação com recirculação das fases e fluxo em cocorrente.....	102
Figura 4.5 - Contactor de fibras ocas - características do módulo e das fibras.....	114
Figura 4.6 - Montagem experimental para extração e reextração simultâneas com os dois módulos em série.....	115
Figura 4.7 - Módulo plano.....	117
Figura 4.8 - Variação da concentração de lactato ao longo do tempo de operação e respectivo ajuste para um ensaio de extração realizado no módulo de fibras ocas.....	120
Figura 4.9 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo de fibras ocas.....	121

Figura 4.10 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo de fibras ocas.....	121
Figura 4.11 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em contracorrente no módulo de fibras ocas.....	122
Figura 4.12 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em contracorrente no módulo de fibras ocas.....	122
Figura 4.13 - Valores experimentais do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds para todos os ensaios realizados.....	123
Figura 4.14 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo plano.....	129
Figura 4.15 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo plano.....	129
Figura 4.16 - Valores experimentais do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds para os ensaios realizados no módulo plano e respectivo valor médio.....	130
Figura 4.17 - Concentração de lactato em função do tempo para uma experiência de reextracção e respectiva curva de regressão.....	132
Figura 4.18 - Evolução da concentração de lactato nas três fases ao longo do tempo para uma das experiências realizadas.....	133
Figura 4.19 - Evolução da concentração de lactato normalizada (C_a/C_a^o) na fase de alimentação, com o tempo para os ensaios de extracção e reextracção simultâneas.....	135
Figura 4.20 - Evolução da percentagem de reextracção ($C_r/C_o^o \times 100$) com o tempo para os ensaios de extracção e reextracção simultâneas.....	135
Figura 5.1 - Instalação experimental do processo integrado de fermentação extractiva.....	149
Figura 5.2 - Comparação do consumo da substrato (S_o-S), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação com 1% da concentração de saturação em extraente e diluente.....	153
Figura 5.3 - Comparação do consumo de substrato (S_o-S), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) nas fermentações de controlo e saturada com diluente.....	154
Figura 5.4 - Comparação do consumo da substrato (S_o-S), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação após contacto do meio na membrana líquida suportada (MLS).....	155

Figura 5.5 - Comparação da velocidade de crescimento específico ($\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$) na fermentação de controlo e na fermentação após contacto do meio na membrana líquida suportada (MLS).....	156
Figura 5.6 - Evolução da percentagem de saturação em amina da fase aquosa com o tempo.....	158
Figura 5.7 - Concentração de ácido láctico no fermentador e na fase de reextracção para um processo de extracção após fermentação.....	159
Figura 5.8a - Consumo de substrato (S_0-S)na fermentação de controlo e na fermentação integrada.....	160
Figura 5.8b - Concentração de ácido láctico (P) na fermentação de controlo e no fermentador e na fase de reextracção, para a fermentação integrada.....	161
Figura 5.8c - Concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.....	161
Figura 5.9a- Consumo de substrato (S_0-S)na fermentação de controlo e na fermentação integrada.....	163
Figura 5.9b - Concentração de ácido láctico (P) no fermentador e na fase de reextracção para a fermentação integrada.....	164
Figura 5.9c - Concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.....	164
Figura A.1 - Esquema representativo da malha dos separadores de fluxo usados no módulo plano.....	173

ÍNDICE DE QUADROS

Tabela 2.1 - Comparação entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo para as concentrações de lactato nas fases de extracção e de reextracção.....	34
Tabela 2.2 - Comparação dos valores experimentais e previstos pelo modelo da concentração de lactato nas fases de alimentação e reextracção - Efeito da concentração de amina Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1.....	43
Tabela 2.3 - Comparação dos valores experimentais e previstos pelo modelo da concentração de lactato nas fases de alimentação e reextracção - Efeito da concentração inicial de cloreto. Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1.....	43
Tabela 2.4 - Efeito da concentração de amina no lactato extraído. Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 µm - [Cl⁻]₀ = 1 M.....	44
Tabela 2.5 - Comparação das concentrações de equilíbrio de lactato experimentais e previstas - efeito da concentração inicial de cloreto. Membrana líquida suportada - Membrana propileno 0.1 µm.....	45
Tabela 2.6 - Diferença da concentração de sais entre os compartimentos de alimentação e reextracção. Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1.....	48
Tabela 2.7 - Variação da viscosidade da fase orgânica com a concentração de amina (T = 40°C).....	50
Tabela 3.1 - Efeito da concentração de amina no coeficiente global de transferência de massa para o processo de extracção.....	75
Tabela 3.2 - Efeito da concentração de amina no coeficiente global de transferência de massa para o processo de reextracção.....	76
Tabela 3.3 - Efeito da concentração de amina nos coeficientes globais de transferência de massa dos processos de extracção e reextracção. Membrana líquida - Razão de fases (alim : org : reext.) - 3:3:1.....	78
Tabela 3.4 - Efeito da concentração de agente de reextracção nos coeficientes globais de transferência de massa dos processo de extracção e reextracção.....	80
Tabela 3.5 - Efeito da concentração de amina no fluxo inicial e no coeficiente global de transferência de massa inicial. Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 µm - [Cl⁻]₀ = 1 M.....	82
Tabela 3.6 - Efeito da concentração de agente de reextracção no fluxo e no coeficiente global de transferência de massa inicial. Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 µm - [A⁻]₀ = 0.28 M.....	84
Tabela 4.1 - Expressões da resistência global para diferentes configurações da membrana.....	95

Tabela 4.2 - Correlações para estimativa do coeficiente de transferência de massa nas fibras.....	99
Tabela 4.3 - Correlações para estimativa do coeficiente de transferência de massa na carcaça.....	101
Tabela 4.4 - Variação da viscosidade da fase orgânica com a composição e temperatura.....	126
Tabela 4.5 - Efeito da temperatura no coeficiente de transferência de massa da membrana (coeficientes de difusão obtidos através da correlação de Scheibel).....	126
Tabela 4.6 - Efeito da concentração de amina no coeficiente de transferência de massa da membrana (coeficientes de difusão obtidos através da correlação de Scheibel).....	127
Tabela 4.7 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da hidrodinâmica das fases.....	136
Tabela 4.8 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da temperatura.....	137
Tabela 4.9 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da concentração de amina.....	137
Tabela 5.1 - Influência da razão volume de fase aquosa/superfície de contacto na concentração de amina presente na fase aquosa. Módulo de fibras ocas - tempo de contacto: 1 h $Re_{aq} = Re_{org} = 1$.....	157
Tabela 5.2 - Concentração de amina nas fase aquosa e de reextracção para o ensaio integrado fermentação/extracção. $V_{fermentador} / A_{membrana} = 2 \text{ m}^3/\text{m}^2$.....	162
Tabela 5.3 - Concentração de amina nas fases aquosa e de reextracção para o segundo ensaio integrado fermentação/extracção. $V_{fermentador} / A_{membrana} = 0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2$.....	165

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

A produção industrial de ácidos orgânicos com interesse farmacêutico ou alimentar, como o ácido láctico, é realizada actualmente por conversão biocatalítica de substratos simples com microrganismos.

A concentração final de produto desejado, obtido por conversão biocatalítica, não ultrapassa os 100 g/L no caso do ácido láctico (Vick Roy, 1985) pelo que as etapas subseqüentes para obtenção do produto final representam entre 60% a 90% dos custos totais do processo (Cussler, 1989). Estas etapas compreendem a separação, concentração e purificação do produto:

- i - Separação do produto do meio de fermentação: envolve a separação do produto final desejado do meio de fermentação em que foi produzido e do biocatalizador que esteve envolvido na sua síntese.
- ii - Concentração do produto: representa essencialmente a remoção de água de uma forma que permita concentrar o produto sem alterar as suas propriedades.
- iii - Purificação do produto: consiste na remoção de impurezas e contaminantes que advêm do meio de fermentação original ou que são introduzidos na etapa de concentração.

Nestes processos biológicos, o principal problema resulta da presença de impurezas e contaminantes em concentrações vestigiárias no produto final. Como a etapa convencional de separação consiste apenas na clarificação do meio de fermentação por remoção do biocatalizador por sedimentação ou centrifugação, os múltiplos constituintes do meio de fermentação - sais, proteínas, açúcares residuais, metabolitos secundários, tensioactivos - permanecem no meio clarificado durante a etapa de concentração. Como consequência se se pretender obter um produto final com elevado grau de pureza, como é o caso dos ácidos orgânicos mencionados com utilização alimentar ou farmacêutica, torna-se necessário realizar sucessivas operações de purificação.

No entanto, se se conseguir que a etapa inicial de separação do produto desejado seja selectiva, de forma a excluir os outros constituintes do meio, o processo final de purificação será extremamente simplificado e os custos globais de produção serão reduzidos de um modo significativo (Cussler, 1989).

No caso do ácido láctico, o processo convencional de recuperação envolve a precipitação do sal de cálcio por adição de carbonato de cálcio ao meio de fermentação, seguido de evaporação e remoção de metais com carvão activado. Em alguns casos, segue-se ainda uma operação de cristalização a fim de aumentar o grau de pureza do produto (Vick Roy, 1985). Processos de extracção líquido-líquido têm sido sugeridos como alternativa ao processo convencional (Helsel, 1977; Ricker e King, 1978).

Como a produção fermentativa de ácidos orgânicos é fortemente inibida pela acumulação do próprio produto desejado no meio, torna-se necessário remover continuamente o produto formado, de modo a minimizar o seu efeito inibidor, de modo a obter uma cinética de crescimento celular e de síntese de produto mais rápida, e uma conversão exaustiva de substrato. Este procedimento de fermentação extractiva por remoção *in situ* do produto pode conduzir a um aumento significativo da produtividade volumétrica do processo e, conseqüentemente, a uma redução do volume reactivo necessário. A principal dificuldade deste processo reside na selecção de sistemas extraentes compatíveis com o processo de fermentação e com o biocatalizador utilizado. Os problemas de compatibilidade colocam-se a dois níveis:

i - Compatibilidade de pH

Os ácidos orgânicos produzidos por fermentação têm um maior efeito inibidor sobre o microrganismo envolvido se o pH do meio de fermentação for baixo. Nestas condições, o ácido encontra-se maioritariamente na forma não dissociada, a qual permeia livremente através da membrana celular, conduzindo à inibição metabólica do microrganismo (Kashket, 1987). Por esta razão, as fermentações acidogénicas são controladas a pH neutro, de forma a minimizar os problemas de inibição por produto. A esse pH, uma vez que o pK_a do ácido láctico é 3.86, apenas os compostos permutadores de aniões (nomeadamente sais de aminas quaternárias, por exemplo - Aliquat 336) são capazes de extrair o lactato presente no meio de fermentação.

ii - Toxicidade do extraente

Se o extraente a utilizar durante o processo de fermentação extractiva for tóxico para o microrganismo responsável pela conversão de substrato no produto desejado, então a formação deste é afectada de um modo irreversível. Playne e Smith (1983) concluíram que

nenhuma amina era tóxica (incluindo Aliquat 336) para os microrganismos acidogénicos envolvidos na formação de ácidos orgânicos mesmo que a sua concentração na fase aquosa fosse a de saturação. Outros autores (Dave *et al.*, 1979; Roffler, 1986; Bar e Gainer, 1987) referem existir efeito tóxico quer das aminas terciárias quer das quaternárias. No entanto os problemas de toxicidade parecem ocorrer apenas para concentrações de extraente na fase aquosa superiores à de saturação, ocorrendo concomitantemente com a formação de emulsões.

Para proteger o microrganismo do efeito tóxico do extraente colocam-se duas alternativas: imobilizar o microrganismo por oclusão numa matriz protectora de gel de modo a evitar o seu contacto directo com o extraente (Yabannavar *et al.*, 1991) ou eliminar a formação de emulsões usando membranas.

Uma membrana líquida, na sua forma mais simples, é um líquido orgânico imiscível que separa duas fases aquosas (alimentação e reextracção). Se a essa fase orgânica for adicionado um extraente que reaja selectiva e reversivelmente com o soluto, o transporte deste através da membrana pode ser melhorado significativamente (Pellegrino e Noble, 1990).

As membranas líquidas podem conter apenas as fases líquidas - configuração membrana líquida - ou podem conter adicionalmente uma membrana polimérica como suporte da fase orgânica, obtendo-se a configuração membrana líquida suportada.

Neste caso, usam-se membranas poliméricas, microporosas e hidrofóbicas, que são impregnadas com a fase orgânica que se pretende usar no processo de extracção de modo a imobilizar o extraente. A membrana suporte impregnada com a membrana líquida é utilizada como separador entre a fase aquosa de alimentação e a fase aquosa de reextracção, permitindo realizar simultaneamente o processo de extracção e de reextracção.

A utilização de processos de extracção com membranas líquidas suportadas apresenta potencialmente enormes vantagens:

- i - Minimização da formação de emulsões de extraente com os benefícios já referidos.

- ii - Redução radical da quantidade de extraente necessária no circuito tecnológico, o que permite diminuir significativamente os custos de operação;
- iii - Extração e reextração podem ser realizadas na mesma unidade de equipamento, permitindo reduzir os custos de investimento.

O principal problema na utilização de membranas líquidas suportadas em processos industriais resulta da progressiva perda de estabilidade das membranas. Este comportamento é devido à dificuldade de equilibrar a fase orgânica no interior da estrutura porosa da membrana suporte, sem que ocorra o seu deslocamento por efeito de diferenças de pressão. O deslocamento progressivo da fase orgânica conduz a uma destruição irreversível da membrana líquida. Por esta razão, a utilização de processos de extração com membranas líquidas suportadas à escala industrial tem sido limitada.

Recentemente foi sugerida a utilização de uma configuração, denominada contactor de membrana, constituída por um conjunto de fibras ocas instaladas no interior de um invólucro comum (Sengupta *et al.*,1988). Esta configuração permite a circulação da fase aquosa de alimentação no interior das fibras e a fase orgânica contendo o extraente no exterior. Usando apenas um módulo, o soluto é extraído da fase aquosa para a fase orgânica, mas se se pretender efectuar simultaneamente a reextração do soluto dessa fase orgânica, podem utilizar-se dois módulos em série: no primeiro módulo é realizado o processo de extração; após contacto no primeiro módulo a fase orgânica é introduzida no segundo módulo, circulando no exterior das fibras, e contacta a fase de reextração que circula no interior das fibras promovendo a reextração do soluto.

A vantagem fundamental deste tipo de módulos resulta da possibilidade de poder controlar separadamente as diferenças de pressão entre as fases. Deste modo torna-se muito mais simples estabilizar a membrana líquida no interior da estrutura da membrana suporte; além disso, as fibras capilares permitem uma elevada relação área de transferência por volume do módulo.

A motivação original deste trabalho foi o interesse em estudar um processo de remoção *in situ* de um produto de fermentação de modo a

reduzir o seu efeito inibidor no processo fermentativo. Tendo em consideração os problemas e as alternativas que se colocam nos processos de fermentação extractiva de ácidos orgânicos, atrás referidos, é necessário desenvolver um processo de extracção/reextracção eficiente, usando extraentes compatíveis com o processo de fermentação.

Os objectivos fundamentais deste estudo são:

- i - Seleccionar e caracterizar um sistema de extracção/reextracção de lactato do meio de fermentação, atendendo a restrições de compatibilidade de pH e toxicidade do extraente.
- ii - Estudar o processo de extracção/reextracção com membranas líquidas de modo a evitar a formação de emulsões.
- iii - Integrar o processo de fermentação e de extracção/reextracção, de modo a otimizar a produção de ácido láctico.

O ácido láctico foi seleccionado como soluto modelo pelo facto de ser produzido industrialmente por via fermentativa, sendo o processo fortemente inibido pela acumulação de ácido láctico no meio. Trata-se de uma situação em que uma estratégia de fermentação extractiva parece ser particularmente adequada. Além disso, a experiência adquirida anteriormente sobre o processo fermentativo por este grupo de investigação (Gonçalves *et al.*, 1991), torna mais simples a integração dos processos de fermentação e de remoção do produto.

Neste estudo procurar-se-à responder a várias questões levantadas no decorrer do trabalho, nomeadamente:

- i - Quais os mecanismos envolvidos no transporte de lactato e do agente de reextracção em membranas líquidas?
- ii - Tendo em conta a existência de outros mecanismos de transporte, será possível prever o equilíbrio?
- iii - De que modo as condições de operação e características das membranas afectam a cinética do processo de extracção/reextracção?
- iv - Qual o efeito tóxico da fase orgânica usada e como seleccionar as melhores condições de contacto entre o meio de fermentação e a fase orgânica, tendo em vista o processo integrado de fermentação e de extracção/reextracção?

No capítulo 2 deste trabalho, discute-se a utilização de diferentes extraentes no processo de extracção de ácidos orgânicos. Tendo em consideração as restrições de compatibilidade de pH, impostas pelo processo de fermentação e de extracção, os extraentes mais adequados para este caso, parecem ser os sais de aminas quaternárias sendo o lactato transportado por um mecanismo de formação de par iónico.

Neste capítulo faz-se uma abordagem não empírica, desenvolvendo um modelo de equilíbrio de extracção e reextracção de lactato com estas aminas. O modelo desenvolvido, usando a constante de equilíbrio da reacção de permuta iónica entre a amina e o lactato, permite a previsão da concentração de lactato no equilíbrio para condições experimentais completamente diferentes das testadas.

No capítulo 3 estuda-se a cinética do processo de extracção/reextracção de lactato usando duas configurações de membranas líquidas: membrana líquida e membrana líquida suportada. É estudado o efeito das condições de operação e características das membranas no processo de transferência de massa do soluto. Os estudos de equilíbrio e cinética desenvolvidos nestes dois capítulos permitem seleccionar as condições experimentais de modo a otimizar o processo de transferência de massa em membranas líquidas.

No capítulo 4 estuda-se o processo de extracção/reextracção usando contactores de membranas (módulo de fibras ocas e módulo plano), uma vez que esta configuração permite uma maior estabilidade operacional e também uma elevada área específica melhorando assim o processo de transporte.

Nestes três capítulos completa-se o estudo relativo ao processo de extracção/reextracção de lactato com aminas quaternárias, usando diferentes configurações de membranas líquidas. Convirá referir que toda a metodologia desenvolvida para a extracção de lactato será válida para qualquer outro ácido orgânico ou mesmo aminoácido, desde que seja um ião monovalente de carga negativa e a reacção entre o soluto e a amina se realize por um mecanismo de par iónico.

No capítulo 5 estuda-se o processo integrado de fermentação e de extracção/reextracção de lactato tendo em vista a redução do seu efeito inibidor no processo fermentativo. Avalia-se o efeito tóxico da fase

orgânica e também das diferentes condições de contacto entre as fases aquosas e orgânica.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões globais e são feitas algumas sugestões de trabalho futuro, tendo em vista uma melhor compreensão do processo.

Bibliografia

Bar, R. e J.L. Gainer (1987), Acid fermentation in water-organic solvent two liquid phase systems. Biotechnol. Prog., **3**, 109-114.

Cussler, E.L. (1989), Bioseparations, especially by hollow fibers. Ber. Busenges. Phys. Chem., **93**, 944-948.

Dave, G., H. Blanck e K. Gustaffson (1979), Biological effects of solvent extraction chemicals on aquatic organisms. J. Chem. Tech. Biotechnol., **29**, 249-257.

Gonçalves, L.M.D., A.M.R.B. Xavier, J.S. Almeida e M.J.T. Carrondo (1991), Concomitant substrate and product inhibition kinetics in lactic acid production, Enzyme Microb. Technol., **13**, 314-319.

Helsel, R.W. (1977), Waste recovery: Removing carboxylic acids from aqueous wastes, Chem. Eng. Progr., **73**, 55-59.

Kashket, E.R. (1987), Bioenergetics of lactic acid bacteria: cytoplasmatic pH and osmotolerance, FEMS Microbiol. Rev., **46**, 233-244.

Pellegrino, J.J., R.D. Noble (1990), Enhanced transport and liquid membranes in bioseparations, Tibtech, **8**, 216-225

Playne, M.J. e B.R. Smith (1983), Toxicity of organic extraction reagents to anaerobic bacteria, Biotechnol. Bioeng., **25**, 1251-1265.

Ricker, N.L., J.N. Michaels, C.J. King (1979), Solvent properties of organic bases for extraction of acetic acid from water, J. Separ. Proc. Technol., **1**, 36-41.

Roffler, S.R. (1986), Extractive fermentation - lactic acid and acetone/butanol production, Tese de Doutoramento, Universidade da Califórnia, Berkeley, E.U.A.

Sengupta, A., R. Basu, R. Prasad e K.K. Sirkar (1988), Separation of liquid solutions by contained liquid membranes, Sep. Sci. Tech., **23** (12-13), 1735-1751.

Vick Roy, T.B. (1985), Lactic acid, in *Comprehensive Biotechnology*. (Ed.) M. Moo-Young, Pergamon Press, Oxford, **3**, 761-775.

Yabannavar, V.M. e D.I.C. Wang (1991), Strategies for reducing solvent toxicity in extractive fermentations, Biotech. Bioeng., **37**, 716-722.

CAPITULO 2 - ESTUDOS DE EQUILÍBRIO COM MEMBRANAS LÍQUIDAS

- 2.1 - Introdução
 - 2.2 - Breve Revisão sobre Extração de Ácidos Orgânicos
 - 2.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Equilíbrio Assumindo um Mecanismo do Tipo Par Iônico
 - 2.3.1 - Extração
 - 2.3.2 - Reextração
 - 2.3.3 - Extração e Reextração Simultâneas
 - 2.4 - Materiais e Métodos
 - 2.4.1 - Sistema de Extração/Reextração
 - 2.4.2 - Estudos de Equilíbrio
 - 2.4.3 - Estudos em Células com Agitação
 - 2.4.4 - Estudos em Sistemas de Membrana Líquida e Membrana Líquida Suportada
 - 2.4.5 - Métodos Analíticos
 - 2.5 - Resultados e Discussão
 - 2.5.1 - Determinação da Constante de Equilíbrio K_e
 - 2.5.2 - Estudos de Equilíbrio em Células com Agitação
 - 2.5.3 - Simulações
 - 2.5.4 - Experiências em Sistemas de Membranas Líquidas
 - 2.6 - Conclusões
- Bibliografia**

2.1 - Introdução

Neste capítulo faz-se uma breve revisão sobre os extraentes mais usados na separação de ácidos orgânicos e respectivas vantagens e desvantagens no processo integrado de fermentação/extração.

Uma vez que a extração de ácidos orgânicos usando sais de aminas quaternárias é possível sem necessidade de ajustar o pH, pois tanto a fermentação como a extração têm lugar a pH neutro, é desenvolvido um modelo de extração e reextração de lactato com estas aminas que permite a previsão das concentrações de lactato no equilíbrio, para diferentes concentrações de amina, diferentes concentrações iniciais de lactato e de agente de reextração e diferentes razões de volume das fases envolvidas.

A constante de equilíbrio da reação de permuta iônica entre o lactato e o contra-íon da amina quaternária (parâmetro do modelo), é calculada a partir de experiências de equilíbrio. Usando esta constante é possível prever as concentrações de equilíbrio para diferentes condições operatórias de modo a otimizar o processo de extração e reextração do íon lactato.

No entanto, quando a extração e reextração são realizadas simultaneamente, usando membranas líquidas e diferentes concentrações de lactato e de agente de reextração, é necessário ter em conta a diferença de pressão osmótica inicial entre os compartimentos de alimentação e de reextração.

É desenvolvido um modelo baseado no mecanismo de transporte por par iônico e identificam-se outros mecanismos envolvidos no processo de transporte. Determina-se a influência das condições operatórias em cada um dos mecanismos e a sua contribuição relativa no transporte global dos solutos para duas configurações de membranas líquidas: membrana líquida e membrana líquida suportada.

2.2 - Breve Revisão sobre Extração de Ácidos Orgânicos

A química do processo de extração de ácidos orgânicos foi revista recentemente (Kertes e King, 1986; Tamada *et al.*, 1990).

Considerando os mecanismos de extração, é proposto que os extraentes se dividam em três categorias distintas (Kertes e King, 1986):

- (i) Hidrocarbonetos, álcoois, éteres e cetonas;
- (ii) Compostos organofosforados;
- (iii) Aminas alifáticas de elevado peso molecular.

A solvatação usando o primeiro grupo de extraentes não é específica e as ligações do ácido com estes extraentes é fraca tornando o processo de extração ineficiente. A extração de um ácido por um hidrocarboneto não polar é uma extração física seguida de dimerização do ácido na fase orgânica:





Os álcoois, pelo facto de serem simultâneamente aceitadores e dadores de electrões garantem os maiores coeficientes de partição deste grupo de extraentes, seguidos dos éteres e das cetonas. No caso da extracção do ácido láctico com este grupo de extraentes foram usados entre muitos outros: éter isopropílico (Jenemann, 1933; Ratchford *et al.*, 1951), nitroparafinas (Tindall, 1940), álcool isopentílico (Weiser e Geankoplis, 1955).

Nos compostos organofosforados, a presença de um grupo fosforilo que funciona como uma base de Lewis (dador de electrões), torna o processo de solvatação mais específico (Abbasian *et al.*, 1989). O mecanismo de extracção resulta de um equilíbrio ácido-base:



O tributilfosfato (TBP) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO) foram os compostos organofosforados mais utilizados na extracção de ácidos orgânicos (Nuchnoi *et al.*, 1987; Nuchnoi *et al.*, 1989; Hano *et al.*, 1990).

No caso das aminas, a capacidade de extracção das aminas terciárias excede, por vezes de um modo significativo, a das aminas primárias e secundárias. O poder de extracção é ditado pela basicidade da amina que é tanto maior quanto maior o número de átomos de carbono.

As aminas terciárias de elevado peso molecular, menos solúveis em água do que o TBP e mais baratas que o TOPO (King, 1987) mostraram ser extraentes efectivos dos ácidos orgânicos (Kertes e King, 1986). A forte interacção entre o ácido e a amina conduz à formação de um complexo ácido-amina na fase orgânica:



Adicionalmente, a elevada afinidade da base orgânica pelo ácido aumenta a selectividade do processo relativamente aos componentes não ácidos do meio de fermentação. A reacção, sendo reversível, permite a recuperação do ácido e a reutilização do solvente.

A trioctilamina, tridodecilamina e Alamina 336 (mistura das aminas C₈ e C₁₀) foram as aminas mais usadas na recuperação de ácidos orgânicos

(Wennersten, 1983; Bauer *et al.*, 1989; Boey *et al.*, 1987; Chaudhuri e Pyle, 1992; San-Martín *et al.*, 1992; Hano *et al.*, 1993).

Para que a extracção seja eficaz, o extraente precisa de um diluente que deverá ajustar as propriedades físico-químicas da fase orgânica. O diluente deve ajustar a viscosidade, aumentar a tensão interfacial entre as fases aquosa e orgânica, minimizar a formação de emulsões e permitir uma adequada concentração do extraente.

O diluente também afecta a basicidade da amina e portanto a estabilidade do par iónico formado e o seu poder de solvatação. Para diluentes não polares a formação de agregados na fase orgânica dos complexos amina-ácido é favorecida resultando daí a separação da fase orgânica em duas fases distintas (Tamada *et al.*, 1990; Bízek *et al.*, 1993).

Atendendo ao seu mecanismo, estes extraentes não permitem extrair ácidos orgânicos em gamas de pH compatíveis com o processo de fermentação. Esta incompatibilidade tem impedido o desenvolvimento de processos de fermentação extractiva. As alternativas possíveis em termos de compatibilidade do pH de extracção e de fermentação são:

- (i) - Uso de microrganismos capazes de produzir ácidos orgânicos a valores de pH < pK_a do ácido;
- (ii) - Uso de extraentes capazes de extrair os ácidos orgânicos na forma dissociada. A primeira alternativa é exequível no caso de ácidos orgânicos com um pK_a relativamente elevado (casos de ácido acético, pK_a = 4.76, e do ácido cítrico, pK_a = 3.13, 4.76 e 6.40) produzidos por microrganismos activos a pH muito baixo (respectivamente, *Acetobacter aceti* e *Aspergillus niger*). No caso da produção de ácido láctico (pK_a = 3.86) esta alternativa não é viável, pois o pH óptimo do *Lactobacillus* é de 6.3, pelo que se torna indispensável identificar extraentes capazes de realizar a sua extracção na forma dissociada.

A utilização de sais de aminas quaternárias permitiria a extracção de ácidos orgânicos a pH neutro, na forma dissociada, através de um mecanismo de formação de pares iónicos que podemos representar como:



Este mecanismo de transporte por permuta iónica com o contra-íon do sal da amina quaternária apresenta algumas vantagens:

- (i) A extracção e a fermentação podem ser realizadas sem necessidade de ajustar o pH;
- (ii) O transporte por este mecanismo de par iónico permite extrair e concentrar o soluto, desde que se use uma adequada concentração do agente de reextracção e razão de fases (Crespo e Carrondo, 1994),

O uso de sais de aminas quaternárias tem sido referido na extracção de aminoácidos (Haensel *et al.*, 1986; Thien *et al.*, 1988; Molinari *et al.*, 1992) e também de ácidos orgânicos, nomeadamente do ácido láctico (Roffler, 1986; Seevaratnam *et al.*, 1991; Hano *et al.*, 1993) mas sempre após fermentação. Também neste caso, é necessária uma escolha criteriosa do diluente a utilizar. O Aliquat 336 (cloreto de tri-octil-metil-amónia) tem uma solubilidade limitada em hidrocarbonetos alifáticos verificando-se a separação da fase orgânica em duas fases distintas. A adição de um modificador (álcool ou um composto organofosforado) evita a formação dessa 3ª fase. A solubilidade é maior em hidrocarbonetos aromáticos não se verificando, neste caso, segregação da fase orgânica.

Se o processo de extracção/fermentação for integrado será necessário ter em conta a elevada solubilidade destes compostos na fase aquosa, (a solubilidade de Aliquat 336 em água a 20°C é 2 µL/mL (Playne e Smith, 1983)), sendo imperativo o uso de membranas a fim de reduzir a formação de emulsões, minimizando assim possíveis efeitos tóxicos. Além disso, como estes extraentes não são específicos, extraíndo qualquer espécie aniónica presente no meio de fermentação, será necessário garantir condições de operação que evitem a depleção de sais do meio de fermentação.

2.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Equilíbrio Assumindo um Mecanismo do Tipo Par Iónico

O modelo de extracção e reextracção de lactato com o sal de uma amina quaternária a desenvolver neste capítulo, deverá permitir a previsão da concentração de lactato no equilíbrio para diferentes

concentrações de amina, diferentes concentrações iniciais de lactato e de agente de reextração e diferentes razões de volume das fases envolvidas.

Deste modo, tornar-se-á possível generalização e comparação entre estudos realizados em condições experimentais completamente diferentes.

2.3.1 - Extração

O lactato (A^-) é extraído da fase aquosa pelo sal da amina quaternária (Aliquat 336) de acordo com o seguinte mecanismo:

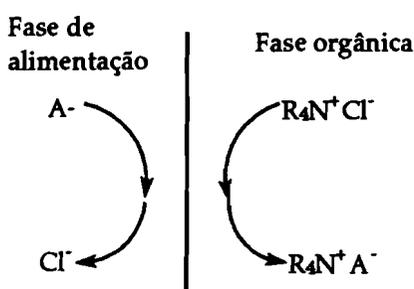
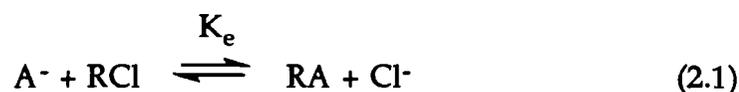


Figura 2.1a - Mecanismo de extração do lactato por Aliquat 336.

havendo simultaneamente transporte de cloreto (Cl^-), de modo a manter electroneutralidade, de acordo com a seguinte reacção reversível:



cuja constante de equilíbrio é:

$$K_e = \frac{[RA] [Cl^-]}{[A^-] [RCl]} \quad (2.2)$$

sendo $[RA]$ e $[RCl]$ as concentrações da amina na forma lactato e na forma cloreto, respectivamente e $R = R_4N^+$.

A dissociação do ácido láctico na fase aquosa é descrita pela seguinte equação:



e o lactato presente na solução aquosa pode ser relacionado com o pH e o pK_a de acordo com a equação de Hasselbach-Henderson:

$$[A^-] = [HA]_t \left(1 - \left(\frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \right) \right) \quad (2.4)$$

sendo $[HA]_t = [A^-] + [HA]$. Como o pK_a do ácido láctico é 3.86 a 25°C, ao pH da fermentação (pH = 6.3), o lactato representa 99.8% do ácido láctico total. A este valor de pH, o transporte de OH^- pode ser desprezado face ao transporte de lactato. Uma vez que não houve evidência experimental de variação do volume das fases, a coextracção de água não foi considerada no modelo. Devido à mútua insolubilidade das fases aquosa e orgânica, isto é, devido ao facto de o diluente usado (uma mistura de hidrocarbonetos com alto teor de aromáticos (Shellsol A)), ter uma solubilidade muito pequena na fase aquosa e os iões não serem solúveis em fases orgânicas, não foi considerada extracção do lactato pelo diluente (extracção física). Experimentalmente foi confirmada a inexistência de extracção do lactato usando apenas o diluente. Como consequência da insolubilidade das fases, a reacção de permuta iónica do lactato e cloreto ocorre na interface.

O modelo proposto é baseado nos seguintes pressupostos:

- 1 - O ácido láctico está completamente dissociado a pH = 6.3.
- 2 - O transporte de OH^- é negligível quando comparado com o transporte de lactato, a pH = 6.3.
- 3 - Não há coextracção de água.
- 4 - Não há extracção física, uma vez que o lactato é insolúvel no diluente.
- 5 - A reacção de permuta iónica entre o lactato e a amina ocorre na interface.
- 6 - O transporte de lactato é exclusivamente realizado por um mecanismo do tipo par iónico.

Usando diferentes volumes de fases aquosa e orgânica, v_a e v_{org} , os balanços materiais de amina, lactato e cloreto são dados por:

$$[RCI]_0 = [RCI] + [RA] \quad (2.5)$$

$$v_a[A^-]_0 = v_a[A^-] + v_{org}[RA] \quad (2.6)$$

$$v_{\text{org}}[\text{RCl}]_0 = v_{\text{org}}[\text{RCl}] + v_a[\text{Cl}^-] \quad (2.7)$$

onde $[\text{RCl}]_0$ e $[\text{A}^-]_0$ representam as concentrações iniciais de Aliquat 336 e lactato, respectivamente.

Usando as equações (2.5) a (2.7), a constante de equilíbrio definida pela equação (2.2) pode exprimir-se por:

$$K_e = \frac{([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-])^2 \frac{v_a}{v_{\text{org}}}}{[\text{A}^-] \left([\text{RCl}]_0 - \frac{v_a}{v_{\text{org}}} [\text{A}^-]_0 + \frac{v_a}{v_{\text{org}}} [\text{A}^-] \right)} \quad (2.8)$$

E rearranjando esta equação a concentração de lactato no equilíbrio pode ser obtida a partir de:

$$[\text{A}^-] = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4(1 - K_e) [\text{A}^-]_0^2 \left(\frac{v_a}{v_{\text{org}}} \right)^2}}{2(1 - K_e) \frac{v_a}{v_{\text{org}}}} \quad (2.9)$$

onde

$$b = K_e[\text{RCl}]_0 + (2 - K_e) [\text{A}^-]_0 \frac{v_a}{v_{\text{org}}} \quad (2.10)$$

Por regressão não-linear das equações (2.9) e (2.10), a constante de equilíbrio da reacção, K_e pode ser obtida usando valores experimentais de concentração de lactato no início da experiência e no equilíbrio, a concentração de amina inicial e a razão de volumes das fases. Usando este valor de K_e , é então possível prever as concentrações de equilíbrio para quaisquer outras condições experimentais.

Nos processos extractivos é habitual considerar um parâmetro empírico denominado coeficiente de distribuição D e definido como:

$$D = \frac{[\text{RA}]}{[\text{A}^-]} \quad (2.11)$$

que mede a afinidade do soluto pela fase orgânica. Um valor elevado do coeficiente de distribuição indica uma grande afinidade do soluto pela fase orgânica, enquanto um valor baixo indica uma pequena afinidade do soluto; nesta última situação é necessário usar uma razão de volumes de fase orgânica/fase aquosa elevada a fim de tornar mais extenso o processo de extracção. Como se trata de um parâmetro empírico, D só pode ser

usado para as condições testadas não permitindo a previsão do equilíbrio para outras condições experimentais.

Pelo contrário, o modelo atrás descrito ao basear-se na constante de equilíbrio K_e permite uma generalização e comparação entre estudos realizados em condições experimentais completamente diferentes.

No entanto, estas duas variáveis podem ser relacionadas, podendo o coeficiente de distribuição ser determinado a partir da constante de equilíbrio, K_e . Para diferentes volumes de fases aquosa e orgânica, D é dado por:

$$D = K_e \frac{[RCl]}{[Cl^-]} = K_e \frac{[RCl]_0 - \frac{v_a}{v_{org}} [A^-]_0 + \frac{v_a}{v_{org}} [A^-]}{([A^-]_0 - [A^-]) \frac{v_a}{v_{org}}} \quad (2.12)$$

sendo $[A^-]$ obtido através das equações (2.9) e (2.10).

2.3.2 - Reextracção

Após contacto da fase orgânica com a fase aquosa de alimentação, uma solução de cloreto de sódio pode ser usada para transportar o lactato presente na fase orgânica para a fase de reextracção (Figura 2.1b).

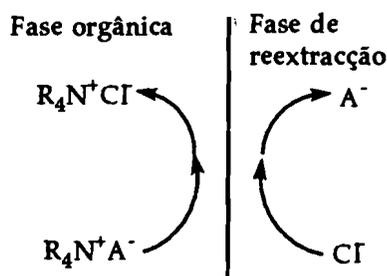


Figura 2.1b - Mecanismo de reextracção do complexo amina-lactato por permuta com cloreto.

A mesma reacção descrita pela equação (2.1) tem lugar e a mesma constante de equilíbrio descrita pela equação (2.2) é válida neste processo.

Os balanços materiais de amina, lactato e cloreto para o processo de reextracção são:

$$[\text{RCl}]_e + [\text{RA}]_e = [\text{RCl}]_r + [\text{RA}]_r \quad (2.13)$$

$$v_{\text{org}}[\text{RA}]_e = v_r[\text{A}^-]_r + v_{\text{org}}[\text{RA}]_r \quad (2.14)$$

$$v_{\text{org}}[\text{RCl}]_e + v_r[\text{Cl}^-]_0 = v_r[\text{Cl}^-]_r + v_{\text{org}}[\text{RCl}]_r \quad (2.15)$$

onde $[\text{RA}]_e$ e $[\text{RCl}]_e$ representam as concentrações dos complexos lactato-amina e cloreto-amina no início do processo de reextracção enquanto $[\text{RA}]_r$ e $[\text{RCl}]_r$ são as concentrações dos complexos no equilíbrio, $[\text{A}^-]_r$ e $[\text{Cl}^-]_r$ representam as concentrações de lactato e cloreto na fase de reextracção e v_{org} e v_r são os volumes da fase orgânica e de reextracção, respectivamente.

Combinando as equações (2.13) a (2.15) com a equação (2.2) a concentração de lactato na fase de reextracção e no equilíbrio é dada por:

$$[\text{A}^-]_r = \frac{b' - \sqrt{b'^2 - 4a'(1 - K_e) \frac{v_r}{v_{\text{org}}}}}{2 \cdot (1 - K_e) \frac{v_r}{v_{\text{org}}}} \quad (2.16)$$

onde

$$a' = [\text{Cl}^-]_0 ([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-]) \frac{v_a}{v_{\text{org}}} \quad (2.17)$$

$$b' = K_e[\text{RCl}]_0 + (1 - K_e) ([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-]) \frac{v_a}{v_{\text{org}}} + [\text{Cl}^-]_0 \frac{v_r}{v_{\text{org}}} \quad (2.18)$$

sendo $[\text{A}^-]$ obtida através das equações (2.9) e (2.10).

2.3.3 - Extracção e Reextracção Simultâneas

Ocorrendo extracção e reextracção simultâneas, o lactato presente na fase de alimentação é extraído pelo sal da amina quaternária para a fase orgânica, enquanto o cloreto presente na fase de reextracção é transportado em sentido oposto (Figura 2.2).

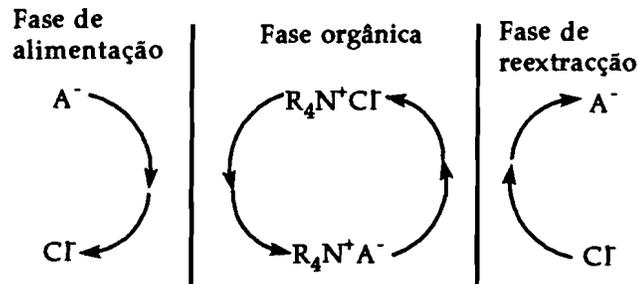


Figura 2.2 - Extração e reextração simultâneas de lactato com Aliquat 336.

A reacção reversível descrita pela equação (2.1) e a constante de equilíbrio definida na equação (2.2) são válidas, aplicando-se a ambas as interfaces.

A fim de avaliar a concentração de lactato nas fases de alimentação e reextração no equilíbrio, os pressupostos enunciados em 2.3.1 mantêm-se e acrescenta-se um outro correspondendo a homogeneidade na fase orgânica:

7 - A concentração do complexo amina-lactato, $[RA]$ é igual em ambas as interfaces. O mesmo se aplica ao complexo amina-cloreto, $[RCl]$.

2.3.3.1 - Membrana líquida

A membrana líquida, na sua versão mais simplificada, não é mais do que a fase orgânica que separa as duas fases aquosas (alimentação e reextração).

Os balanços materiais de amina, lactato e cloreto usando diferentes volumes de fase de alimentação, orgânica e reextração, respectivamente v_a , v_{org} e v_r , são:

$$[RCl]_0 = [RCl] + [RA] \quad (2.19)$$

$$v_a[A^-]_0 = v_a[A^-]_a + v_r[A^-]_r + v_{org}[RA] \quad (2.20)$$

$$v_{org}[RCl]_0 + v_r[Cl^-]_0 = v_{org}[RCl] + v_a[Cl^-]_a + v_r[Cl^-]_r \quad (2.21)$$

Como foi assumido que o transporte de lactato é realizado exclusivamente através de um mecanismo de permuta iónica, podemos escrever:

$$[A^-]_0 = [A^-]_a + [Cl^-]_a \quad (2.22)$$

$$[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Cl}^-]_r + [\text{A}^-]_r \quad (2.23)$$

A partir da equação (2.2) e, uma vez que a constante de equilíbrio, K_e , é a mesma em ambas as interfaces resulta:

$$[\text{A}^-]_r = [\text{A}^-]_a \frac{[\text{Cl}^-]_r}{[\text{Cl}^-]_a} \quad (2.24)$$

e substituindo as concentrações de cloreto nas fases de alimentação e reextração pelos valores determinados a partir das equações (2.22) e (2.23), obtém-se:

$$[\text{A}^-]_r = [\text{A}^-]_a \frac{[\text{Cl}^-]_0 - [\text{A}^-]_r}{[\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-]_a} \quad (2.25)$$

que por simplificação, origina a relação entre as concentrações de lactato em ambas as fases:

$$[\text{A}^-]_r = [\text{A}^-]_a \frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{A}^-]_0} \quad (2.26)$$

De acordo com a equação (2.26), o modelo prevê que $[\text{A}^-]_r/[\text{A}^-]_a$, a razão entre as concentrações de lactato em ambas as fases em equilíbrio, aumente com o aumento da concentração inicial do agente de reextração, $[\text{Cl}^-]_0$.

Por substituição das equações (2.19), (2.20) e (2.22) na equação (2.2) resulta:

$$K_e = \frac{\left([\text{A}^-]_0 \frac{v_a}{v_{\text{org}}} - [\text{A}^-]_a \frac{v_a}{v_{\text{org}}} - [\text{A}^-]_r \frac{v_r}{v_{\text{org}}}\right) ([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-])}{[\text{A}^-]_a \left([\text{RCl}]_0 - \frac{v_a}{v_{\text{org}}} [\text{A}^-]_0 + \frac{v_a}{v_{\text{org}}} [\text{A}^-]_a + [\text{A}^-]_r \frac{v_r}{v_{\text{org}}}\right)} \quad (2.27)$$

e substituindo $[\text{A}^-]_r$ pela equação (2.26), a concentração de lactato no equilíbrio na fase de alimentação é expressa por:

$$[\text{A}^-]_a = \frac{f + K_e d - \sqrt{(f + K_e d)^2 - 4ec(1 - K_e)}}{2c(1 - K_e)} \quad (2.28)$$

sendo

$$c = \frac{v_a}{v_{\text{org}}} + \frac{v_r}{v_{\text{org}}} \frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{A}^-]_0} \quad (2.29)$$

$$d = [RCl]_0 - [A^-]_0 \frac{v_a}{v_{org}} \quad (2.30)$$

$$e = [A^-]_0^2 \frac{v_a}{v_{org}} \quad (2.31)$$

$$f = -2 [A^-]_0 \frac{v_a}{v_{org}} - [Cl^-]_0 \frac{v_r}{v_{org}} \quad (2.32)$$

O modelo permite a previsão das concentrações de lactato no equilíbrio em ambas as fases, alimentação e reextração (equações 2.28 e 2.26, respectivamente), usando razões de volumes de fases definidas, v_a/v_{org} e v_r/v_{org} , e concentrações iniciais pré-definidas de lactato, cloreto e amina $[A^-]_0$, $[Cl^-]_0$ e $[RCl]_0$, desde que a constante de equilíbrio, K_e , seja conhecida.

2.3.3.2 - Membrana líquida suportada

Nesta configuração de membrana líquida a fase orgânica está imobilizada no interior dos poros da membrana microporosa que serve de suporte. As mesmas considerações feitas para a membrana líquida são válidas e as equações (2.1), (2.2) e (2.19) a (2.26) aplicam-se também a esta configuração.

Neste caso, o volume da fase orgânica é muito mais pequeno do que os volumes das fases de alimentação e de reextração e os termos que multiplicam por v_{org} nas equações (2.20) e (2.21) podem ser desprezados.

Tendo em conta estas simplificações, a concentração de cloreto em cada compartimento, a concentração de lactato na fase de reextração e a constante de equilíbrio, K_e , podem ser expressas em função das concentrações iniciais de lactato e cloreto e das razões de volume das fases, como:

$$[Cl^-]_a = [A^-]_0 - [A^-]_a \quad (2.33)$$

$$[Cl^-]_r = [Cl^-]_0 - \frac{v_a}{v_r} ([A^-]_0 - [A^-]_a) \quad (2.34)$$

$$[A^-]_r = \frac{v_a}{v_r} ([A^-]_0 - [A^-]_a) \quad (2.35)$$

$$K_e = \frac{[A^-]_0^2 v_a - [A^-]_a (-2v_a[A^-]_0 - v_r[Cl^-]_0) + c'[A^-]_a^2}{[A^-]_a ([RCl]_0 v_{org} - v_a[A^-]_0) + c'[A^-]_a^2} \quad (2.36)$$

onde

$$c' = v_a + v_r \frac{[Cl^-]_0}{[A^-]_0} \quad (2.37)$$

e como $v_{org} [RCl]_0 \ll v_a [A^-]_0$, a concentração de lactato no equilíbrio na fase de alimentação, $[A^-]_a$, é independente da concentração inicial de amina, $[RCl]_0$, sendo expressa como:

$$[A^-]_a = \frac{d' + K_e[A^-]_0 - \sqrt{(d' + K_e[A^-]_0)^2 - 4c'[A^-]_0^2(1 - K_e)}}{2c'(1 - K_e)} \quad (2.38)$$

onde c' é definido pela equação (2.37) e

$$d' = 2[A^-]_0 + [Cl^-]_0 \frac{v_r}{v_a} \quad (2.39)$$

De acordo com o já referido para a configuração anterior, o modelo permite prever a concentração de lactato em ambas as fases no equilíbrio para um conjunto de variáveis definidas: razão de volumes de fases v_r/v_a e concentração inicial de lactato e cloreto, $[A^-]_0$ e $[Cl^-]_0$, desde que se conheça a constante de equilíbrio, K_e .

2.4 - Materiais e Métodos

Foram realizados ensaios de equilíbrio a fim de determinar a constante de equilíbrio da reacção de permuta iónica entre o lactato e a amina quaternária.

Os processos individuais de extracção e reextracção foram estudados usando células de agitação, enquanto os processos de extracção e reextracção simultâneas foram estudados usando duas configurações de membranas: membrana líquida e membrana líquida suportada.

2.4.1 - Sistema de Extracção/Reextracção

Usou-se uma fase orgânica constituída por um sal de uma amina quaternária, cloreto de tri-octil-metil amónia, Aliquat 336 (Fluka,

Alemanha), como extraente e uma mistura de hidrocarbonetos com elevado teor de aromáticos, Shellsol A (Shell, Inglaterra), como diluente. Num conjunto de ensaios preliminares usou-se um outro diluente, Shellsol T (Shell, Inglaterra) que é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos.

A fase de alimentação foi preparada por diluição de uma solução de lactato de sódio a 60% (Sigma, E.U.A.) de modo a obter concentrações de lactato entre 6 mM e 700 mM. O pH foi ajustado ao valor de 6.3 com uma solução de NaOH 0.1 M.

Como fase de reextração usou-se uma solução aquosa de cloreto de sódio 1 M.

2.4.2 - Estudos de Equilíbrio

Iguais volumes de fase de alimentação e fase orgânica (15 mL) foram colocados em "erlenmeyers" e promovido o seu contacto durante 20 h num incubador orbital a temperatura constante (100 rpm, T = 40°C). Foram também realizados alguns ensaios à temperatura de 30°C.

Após contacto, as fases foram colocadas em funis de decantação durante 20 h, à mesma temperatura, de modo a garantir decantação completa.

Recolheu-se e mediu-se o volume de cada uma das fases e determinou-se o pH da fase de alimentação. As fases foram pesadas antes e após o contacto. A concentração de lactato foi determinada na solução aquosa no início e no fim do ensaio. A concentração de lactato na fase orgânica foi determinada por balanço mássico.

2.4.3 - Estudos em Células com Agitação

Uma solução de lactato (280 mM) foi colocada em contacto com igual volume de fase orgânica (150 mL) numa célula com agitação. A velocidade de agitação de ambas as fases foi mantida a 100 rpm e as experiências decorreram a uma temperatura constante de 40°C até se atingir o equilíbrio de fases.

Periodicamente, foram retiradas de ambas as fases amostras de igual volume que foram posteriormente pesadas. A concentração de lactato e o pH da fase de alimentação foram determinados e a concentração de água na fase orgânica foi medida.

Foram realizadas três experiências usando diferentes composições de fase orgânica: 10%, 30% e 50% (% ponderais) de Aliquat 336 em Shellsol A.

Após se atingir o equilíbrio em cada ensaio, a fase orgânica foi recolhida e contactada com igual volume de uma solução aquosa de cloreto de sódio 1 M, de forma a estudar o processo de reextração de lactato.

2.4.4 - Estudos em Sistemas de Membranas Líquidas

As células usadas nestas experiências estão representadas nas Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente.

A fase de alimentação foi constituída por uma solução de lactato (280 mM) a pH = 6.3. A fase de reextração foi composta por uma solução de NaCl de concentração variável entre 0.28 M e 5 M. Foram usadas três composições de fase orgânica: 10%, 30% e 50% de Aliquat 336 em Shellsol A (% ponderais).

No caso da configuração membrana líquida foi usada uma razão de volume de fases de 3:3:1, com 180 mL de fase de alimentação, 180 mL de fase orgânica e 60 mL de fase de reextração.

A membrana líquida suportada é constituída por uma membrana de polipropileno com diâmetro de poro 0.01 μm e 55% de porosidade (Gelman, U.S.A.) previamente molhada na fase orgânica e depois colocada entre os reservatórios de alimentação e reextração. Neste caso, os volumes das fases de alimentação e de reextração são iguais, de 150 mL cada.

Em ambas as células a agitação foi ajustada a 100 rpm e as experiências decorreram a uma temperatura constante de 40°C, até se atingir o equilíbrio. Periodicamente, foram retiradas amostras de todas as fases, mantendo a razão de volume de fases de 3:3:1, que foram pesadas.

A concentração de lactato e de cloreto nas fases aquosas (alimentação e reextração) foi posteriormente determinada.

No caso da configuração membrana líquida foi ainda determinado o teor de água na fase orgânica.

2.4.5 - Métodos Analíticos

2.4.5.1 - Determinação da concentração de lactato

A concentração de lactato foi determinada por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). Utilizou-se um detector de índice de refração (Merck Hitachi, Japão) e uma coluna Shodex SH-1011 (Showa Denko K.K., Japão) e como eluente ácido sulfúrico 0.01 N, a um caudal de 1 mL/min e à temperatura de 50°C.

2.4.5.2 - Determinação da água na fase orgânica

A concentração de água na fase orgânica foi determinada por titulação de Karl Fischer (Aquapal III, Inglaterra).

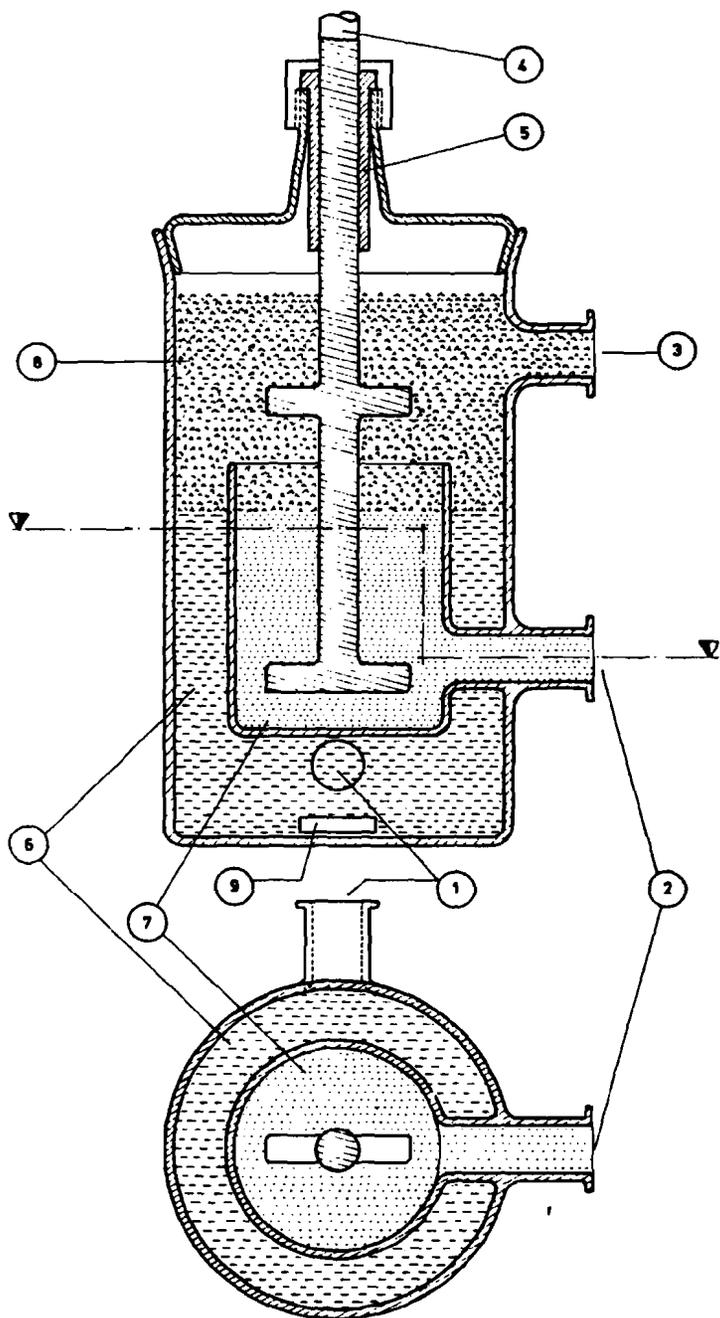
2.4.5.3 - Determinação da concentração de cloreto

O cloreto foi medido usando um eléctrodo combinado de cloretos Modelo 96-17B (Orion, E.U.A.) e um milivoltímetro Modelo 720A (Orion, E.U.A.).

A fim de remover as interferências de outros iões e ajustar a força iónica das amostras e padrões, adicionou-se 1 mL de solução de C.I.S.A. (Orion, E.U.A.) e 0.04 mL de solução I.S.A. (Orion, E.U.A.) a cada mL de amostra ou padrão, antes de medir a concentração de cloreto.

2.5 - Resultados e Discussão

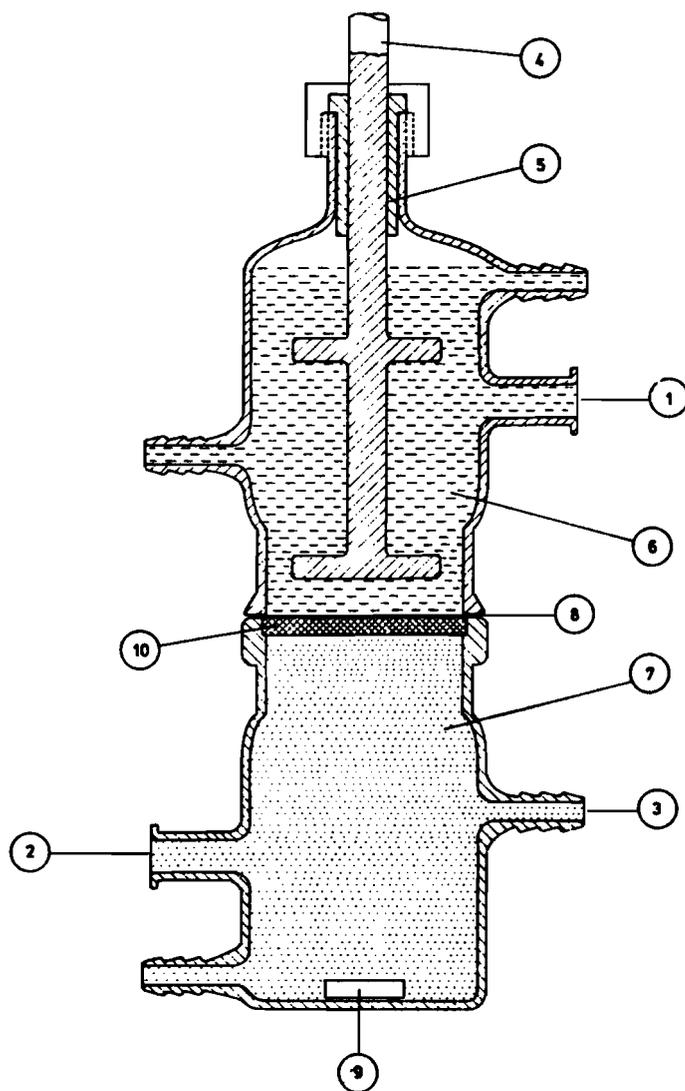
Num conjunto de ensaios preliminares foi avaliado o efeito do diluente e da temperatura no processo extractivo.



Legenda:

1. Ponto de amostragem (fase de alimentação)
2. Ponto de amostragem (fase de reextracção)
3. Ponto de amostragem (fase orgânica)
4. Agitador
5. Sistema de vedação
6. Fase de alimentação
7. Fase de reextracção
8. Fase orgânica
9. Agitador magnético

Figura 2.3 - Célula de extracção - membrana líquida.



Legenda:

1. Ponto de amostragem (fase de alimentação)
2. Ponto de amostragem (fase de reextracção)
3. Ligação para operação em contínuo
4. Agitador
5. Sistema de vedação
6. Fase de alimentação
7. Fase de reextracção
8. Membrana
9. Agitador magnético
10. Suporte de vidro poroso

Figura 2.4 - Célula de extracção - membrana líquida suportada.

Relativamente ao diluente verificou-se a formação de uma 3ª fase (segunda fase orgânica) em presença do diluente alifático devido à solubilidade limitada de Aliquat 336. Usando um diluente aromático (Shellsol A) não houve formação de uma 3ª fase e por isso passou a usar-se este diluente em todas as experiências subsequentes.

Relativamente à temperatura não se observou qualquer efeito para as temperaturas testadas, obtendo-se igual concentração de lactato no equilíbrio a 30°C ou a 40°C.

Neste caso, a variação de temperatura não será eficaz para reextração do lactato, como acontece no caso da extração/reextração de ácido cítrico (Wennersten, 1983). Nesta situação ter-se-à de usar um agente químico no processo de reextração. Neste estudo foi usado o cloreto de sódio como agente de reextração.

2.5.1 - Determinação da Constante de Equilíbrio K_e

A constante de equilíbrio da reacção, K_e , foi determinada por regressão não linear (algoritmo de Marquardt) dos valores experimentais da concentração de lactato no início e no equilíbrio, usando as equações (2.9) e (2.10). Usou-se uma concentração inicial de amina $[RCI]_0 = 0.654$ mol/L correspondente a 30% (% ponderal) de Aliquat 336 em Shellsol A. Os volumes das fases de alimentação e orgânica usados foram iguais.

Na Figura 2.5 está representado o ajuste dos valores experimentais, tendo sido obtido para K_e com um intervalo de confiança de 95% o valor:

$$K_e = 0.081 \pm 0.007$$

O coeficiente de distribuição estimado usando esse valor para constante de equilíbrio está representado na Figura 2.6.

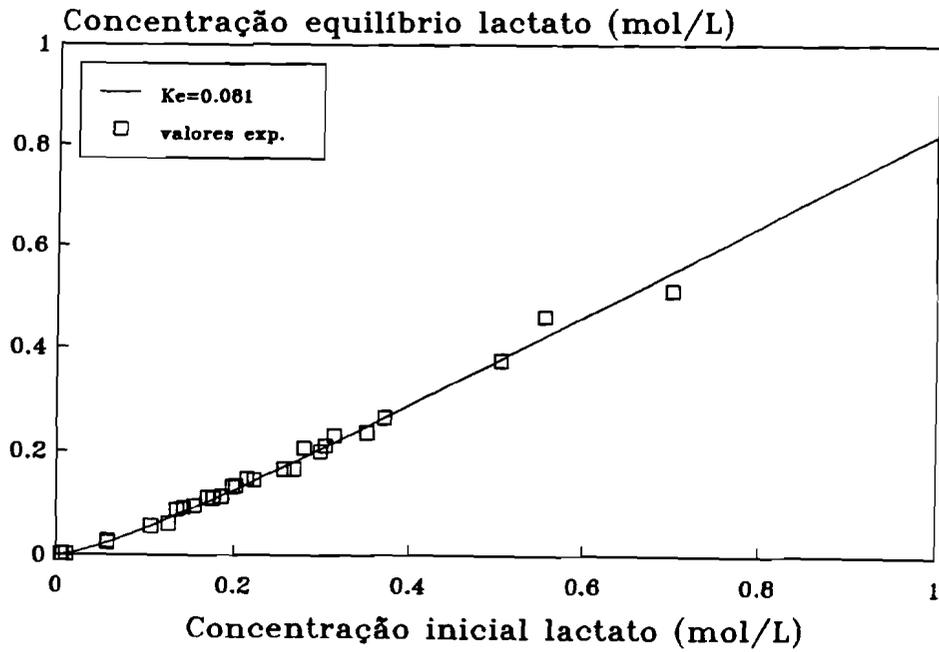


Figura 2.5 - Determinação da constante de equilíbrio K_e (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol A - T = 40°C).

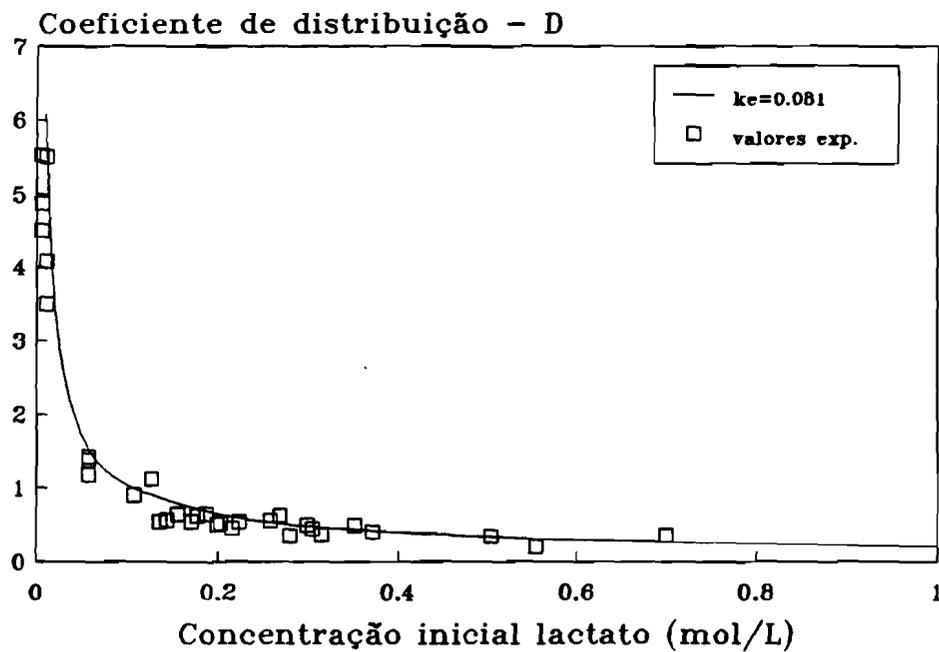


Figura 2.6 - Previsão do coeficiente de distribuição (D) usando $K_e = 0.081$ (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol A - T = 40°C).

2.5.2 - Estudos de Equilíbrio em Células com Agitação

Na Figura 2.7 está representada a concentração de lactato na fase de alimentação em função do tempo de extração para as três composições de fase orgânica testadas. As linhas contínuas representam as concentrações de lactato no equilíbrio previstas pelo modelo, usando as equações (2.9) e (2.10).

A concentração inicial de lactato, $[A^-]_0$, é 0.280 M, a concentração inicial de amina, $[RCl]_0$, é 0.218 M, 0.654 M e 1.09 M correspondente a 10%, 30% e 50% (% ponderal) de Aliquat 336 em Shellsol A, os volumes das fases de alimentação e orgânica são iguais e a constante de equilíbrio, K_e , é a obtida nos ensaios anteriores ($K_e = 0.081$). O modelo desenvolvido em 2.3 descreve bem os resultados experimentais.

As previsões do modelo para o processo de reextração, representadas na Figura 2.8 pelas linhas a cheio, são também muito próximas dos resultados experimentais. As concentrações de lactato no equilíbrio na fase de reextração foram calculadas através das equações (2.16)-(2.18), usando uma concentração inicial de agente de reextração, $[Cl^-]_0 = 1$ M e iguais volumes de fase orgânica e de fase de reextração.

A concentração de água na fase orgânica foi determinada durante o processo de extração a fim de avaliar a importância da hidratação da fase orgânica no processo de transporte do lactato por um mecanismo de par iônico. A Figura 2.9 mostra que a concentração de água aumenta rapidamente com o tempo de extração atingindo um patamar que é tanto mais elevado quanto maior a concentração inicial de amina. No entanto, calculando a razão concentração de água/concentração de amina, designada por w_0 (moles de água/moles de amina) obtém-se um patamar único para $w_0 = 5$ (Figura 2.10).

Durante o processo de reextração, a concentração de água foi também analisada ao longo do tempo de reextração e permaneceu constante, indicando que a fase orgânica tinha ficado completamente saturada em água durante a extração. Assim, um dos pressupostos do modelo - ausência de coextração de água - não pode ser considerado válido.

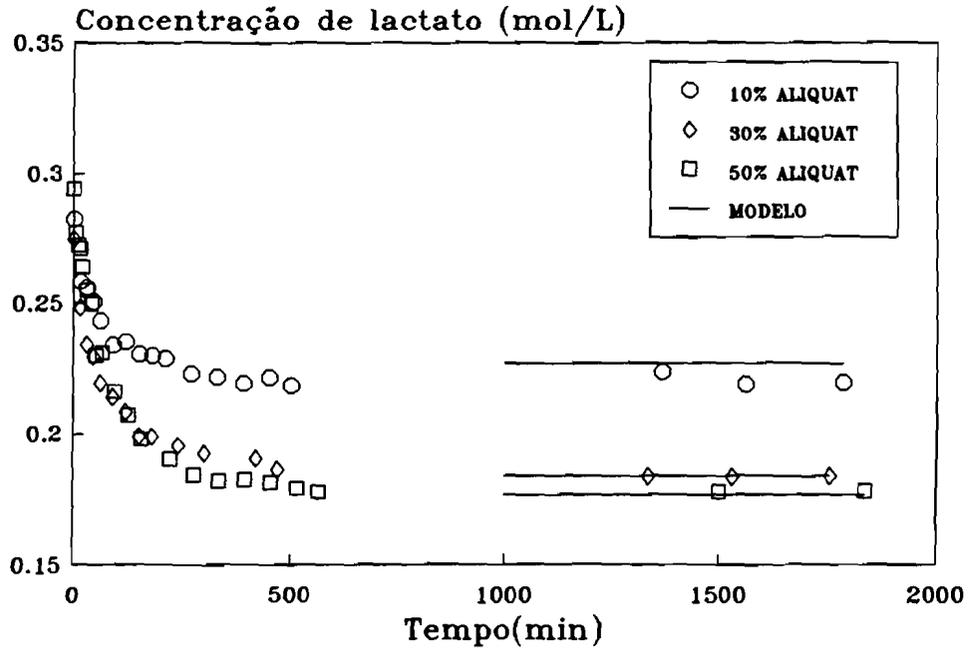


Figura 2.7 - Comparação entre as concentrações de lactato no equilíbrio experimentais e previstas pelo modelo para a fase de alimentação das células com agitação.

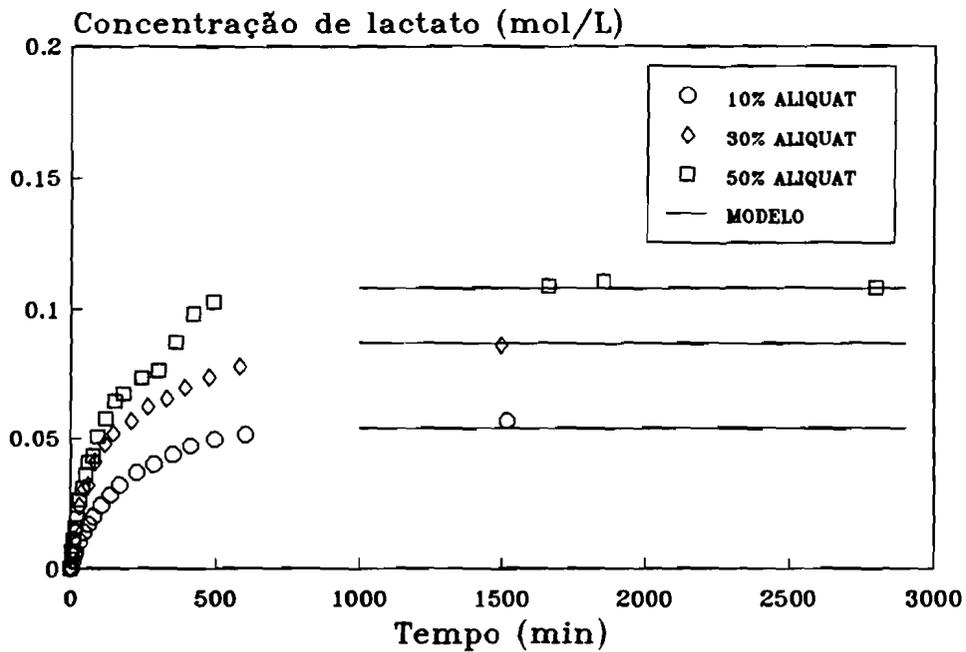


Figura 2.8 - Comparação entre as concentrações de lactato no equilíbrio experimentais e previstas pelo modelo para a fase de reextração das células com agitação.

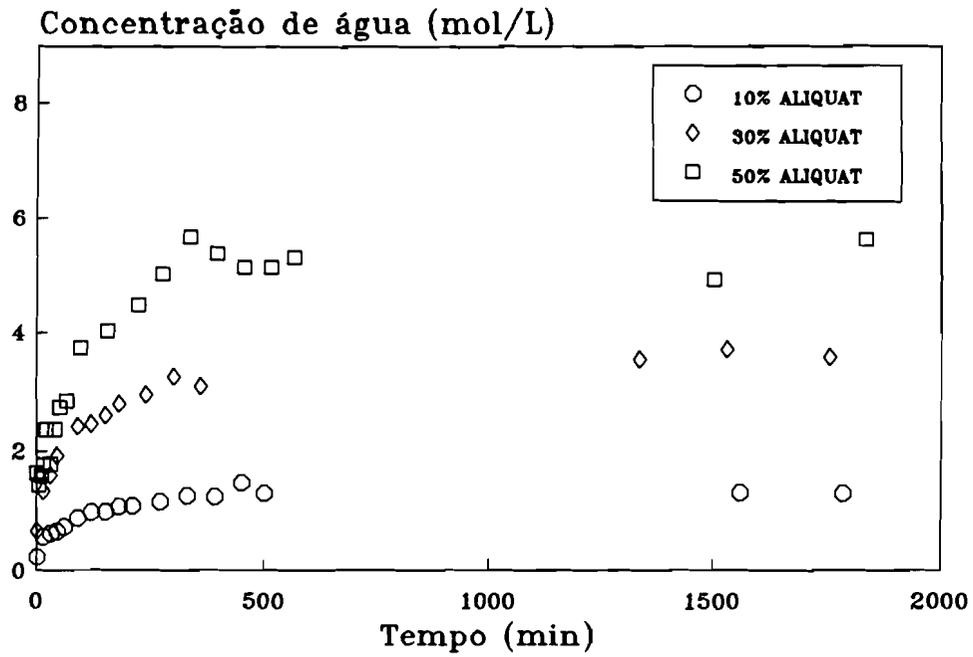


Figura 2.9 - Concentração de água na fase orgânica das células com agitação.

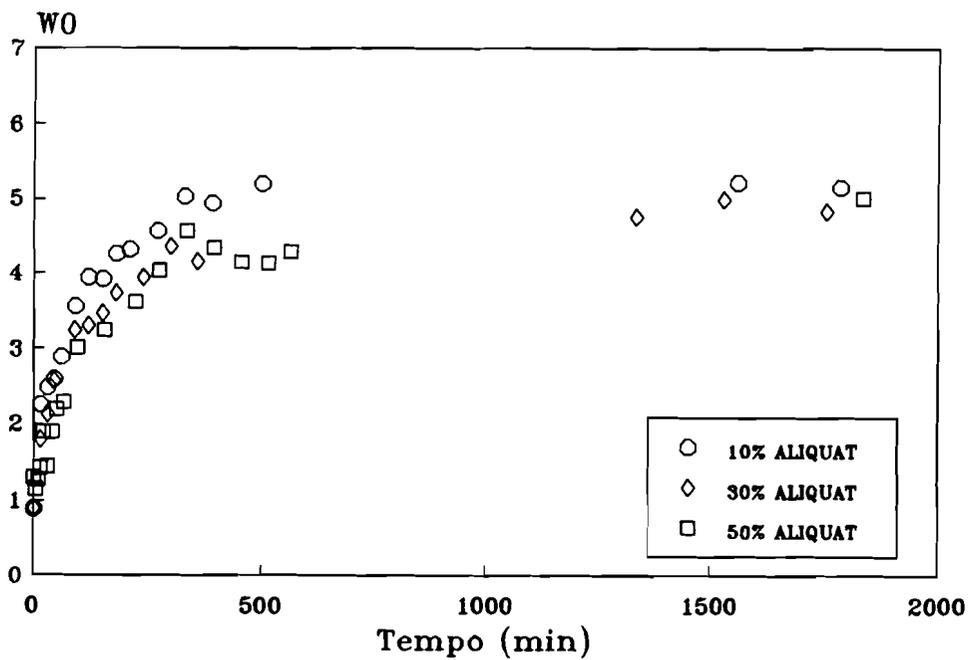


Figura 2.10 - Razão concentração de água/concentração de amina (W_0) na fase orgânica das células com agitação.

Atendendo à variação de volume da fase de alimentação devido à hidratação da fase orgânica, pode calcular-se a constante de equilíbrio intrínseca, K'_e .

A equação 2.6 passa a ser expressa por:

$$v_{a0} [A^-]_0 = v_a [A^-] + v_{org} [RA] \quad (2.40)$$

onde v_a e v_{a0} representam, respectivamente, os volumes da fase de alimentação no fim e no início da extracção, sendo o volume final determinado subtraindo do volume inicial, v_{a0} , o volume de água presente na fase orgânica.

Usando o valor corrigido da concentração de lactato no equilíbrio (equação (2.40)) obtém-se a constante de equilíbrio intrínseca, K'_e :

$$K'_e = \frac{\frac{v_{org}}{v_a} \left(\frac{v_{a0}}{v_{org}} [A^-]_0 - \frac{v_a}{v_{org}} [A^-] \right)^2}{[A^-] \left([RCl]_0 - \frac{v_{a0}}{v_{org}} [A^-]_0 + \frac{v_a}{v_{org}} [A^-] \right)} \quad (2.41)$$

O valor obtido usando os resultados das experiências da secção 2.5.1 é $K'_e = 0.1041 \pm 0.012$. Comparando as equações (2.8) e (2.41) os valores de K_e correspondentes às três composições de fase orgânica usadas podem ser calculados a partir de K'_e e são 0.088, 0.083 e 0.082 para 10%, 30% e 50% de Aliquat 336 em Shellsol A, respectivamente.

Como o valor de K_e determinado anteriormente foi 0.081 ± 0.007 , os valores calculados com correcção de volume devido ao transporte de água estão dentro do intervalo de confiança.

Rearranjando a equação (2.41) pode obter-se a concentração de lactato no equilíbrio expressa em função de K'_e :

$$[A^-] = \frac{c_1 - \sqrt{c_1^2 - 4(1 - K'_e) [A^-]_0^2 \left(\frac{v_{a0}}{v_{org}} \right)^2}}{2 \frac{v_a}{v_{org}} (1 - K'_e)} \quad (2.42)$$

onde

$$c_1 = K'_e [RCl]_0 + (2 - K'_e) [A^-]_0 \frac{v_{a0}}{v_{org}} \quad (2.43)$$

Para a fase de reextracção não há variação do volume das fases e procedendo de modo análogo obtém-se a concentração de lactato na fase de reextracção no equilíbrio:

$$[A^-]_r = \frac{c'_1 - \sqrt{c'^2_1 - 4d'_1(1 - K'_e) \left(\frac{v_r}{v_{org}}\right)}}{2(1 - K'_e) \frac{v_r}{v_{org}}} \quad (2.44)$$

onde

$$c'_1 = K'_e[RCl]_0 + (1 - K'_e) \left([A^-]_0 \frac{v_{a0}}{v_{org}} - [A^-] \frac{v_a}{v_{org}} \right) + \frac{v_r}{v_{org}} [Cl^-]_0 \quad (2.45)$$

$$d'_1 = \left([A^-]_0 \frac{v_{a0}}{v_{org}} - [A^-] \frac{v_a}{v_{org}} \right) [Cl^-]_0 \quad (2.46)$$

A Tabela 2.1 mostra os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo para a concentração de lactato no equilíbrio nas fases de alimentação e de reextracção. Os valores previstos usando a constante de equilíbrio intrínseca (K'_e) e a global (K_e) são muito semelhantes, apresentando, em qualquer caso, um desvio relativamente ao valor experimental inferior a 3%, o que está dentro do erro analítico de detecção de lactato.

Tabela 2.1 - Comparação entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo para as concentrações de lactato nas fases de extracção e de reextracção.

EXTRACÇÃO				
Amina (%)	$[A^-]_0$ (M)	$[A^-]_{exp}$ (M)	$[A^-]_{modelo}$ (M) ($K_e = 0.081$)	$[A^-]_{modelo}$ (M) ($K'_e = 0.104$)
10	0.282	0.220	0.227	0.225
30	0.275	0.184	0.184	0.184
50	0.294	0.178	0.177	0.182
REEXTRACÇÃO				
Amina (%)	$[A^-]_0$ (M)	$[A^-]_{r,exp}$ (M)	$[A^-]_{r,modelo}$ (M) ($K_e = 0.081$)	$[A^-]_{r,modelo}$ (M) ($K'_e = 0.104$)
10	0.282	0.057	0.054	0.058
30	0.275	0.086	0.087	0.089
50	0.294	0.109	0.108	0.106

2.5.3 - Simulações

O modelo proposto e validado pelas experiências nas células com agitação, pode ser usado para avaliar de que modo um conjunto definido de condições operatórias afecta o processo de extracção e/ou reextracção.

Esta simulação permite uma selecção prévia das condições a usar de modo a optimizar o processo.

Os parâmetros seleccionados para estudar o processo de extracção foram a concentração de amina, $[RCl]_0$ e a razão de volumes das fases de alimentação e orgânica, v_a/v_{org} . Variando estes parâmetros a eficiência da extracção foi determinada e os resultados estão representados na Figura 2.11.

De acordo com o esperado a percentagem de extracção, definida como $(([A^-]_0 - [A^-])/[A^-]_0) \times 100$, aumenta com o aumento da concentração de amina e com a diminuição da razão de volumes v_a/v_{org} .

Para o processo de reextracção os parâmetros seleccionados foram a concentração do agente de reextracção, $[Cl^-]_0$ e a razão dos volumes das fases de reextracção e orgânica, v_r/v_{org} . A eficiência da reextracção definida como $([A^-]_r v_r / [RA]_e v_{org}) * 100$, onde $[RA]_e$ representa a concentração do complexo lactato-amina presente na fase orgânica no início do processo de reextracção, $[RA]_e = ([A^-]_0 - [A^-]) v_a/v_{org}$.

A eficiência do processo de reextracção aumenta com o aumento da concentração inicial de cloreto para iguais v_r e v_{org} . No entanto, com $[Cl^-]_0 = 1$ M consegue-se já uma elevada percentagem de reextracção (95%). Usando esta concentração não é necessário aumentar a razão v_r/v_{org} além de 1 pois a eficiência de reextracção não melhora significativamente para valores mais elevados de v_r/v_{org} (Figura 2.12).

Usando os quatro parâmetros seleccionados para estudar os processos de extracção e de reextracção é possível determinar a eficiência do processo global: extracção seguida de reextracção de lactato.

Esta eficiência é definida como $([A^-]_r v_r / ([A^-]_0 v_a)) * 100$ e as simulações estão representados na Figura 2.13.

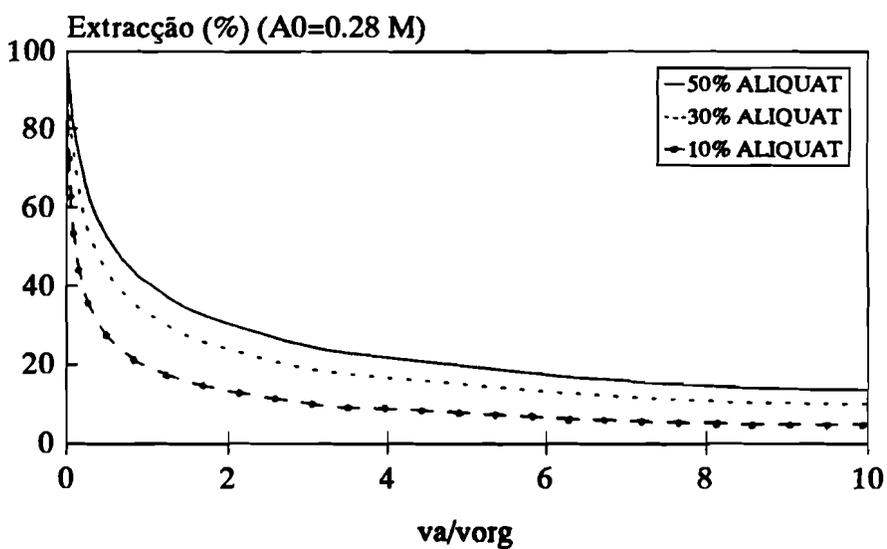
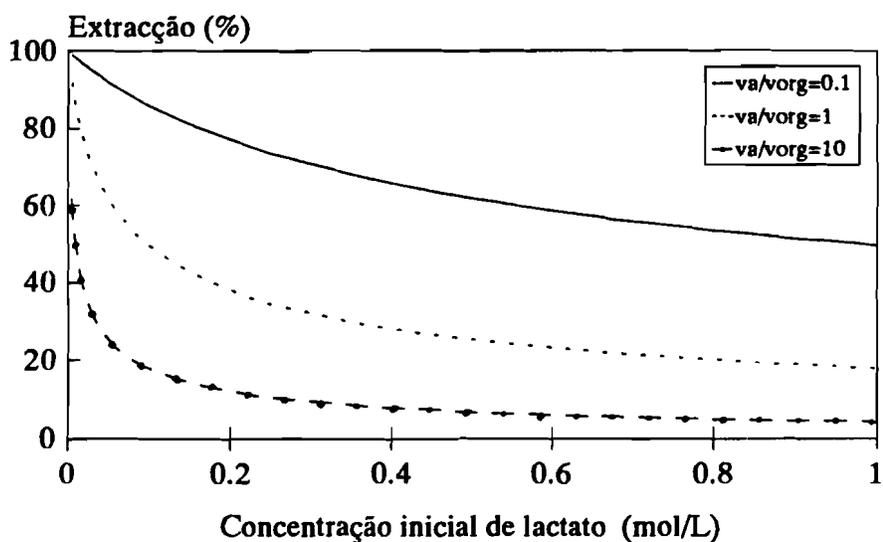
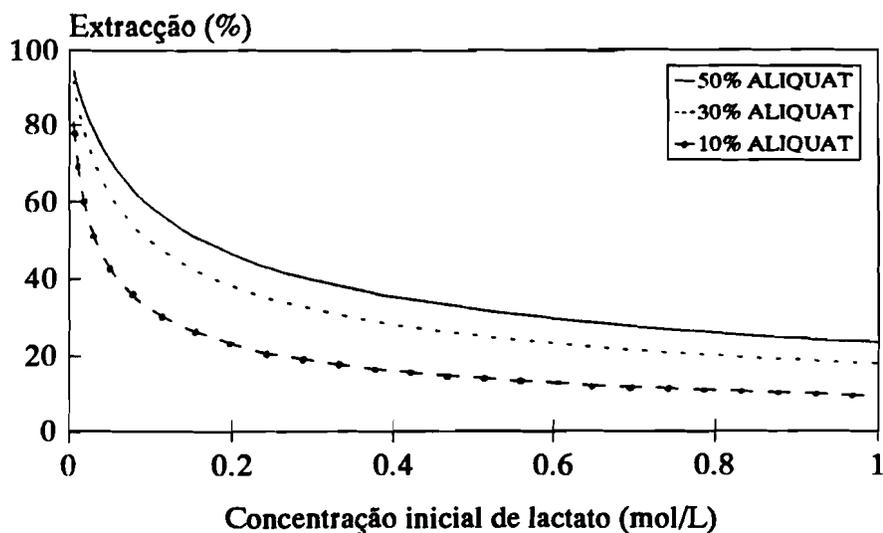


Figura 2.11 - Efeito da concentração de amina e da razão de volume das fases, v_a/v_{org} no processo de extracção.

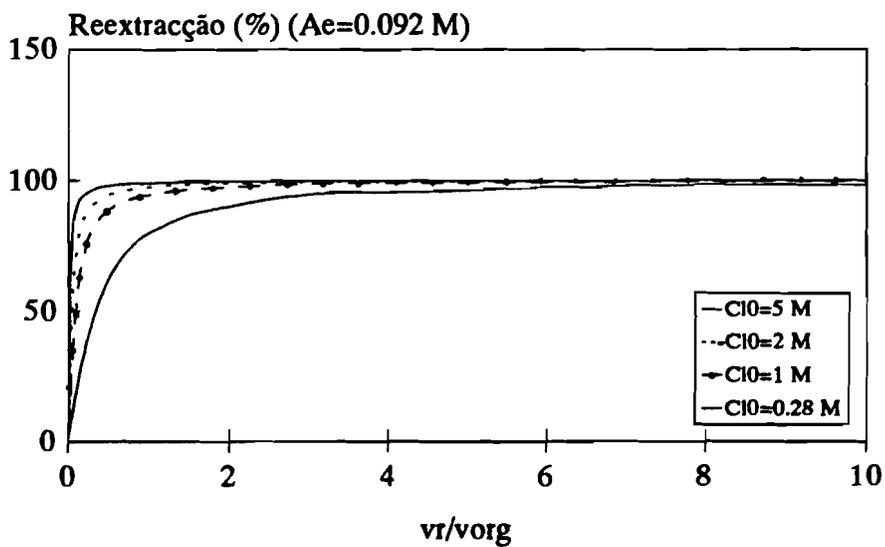
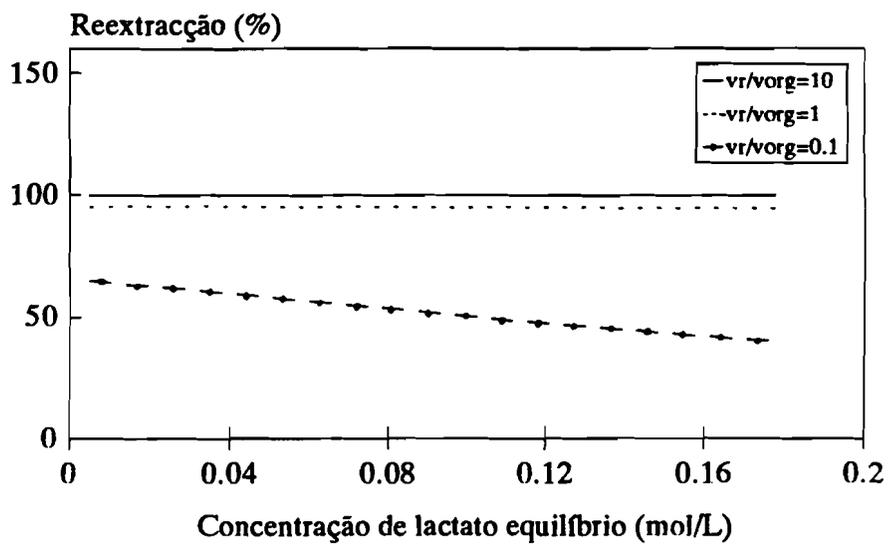
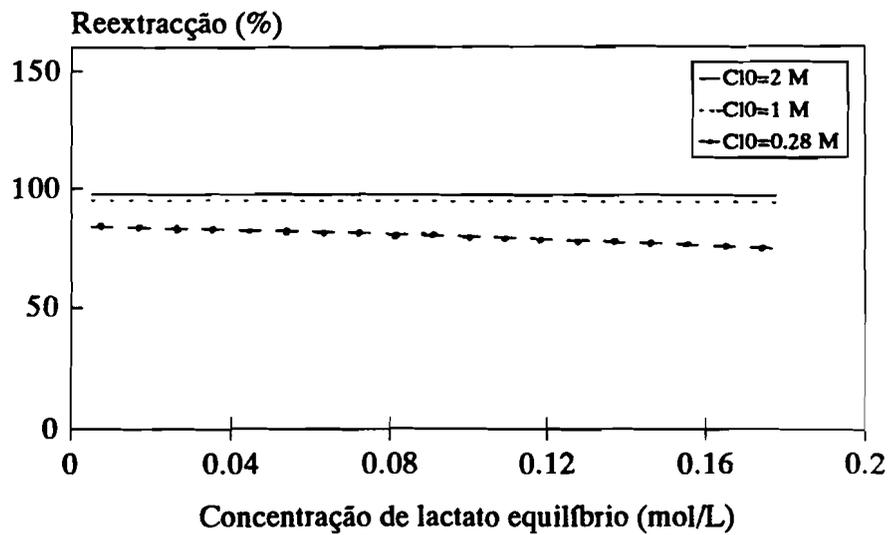


Figura 2.12 - Efeito da concentração de cloreto e da razão de volume das fases, v_r/v_{org} no processo de reextração.

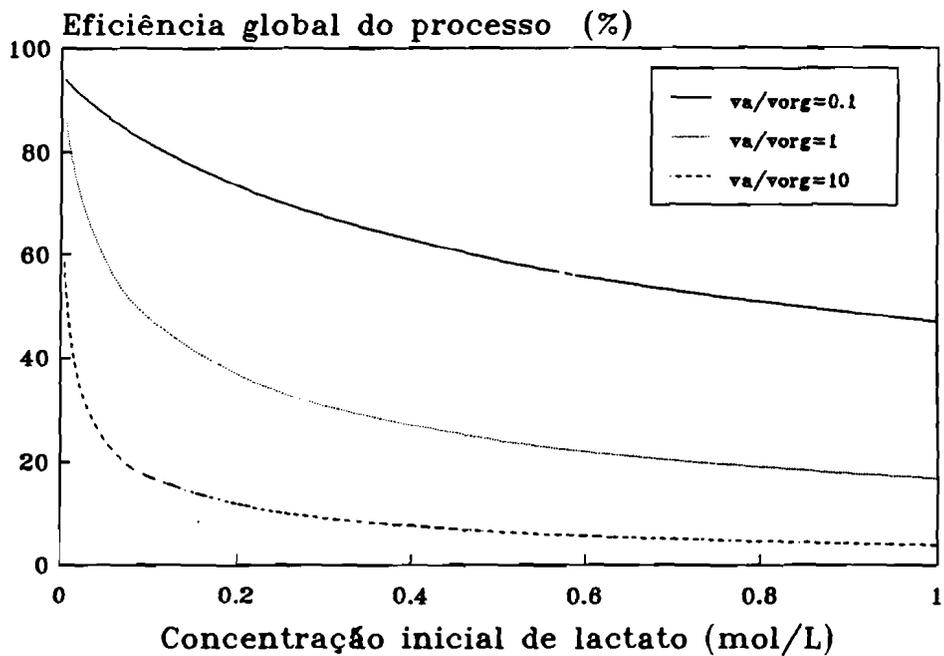
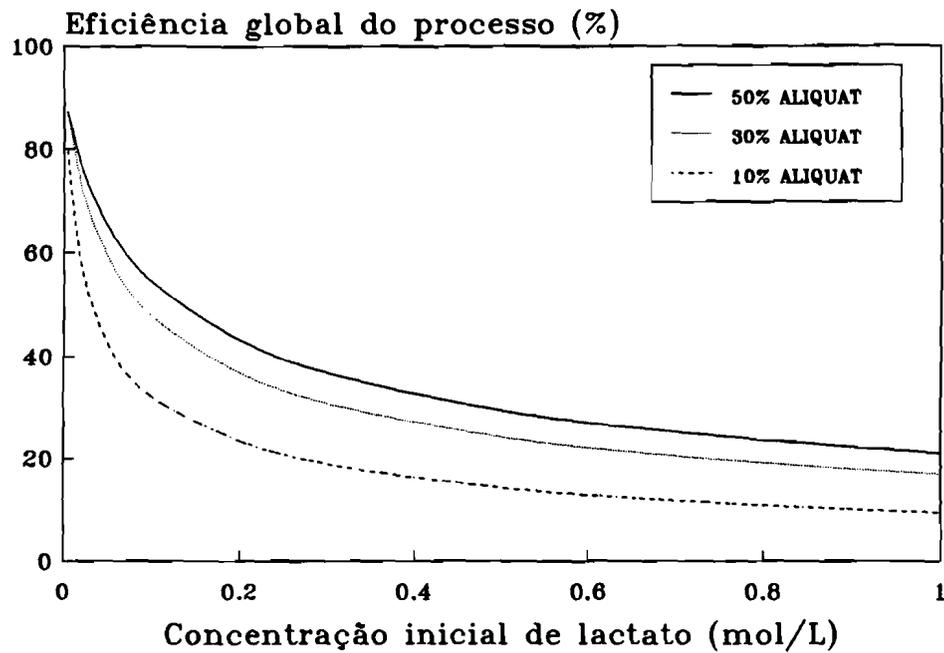


Figura 2.13a,b - Efeito da concentração de amina e da razão de volume das fases, v_a/v_{org} , na eficiência global do processo.

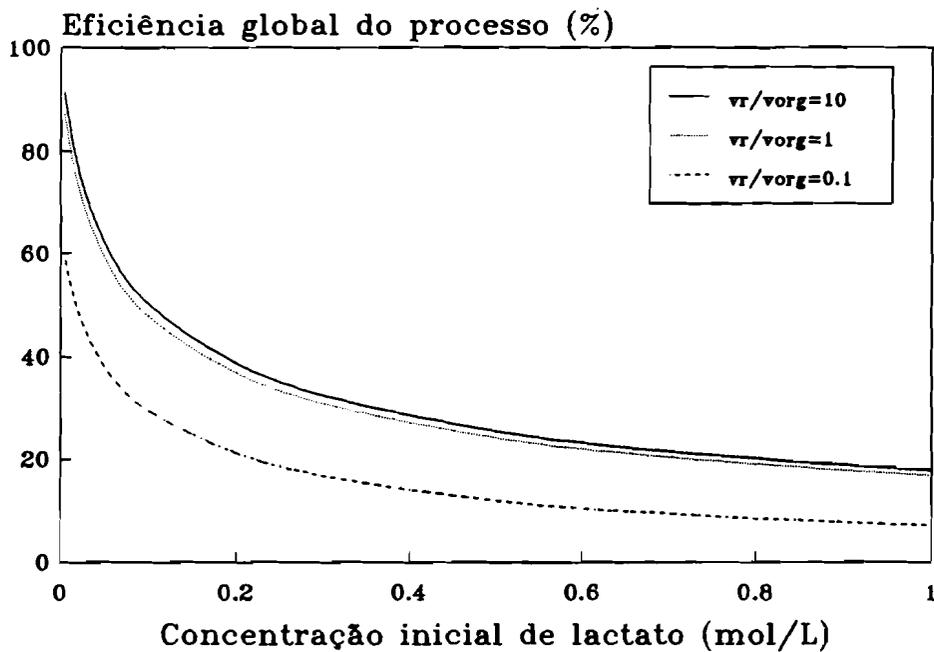
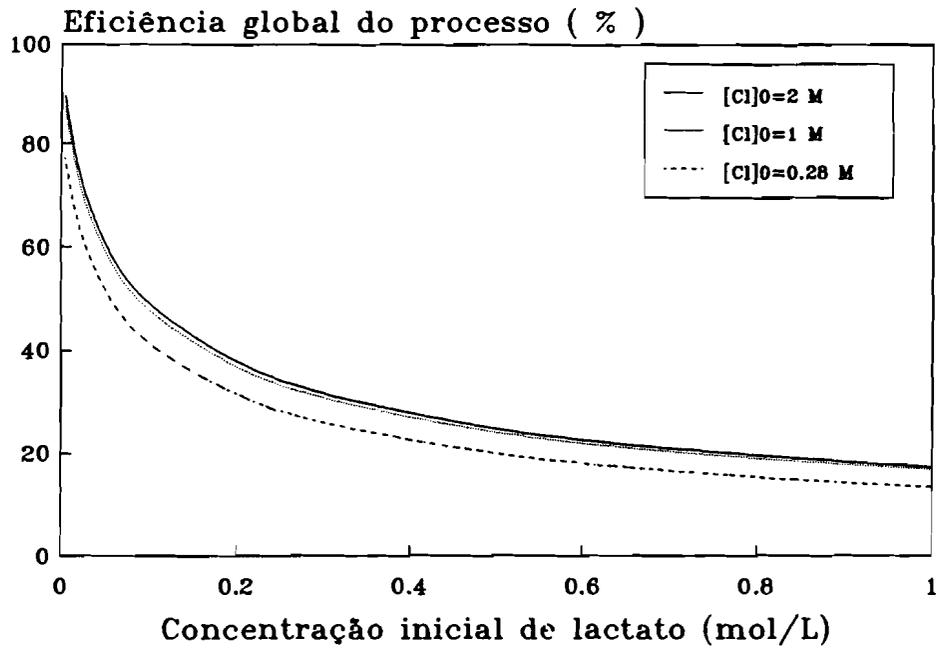


Figura 2.13c,d - Efeito da concentração de cloreto e da razão de volume das fases, v_r/v_{org} , na eficiência global do processo.

Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos no processo de extracção quando se varia a concentração de amina e a razão de volumes v_a/v_{org} e são semelhantes aos obtidos no processo de reextracção quando os parâmetros são a concentração de cloreto e a razão de volumes v_r/v_{org} .

Outra variável importante a considerar em processos de separação é a concentração do produto final, que habitualmente se opõe à eficiência. É impossível obter uma eficiência elevada e simultaneamente concentrar o produto, a menos que se use um processo com refluxo. A razão $[A^-]_r/[A^-]_0$ mede o efeito de concentração obtido.

A Figura 2.14 mostra a variação do efeito de concentração, $[A^-]_r/[A^-]_0$ com $[Cl^-]_0$ e v_r/v_{org} . Para se obter um efeito de concentração elevado é necessário aumentar tanto quanto possível a concentração do agente de reextracção e diminuir a razão de volumes v_r/v_{org} .

2.5.4 - Experiências em Sistemas de Membranas Líquidas

Neste subcapítulo comparam-se os valores experimentais e previstos pelo modelo desenvolvido em 2.3.3, assumindo um mecanismo de par iónico para o transporte de lactato.

Avalia-se a presença de outros mecanismos de transporte e qual a contribuição relativa no transporte global de lactato, usando diferentes condições operatórias.

2.5.4.1 - Transporte de lactato assumindo um mecanismo de par iónico

Membrana líquida

As concentrações de lactato no equilíbrio nos compartimentos de alimentação e reextracção da célula (Figura 2.3) podem ser calculadas através das equações (2.28) e (2.26), respectivamente, usando o valor da constante de equilíbrio, K_e , determinado anteriormente.

A Tabela 2.2 mostra os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para a concentração de lactato em ambos os compartimentos, variando a concentração da amina quaternária na fase orgânica. A concentração do agente de reextracção $[Cl^-]_0$ neste estudo foi de 1 M. O modelo prevê concentrações de lactato decrescentes em ambas

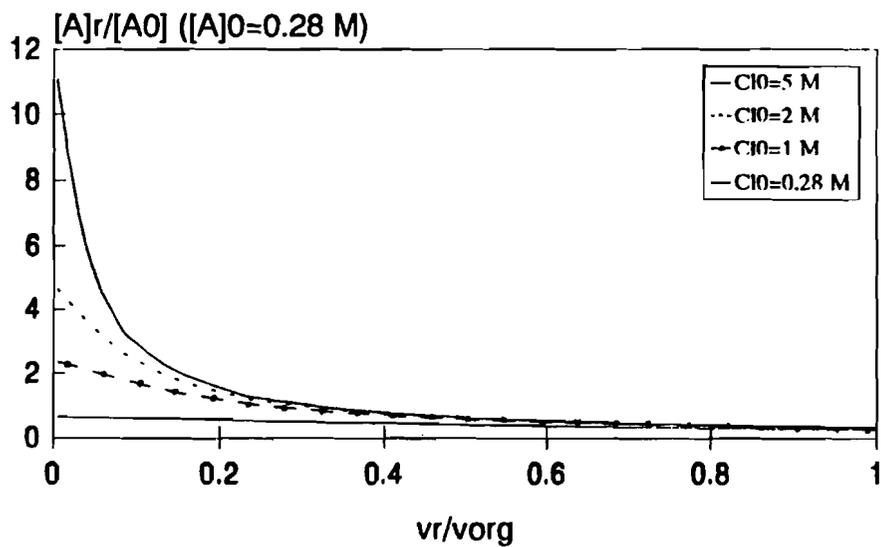
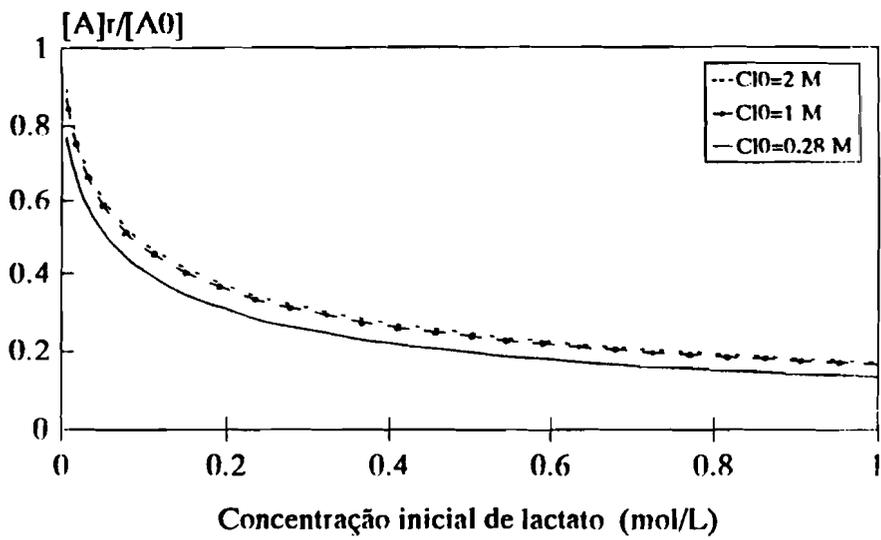
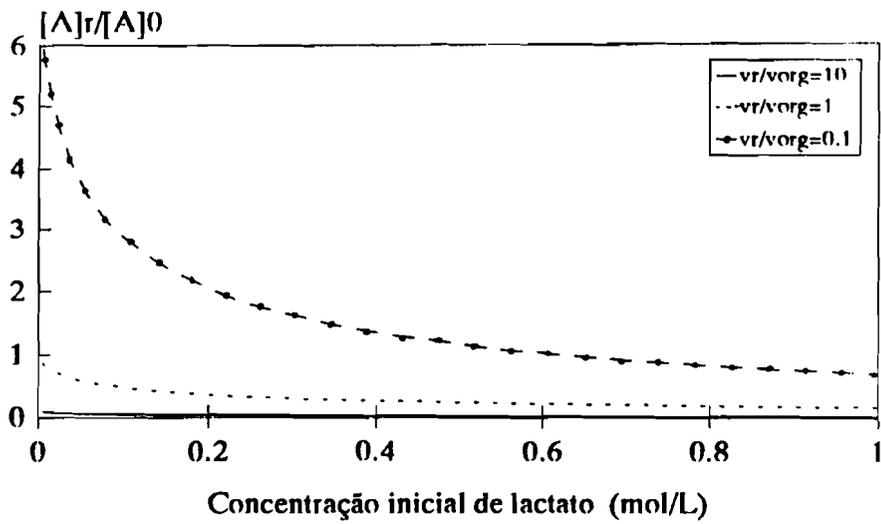


Figura 2.14 - Influência da razão de volume das fases, v_r/v_{org} e da concentração de cloreto no efeito de concentração, $[A^-]_r/[A^-]_0$.

as fases aumentando a concentração inicial da amina, uma vez que a concentração do complexo amina-lactato, [RA], que permanece na fase orgânica, aumenta. Os valores experimentais são concordantes com o modelo.

Para cada concentração de amina testada, os valores experimentais e previstos são aproximadamente semelhantes, obtendo-se desvios compreendidos entre 10% e 16% para o lactato na fase de alimentação e desvios entre -14% e -26% no compartimento de reextração. O desvio é calculado como $([A^-]_{\text{exp}} - [A^-]_{\text{modelo}})/[A^-]_{\text{exp}} * 100$.

No entanto, mantendo a concentração de amina constante, os desvios entre os valores experimentais e previstos pelo modelo, para a concentração de lactato no equilíbrio, aumentam à medida que se aumenta a concentração inicial de cloreto na fase de reextração (Tabela 2.3).

Para iguais concentrações iniciais de lactato e cloreto (0.275 M), o desvio entre os valores experimentais e previstos da concentração de lactato de equilíbrio em ambos os compartimentos, alimentação e reextração, é apenas de -4%, o qual está contido na margem de erro analítico na detecção de lactato. Além disso, os valores experimentais de concentração de lactato no equilíbrio são iguais em ambas as fases, de acordo com o previsto pela equação (2.26).

Para concentrações iniciais de cloreto mais elevadas os desvios entre os valores experimentais e os valores de previsão do modelo desenvolvido aumentam, atingindo 67% no compartimento de alimentação e 83% no compartimento de reextração, quando se usa a concentração máxima de cloreto testada, 4.71 M. A razão das concentrações, $[A^-]_r/[A^-]_a$, desvia-se cada vez mais do valor previsto, à medida que se aumenta a concentração de cloreto.

Contrariamente às previsões da equação (2.26) os resultados experimentais mostram claramente (Tabela 2.3) que não é vantajoso aumentar a concentração do agente de reextração além de 1 M. De facto, o lactato extraído usando $[Cl^-]_0 = 1.98 \text{ M}$ e $[Cl^-]_0 = 4.71 \text{ M}$ não é muito diferente do lactato extraído com $[Cl^-]_0 = 1 \text{ M}$. Resultados semelhantes foram obtidos por Drioli e colaboradores para a extração da fenilalanina com Aliquat 336 (Molinari *et al.*, 1992).

Tabela 2.2 - Comparação dos valores experimentais e previstos pelo modelo da concentração de lactato nas fases de alimentação e reextração - Efeito da concentração de amina.

Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1

$[A^-]_0$ (M)	$[Cl^-]_0$ (M)	Aliquat (%)	$[A^-]_{a_{exp}}$ (M)	$[A^-]_{a_{modelo}}$ (M)	Desvio (%)	$[A^-]_{r_{exp}}$ (M)	$[A^-]_{r_{modelo}}$ (M)	Desvio (%)
0.281	1.000	10	0.137	0.123	10	0.383	0.436	-14
0.281	0.998	30	0.135	0.113	16	0.318	0.402	-26
0.267	1.000	50	0.109	0.097	11	0.298	0.364	-22

Tabela 2.3 - Comparação dos valores experimentais e previstos pelo modelo da concentração de lactato nas fases de alimentação e reextração - Efeito da concentração inicial de cloreto.

Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1

$[A^-]_0$ (M)	$[Cl^-]_0$ (M)	Aliquat (M)	$[A^-]_{a_{exp}}$ (M)	$[A^-]_{a_{modelo}}$ (M)	Desvio (%)	$[A^-]_{r_{exp}}$ (M)	$[A^-]_{r_{modelo}}$ (M)	Desvio (%)	$[A^-]_r / [A^-]_a$ exp.	$[A^-]_r / [A^-]_a$ modelo
0.275	0.276	30	0.152	0.158	-4	0.152	0.158	-4	1.00	1.00
0.281	0.998	30	0.135	0.113	16	0.318	0.402	-26	2.35	3.55
0.276	1.950	30	0.118	0.077	35	0.360	0.540	-50	3.05	7.06
0.279	4.710	30	0.126	0.041	67	0.376	0.688	-83	2.98	16.88

Membrana líquida suportada

Uma vez que, para a membrana líquida suportada, o volume da fase orgânica é muito mais pequeno do que os volumes das fases de alimentação e de reextracção, a concentração de equilíbrio do lactato na fase de alimentação deve ser independente da concentração inicial de amina usada, $[RCI]_0$, de acordo com a equação (2.38). Os valores experimentais $[A^-]_a$ obtidos para percentagens ponderais de 10%, 30% e 50% de Aliquat 336 em Shellsol A usando $[Cl^-]_0 = 1$ M como solução de reextracção, são muito semelhantes entre si (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Efeito da concentração de amina no lactato extraído.

Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 μ m - $[Cl^-]_0 = 1$ M.

$[A^-]_0$ (M)	Aliquat 336 (%)	$[A^-]_a$ (M)
0.290	10	0.140
0.282	30	0.133
0.276	50	0.124

A Tabela 2.5 compara os valores experimentais e previstos para a concentração de lactato no equilíbrio usando uma concentração inicial de amina constante (30%) e variando a concentração inicial de cloreto. O modelo prevê muito bem a concentração de lactato se ambos os compartimentos tiverem a mesma concentração inicial de lactato e de cloreto, mas não permite uma boa previsão quando são usadas diferentes concentrações iniciais destes iões. Os desvios entre os resultados experimentais e os previstos são ainda maiores do que os obtidos na configuração anterior (membrana líquida) obtendo-se um desvio de 92% quando se usa a concentração máxima de cloreto testada ($[Cl^-]_0 = 4.71$ M).

Neste sistema, do mesmo modo que na configuração anterior, não é vantajoso operar com concentrações de cloreto superiores a 1 M. De facto, na membrana líquida suportada o lactato extraído com concentrações de cloreto mais elevadas é ainda menor do que o extraído com $[Cl^-]_0 = 1$ M.

Tabela 2.5 - Comparação das concentrações de equilíbrio de lactato experimentais e previstas - efeito da concentração inicial de cloreto.

Membrana líquida suportada - Membrana propileno 0.1 μm .

$[\text{A}^-]_0$ (M)	$[\text{Cl}^-]_0$ (M)	$[\text{A}^-]_{\text{a exp}}$ (M)	$[\text{A}^-]_{\text{a modelo}}$ (M)	Desvio (%)
0.280	0.276	0.154	0.141	8
0.282	0.998	0.133	0.062	53
0.273	1.950	0.201	0.034	83
0.287	4.710	0.197	0.015	92

2.5.4.2 - Transporte de cloreto por mecanismos alternativos

O modelo mostrou-se adequado para extração/reextração simultâneas desde que ambos os compartimentos aquosos tenham a mesma concentração inicial de sais. No entanto, se os compartimentos tiverem diferentes concentrações iniciais de sais os resultados, apresentados na secção anterior, indicam claramente a presença de outro tipo de transporte além do mecanismo de par iónico assumido no modelo.

De facto, se o lactato transportado é inferior ao previsto pelo modelo à medida que a diferença de concentração inicial de sais entre os compartimentos de alimentação e de reextração aumenta, tal é devido à existência de outros mecanismos de transporte de cloreto.

É necessário então considerar a contribuição da diferença de pressão osmótica inicial entre os compartimentos das células e os mecanismos resultantes para o transporte de água e iões que ocorrem nestas condições.

Quando se realiza o processo de transporte com membranas líquidas usando concentrações salinas iniciais diferentes em cada compartimento aquoso, estabelece-se uma diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$), se a fase orgânica não for totalmente impermeável ao transporte de água. Neste caso, a concentração de água tende a atingir um valor de equilíbrio entre os dois compartimentos (alimentação e reextração).

Evidência experimental desse equilíbrio pode ser observada pela hidratação da fase orgânica na configuração membrana líquida.

Analisando a fase orgânica à medida que o tempo decorre nota-se um aumento da concentração de água, desde um valor inicial $w_0 = 0.5$ moles água/mole amina até um valor constante $w_0 = 5$ moles água/mole amina que é atingido logo nas primeiras 20 horas da experiência (Figura 2.15).

Como consequência do transporte de água o volume das fases aquosas de alimentação e de reextração seria alterado causando uma variação da concentração das diferentes espécies presentes em ambos os compartimentos.

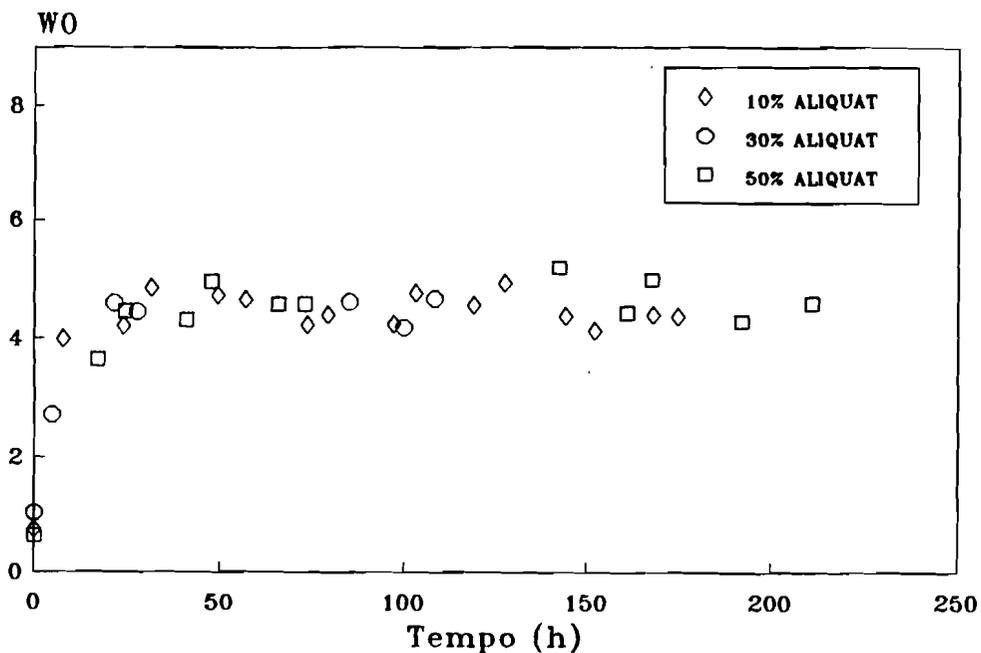


Figura 2.15 - Evolução da razão concentração molar da água/concentração molar de amina (W_0) na fase orgânica da configuração membrana líquida (alim:org:reext - 3:3:1 - $[Cl^-]_0 = 1$ M).

No entanto, no decurso deste estudo os volumes das fases aquosas são fixos. No caso da configuração membrana líquida suportada (Figura 2.4) o reservatório da fase de reextração é completamente cheio no início, sendo, por isso, impossível conter mais água. No caso da configuração membrana líquida (Figura 2.3) existe uma espessura muito grande de fase

orgânica sobre ambas as fases aquosas, constituindo uma barreira que impede a variação de volume das fases aquosas. Por esta razão, experimentalmente, não se observou qualquer variação de volume de ambas as fases aquosas

Devido à impossibilidade de variação de volumes das fases aquosas cria-se uma diferença de pressão hidrostática (ΔP) para contrabalançar a diferença de pressão osmótica e equilibrar a concentração de água entre os dois compartimentos:

$$\Delta P = P_r - P_a = \Delta \Pi = RT \sum_1 (C_{ir} - C_{ia}) \quad (2.47)$$

sendo P_r , P_a e C_{ir} , C_{ia} a pressão hidrostática e as concentrações das espécies i nas fases de reextração e alimentação, respectivamente.

Devido à diferença de pressão hidrostática, as forças motrizes que actuam sobre o cloreto e o sódio promovem o seu transporte do compartimento de reextração para o compartimento de alimentação. O sódio é transportado em simultâneo de modo a assegurar a electroneutralidade de ambas as fases aquosas. Esse transporte de sódio e cloreto implica a diminuição do cloreto disponível para ser transportado por um mecanismo de par iónico. Nestas circunstâncias, os pressupostos do modelo:

- (i) a membrana é impermeável à água;
- (ii) o transporte de lactato e cloreto é exclusivamente realizado por um mecanismo de par iónico;

não são válidos. A concentração de cloreto determinada pelo modelo não é a correcta e, conseqüentemente, uma menor quantidade de lactato é extraída e reextraída.

De modo a verificar a validade desta afirmação calculou-se a diferença de concentração de sais entre os compartimentos de reextração e de alimentação, no início e no equilíbrio, usando os valores medidos das concentrações de cloreto e lactato e assumindo a electroneutralidade em ambas as soluções aquosas. A Tabela 2.6 mostra que a diferença de concentração de sais no equilíbrio é sempre inferior à diferença inicial; Este resultado indica que houve transporte de cloreto de sódio da fase de reextração para a fase de alimentação. Este transporte de sal aumenta à

Tabela 2.6 - Diferença da concentração de sais entre os compartimentos de alimentação e reextracção.

Membrana líquida - Razão fases (alim : org : reext.) -3:3:1

$[A^-]_0$ (M)	$[Cl^-]_0$ (M)	Aliquat (%)	$[A^-]_{aexp}$ (M)	$[Cl^-]_{aexp}$ (M)	$[A^-]_{rexp}$	$[Cl^-]_{rexp}$ (M)	$(\sum C_{i_r} - C_{i_a})_0$ (M)	$(\sum C_{i_r} - C_{i_a})_{eq}$ (M)
0.275	0.276	30	0.152	0.127	0.152	0.122	0.002	0.01
0.281	0.998	30	0.135	0.164	0.318	0.597	1.434	1.232
0.267	1.950	30	0.118	0.182	0.360	1.230	3.348	2.580
0.279	4.710	30	0.126	0.237	0.376	3.215	8.862	6.456

medida que aumenta a diferença de concentração inicial de sais entre os compartimentos, i.e., com o aumento da diferença de pressão osmótica

$$\text{inicial} \left(\frac{\Delta\Pi}{RT} = \sum_1 (C_{ir} - C_{ia}) \right)_0.$$

As contribuições relativas dos diferentes mecanismos envolvidos no transporte de cloreto podem ser calculadas através dos balanços molares às espécies lactato e cloreto na fase de alimentação:

$$[A^-]_0 v_a - [A^-]_a v_a = n_{A^- \text{ par iónico}} \quad (2.48)$$

$$[Cl^-]_a v_a = n_{Cl^- \text{ par iónico}} + n_{Cl^- \text{ sal}} \quad (2.49)$$

As equações (2.48) e (2.49) mostram que o lactato que sai do compartimento de alimentação é transportado por um mecanismo de par iónico, enquanto o cloreto que chega ao compartimento de alimentação resulta do contratransporte por par-iónico e do transporte associado ao sódio. Considerando que:

$$n_{A^- \text{ par iónico}} = n_{Cl^- \text{ par iónico}} \quad (2.50)$$

é possível calcular o cloreto que é transportado como cloreto de sódio, $n_{Cl^- \text{ sal}}$.

Membrana líquida

A Figura 2.16 mostra que a contribuição do mecanismo de transporte de cloreto associado ao sódio não é afectada pela concentração de amina usada e varia entre 11% e 16% do transporte total, para $[Cl^-]_0 = 1 \text{ M}$.

No entanto, à medida que a concentração de cloreto inicial aumenta observa-se uma contribuição cada vez mais importante do transporte de cloreto como sal (Figura 2.17). Esta contribuição é nula (3% de desvio está dentro do erro experimental na detecção de cloreto) para iguais concentrações de sais em ambos os compartimentos (sendo, $(\Delta\pi)_0 = 0$, $[A^-]_0 = [Cl^-]_0 = 280 \text{ mM}$) e aumenta com a diferença entre as concentrações iniciais de sais, $[Cl^-]_0 - [A^-]_0$, i.e., com o aumento da diferença de pressão osmótica inicial.

Membrana líquida suportada

Para esta configuração, a contribuição do transporte de cloreto associado ao sódio, calculado pelas equações (2.48) a (2.50), é mais importante do que a obtida para a configuração de membrana líquida mas decresce com o aumento da concentração de amina (Figura 2.18).

Este comportamento, deve-se a uma menor espessura da membrana líquida suportada comparada com a configuração membrana líquida, na qual a resistência ao transporte de sal (NaCl) é mais elevada.

No entanto, o decréscimo observado para esta contribuição com o aumento da concentração de amina, pode ser explicado pelo aumento da resistência da membrana líquida devido ao aumento de viscosidade da fase orgânica com concentrações crescentes de amina (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Variação da viscosidade da fase orgânica com a concentração de amina ($T = 40^{\circ}\text{C}$).

Aliquat 336 (%)	Viscosidade (mPa.s)
5	0.90
10	1.01
20	1.61
30	2.89
50	11.10

A contribuição do transporte de cloreto como sal aumenta com o aumento da concentração inicial de cloreto, i.e., com o aumento da diferença de pressão osmótica inicial entre os compartimentos da célula. Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos com a configuração membrana líquida mas representam uma contribuição superior (Figura 2.19). Para $[\text{Cl}^-]_0 = 4.71 \text{ M}$, o mecanismo de par-iônico é responsável por apenas 10% do transporte total do cloreto.

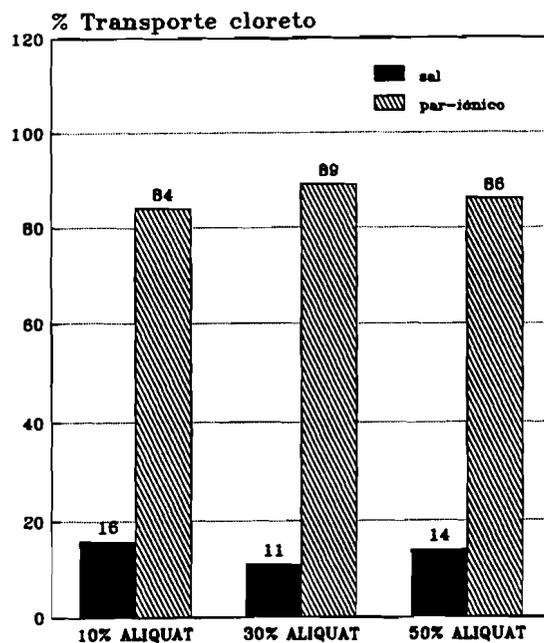


Figura 2.16 - Efeito da concentração de amina no transporte de cloreto para a fase de alimentação da membrana líquida.

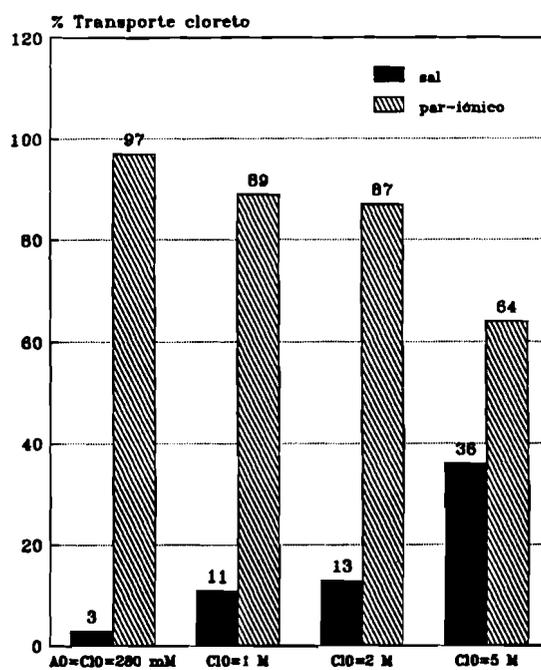


Figura 2.17 - Efeito da concentração inicial de cloreto no transporte para a fase de alimentação da membrana líquida.

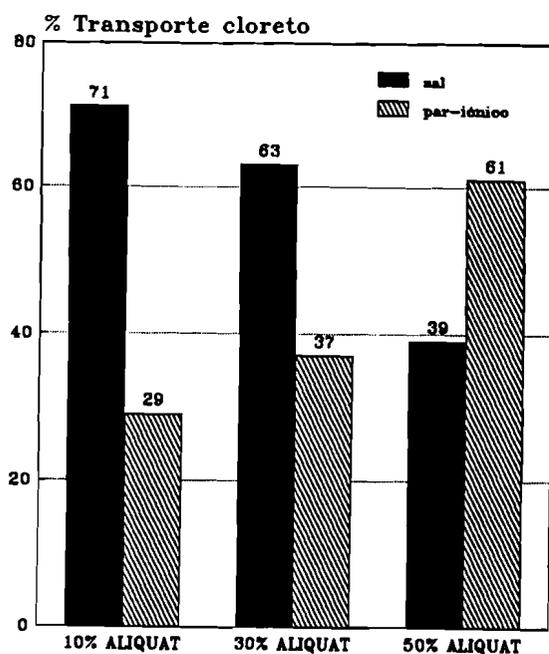


Figura 2.18 - Efeito da concentração de amina no transporte de cloreto para a fase de alimentação da membrana líquida suportada.

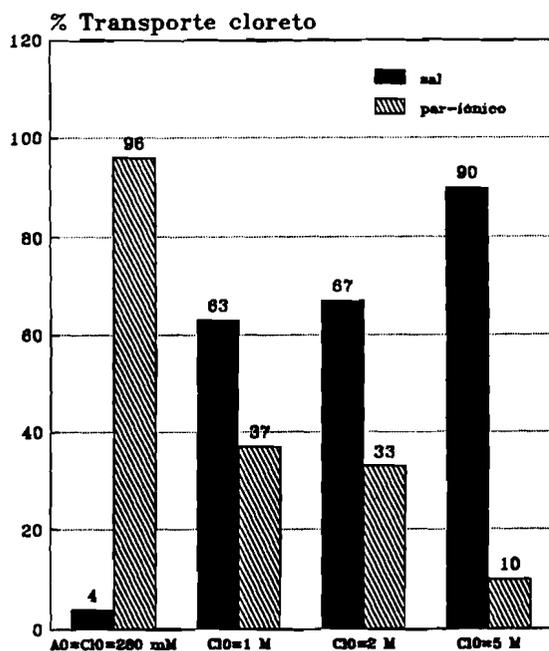


Figura 2.19 - Efeito da concentração inicial de cloreto no transporte para a fase de alimentação da membrana líquida suportada.

Na Figura 2.20 está representada a contribuição do transporte de cloreto como sal em função da diferença da concentração inicial de sais nos compartimentos de alimentação e de reextração, $(\Delta\pi/RT)_0$ para as duas configurações. Pode observar-se o aumento da contribuição deste transporte com o aumento de $(\Delta\pi/RT)_0$ em ambos os casos. Contudo, para a configuração membrana líquida suportada essa contribuição é sempre mais elevada.

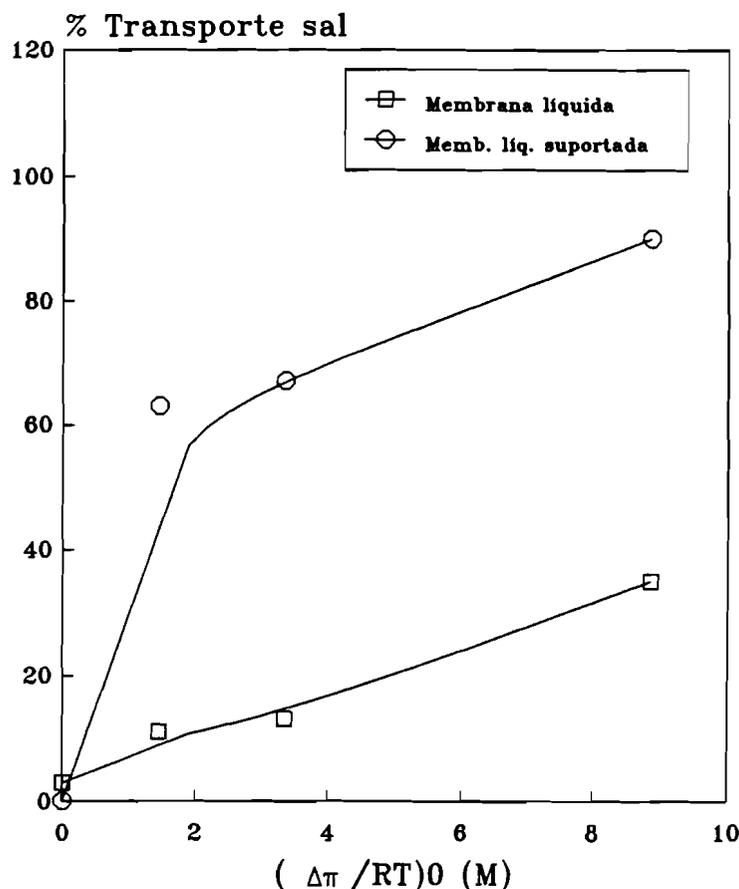


Figura 2.20 - Variação da contribuição do transporte de sal com a diferença da concentração inicial de sais nos compartimentos aquosos, $(\Delta\pi/RT)_0$, em ambas as configurações.

2.5.4.3 - Transporte dos íões cloreto e sódio através da membrana líquida

Uma vez que o mecanismo de par iónico não é o único responsável pelo transporte dos íões, coloca-se a questão de saber como são transportados os íões cloreto e sódio através da membrana líquida, sendo os íões muito pouco solúveis na fase orgânica.

Apesar de numerosos estudos experimentais e teóricos, o mecanismo pelo qual os iões atravessam uma interface entre dois líquidos imiscíveis não está perfeitamente esclarecido. A imagem de uma interface lisa torna-se incapaz de explicar o mecanismo de transporte de iões. Recentemente, mostrou-se que a interface é irregular devido à existência de capilares de água que estão constantemente em movimento e se parecem com "dedos" penetrando no interior da fase orgânica e facilitando o transporte de iões (Benjamin, 1993).

A diferença de pressão hidrostática resultante da diferença de pressão osmótica inicial é a componente radial da tensão superficial que actua na membrana e que pode atingir valores elevados causando deformações na membrana. Essas deformações de solução aquosa podem originar "bolsas" aquosas que migram através da membrana, do compartimento de reextracção para o de alimentação. Este mecanismo aumentaria a permeabilidade da membrana ao sódio e ao cloreto.

Esta hipótese poderia explicar a razão pela qual a contribuição do transporte de cloreto como sal é mais importante no caso da membrana líquida suportada. Devido à pequena espessura da membrana líquida a formação destes "dedos" é favorecida e um maior número de iões pode ser transportado por esta via, conduzindo a uma menor contribuição do mecanismo de par iónico no transporte total. Na configuração membrana líquida, a existência de uma camada espessa de fase orgânica dificulta a formação desses "dedos" e o transporte que não é realizado por um mecanismo de par iónico torna-se menos favorável.

Contudo, a existência destes "dedos" de água não é sinónimo de instabilidade ou mesmo colapso da membrana líquida. Estudos sobre estabilidade de membranas líquidas suportadas indicam que elas se tornam cada vez mais instáveis com diferenças progressivamente mais elevadas de pressão osmótica entre os compartimentos de alimentação e de reextracção. Para explicar este comportamento foi sugerido o seguinte mecanismo de transporte de água através da membrana líquida suportada:

- (i) Na presença de um gradiente de pressão osmótica, a água tende a fluir através dos poros da membrana suporte, cheios com a fase orgânica;

- (ii) Quando o fluxo de água é muito elevado, a fase orgânica é deslocada dos poros e substituída por água; nessa altura, a membrana líquida pode considerar-se colapsada, uma vez que as fases aquosas alimentação e reextracção, contactam directamente através dos poros da membrana suporte (Danesi *et al.*, 1987).

No caso da membrana líquida suportada colapsar os valores da concentração de lactato teriam de ser iguais em ambos os compartimentos aquosos. Ora, isso não foi observado nestas experiências, mesmo para a concentração mais elevada de cloreto testada. Na configuração membrana líquida é impossível destruir a membrana líquida devido à espessura elevada da fase orgânica. No entanto os resultados obtidos mostram a existência de um transporte de sal na presença de uma diferença de pressão osmótica inicial, para esta configuração.

Pode então concluir-se que o transporte de cloreto de sódio resultante do estabelecimento de uma diferença de pressão osmótica inicial entre os compartimentos de alimentação e de reextracção conduz à redução da contribuição do mecanismo de par iónico no processo global de transporte. No entanto, os resultados experimentais mostram inequivocamente que este mecanismo alternativo existe em ambas as configurações (membrana líquida e membrana líquida suportada) sem que ocorra colapso da membrana.

2.5.4.4 - Previsão do equilíbrio em membranas líquidas

A previsão das concentrações de lactato no equilíbrio supondo o transporte exclusivamente realizado por um mecanismo de par iónico mostrou-se adequada para iguais pressões osmóticas em ambos os compartimentos aquosos das células.

No entanto, uma vez que a membrana não é totalmente impermeável à água, na presença de uma diferença de pressão osmótica inicial, ocorre transporte de sal, diminuindo a contribuição do transporte por um mecanismo de par iónico. A previsão do equilíbrio requer, neste caso, a determinação da contribuição relativa de cada um dos mecanismos envolvidos no processo global de transporte.

A relação fundamental necessária para prever o equilíbrio é a de que o potencial electroquímico, μ_i , de qualquer espécie i seja igual em todas as fases às quais a espécie tenha acesso.

Então, para a fase de alimentação e de reextração, pode escrever-se:

$$\mu_{i_a} = \mu_{i_r} \quad (2.51)$$

desde que a espécie i se possa mover entre as duas fases.

Para um dado soluto de uma solução ideal, μ_i é expresso por:

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln X_i + P \bar{V}_i + z_i F \psi \quad (2.52)$$

onde $\mu_i^{(0)}$ é o potencial químico padrão (na fase considerada) da espécie i , X_i é a fracção molar da espécie i , \bar{V}_i é o volume parcial molar da espécie i , z_i é a valência da espécie i , P é a pressão hidrostática da fase, ψ é o potencial eléctrico da fase, R é a constante dos gases perfeitos, T é temperatura e F a constante de Faraday (Finkelstein e Mauro, 1977).

Como primeira aproximação considerar-se-ão as soluções aquosas como soluções diluídas e portanto a fracção molar poder-se-à substituir pela concentração. Aplicando as equações (2.51) e (2.52) às espécies sódio, lactato e cloreto obtém-se:

$$RT \ln [Na^+]_a + P_a \bar{V}_{Na^+} + F\psi_a = RT \ln [Na^+]_r + P_r \bar{V}_{Na^+} + F\psi_r \quad (2.53)$$

$$RT \ln [A^-]_a + P_a \bar{V}_{A^-} - F\psi_a = RT \ln [A^-]_r + P_r \bar{V}_{A^-} - F\psi_r \quad (2.54)$$

$$RT \ln [Cl^-]_a + P_a \bar{V}_{Cl^-} - F\psi_a = RT \ln [Cl^-]_r + P_r \bar{V}_{Cl^-} - F\psi_r \quad (2.55)$$

sendo para a água válida a equação (2.47) que por desenvolvimento permite obter:

$$\begin{aligned} P_r - P_a = \Delta P = \Delta \Pi &= RT \sum_i (C_{i_r} - C_{i_a}) = \\ &= RT [(A^-]_r [Cl^-]_r + [Na^+]_r - ([A^-]_a + [Cl^-]_a + [Na^+]_a)] \end{aligned} \quad (2.56)$$

Estas equações mostram que para efectuar a previsão das concentrações das espécies no equilíbrio se torna necessário prever os

termos correspondentes à pressão hidrostática e ao potencial eléctrico no equilíbrio.

No entanto, estas equações permitem relacionar entre si as concentrações das diferentes espécies. Subtraindo as equações (2.54) e (2.55) e rearranjando obtém-se a razão $[A^-]_r/[A^-]_a$, ou seja, a razão entre as concentrações de lactato nos dois compartimentos aquosos, no equilíbrio:

$$\frac{[A^-]_r}{[A^-]_a} = \frac{[Cl^-]_r}{[Cl^-]_a} \exp\left(\frac{(P_r - P_a)}{RT} (\bar{V}_{Cl^-} - \bar{V}_{A^-})\right) \quad (2.57)$$

sendo $(P_r - P_a)$ obtido através da equação (2.56).

Para uma diferença de pressão osmótica nula o factor exponencial é 1 e a equação (2.57) é igual à equação (2.26), obtida assumindo transporte exclusivamente por par iónico. Como o factor exponencial é sempre inferior a 1 para todas as outras condições experimentais testadas, $[A^-]_r/[A^-]_a$ previsto pela equação (2.57) é sempre inferior ao valor previsto anteriormente pela equação (2.26), o que é confirmado pelos resultados obtidos experimentalmente (Tabela 2.3).

2.6 - Conclusões

O modelo desenvolvido para extracção de lactato por um mecanismo de par iónico com um sal de uma amina quaternária (Aliquat 336) mostrou-se adequado para os processos de extracção e reextracção independentes. O parâmetro do modelo é a constante de equilíbrio, K_e , da reacção de permuta iónica com a amina.

O modelo foi testado para a extracção usando diferentes concentrações de amina e para a reextracção. Os valores experimentais da concentração de lactato no equilíbrio e os valores previstos mostraram-se sempre concordantes.

Com base no modelo desenvolvido é possível seleccionar as condições operatórias que optimizem o processo de extracção/reextracção através de um conjunto de simulações usando diferentes valores dos parâmetros operatórios relevantes: concentração de amina e agente de reextracção, $[RCl]_0$ e $[Cl^-]_0$, e razões de volumes de fases, v_a/v_{org} e v_r/v_{org} .

O modelo desenvolvido para a extracção/reextracção de lactato pode ser utilizado para previsão de equilíbrio de qualquer ião ou ácido orgânico dissociado (incluindo aminoácidos), desde que o mecanismo de extracção/reextracção envolva a formação de um par iónico.

O modelo mostrou também ser adequado para extracção/reextracção simultânea usando duas configurações de membranas líquidas, membrana líquida e membrana líquida suportada, desde que ambos os compartimentos aquosos tenham a mesma concentração inicial de sais. No entanto, se os compartimentos tiverem diferentes concentrações iniciais de sais é necessário ter em conta outros mecanismos de transporte além do mecanismo de par iónico inicialmente proposto.

Pelo facto de a membrana ser permeável à água ocorre transporte de cloreto de sódio que é facilitado pela existência de deformações na interface que podem originar "bolsas" aquosas que transportam os iões através da membrana líquida. Este transporte de sal mostrou-se mais elevado quando se usa a configuração membrana líquida suportada, devido à menor espessura desta quando comparada com a espessura da configuração membrana líquida. No entanto, para ambas as membranas, este mecanismo alternativo de transporte ocorre sem que haja colapso da membrana.

Embora não seja possível a previsão do equilíbrio quando existe uma diferença de pressão osmótica inicial entre os dois compartimentos aquosos é possível, com o estudo realizado, inferir algumas regras de operação:

- (i) Quando se usam membranas líquidas suportadas e o transporte de soluto é realizado por contratransporte, a concentração de soluto no equilíbrio é independente da concentração do extraente usado. Isto é vantajoso do ponto de vista económico porque se pode diminuir a concentração de extraente continuando a atingir a mesma eficiência;
- (ii) O aumento da concentração do agente de reextracção não melhora o processo, porque o transporte por mecanismos alternativos aumenta, deixando disponível uma menor quantidade de agente de reextracção para ser contratransportado por troca iónica com o soluto.

Bibliografia

- Abbasian, K., W. Degener, K. Schugerl (1989), Chances of reactive extraction of primary and secondary metabolites, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **93**, (9), 976-980.
- Bauer, U., R. Marr, W. Rückl e M. Siebenhofer (1989), Reactive extraction of citric acid from an aqueous fermentation broth, Ber. Busenges. Phys. Chem., **93**, 980-984.
- Benjamin, I. (1993), Mechanism and dynamics of ion transfer across a liquid-liquid interface. Science, **261**, 1558-1560.
- Bízek, V. J. Horáček e M. Kousová (1993), Amine extraction of citric acid: effect of diluent, Chem. Eng. Sci., **48**, 1447-1457.
- Boey, S.C., M.C. del Cerro e D.L. Pyle (1987), Extraction of citric acid by liquid membrane extraction, Chem. Eng. Res. Dev., **65**, 218-223.
- Chaudhuri, J.B., D.L. Pyle (1992), Emulsion liquid membrane extraction of organic acids, I. A theoretical model for lactic acid extraction with emulsion swelling, Chem. Eng. Sci., **47**(1), 41-48.
- Chaudhuri, J.B., D.L. Pyle (1992), Emulsion liquid membrane extraction of organic acids, II. Experimental. Chem. Eng. Sci., **47**(1), 49-56.
- Crespo, J.G., M.J.T. Carrondo (1994), Integration of Fermentation and Membrane Processes em J. G. Crespo e K. W. Boddeker (Eds) Membrane Processes in Separation and Purification, Kluwer Academic Publishers, NATO ASI, **272**, 169-193.
- Danesi, P.R., L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert (1987), Lifetime of supported liquid membranes: The influence of of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long term stability of the membranes, J. Membr. Sci., **31**, 117-145.
- Finkelstein, A., A. Mauro (1977), Physical principles and formalisms of electrical excitability Handbook of Physiology, the nervous system - secção I, vol 1, 161-181.
- Haensel, R., W. Halwachs, K. Schügerl (1986), Reactive extraction of *d.l*-phenylalanine with trioctyl-methyl-ammonium chloride (TOMAC) as a carrier, III. Equilibrium and mass transfer investigations. Chem. Eng. Sci., **47**(7), 1811-1815.
- Hano, T., M. Matsumoto, S. Venoyama, T. Ohtake, Y. Kawano e S. Miura (1993), Separation of lactic acid from fermented broth by solvent extraction, Bioseparation, **3**, 321-326.
- Jenemann, J.A. (1993), Lactic acid. U.S. Patent 1.906.068.
- Kertes, A.S., C.J. King (1986), Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, Biotechnol. Bioeng., **28**, 269-282.
- King, C.J. (1987), Separation processes based upon reversible chemical complexation, in R.W. Rousseau (Ed.), Handbook of Separation Process Technology, J. Wiley, N.Y., 760-774.
- Molinari, R., L. De Bartolo, E. Drioli (1992), Coupled transport of amino acids through a supported liquid membrane, J. Membr. Sci., **73**, 203-215.
- Nuchnoi, P., N. Nishio e S. Nagai (1989), On-line extraction of volatile fatty acids in acidogenic chemostat culture using a supported liquid membrane, J. Ferment. and Bioeng., **67**, 195-199.

Nuchnoi, P., T. Yano, N. Nishio, S. Nagai (1987), Extraction of volatile fatty acids from diluted aqueous solution using a supported liquid membrane, J. Ferment. Technol., **65**(3), 301-310.

Playne, M.J. e B.R. Smith (1983), Toxicity of organic extraction reagents to anaerobic bacteria, Biotechnol. Bioeng., **25**, 1251-1265.

Ratchford, W.P., E.H. Jr. Harris, C.H. Fisher e C.O. Willits (1951), Extraction of lactic acid from water solutions, Ind. Eng. Chem., **43**, 778-781.

Roffler, S.R. (1986), Extractive fermentation - lactic acid and acetone/butanol production, Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley, E.U.A.

San-Martín, M., C. Pazos e J. Coca (1992), Reactive extraction of lactic acid with Alamine 336 in the presence of salts and lactose, J. Chem. Tech. Biotechnol., **54**, 1-6.

Seevaratnam, S., O. Holst, S. Hjørleifsdóttir e B. Mattiasson (1991), Extractive bioconversion for lactic acid production using solid sorbent and organic solvent, Bioprocess Eng., **6**, 35-41.

Tamada, J.A., A.S. Kertes, C.J. King (1990), Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1319-1326.

Thien, M.P., T.A Hatton, D.I.C. Wang (1988), Separation and concentration of amino acids using liquid emulsion membranes, Biotechnol. Bioeng., **32**, 604-615.

Tindall, J.B. (1940), Recovery of lactic acid from crude solutions thereof, U.S. Patent 2.223.797.

Weiser, R.B. e C.J. Geankoplis (1955), Lactic acid purification by extraction, Ind. Eng. Chem., **47**, 858-863.

Wennersten, R. (1983), The extraction of citric acid from fermentation broth using a solution of tertiary amine, J. Chem. Tech. Biotechnol., **33B**, 85-94.

CAPITULO 3 - ESTUDO CINÉTICO EM MEMBRANAS LÍQUIDAS

- 3.1 - Introdução**
 - 3.2 - Breve Revisão sobre Membranas Líquidas**
 - 3.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Células com Agitação**
 - 3.3.1 - Extracção**
 - 3.3.2 - Reextracção**
 - 3.4 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Sistemas de Membranas Líquidas-Extracção e Reextracção Simultâneas**
 - 3.4.1 - Membrana Líquida**
 - 3.4.2 - Membrana Líquida Suportada**
 - 3.5 - Materiais e Métodos**
 - 3.5.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação**
 - 3.5.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas**
 - 3.5.3 - Métodos Analíticos**
 - 3.6 - Resultados e Discussão**
 - 3.6.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação**
 - 3.6.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas - Extracção e Reextracção Simultâneas**
 - 3.7 - Conclusões**
- Bibliografia**

3.1 - Introdução

Os processos de extracção/reextracção com membranas líquidas apresentam como vantagens sobre o processo convencional de extracção líquido-líquido, terem selectividades e fluxos elevados e custos de investimento e operação baixos (Eyal e Bressler, 1993).

A fase orgânica, constituída por solvente e extraente, contacta de um lado a fase aquosa de alimentação e do outro com a fase aquosa de reextracção, sendo assim possível extrair e reextrair o soluto simultâneamente, na mesma unidade de equipamento, e evitar a

saturação do extraente o qual é permanentemente regenerado. A fase orgânica, imiscível com as fases aquosas, pode ser considerada uma membrana líquida.

Como introdução a este capítulo apresenta-se uma breve revisão sobre os principais tipos de membranas líquidas, suas vantagens e principais aplicações.

Com o objectivo de caracterizar a cinética do processo de extracção/ reextracção de lactato foram estudados dois tipos de configuração: membrana líquida e membrana líquida suportada.

Para cada uma das configurações foi avaliado o efeito das características da fase orgânica (variando a concentração de extraente) e da fase de reextracção (variando a concentração do agente de reextracção) na cinética do processo de extracção/reextracção, através do cálculo do coeficiente global de transferência de massa.

Com base nos resultados deste capítulo e do capítulo anterior torna-se possível seleccionar as condições óptimas de extracção/reextracção, quer a nível da cinética do processo quer no que respeita ao equilíbrio.

3.2 - Breve Revisão sobre Membranas Líquidas

Uma membrana líquida, na sua forma simples, pode ser definida como uma fase orgânica imiscível que separa duas fases aquosas, a fase de alimentação onde se encontra o soluto que se pretende extrair e a fase de reextracção onde se recupera o soluto (Pellegrino e Noble, 1990).

A fase orgânica, que constitui a membrana líquida, é geralmente um solvente orgânico que deverá ter elevada afinidade para o soluto. Se a esse solvente for adicionado um extraente que reaja selectiva e reversivelmente com o soluto, o transporte deste através da membrana é melhorado significativamente sendo este processo denominado de transporte facilitado. No capítulo anterior foi feita uma revisão sobre os vários tipos de extraentes usados na extracção de ácidos orgânicos.

As membranas líquidas começaram por ser estudadas na separação de hidrocarbonetos (Li, 1968) e desde aí têm surgido estudos nos mais

variados campos, nomeadamente: extracção de metais (Martin e Davies, 1977; Volkel *et al.*, 1980; Frankenfeld *et al.*, 1981; Gu *et al.*, 1986), remoção de fenol (Cahn e Li, 1974; Boyadzhiev *et al.*, 1984), separação de ácidos orgânicos (Boey *et al.*, 1987; Nuchnoi *et al.*, 1987; Chaudhuri e Pyle, 1992; Lazarova e Peeva, 1994; Ju e Verma, 1994) e de aminoácidos (Haensel *et al.*, 1986; Thien *et al.*, 1988; Deblay *et al.*, 1990).

As configurações de membranas líquidas mais comuns são as membranas líquidas em emulsão e membranas líquidas suportadas. Estas últimas contêm adicionalmente uma membrana polimérica servindo de suporte à fase orgânica.

Numa membrana líquida em emulsão, a fase orgânica e a fase de reextracção formam uma emulsão estável, conseguida por adição de um surfactante. Essa emulsão é dispersa na fase de alimentação, que contém o soluto. Dessa emulsão resulta uma elevada área de transferência de massa por unidade de volume, 1000 a 3000 m²/m³, o que constitui a grande vantagem desta configuração (Marr e Kopp, 1982).

No entanto, este tipo de processo é complicado pois requer que, após extracção, a emulsão seja quebrada e as fases sejam separadas. Além disso, as emulsões podem apresentar problemas de biocompatibilidade quando os processos de extracção/reextracção são integrados no processo de fermentação (conforme referido no capítulo 5).

Na configuração membrana líquida suportada usam-se membranas poliméricas, microporosas e hidrofóbicas, que são impregnadas com a fase orgânica que se pretende usar no processo de extracção de modo a imobilizar o extraente. A membrana suporte impregnada com a membrana líquida é utilizada como separador entre a fase aquosa de alimentação e a fase aquosa de reextracção, permitindo realizar simultaneamente o processo de extracção e de reextracção.

A utilização de processos de extracção com membranas líquidas suportadas apresenta potencialmente grandes vantagens:

- i - Minimização da formação de emulsões de extraente, com os benefícios já referidos.
- ii - Grande redução na quantidade de extraente necessária no circuito de processo permitindo diminuir significativamente os custos de operação;

- iii - Extração e reextração podem ser realizadas na mesma unidade de equipamento, permitindo reduzir os custos de investimento.

O principal problema na utilização de membranas líquidas suportadas em processos industriais resulta da progressiva perda de estabilidade das membranas. Este comportamento é devido à dificuldade de equilibrar a fase orgânica no interior da estrutura porosa da membrana suporte, sem que ocorra o seu deslocamento por efeito de diferenças de pressão osmótica.

Várias hipóteses foram sugeridas de modo a minimizar os problemas de instabilidade, nomeadamente:

- i - Selecção adequada das características da membrana suporte e da fase orgânica, elevada hidrofobicidade, e pequeno diâmetro de poro ($d \leq 0.1 \mu\text{m}$) e uso de fases orgânicas com elevada tensão interfacial e pequena capacidade para solubilizar água;
- ii - Selecção adequada das condições operatórias de modo a obter pequenas diferenças de pressão osmótica entre as fases aquosas dos dois lados da membrana (Danesi, 1985);
- iii - Protecção da membrana líquida por aplicação de um gel (Neplenbroek *et al.*, 1990).

No entanto, subsistem sempre alguns problemas de instabilidade com esta configuração. Os contactores de membranas recentemente desenvolvidos permitem estabilizar a membrana líquida no interior da estrutura da membrana suporte durante um período de tempo bastante longo além de permitirem obter relações área de transferência/volume do módulo de $5000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (Dahuron e Cussler, 1988; Basu e Sirkar, 1991). São constituídos por um conjunto de fibras ocas colocadas num invólucro comum estando a fase orgânica (membrana líquida) imobilizada nos poros e em circulação no exterior das fibras. Por esse motivo, mesmo que exista alguma perda de fase orgânica, esta pode ser sempre substituída pela que circula no exterior. No capítulo 4 estudar-se à a cinética de extração e reextração com estes contactores de uma forma detalhada.

3.3 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Células com Agitação

3.3.1 - Extração

Na extração a velocidade de transferência de massa de lactato é determinada por três etapas:

- (i) velocidade de transferência de lactato desde a fase aquosa até à interface aquosa-orgânica;
- (ii) reacção interfacial entre o lactato e a amina quaternária, Aliquat 336;
- (iii) velocidade de transferência do complexo amina-lactato desde a interface até à fase orgânica.

Uma vez que a reacção de permuta iónica é muito rápida (quase instantânea), a velocidade de extração de lactato é determinada pela transferência de massa através das duas fases (Danesi, 1985; Salazar *et al.*, 1992).

Essa velocidade pode ser expressa em função dos coeficientes individuais de transferência de massa e do coeficiente global de transferência de massa referido à fase aquosa:

$$N = k_a A (C_a - C_{a_i}) = k_o A (C_{o_i} - C_o) = K_a A (C_a - C_a^*) \quad (3.1)$$

onde A é a área de transferência, k_a e k_o são os coeficientes individuais de transferência de massa na fase aquosa e na fase orgânica, respectivamente, K_a é o coeficiente global de transferência de massa referido à fase aquosa, C_{a_i} e C_{o_i} são as concentrações do complexo lactato-amina na interface do lado aquoso e orgânico, respectivamente e C_a^* é a concentração de lactato na fase aquosa em equilíbrio com a concentração da fase orgânica (C_o) obtida através da equação (2.9) do capítulo 2.

As concentrações, de lactato em ambas as fases, podem também ser relacionadas pelo coeficiente de distribuição D :

$$D = \frac{C_{o_i}}{C_{a_i}} = \frac{C_o}{C_a^*} \quad (3.2)$$

que pode ser calculado através da equação (2.12) do capítulo 2.

Combinando as equações (3.1) e (3.2) obtém-se:

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_o D} \quad (3.3)$$

geralmente conhecida como a equação das resistências em série.

A variação da concentração de soluto na fase aquosa ao longo do tempo é expressa por:

$$-V_a \frac{dC_a}{dt} = K_a A (C_a - C_a^*) \quad (3.4)$$

onde V_a é o volume da fase aquosa e C_a^* é obtido pela equação (3.2).

A concentração de lactato na fase orgânica pode ser obtida por balanço mássico:

$$C_o = \frac{V_a}{V_o} (C_a^o - C_a) \quad (3.5)$$

sendo V_o o volume da fase orgânica e C_a^o a concentração inicial de lactato na fase aquosa.

Substituindo a equação (3.5) em (3.4) e integrando resulta:

$$C_a = \frac{V C_a^o}{1 + V} + \frac{C_a^o}{1 + V} \exp\left(-\frac{K_a A}{V_a} (1 + V) t\right) \quad (3.6)$$

onde $V = \frac{V_a}{V_o D}$.

Desta equação pode obter-se o coeficiente global de transferência de massa para o processo de extracção, K_a , desde que o coeficiente de distribuição D permaneça constante ao longo do período de operação, isto é, não varie com a concentração de lactato.

Na Figura 2.6 (capítulo 2) pode observar-se que D permanece sensivelmente constante na gama de concentração de lactato na qual se realiza o processo de extracção (entre 25 g/L e 17 g/L).

3.3.2 - Reextração

No processo de reextração, o lactato presente na fase orgânica sob a forma de complexo lactato-amina é reextraído usando cloreto como agente de reextração.

Também neste caso o processo de transferência de massa é determinado pela transferência através das fases orgânica e de reextração, uma vez que a reação interfacial é muito rápida.

A resistência global do processo de reextração é expressa pelo somatório das resistências individuais das fase orgânica e de reextração.

$$\frac{1}{K_r} = \frac{1}{k_o D_r} + \frac{1}{k_r} \quad (3.7)$$

A variação da concentração de lactato na fase de reextração ao longo do tempo é expressa por:

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = K_r A (C_r^* - C_r) \quad (3.8)$$

onde V_r é o volume da fase de reextração e C_r^* é a concentração de lactato na fase de reextração em equilíbrio com a concentração da fase orgânica. Esta concentração está relacionada com a concentração de lactato na fase orgânica através do coeficiente de distribuição do processo de reextração (D_r) sendo:

$$C_r^* = \frac{C_o}{D_r} \quad (3.9)$$

e, por sua vez, a concentração de lactato na fase orgânica pode ser expressa por:

$$C_o = C_o^o - \frac{V_r}{V_o} C_r \quad (3.10)$$

onde C_o^o representa a concentração inicial de lactato na fase orgânica.

Substituindo as equações (3.9) e (3.10) em (3.8) e integrando obtêm-se:

$$C_r = \frac{C_o^o}{(1 + V')} D_r \left[1 - \exp\left(-\frac{K_r A}{V_r} (1 + V') t\right) \right] \quad (3.11)$$

$$\text{onde } V' = \frac{V_r}{V_o D_r}.$$

Esta equação permite calcular o coeficiente global de transferência de massa para o processo de reextração, K_r , se D_r permanecer constante ao longo do tempo.

No processo de reextração de lactato o coeficiente de distribuição, D_r , não varia com a concentração de lactato na fase orgânica. A Figura 2.12 do capítulo 2 mostra que a eficiência do processo de reextração permanece constante (95%) qualquer que seja a concentração de lactato na fase orgânica, usando como agente de reextração NaCl 1M e volumes iguais de fases orgânica e de reextração.

O coeficiente de distribuição, D_r , pode ser calculado a partir dos valores da eficiência ($D_r = V_r/V_o \cdot (100/\text{eficiência} - 1)$) resultando, para estas condições, D_r constante e igual a 0.055.

Para quaisquer outros valores da razão de volumes das fases ou da concentração de agente de reextração, D_r terá de ser calculado usando as equações (2.14) e (2.16) a (2.18), do capítulo 2.

3.4 - Desenvolvimento de um Modelo de Transferência de Massa em Sistemas de Membranas Líquidas - Extração e Reextração Simultâneas

3.4.1 - Membrana líquida

Numa membrana líquida, a fase orgânica separa as duas fases aquosas (alimentação e reextração) ocorrendo o transporte de lactato desde a fase de alimentação até à fase orgânica (processo de extração) e desta para a fase de reextração (processo de reextração), enquanto o cloreto é transportado em sentido oposto.

A Figura 2.2 do capítulo 2 esquematiza o processo de extração e reextração simultâneas de lactato com Aliquat 336, ocorrendo em ambas as interfaces a reacção reversível de permuta iónica descrita pela equação (2.1).

Mais uma vez, sendo a reacção interfacial muito rápida, o processo de transferência de massa é determinado pela transferência de lactato através das fases aquosas (alimentação e reextracção) e fase orgânica.

A variação da concentração de lactato nas fases aquosas (alimentação e reextracção) ao longo do tempo é expressa através das equações (3.4) e (3.8), respectivamente:

$$-V_a \frac{dC_a}{dt} = K_a A_a (C_a - C_a^*) \quad (3.4)$$

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = K_r A_r (C_r^* - C_r) \quad (3.8)$$

com $C_a^* = C_o/D'$ e $C_r^* = C_o/D'_r$

Estes coeficientes de distribuição, D' para o processo de extracção e D'_r para o processo de reextracção não podem, ao contrário do que acontecia anteriormente para os processos de extracção seguida de reextracção ser previstos teóricamente.

De acordo com o descrito no capítulo 2 (ver 2.5.4.4) quando a extracção e a reextracção se processam simultaneamente, além do mecanismo de transporte de lactato e cloreto por formação de pares iónicos, existe também transporte de cloreto associado ao sódio (devido à existência de uma diferença de pressão osmótica entre as duas fases) e, uma vez que estão em jogo gradientes de concentração, pressão hidrostática e eventualmente campo eléctrico, não é possível prever o equilíbrio nestas condições.

Os coeficientes de distribuição a usar no caso de extracção e reextracção simultâneas, terão de ser obtidos experimentalmente a partir dos patamares das curvas de concentração nas fases aquosas de alimentação e de reextracção em função do tempo (ver Figura 3.4).

Quanto à concentração de soluto na fase orgânica está, neste caso, relacionada com as concentrações de soluto em ambas as fases aquosas

$$C_o = \frac{V_a}{V_o} (C_a^o - C_a) - \frac{V_r}{V_o} C_r \quad (3.12)$$

resultando que tanto C_a^* como C_r^* são funções de C_a e C_r simultaneamente. Neste caso, a integração das equações (3.4) e (3.8) só pode ser efectuada numericamente.

É, no entanto, possível efectuar algumas simplificações, tendo em conta os resultados experimentais obtidos.

Para a configuração membrana líquida verifica-se que a concentração de lactato na fase orgânica se mantém baixa e sensivelmente constante ao longo do tempo (Figura 3.3), podendo, por isso, considerar C_a^* e C_r^* constantes e integrar as equações (3.4) e (3.8) analiticamente.

Obtém-se então:

$$C_a = C_a^* + (C_a^0 - C_a^*) \exp\left(-\frac{K_a A}{V_a} t\right) \quad (3.13)$$

e

$$C_r = C_r^* \left[1 - \exp\left(-\frac{K_r A}{V_r} t\right)\right] \quad (3.14)$$

Resolvendo por regressão não linear estas equações determinam-se os coeficientes globais de transferência de massa para o processo de extracção, K_a e para o processo de reextracção, K_r usando uma membrana líquida.

3.4.2 - Membrana líquida suportada

Para a configuração membrana líquida suportada a fase orgânica está imobilizada no interior dos poros da membrana que lhe serve de suporte. O volume da fase orgânica é muito mais pequeno que os volumes das fases de alimentação e de reextracção, não sendo, por isso, possível determinar experimentalmente ou calcular a concentração de lactato na fase orgânica.

Admitindo como válidas as considerações feitas anteriormente para a configuração membrana líquida, as equações (3.13) e (3.14) poderão ser aplicadas no cálculo dos coeficientes globais de transferência de massa, K_a e K_r .

No entanto, verifica-se experimentalmente que os perfis de concentração de lactato na fase de alimentação não obedecem à equação

(3.13) (Figuras 3.6 e 3.7). Tal facto, pode ser devido a não ser válido, neste caso, considerar um coeficiente global de transferência de massa constante ao longo do tempo. De facto ao longo do tempo vai havendo perda de extraente o que origina uma progressiva perda de eficiência da membrana no transporte do soluto e uma diminuição do coeficiente de transferência de massa com o tempo. No entanto, essa perda de eficiência não significa o colapso da membrana, como já foi referido e largamente discutido no capítulo 2 (ver 2.5.4.3).

Vários autores referem esse mesmo comportamento (Danesi, 1985; Loiacono *et al.*, 1987; Molinari *et al.*, 1992) e usam, por esse motivo, apenas o fluxo inicial, para comparar diferentes condições experimentais. O coeficiente de transferência de massa inicial pode ser calculado através da derivada da concentração em ordem ao tempo, calculada para $t=0$ e após ajustar a melhor função à curva de concentração em função do tempo, isto é:

$$J_0 = \left(-\frac{V_a}{A} \frac{dC_a}{dt} \right)_0 = K_a^0 C_a^0 \quad (3.15)$$

onde J_0 é o fluxo mássico inicial de lactato ($\text{Kg}/(\text{m}^2\text{s})$), C_a^0 é a concentração inicial de lactato e K_a^0 é o coeficiente global de transferência de massa para o processo de extracção no instante inicial.

Quanto ao coeficiente global de transferência de massa para o processo de reextracção, K_r não foi, neste caso, calculado uma vez que não foram medidas as concentrações de lactato na fase de reextracção para esta configuração devido às características da célula utilizada (Figura 2.4).

3.5 - Materiais e Métodos

3.5.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação

O estudo cinético dos processos individuais de extracção e reextracção foi realizado usando células com agitação. O sistema de extracção/reextracção e o procedimento experimental usados estão descritos em 2.4.3.

3.5.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas

Conforme já referido, o estudo cinético dos processos de extracção e reextracção simultâneas foi realizado usando duas configurações de membrana líquida: membrana líquida e membrana líquida suportada.

O sistema de extracção/reextracção e o procedimento experimental usados estão descritos em 2.4.4. As células utilizadas nos ensaios estão representadas nas Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente (capítulo 2).

3.5.3 - Métodos Analíticos

3.5.3.1 - Determinação da concentração de lactato

A concentração de lactato nas fases foi determinada por HPLC de acordo com o método descrito em 2.4.5.1.

3.6 - Resultados e Discussão

Com o objectivo de estudar a cinética do processo de extracção/reextracção de lactato usando membranas líquidas avaliou-se o efeito dos parâmetros:

- (i) concentração do extraente;
- (ii) concentração do agente de reextracção;
- (iii) configuração da membrana líquida

na cinética do processo de transferência de massa, calculando o coeficiente global de transferência de massa através do modelo anteriormente desenvolvido.

Nos processos individuais de extracção e reextracção foram usadas células com agitação, promovendo o contacto entre as fases aquosa (alimentação) e orgânica, no caso da extracção, e entre as fases orgânica (após o contacto anterior) e de reextracção, para o processo de reextracção.

3.6.1 - Estudo Cinético em Células com Agitação

3.6.1.1 - Extração

Na Figura 3.1 está representada a concentração de lactato na fase aquosa em função do tempo de extração para as três composições da fase orgânica testadas (10%, 30% e 50% (% ponderal) de Aliquat 336 em Shellsol A), usando volumes iguais das fases aquosa e orgânica.

As linhas representam o ajuste obtido utilizando a equação (3.6) e calculando o coeficiente de distribuição, D , através das equações desenvolvidas no capítulo 2 para extração exclusivamente por par iônico, (2.9), (2.10) e (2.12). Os coeficientes globais de transferência de massa, K_a , obtidos são muito semelhantes, não se observando influência da concentração de amina (Tabela 3.1).

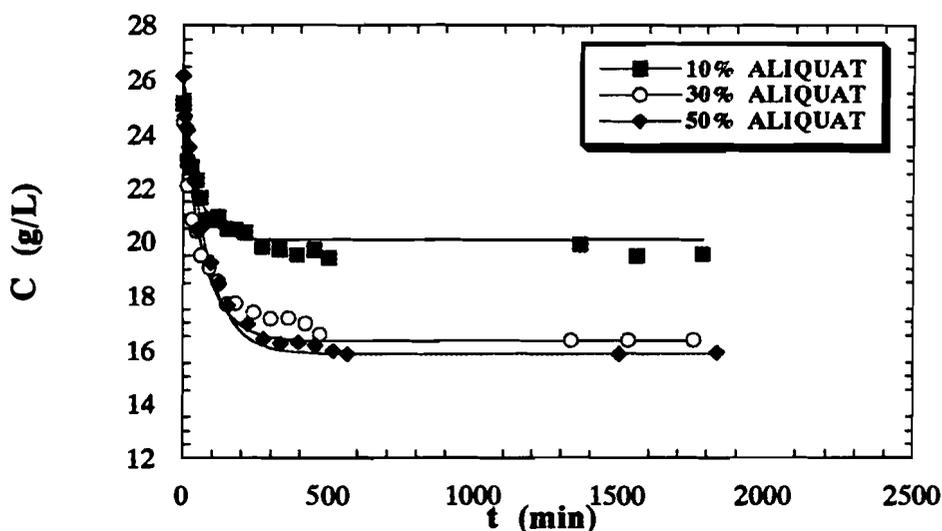


Figura 3.1 - Evolução com o tempo da concentração de lactato na fase aquosa para diferentes concentrações de extraente.

Atendendo à equação (3.3) a resistência global é igual à soma das resistências na fase aquosa e na fase orgânica e, supondo gradientes de concentração lineares, os coeficientes individuais de transferência de

massa podem ser obtidos pela razão entre o coeficiente de difusão do soluto (\mathcal{D}) e a espessura da camada de difusão (ℓ), onde se dá a transferência de massa, isto é, $k = \mathcal{D}/\ell$.

A correlação mais usada para estimar coeficientes de difusão é a correlação de Wilke-Chang, embora para solventes orgânicos a correlação de Scheibel seja recomendada (Tompkins *et al.*, 1992). O coeficiente de difusão de lactato em fase aquosa a 40°C obtido pela correlação de Wilke-Chang é:

$$\mathcal{D}_A = 7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{0.5} T / (\mu_B V_A^{0.6}) = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

onde ϕ é o factor de associação (2.6), M_B é o peso molecular da água, V_A e V_B são os volumes molares do lactato e da água, respectivamente, T é a temperatura absoluta e μ_B a viscosidade da água.

Os coeficientes de difusão do complexo lactato-amina em fase orgânica foram obtidos pela correlação de Scheibel.

$$\mathcal{D} = 8.2 \times 10^{-8} \left(1 + \left(\frac{3 V_B}{V_A} \right)^{0.66} \right) T / (\mu_B V_A^{0.33})$$

onde M_B é o peso molecular da fase orgânica, V_A e V_B são os volumes molares do complexo lactato-amina e do solvente, respectivamente, T é a temperatura absoluta e μ_B a viscosidade do solvente.

Como pode observar-se na Tabela 3.1 os coeficientes de difusão do complexo lactato-amina são bastante inferiores ao coeficiente de difusão de lactato em fase aquosa ($1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), pelo que pode considerar-se a transferência na fase orgânica o passo limitante; desta forma, simplificando a equação 3.3, obtém-se:

$$K_a = k_o D = \frac{\mathcal{D}}{\ell} D \quad (3.16)$$

Como o coeficiente de difusão aumenta com o decréscimo da concentração de amina, devido à diminuição da viscosidade da fase orgânica (Tabela 2.7), mas simultaneamente o coeficiente de distribuição decresce, o valor do coeficiente global de transferência de massa não é sensivelmente afectado pela concentração de amina explicando-se assim os resultados presentes na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Efeito da concentração de amina no coeficiente global de transferência de massa para o processo de extracção.

Aliquat 336 (%)	K_a (10^{-4} cm/s)	D	\mathcal{D} (cm^2/s)
10	3.1 ± 0.7	0.25	4.28×10^{-6}
30	3.3 ± 0.5	0.50	1.67×10^{-6}
50	3.8 ± 0.3	0.66	5.03×10^{-7}

3.6.1.2 - Reextracção

A fase orgânica, após contacto com a fase aquosa, é utilizada para se proceder à reextracção de lactato usando uma solução de cloreto de sódio 1 M.

Na Figura 3.2 está representada a concentração de lactato na fase de reextracção em função do tempo para as três composições das fases orgânicas usadas, utilizando iguais volumes das fases orgânica e de reextracção.

As linhas representam o ajuste obtido utilizando a equação (3.11) sendo D_r , o coeficiente de distribuição do processo de reextracção, calculado através das equações (2.14) e (2.16) a (2.18) do capítulo 2.

Os coeficientes globais de transferência de massa, K_r , obtidos para o processo de reextracção estão representados na Tabela 3.2.

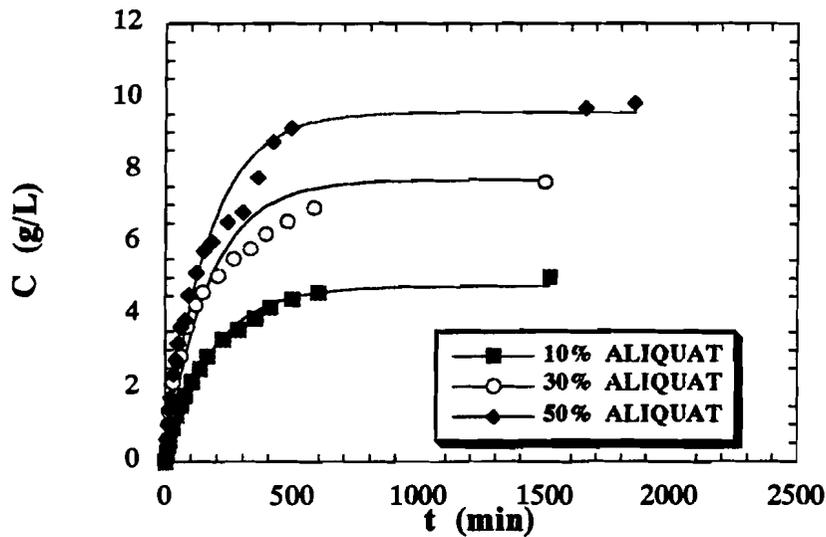


Figura 3.2 - Evolução com o tempo da concentração de lactato na fase de reextração para diferentes concentrações de extraente.

Pelas razões atrás descritas, também no processo de reextração o passo limitante é a resistência na fase orgânica, resultando:

$$K_r = k_o D_r \quad (3.17)$$

Como pode observar-se, os valores de K_r são cerca de 7 a 10 vezes inferiores aos valores obtidos para o processo de extração, K_a , tal situação é expectável, dado ser D_r cerca de 7 a 10 vezes menor que D .

Tabela 3.2 - Efeito da concentração de amina no coeficiente global de transferência de massa para o processo de reextração.

Aliquat	K_r (10^{-5} cm/s)	D_r
10	2.0 ± 0.1	0.042
30	2.5 ± 0.6	0.055
50	3.0 ± 0.5	0.083

Deste estudo em células com agitação resulta que a cinética dos processos individuais de extração e de reextração não é significativamente afectada pela concentração da amina, devido à oposição de efeitos que esta provoca no coeficiente de difusão e no coeficiente de distribuição.

O coeficiente de difusão aumenta com o decréscimo da concentração de amina mas, simultaneamente, o coeficiente de distribuição diminui, pelo que os coeficientes globais de transferência de massa para os processos de extração (K_a) e de reextração (K_r) permanecem sensivelmente constantes.

3.6.2 - Estudo Cinético em Sistemas de Membranas Líquidas - Extração e Reextração Simultâneas

Em ambas as configurações, membrana líquida e membrana líquida suportada, foram estudados os efeitos da concentração de extraente e da concentração de agente de reextração na cinética dos processos de extração e de reextração e calculados os coeficientes globais de transferência de massa.

3.6.2.1 - Membrana líquida

Na Figura 3.3 está representada a evolução da concentração de lactato nas três fases, ao longo do tempo, para uma das experiências realizadas.

A concentração de lactato na fase orgânica, C_o atinge um valor máximo de 4 g/L durante as primeiras 15 h do ensaio e depois decresce lentamente até 2.7 g/L no final da experiência ($t = 164$ h). Este perfil de concentrações é idêntico em todos os ensaios experimentais realizados.

Nestas condições, para calcular os coeficientes de transferência de massa, K_a e K_r , considerou-se que a concentração de lactato na fase orgânica permanece constante durante todo o ensaio de acordo com o descrito em 3.3.3, sendo K_a obtido através da equação (3.13) e K_r obtido usando a equação (3.14).

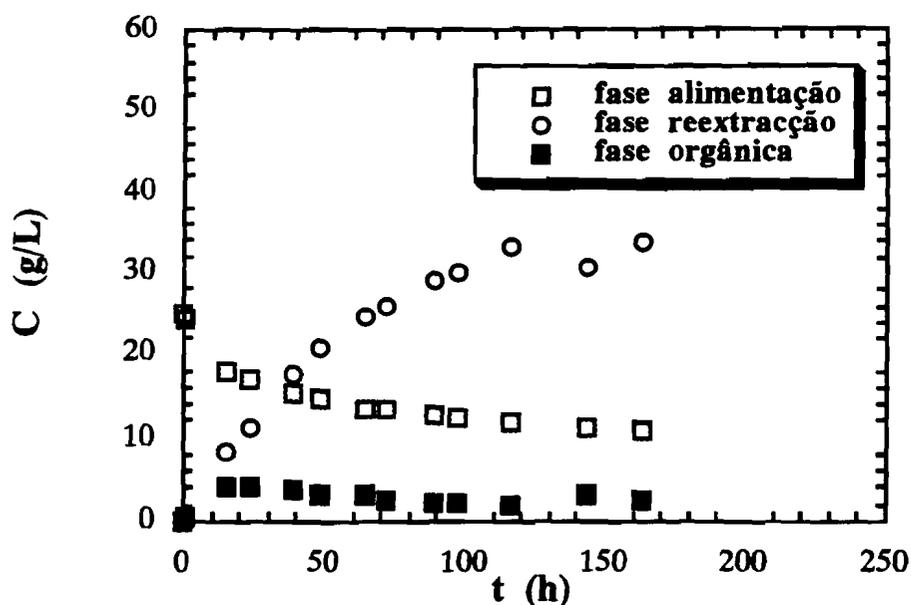


Figura 3.3 - Evolução da concentração de lactato nas três fases, ao longo do tempo, para um dos ensaios experimentais.

A Figura 3.4 mostra a concentração de lactato nas fases aquosas (alimentação e reextração) em função do tempo para as três composições de fase orgânica usadas (10%, 30% e 50% de Aliquat 336).

Os coeficientes globais de transferência de massa obtidos para o processo de extração, K_a , e para o processo de reextração, K_r , são da mesma ordem de grandeza dos obtidos anteriormente nos processos individuais de extração e de reextração não se observando também influência da concentração de amina (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Efeito da concentração de amina nos coeficientes globais de transferência de massa dos processos de extração e reextração.

Membrana líquida - Razão de fases (alim: org: reext.) - 3:3:1.

Aliquat 336 (%)	K_a (10^{-4} cm/s)	K_r (10^{-5} cm/s)
10	1.2 ± 0.2	2.5 ± 0.2
30	2.3 ± 0.6	2.2 ± 0.2
50	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.2

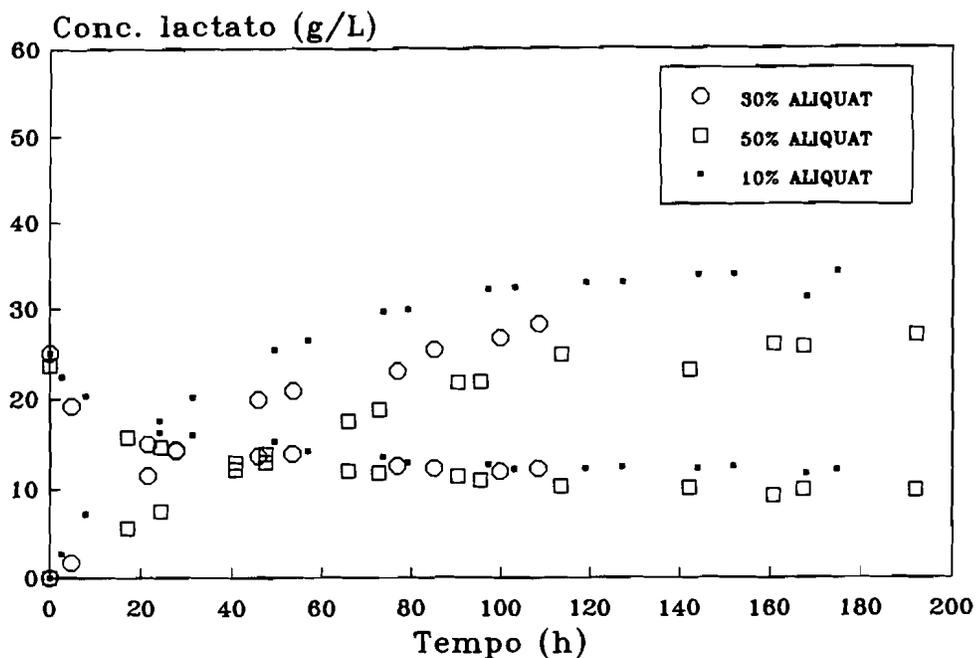


Figura 3.4 - Evolução da concentração de lactato com o tempo nas fases aquosas (alimentação e reextração) para diferentes concentrações de extrate.

Relativamente ao efeito da concentração do agente de reextração, a Figura 3.5 mostra a evolução da concentração de lactato nas fases aquosas (alimentação e reextração) para diferentes concentrações de cloreto usadas.

Para iguais concentrações de lactato e cloreto iniciais (0.28 M) a variação da concentração de lactato é muito rápida, mas não se obtém um efeito final de concentração, apesar do volume da fase de reextração ser 1/3 do volume da fase de alimentação (Figura 3.5 a). Este resultado está de acordo com a previsão do modelo de transporte por par iónico e foi já anteriormente apresentado e discutido no capítulo 2 (ver 2.3.3).

Para concentrações de cloreto superiores é já evidente o efeito de concentração obtido (Figura 3.5 b) mas a variação da concentração de lactato é mais lenta. Os coeficientes globais de transferência de massa obtidos, K_a e K_r , vão diminuindo à medida que aumenta a concentração de cloreto (Tabela 3.4).

Esta diminuição pode ser devida ao aumento da contribuição do mecanismo de transporte do ião cloreto associado ao sódio (ver capítulo 2) à medida que aumenta a diferença de concentração inicial de sais, lactato e cloreto de sódio, nas fases de alimentação e de reextração, fazendo diminuir a velocidade de transporte de lactato, de acordo com a discussão apresentada no capítulo 2 (ver 2.5.4.2).

Tabela 3.4 - Efeito da concentração de agente de reextração nos coeficientes globais de transferência de massa dos processo de extração e reextração.

$[Cl^-]_o$ (M)	K_a (10^{-4} cm/s)	K_r (10^{-5} cm/s)
0.28	8.7 ± 1.3	11.0 ± 3.5
1	2.3 ± 0.6	2.2 ± 0.2
2	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.2
5	1.2 ± 0.2	1.6 ± 0.3

3.6.2.2 - Membrana líquida suportada

Para esta configuração verifica-se a impossibilidade de ajustar a equação (3.13) aos valores da concentração de lactato na fase de alimentação em função do tempo. Conforme atrás referido (ver 3.4.2) o coeficiente global de transferência de massa não permanece constante ao longo do tempo, pelo que se opta pelo cálculo do fluxo inicial, J_o , e respectivo coeficiente global de transferência de massa inicial, K_a^o , através da equação (3.15).

A evolução da concentração de lactato na fase de alimentação ao longo do tempo variando a concentração de amina é semelhante para as três composições usadas (Figura 3.6) e os valores de K_a^o são também semelhantes entre si (Tabela 3.5).

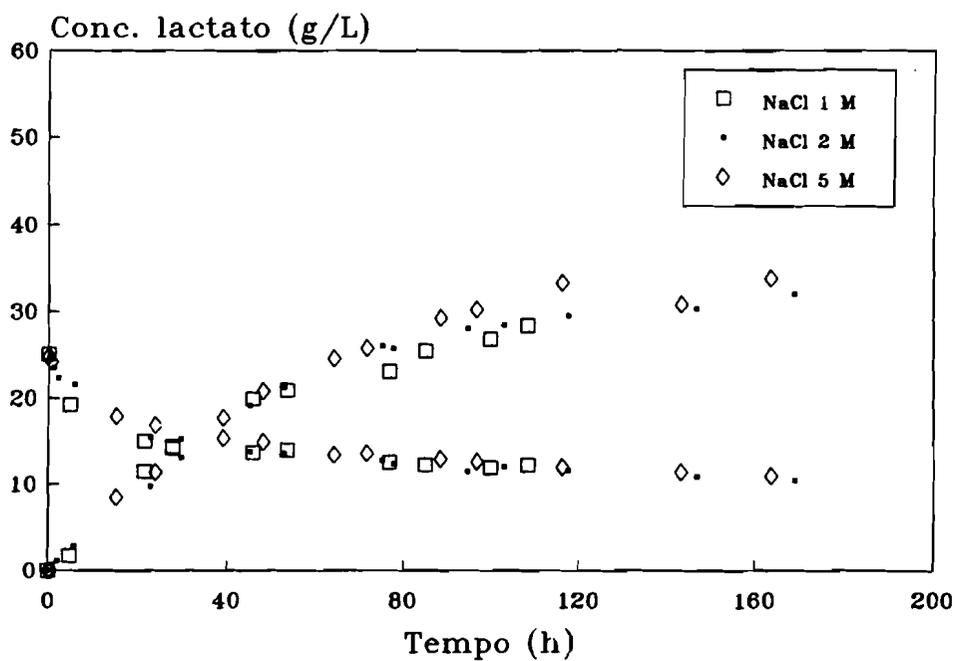
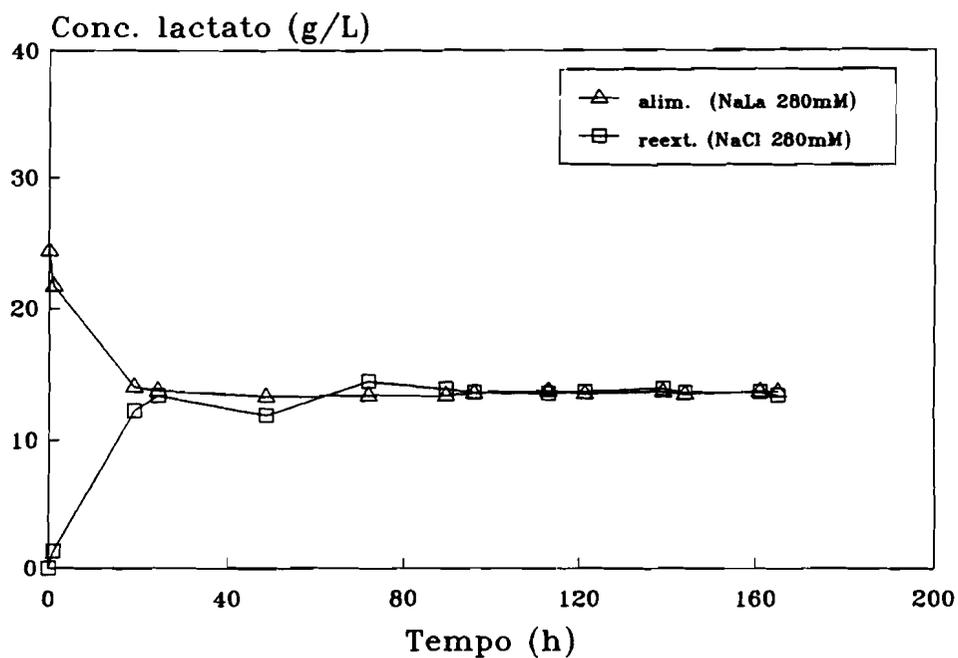


Figura 3.5 - Evolução da concentração de lactato com o tempo nas fases aquosas (alimentação e reextracção) para diferentes concentrações de agente de reextracção.

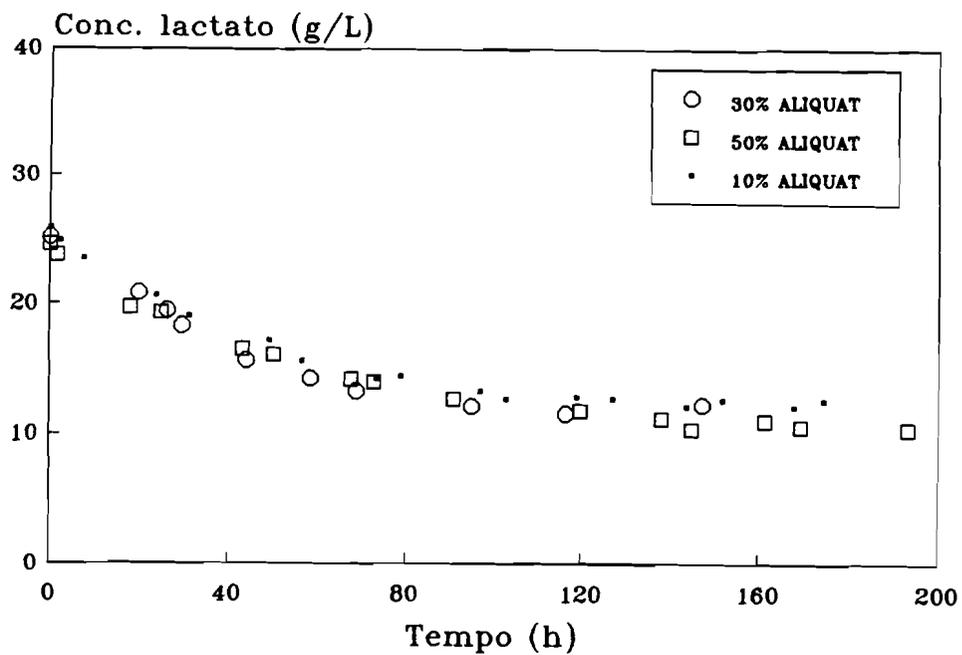


Figura 3.6 - Evolução da concentração de lactato com o tempo na fase de alimentação para diferentes concentrações de extraente.

Tabela 3.5 - Efeito da concentração de amina no fluxo inicial e no coeficiente global de transferência de massa inicial.

Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 μm - $[\text{Cl}^-]_o = 1 \text{ M}$

Aliquat 336 (%)	J_o ($10^{-5} \text{ Kg/m}^2\text{s}$)	K_a^o (10^{-5} cm/s)
10	1.1	4.2
30	1.0	4.0
50	1.0	4.1

No entanto, os valores dos coeficientes globais de transferência de massa iniciais são bastante inferiores aos valores obtidos quer na membrana líquida quer nas células com agitação para o processo de extracção. Este comportamento deve-se ao facto de, nesta configuração, a fase orgânica se encontrar imobilizada no interior dos poros da membrana e o coeficiente de transferência de massa na fase orgânica ser expresso por:

$$k_o = \frac{D_{eff}}{\delta} = \frac{D\varepsilon}{\tau\delta} \quad (3.18)$$

onde D_{eff} e D são os coeficientes de difusão efectivo e intrínseco do soluto na fase presente nos poros, δ é a espessura da membrana, ε a porosidade e τ a tortuosidade da membrana suporte. Na configuração anterior $k_o = D/l$ e como o factor $\tau\delta/\varepsilon$ é superior a l , espessura da camada de difusão, origina valores menores de k_o e consequentemente de K_a , para esta configuração.

Relativamente ao efeito da concentração de agente de reextracção a Figura 3.7 mostra a evolução da concentração de lactato na fase de alimentação ao longo do tempo para as diferentes concentrações de cloreto usadas.

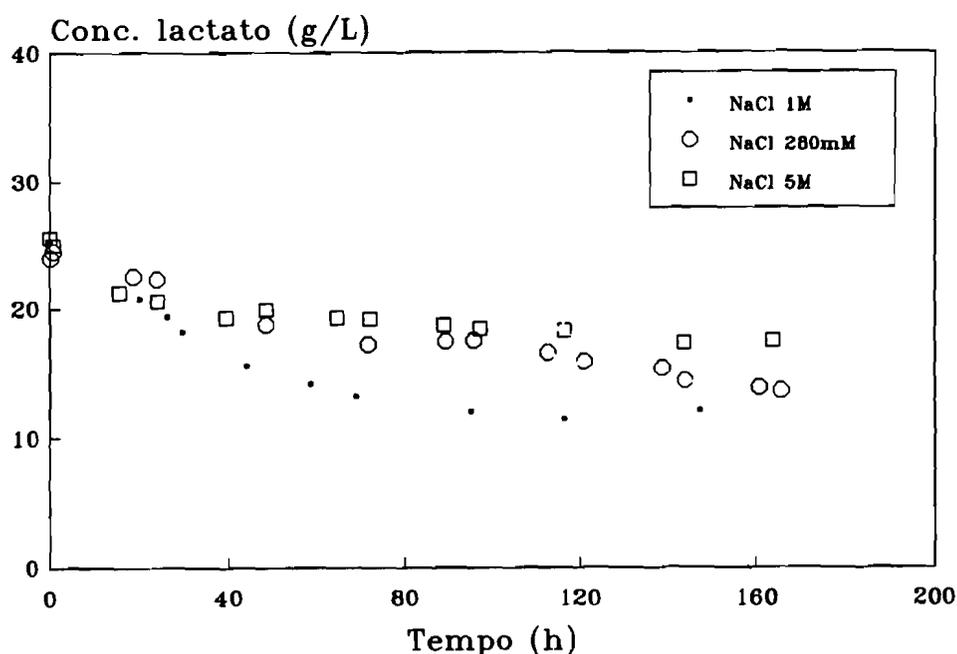


Figura 3.7 - Evolução da concentração de lactato na fase de alimentação com o tempo para diferentes concentrações de agente de reextracção.

A concentração de lactato parece decair mais rapidamente com o aumento da concentração de cloreto o que é confirmado pelo valores crescentes de K_a^0 com o aumento de $[Cl^-]_o$ (Tabela 3.6). No entanto, para concentrações de cloreto superiores a 1 M, K_a^0 permanece sensivelmente constante. Um comportamento semelhante foi também descrito por outros autores, nomeadamente por Drioli e colaboradores (Molinari *et al.*, 1992) para extracção de fenilalanina com Aliquat 336 e para transporte de iões $C_o(II)$ usando D2EHPA como extraente (Chaudry *et al.*, 1990), numa configuração de membrana líquida suportada.

Como os valores apresentados na tabela 3.6 são os valores iniciais de fluxo e respectivos coeficientes de transferência de massa, no início do processo ainda não se reflecte de forma significativa o transporte de cloreto associado ao sódio e, por isso, o transporte de lactato aumenta com a concentração de cloreto inicial. No entanto, à medida que o tempo decorre, as curvas de concentração de lactato (Figura 3.7) apresentam um declive menor quanto maior a concentração de cloreto, indicando uma diminuição do fluxo com o aumento da concentração de cloreto, resultado que é concordante com o observado na configuração anterior, membrana líquida.

Tabela 3.6 - Efeito da concentração de agente de reextracção no fluxo e no coeficiente global de transferência de massa inicial.

Membrana líquida suportada - Membrana polipropileno 0.1 μm - $[A^-]_o = 0.28 M$

$[Cl^-]_o$ (M)	J_o ($10^{-5} Kg/m^2s$)	K_a^0 ($10^{-5} cm/s$)
0.28	0.64	2.6
1	1.0	4.0
5	1.0	4.3

3.7 - Conclusões

Do estudo cinético dos processos individuais de extracção e reextracção pode concluir-se que o passo limitante no processo de transferência de massa é a resistência oferecida pela fase orgânica.

Aumentando a concentração de extraente não se observa qualquer efeito sobre os coeficientes de transferência de massa, devido a diminuir o coeficiente de difusão, pelo aumento da viscosidade, mas simultaneamente aumentar o coeficiente de distribuição.

Nas configurações membrana líquida e membrana líquida suportada também não se observa qualquer efeito da concentração de extraente sobre a cinética de extração e reextração de lactato e os coeficientes de transferência de massa são semelhantes aos obtidos nos processos individuais. Relativamente ao efeito da concentração de agente de reextração, os coeficientes de transferência de massa diminuem à medida que aumenta a concentração de cloreto devido ao aumento do mecanismo de transporte do cloreto associado ao sódio. Portanto, não é vantajoso aumentar a concentração do agente de reextração além de 1 M.

Na membrana líquida suportada verifica-se uma progressiva perda de eficiência no transporte não sendo, por isso, possível obter um coeficiente de transferência de massa constante ao longo do processo. Por essa razão, usar-se-à uma outra configuração, denominada contactor de fibras ocas (capítulo 4), que apresenta grandes vantagens sobre as duas configurações usadas neste capítulo, nomeadamente uma elevada área específica e uma grande estabilidade.

Bibliografia

Basu, R. e K.K. Sirkar (1991), Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid, *AIChE J.* **37**, 383-393.

Boyadzhiev, L., E. Bezenshek, Z. Lazarova (1984), Removal of phenol from waste water by double emulsion membranes and creeping film perstraction, *J. Membr. Sci.*, **21**, 137-144.

Cahn, R.P., N.N. Li (1974), Separation of phenol from waste water by liquid membrane technique, *Sep. Sci.*, **9**, 505-519.

Chaudhuri, J.B., D.L. Pyle (1992), Emulsion liquid membrane extraction of organic acids. I. A theoretical model for lactic acid extraction with emulsion swelling, *Chem. Eng. Sci.*, **47**(1), 41-48.

Chaudry, M.A., M.T. Malikh e A. Ali (1990), Transport of Co(II) ions through di(2-ethylhexyl) phosphoric acid -CCl₄ supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **25** (11 & 12), 1161-1167.

Dahuron, L. e E.L. Cussler (1988), Protein extractions with hollow fibers, *AIChE J.* **34**(1), 130-136.

- Danesi, P.R., L. Reichley-Yinger, P.G. Rickert (1987), Lifetime of supported liquid membranes: The influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long term stability of the membranes, J. Membr. Sci., **31**, 117-145.
- Deblay, P., M. Minier, H. Renon (1990), Separation of L-valine from fermentation broths using a supported liquid membrane, Biotechnol. Bioeng., **35**, 123-131.
- Eyal, A.M. e E. Bressler (1993), Mini-review industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes: applicability, process considerations and potential advantages, Biotechnol. Bioeng., **41**, 287-295.
- Gu, Z.M., D.T. Wasan, N.N. Li (1986), Ligand accelerated liquid membrane extraction of metal ions, J. Membr. Sci., **26** 129-142.
- Haensel, R., W. Halwachs, K. Schügerl (1986), Reactive extraction of *d.l*-phenylalanine with trioctyl-methyl-ammonium chloride (TOMAC) as a carrier. III. Equilibrium and mass transfer investigations, Chem. Eng. Sci., **47**(7), 1811-1815.
- Ju, L.-H., A. Verma (1994), Characteristics of lactic acid transport in supported liquid membranes, Sep. Sci. Tech., **29**(17), 2299-2315.
- Lazarova, Z., L. Peeva (1994), Facilitated transport of lactic acid in a stirred transfer cell, Biotechnol. Bioeng., **43**, 907-912.
- Li, N.N. (1968), Separation of hydrocarbons with liquid membranes, U.S. Patent, **3**, 410, 794.
- Loiacono, O., E. Drioli e R. Molinari (1986), Metal ion separation and concentration with supported liquid membrane, J. Membr. Sci., **28**, 123-138.
- Marr, R. A. A. Kopp (1982), Liquid membrane technology - a survey of phenomena, mechanisms and models, Int. Chem. Eng., **22**, 44-60.
- Martin, T.P., G.A. Davies (1977), The extraction of copper from dilute aqueous solutions using a liquid membrane process, Hydrometallurgy, **2**, 315-334.
- Molinari, R., L. De Bartolo, E. Drioli (1992), Coupled transport of amino acids through a supported liquid membrane, J. Membr. Sci., **73**, 203-215.
- Neplenbroek, A.M., D. Bargeman e C.A. Smolders (1992), Supported liquid membranes: stabilization by gelation, J. Membr. Sci., **67**, 149-165.
- Nuchnoi, P., T. Yano, N. Nishio, S. Nagai (1987), Extraction of volatile fatty acids from diluted aqueous solution using a supported liquid membrane, J. Ferment. Technol., **65**(3), 301-310.
- Pellegrino, J.J., R.D. Noble (1990), Enhanced transport and liquid membranes in bioseparations, Tibtech, **8**, 216-225
- Salazar, E., M.I. Ortiz, A.M. Urtiaga e J.A. Irabien (1992), Equilibrium and kinetics of Cr (VI) extraction with Aliquat 336, Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1516-1522.
- Thien, M.P., T.A Hatton, D.I.C. Wang (1988), Separation and concentration of amino acids using liquid emulsion membranes, Biotechnol. Bioeng., **32**, 604-615.
- Völkel, W., K. Schügerl, W. Halwachs (1980), Cooper extraction by means of a liquid surfactant membrane process, J. Membr. Sci., **6**, 19-31.

CAPITULO 4 - ESTUDO DO PROCESSO EXTRACTIVO EM CONTACTORES DE MEMBRANAS

- 4.1 - Introdução**
 - 4.2 - Breve Revisão sobre Extracção em Contactores de Membranas**
 - 4.2.1 - Selecção de Membranas e Módulos**
 - 4.2.2 - Coeficientes Globais e Individuais de Transferência de Massa**
 - 4.2.3 - Coeficiente de Transferência de Massa da Membrana**
 - 4.2.4 - Correlações para Cálculo dos Coeficientes de Transferência de Massa**
 - 4.3 - Desenvolvimento de um Modelo para Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa**
 - 4.3.1 - Extracção**
 - 4.3.2 - Reextracção**
 - 4.3.3 - Extracção e Reextracção Simultâneas**
 - 4.4 - Materiais e Métodos**
 - 4.4.1 - Materiais**
 - 4.4.2 - Montagem e Procedimento Experimental**
 - 4.4.3 - Métodos Analíticos**
 - 4.5 - Resultados e Discussão**
 - 4.5.1 - Extracção em Contactores de Fibras Ocas**
 - 4.5.2 - Extracção em Módulo Plano**
 - 4.5.3 - Reextracção em Contactores de Fibras Ocas**
 - 4.5.4 - Extracção e Reextracção Simultâneas em Contactores de Fibras Ocas**
 - 4.6 - Conclusões**
- Bibliografia**

4.1 - Introdução

Os processos de extracção líquido-líquido são geralmente realizados por dispersão de uma das fases, criando assim uma elevada área interfacial e aumentando a velocidade de extracção consideravelmente.

O equipamento convencional é constituído por um misturador/decantador ou uma série de misturadores/decantadores, se o processo for descontínuo, ou por colunas de enchimento ou por colunas rotativas, se o processo for contínuo (Treybal, 1981).

Este tipo de equipamento apresenta um grande número de desvantagens, nomeadamente: (i) necessidade de dispersão e coalescência; (ii) problemas de emulsificação; (iii) uso de caudais limitados de cada fase, no caso das colunas, de modo a evitar situações de alagamento; (iv) necessidade de uma diferença de densidade das fases; (v) custos de operação e manutenção elevados, no caso das colunas rotativas (Prasad e Sirkar, 1992).

Os contactores de membranas, recentemente desenvolvidos por Sirkar e colaboradores (Kiani *et al.*, 1984; Frank e Sirkar, 1985; Basu *et al.*, 1990) e Cussler e colaboradores (D'Elia *et al.*, 1986; Dahuron e Cussler, 1986), permitem atenuar estes problemas e apresentam ainda como vantagem adicional uma elevada superfície de contacto por unidade de volume de contactor.

A Figura 4.1 representa uma membrana microporosa hidrofóbica com a interface aquosa-orgânica immobilizada nos poros da membrana e o respectivo perfil de concentração de soluto através das duas fases.

Uma vez que a membrana é hidrofóbica, a fase orgânica molha a membrana e permeia através dos poros para a fase aquosa, a menos que a diferença de pressão entre a fase aquosa e a fase orgânica garanta a estabilização da interface no interior da estrutura porosa da membrana. Neste caso, a interface ficará immobilizada nos poros da membrana e a extracção é realizada sem dispersão de uma fase na outra.

Se for usada uma membrana hidrofílica o funcionamento é idêntico, sendo, neste caso, necessário que a pressão na fase orgânica tenha sempre um valor igual ou superior ao da fase aquosa, de modo a impedir a dispersão desta na fase orgânica.

Nos contactores de membrana a área interfacial de transferência de massa é independente das condições hidrodinâmicas e das propriedades físicas das fases, pois a interface está immobilizada nos poros da membrana de suporte, permitindo uma mais fácil mudança de escala ('scale-up'), isto é, é mais fácil passar da escala laboratorial para uma escala piloto ou mesmo industrial.

Dadas as inúmeras vantagens evidenciadas pelos contactores de membranas, apresenta-se neste capítulo, o estudo e caracterização do processo de extracção/reextracção de lactato usando este equipamento.

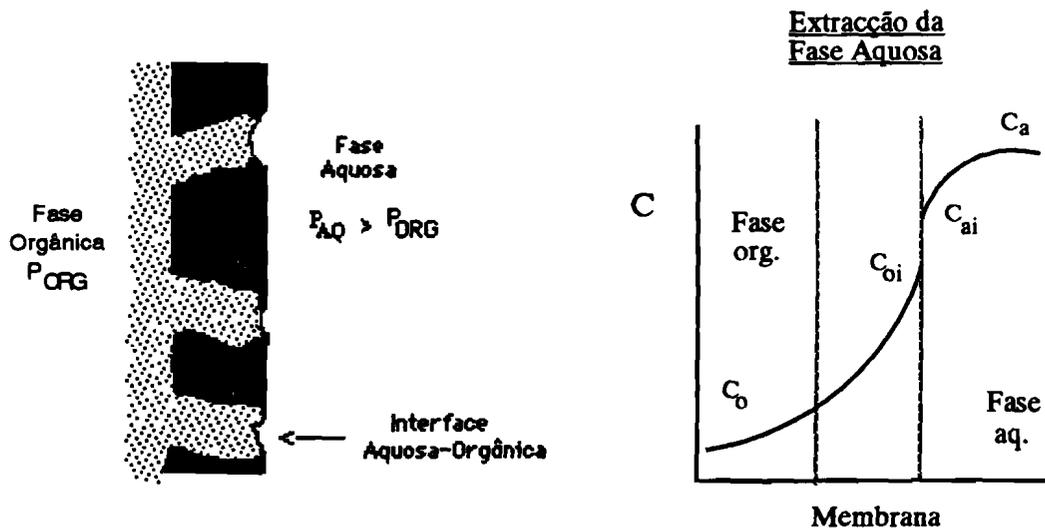


Figura 4.1 - Representação de uma membrana microporosa hidrofóbica e do perfil de concentração de soluto através das duas fases.

Na secção 4.2 faz-se uma breve revisão sobre as principais aplicações de contactores de membranas, critérios de selecção de membranas e módulos e respectivo modo de operação.

Relacionam-se, em seguida, os coeficientes individuais de cada fase e o coeficiente global de transferência de massa e apresentam-se as principais correlações empíricas usadas no cálculo dos coeficientes.

É desenvolvido um modelo para cálculo do coeficiente global de transferência de massa em contactores de fibras ocas.

Comparam-se os coeficientes de transferência de massa calculados para o processo de extracção do lactato usando um módulo de fibras ocas e um módulo plano. Para o processo de extracção/reextracção simultâneas usam-se dois módulos de fibras ocas em série. Identifica-se a resistência dominante e avalia-se o efeito da hidrodinâmica das fases, temperatura e concentração de extraente no processo de transferência de massa.

4.2 - Breve Revisão sobre Extração em Contactores de Membranas

4.2.1 - Selecção de Membranas e Módulos

Os contactores de membranas têm vindo a ser aplicados em inúmeros processos, que vão desde extração de metais (Alexander e Callahan, 1987; Kim, 1984; Matsumoto *et al.*, 1987), extração de poluentes orgânicos (Prasad e Sirkar, 1988; Yun *et al.*, 1992; Tompkins *et al.*, 1992) extração de produtos de farmacêuticos (Prasad e Sirkar, 1989; Basu e Sirkar, 1992) a extração de produtos de fermentação (Kiani *et al.*, 1984; D'Elia *et al.*, 1986; Dahuron e Cussler, 1988; Basu e Sirkar, 1991).

As membranas a usar nestes contactores podem ser hidrofóbicas ou hidrofílicas, de geometria plana ou em forma de fibras ocas. A escolha da membrana a usar está relacionada com as propriedades desejadas para o sistema operacional. As membranas hidrofóbicas apresentam as seguintes vantagens:

1. Coeficiente de transferência de massa global mais elevado para sistemas em que o soluto a extrair tenha um coeficiente de distribuição, D , superior a 1.
2. Estabilidade química e utilização numa gama de pH alargado.
3. Colmatação reduzida na presença de microrganismos.
4. Possibilidade de autoclavagem.

Quanto às membranas hidrofílicas são particularmente vantajosas nas seguintes condições:

1. Sistemas em que o soluto a extrair tenha um coeficiente de distribuição, D , inferior a 1 pois, neste caso originam coeficientes de transferência de massa mais elevados.
2. Sistemas onde existam proteínas pois normalmente provocam um menor sujamento ("fouling") nestas membranas do que nas hidrofóbicas.

No entanto, das inúmeras aplicações de membranas em processos extractivos já descritos verificou-se uma maior utilização de membranas hidrofóbicas (Prasad e Sirkar, 1992).

Relativamente aos módulos, estes podem ter uma configuração do tipo carcaça e tubos, com membranas em forma de fibra (Figura 4.2a). e,

sendo estas capilares, (diâmetro interno 0.3-0.6mm) permitem obter razões superfície de transferência por volume de módulo muito elevadas. Podem também ser usados módulos planos (Figura 4.2b) ou em espiral (Figura 4.2c), usando em ambos os casos membranas planas (Strathman, 1991). Neste tipo de equipamento a razão superfície de transferência por volume de módulo é menor do que no caso de módulos de fibras ocas mas, em contrapartida, no módulo plano é possível definir de um modo rigoroso as condições hidrodinâmicas de escoamento de ambas as fases.

Em processos de extração líquido-líquido verifica-se uma maior utilização de módulos de fibras ocas, devido à elevada razão área/volume pelo que serão, neste trabalho, abordados de uma forma mais pormenorizada.

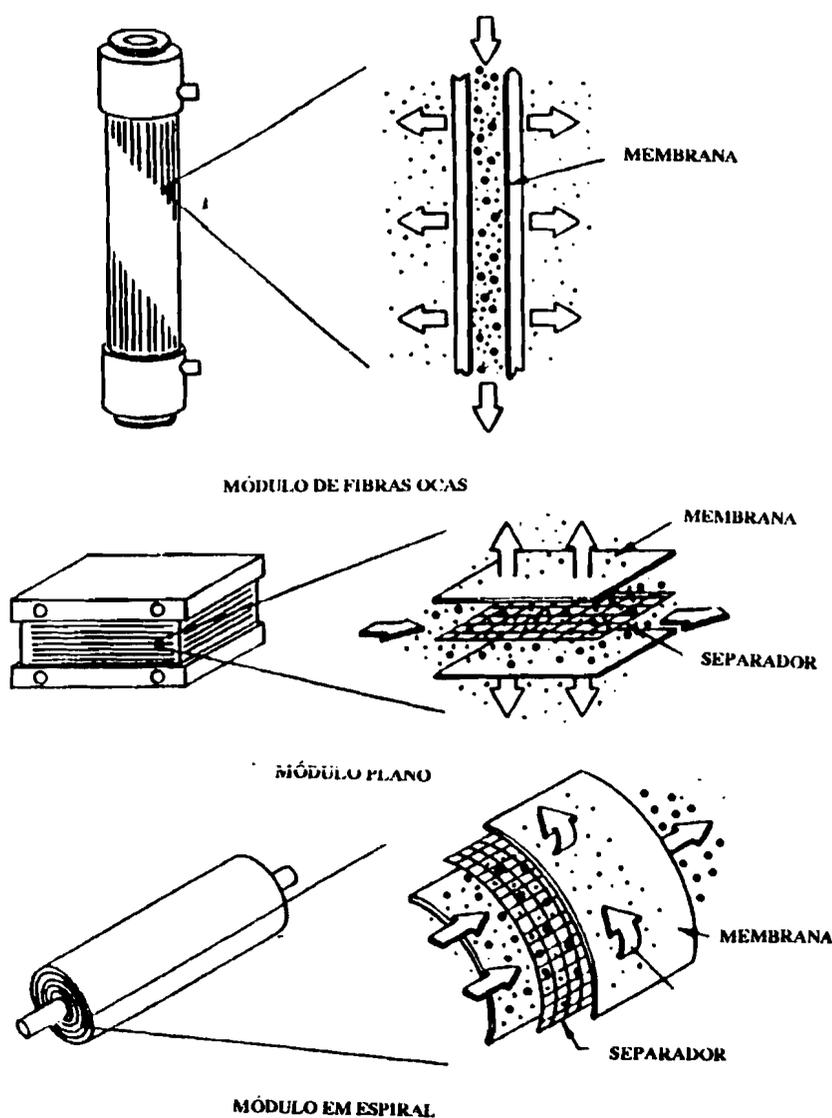


Figura 4.2 - Diferentes configurações de módulos de membranas.

Após selecção da membrana e módulo a utilizar no processo coloca-se a questão do modo de operação:

- (i) No caso do módulo de fibras ocas, que fase deve circular no interior das fibras e no exterior?
- (ii) Deve operar-se o módulo de um modo descontínuo com recirculação ou contínuo com fluxo em cocorrente ou contracorrente?

Os módulos de fibras ocas actualmente disponíveis caracterizam-se por uma distribuição de fluxo irregular no exterior das fibras, existindo zonas mortas, caminhos preferenciais e um grau de mistura deficiente devido a uma distribuição não uniforme das fibras no invólucro e à possibilidade de deformação destas por acção de solventes orgânicos (Prasad e Sirkar, 1990; Wickramasinghe *et al.*, 1993; Costello *et al.*, 1993).

Como regra prática recomenda-se que a fase de alimentação contendo o soluto que se pretende extrair circule no interior das fibras. No entanto, é preciso também tomar em consideração a presença de sólidos em suspensão e a sua dimensão, o que poderá obrigar à escolha oposta.

Quanto ao modo de operação descontínuo ou contínuo existe uma maior eficiência do processo de extracção quando se usa o modo contínuo com fluxo em contracorrente por forma a criar mais do que uma etapa de equilíbrio.

No processo descontínuo com recirculação, as fases aquosa e orgânica são continuamente recirculadas através do módulo e a composição em cada um dos reservatórios vai variando com o tempo tendendo assintoticamente para os valores de equilíbrio relacionados pelo coeficiente de distribuição do sistema, D:

$$\frac{C_o}{C_a^*} = D \quad (4.1)$$

onde C_o representa a concentração de soluto na fase orgânica e C_a^* a concentração de soluto na fase aquosa em equilíbrio com a concentração de soluto na fase orgânica. Este modo de operação, embora menos eficiente, é usado à escala laboratorial para determinação dos coeficientes de transferência de massa, uma vez que na operação em contínuo a variação de concentração é geralmente pequena, mesmo usando caudais baixos, devido às dimensões reduzidas do módulo.

4.2.2 - Coeficientes Globais e Individuais de Transferência de Massa

A transferência de massa num contactor de membrana pode descrever-se de acordo com o modelo convencional de resistências em série, supondo a transferência unidireccional e a existência de equilíbrio local na interface líquido/líquido, sendo assim possível relacionar as concentrações de soluto em ambas as fases através da constante de equilíbrio ou do coeficiente de distribuição.

Os possíveis efeitos bidimensionais devidos à estrutura porosa da membrana são importante apenas para membranas de baixa porosidade ($\epsilon < 5\%$) (Keller e Stein, 1967; Malone e Anderson, 1977).

Num módulo de fibras ocas as resistências são aditivas em cada posição axial e, uma vez que as fibras podem ser hidrofóbicas ou hidrofílicas, e cada fase pode circular no interior ou no exterior das fibras obtêm-se quatro configurações básicas (Figura 4.3); o índice "i" refere-se ao interior da fibra, o índice "e" ao exterior da fibra e o transporte de soluto processa-se desde uma fase aquosa (a) até à fase orgânica (o), embora o procedimento seja idêntico para o transporte em sentido inverso.

A velocidade de transferência pode ser expressa relativamente a cada fase de acordo com a equação:

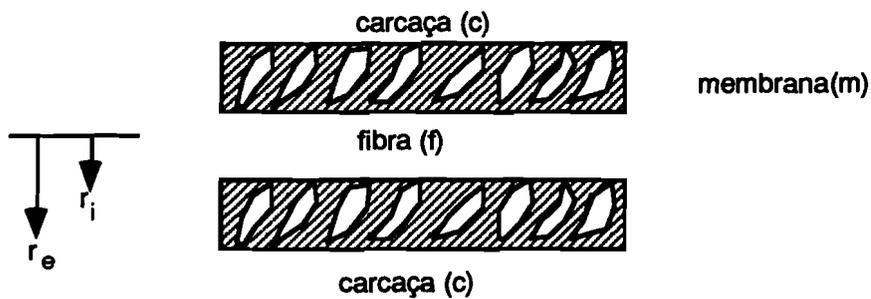
$$N = K_a A (C_a - C_a^*) = K_o A (C_o^* - C_o) \quad (4.2)$$

onde K_a e K_o são os coeficientes globais referidos à fase aquosa e à fase orgânica, respectivamente, C_a^* é a concentração de soluto na fase aquosa em equilíbrio com a concentração da fase orgânica (C_o), C_o^* é a concentração de soluto na fase orgânica em equilíbrio com a concentração da fase aquosa (C_a) e A a área de transferência onde se situa a interface, podendo ser a área externa, A_e ou a área interna A_i .

Essa velocidade pode também ser expressa em termos dos coeficientes individuais de transferência de massa resultando para a situação de membrana hidrofóbica e fase aquosa no interior das fibras:

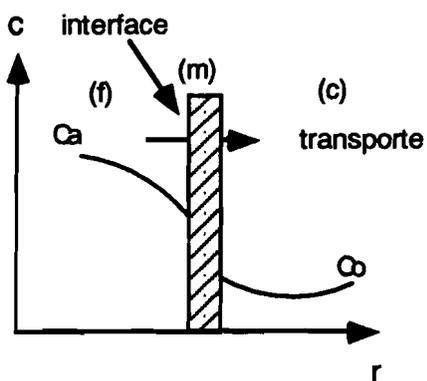
$$N_L = k_a \pi d_i (C_a - C_{ai}) = k_m \pi d_{ml} (C_{oi} - C_{oe}) = k_o \pi d_e (C_{oe} - C_o) \quad (4.3)$$

onde N_L é a velocidade de transferência de massa por unidade de comprimento, k_a , k_m e k_o são os coeficientes individuais de transferência de massa na fase aquosa, na membrana e na fase orgânica

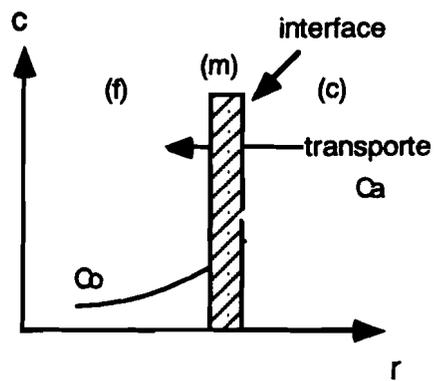


FIBRA HIDROFÓBICA

FASE AQUOSA NA FIBRA

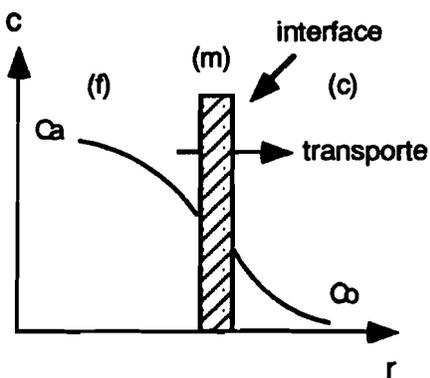


FASE ORGÂNICA NA FIBRA



FIBRA HIDROFÍLICA

FASE AQUOSA NA FIBRA



FASE ORGÂNICA NA FIBRA

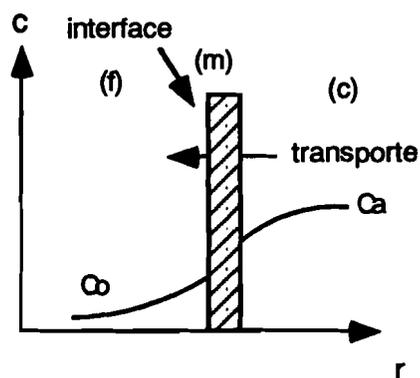


Figura 4.3 - Configurações básicas e perfis de concentração em módulos de fibras ocas.

respectivamente, C_{ai} e C_{oi} são as concentrações de soluto na interface do lado aquoso e orgânico, respectivamente, C_{oe} é a concentração de soluto na fase orgânica no exterior da fibra e d_i , d_e e d_{ml} são os diâmetros interno, externo e a média logarítmica, respectivamente.

As concentrações de soluto em ambas as fases estão relacionadas pelo coeficiente de distribuição D:

$$D = \frac{C_o}{C_a^*} = \frac{C_{oi}}{C_{ai}} = \frac{C_{o^*}}{C_a} \quad (4.4)$$

Combinando as equações (4.3) e (4.5) obtém-se a relação entre os coeficientes globais e os coeficientes individuais:

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{d_i}{D d_{ml} k_m} + \frac{d_i}{D d_e k_o} = \frac{1}{DK_o} \quad (4.5)$$

A Tabela 4.1 apresenta as expressões da resistência global para as diferentes configurações atrás mencionadas.

Tabela 4.1 - Expressões da resistência global para diferentes configurações da membrana.

Tipo de membrana	Fase aquosa	Fase orgânica	Resistência global
Hidrofóbica	fibras	carcaça	$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{d_i}{D k_m d_{ml}} + \frac{d_i}{D k_o d_e} = \frac{1}{DK_o}$
	carcaça	fibras	$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{d_e}{D k_m d_{ml}} + \frac{d_e}{D k_o d_i} = \frac{1}{DK_o}$
Hidrofílica	fibras	carcaça	$\frac{1}{K_a} = \frac{d_e}{k_a d_i} + \frac{d_e}{k_m d_{ml}} + \frac{1}{D k_o} = \frac{1}{DK_o}$
	carcaça	fibras	$\frac{1}{K_a} = \frac{d_i}{k_a d_e} + \frac{d_i}{k_m d_{ml}} + \frac{1}{D k_o} = \frac{1}{DK_o}$

4.2.3 - Coeficiente de Transferência de Massa da Membrana

A resistência ao transporte oferecida pela membrana polimérica de suporte contendo a fase orgânica, se se tratar de uma membrana hidrofóbica, ou contendo a fase aquosa se for usada uma membrana hidrofílica, depende de inúmeros factores em particular: natureza do material, distribuição de tamanho de poros, porosidade, tortuosidade e espessura da membrana.

Tomando como primeira aproximação o modelo de filme de Whitman e considerando os poros da membrana como capilares tortuosos com diâmetro muito superior ao das moléculas de soluto, o coeficiente de transferência de massa da membrana é expresso pela razão entre o coeficiente de difusão efectivo do soluto na fase presente na membrana e a espessura do filme que, neste caso, coincide com a espessura da membrana. Então, k_m é definido como:

$$k_m = \frac{\mathcal{D}_{\text{eff}}}{\delta} = \frac{\mathcal{D} \varepsilon}{\delta \tau} \quad (4.6)$$

onde \mathcal{D}_{eff} e \mathcal{D} são os coeficientes de difusão efectivo e intrínseco do soluto na fase presente nos poros, δ é a espessura da membrana, ε a porosidade e τ a tortuosidade.

Na equação (4.6), ε traduz o facto de nem toda a superfície da fibra estar disponível para transferência de massa, mas apenas a superfície dos poros, enquanto τ traduz o aumento do percurso que as moléculas de soluto precisam de percorrer através da membrana, devido às irregularidades da estrutura porosa da membrana.

A equação (4.6) é válida se forem aplicáveis os seguintes pressupostos (Prasad e Sirkar, 1992).

1. Não existe difusão retardada do soluto: para que tal seja válido as dimensões das moléculas do soluto devem ser cerca de 100 vezes menores do que as dimensões dos poros (Beck e Schultz, 1970).
2. A membrana é simétrica e completamente molhada pela fase orgânica, se a membrana for hidrofóbica, ou molhada pela fase aquosa, se a membrana for hidrofílica.
3. Não existem efeitos bidimensionais.

Uma vez que, neste trabalho, se usam membranas de polipropileno com porosidade $\epsilon = 0.3$ e diâmetro de poro $d = 0.05 \mu\text{m}$ são válidos os pressupostos anteriormente enunciados.

Para que a membrana seja completamente molhada pela fase correspondente, isto é, os poros de uma membrana hidrofóbica estejam completamente cheios com a fase orgânica (ou no caso de uma membrana hidrofílica, com a fase aquosa), a pressão a aplicar na outra fase deve ser inferior a Δp_{cr} , isto é, a pressão crítica a partir da qual os poros passam a conter também a outra fase.

Considerando para a membrana microporosa o modelo de poros cilíndricos em paralelo de raio r_p , então a pressão crítica é expressa pela equação de Young-Laplace:

$$\Delta p_{cr} = \frac{2\gamma \cos \Theta}{r_p} \quad (4.7)$$

sendo γ a tensão interfacial entre as fases aquosa e orgânica e Θ o ângulo de contacto.

Para sistemas com baixa tensão interfacial pode aumentar-se Δp_{cr} reduzindo o tamanho dos poros da membrana. No entanto, a redução do tamanho de poro pode provocar um efeito de difusão retardada, especialmente no transporte de moléculas relativamente grandes, tais como proteínas, em poros relativamente pequenos.

Se for usada uma pressão superior a Δp_{cr} , então a localização da interface não é conhecida, uma vez que os poros contêm as duas fases simultaneamente e toda a análise desenvolvida anteriormente deixa de ser válida.

Quando a equação (4.6) é aplicável torna-se necessário determinar a tortuosidade podendo usar-se experiências de permeação gasosa, através da membrana contendo o líquido imobilizado nos poros (Bhave e Sirkar, 1987) ou então recorrendo a equações que expressam a tortuosidade como função da porosidade.

Duas expressões parecem indicar os limites superior e inferior de variação da tortuosidade com a porosidade (Iversen, 1994), a primeira desenvolvida por MacKie e Mears:

$$\tau = (2 - \epsilon)^2 / \epsilon \quad (4.8)$$

e a segunda a relação de Wakao-Smith:

$$\tau = 1/\varepsilon \quad (4.9)$$

Os valores de tortuosidade determinados para as membranas usadas neste trabalho (membranas de polipropileno - Celgard) variam entre 3.5 e 14 para porosidades variando entre 0.2 e 0.3 (Prasad *et al.*, 1990; Guha *et al.*, 1990; Basu e Sirkar, 1991; Basu e Sirkar, 1992). Pode verificar-se que existe uma grande imprecisão na determinação dos valores da tortuosidade; no entanto, os valores encontram-se dentro do intervalo previsto pelas duas equações atrás referidas.

4.2.4 - Correlações para Cálculo dos Coeficientes de Transferência de Massa

Os coeficientes de transferência de massa para a fase que circula no interior das fibras podem ser obtidos através de correlações que se exprimem geralmente em função do número de Sherwood (Sh) e do número de Graetz (Gz) definidos como:

$$Sh = \frac{k d}{D} \quad (4.10)$$

$$Gz = Re Sc \frac{d}{L} = \frac{du}{\nu} \frac{v}{D} \frac{d}{L} \quad (4.11)$$

onde Re e Sc representam, respectivamente os números de Reynolds e Schmidt, d o diâmetro da fibra, u a velocidade média do fluido no interior da fibra, ν a viscosidade cinemática do fluido e L o comprimento da fibra.

Uma vez que as fibras são capilares, o fluxo é, geralmente, laminar e para transferência em tubos em regime laminar as correlações de Lévêque (1928) e Sieder e Tate (1936) mostram que

$$Sh = A Gz^{1/3} \quad (4.12)$$

A mesma dependência entre Sh e Gz foi observada para os coeficientes de transferência de massa no interior das fibras obtidas em processos extractivos com contactores de membrana. A Tabela 4.2 mostra algumas equações obtidas em contactores de fibras ocas e as correlações de Lévêque e Sieder-Tate.

Tabela 4.2 - Correlações para estimativa do coeficiente de transferência de massa nas fibras.

Equação	Características	Referência
$Sh = 1.62 Gz^{0.33} \quad Gz > 25$	Teórica; fluxo laminar.	Lévêque, 1928.
$Sh = 1.86 Gz^{0.33} \quad Gz > 100$	Empírica; fluxo laminar, transferência de calor.	Sieder-Tate, 1936.
$Sh = 1.64 Gz^{0.33} \quad 30 < Gz < 2000$	Empírica; módulos fibras ocas; extracção gás/líquido.	Yang e Cussler, 1986.
$Sh = 1.5 Gz^{0.33}$	Empírica; fluxo laminar; módulos fibras ocas; extracção líquido/líquido.	Dahuron e Cussler, 1988.
$Sh = 1.4 Gz^{0.33} \quad 50 < Gz < 1000$	Empírica; fibra oca hidrófoba; extracção líquido/líquido.	Takeuchi <i>et al.</i> , 1990.

As correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa no exterior das fibras pressupõem um feixe de fibras e fluxo paralelo e exprimem-se em função dos números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) e da fracção de empacotamento, dada por:

$$\phi = N_f d_e^2 / d_s^2 \quad (4.13)$$

onde N_f é o número de fibras e d_e e d_s são os diâmetros externo da fibra e do invólucro da carcaça, respectivamente.

O número de Reynolds é, neste caso, dado por:

$$Re = \frac{u_s d_h}{\nu} \quad (4.14)$$

onde u_s é a velocidade do fluido no exterior das fibras e d_h o diâmetro hidráulico definido como:

$$d_h = 4 \frac{\text{Área fluxo}}{\text{Perímetro molhado}} = \frac{d_s^2 - N_f d_e^2}{(d_s + N_f d_e)} \quad (4.15)$$

e combinando as equações (4.13) e (4.15) pode obter-se uma relação entre o diâmetro hidráulico e a fracção de empacotamento:

$$d_h = \frac{(1 - \phi)}{1 + \sqrt{N_f \phi}} d_s \quad (4.16)$$

Para permutadores de calor do tipo carcaça e tubos, Knudsen e Katz (1958) apresentam as seguintes correlações para transferência de calor:

$$\begin{aligned} \text{Nu} &= A \text{Re}^{0.5} \text{Pr}^{0.33} && \text{para regime laminar} \\ \text{e} \\ \text{Nu} &= B \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{0.33} && \text{para regime turbulento} \end{aligned}$$

onde Nu é o número de Nusselt $\left(= \frac{h d}{K} \right)$ sendo h o coeficiente de transferência de calor e K a condutividade térmica do fluido. Supondo válida a analogia entre transferência de massa e calor é expectável o mesmo tipo de dependência entre os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt.

A Tabela 4.3 apresenta as correlações obtidas em contactores de fibras ocas podendo observar-se que o expoente do número de Reynolds é superior ao previsto para regime laminar, embora os valores do número de Reynolds indiquem regime laminar. Isto parece apontar para a existência de fluxos secundários e de caminhos preferenciais devido a uma distribuição não uniforme das fibras (Prasad e Sirkar, 1988, Yang e Cussler, 1986).

4.3 - Desenvolvimento de um Modelo para Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa

O coeficiente global de transferência de massa pode ser estimado usando as correlações atrás descritas, mas para que seja possível determinar experimentalmente o seu valor é necessário calcular a velocidade de transferência de massa do soluto no módulo de fibras ocas.

Nesta secção desenvolve-se um modelo para determinação do coeficiente global de transferência de massa no módulo de fibras ocas.

Tabela 4.3 - Correlações para estimativa do coeficiente de transferência de massa na carcaça.

Equação	Características	Referência
$Sh = 1.25 (Re d_h / L)^{0.93} Sc^{0.33}$	Módulo fibras ocas; extracção gás/líquido.	Yang e Cussler, 1986.
$Sh = 8.8(d_h / L)Re Sc^{0.33} \quad Re < 100$	Módulo fibras ocas; extracção líquido/líquido.	Dahuron e Cussler, 1988.
$Sh = 5.85(1-\phi)(d_h / L)Re^{0.6} Sc^{0.33} \quad \phi < 0.2 \quad Re < 500$	Módulo fibras ocas; extracção líquido/líquido.	Prasad e Sirkar, 1988.
$Sh = 0.85(d_h / L)^{0.25} (d_e / d_s)^{0.45} Re^{0.33} Sc^{0.33} \quad Re < 700$	Fibra oca hidrófoba; extracção líquido/líquido; regime laminar e turbulento.	Takeuchi <i>et al.</i> , 1990.
$Sh = 0.017(d_e / d_s)^{0.57} Re^{0.8} Sc^{0.33} \quad 700 < Re < 2000$		
$Sh = (0.53-0.58\phi)Re^{0.53} Sc^{0.33}$	Módulo fibras ocas; extracção gás/líquido.	Costello <i>et al.</i> , 1993.

De acordo com o referido na secção 4.2, em operações à escala laboratorial a variação de concentração do soluto durante uma passagem através do módulo é pequena. Com o objectivo de aumentar essa diferença de concentrações, opera-se com recirculação das fases aquosa e orgânica e mede-se a concentração de soluto na fase aquosa ao longo do tempo. A Figura 4.4 representa esquematicamente uma operação com recirculação das fases e fluxo em cocorrente. Um volume V_a de fase aquosa e composição C_a^0 é contactada com um volume V_o de fase orgânica e concentração C_o^0 , sendo ambas as fases recirculadas continuamente através do módulo. A concentração de soluto na fase aquosa ao longo do tempo pode ser obtida através de um balanço diferencial de massa ao módulo combinado com um balanço de massa em estado transiente ao reservatório da fase aquosa.

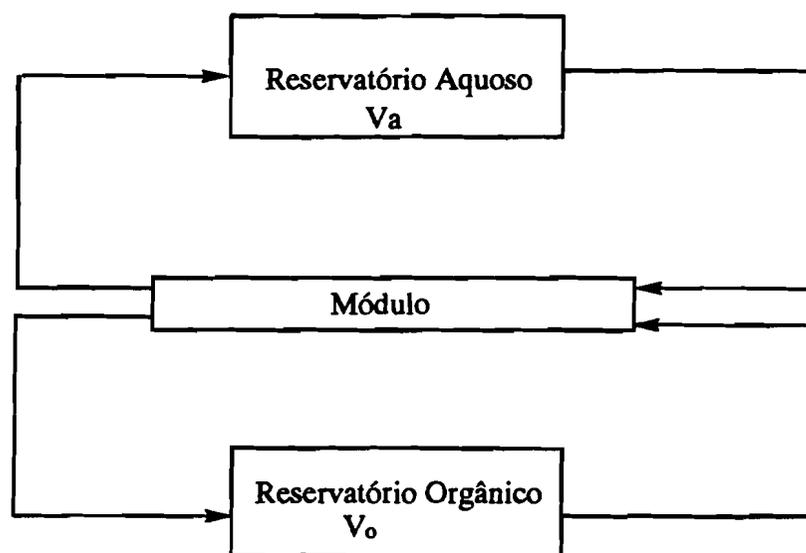


Figura 4.4 - Operação com recirculação das fases e fluxo em cocorrente.

4.3.1 - Extracção

Para um contactor com fibras hidrofóbicas com a fase aquosa de alimentação a circular no interior das fibras em cocorrente com a fase orgânica, um balanço diferencial de massa permite determinar a variação da concentração de soluto numa só passagem através do módulo:

$$-Q_a dC_a = K_a dA_i(C_a - C_a^*) \quad (4.17)$$

onde Q_a representa o caudal de fase aquosa e $dA_i = N_f \pi d_i dz$ é o elemento diferencial de área do módulo com N_f fibras.

Na equação (4.17), C_a^* é a concentração de soluto na fase aquosa, em equilíbrio com a concentração da fase orgânica em cada ponto do módulo, a qual é obtida através da equação (2.9). Por outro lado, C_a^* está relacionada com a concentração da fase orgânica através do coeficiente de distribuição sendo

$$C_a^* = \frac{C_o}{D} \quad (4.18)$$

onde D pode ser calculado através da equação (2.12).

Um balanço ao soluto no módulo entre a entrada e uma qualquer secção permite relacionar a concentração de soluto nas duas fases

$$Q_o(C_o - C_{oe}) = Q_a(C_{ae} - C_a) \quad (4.19)$$

representando C_{oe} e C_{ae} as concentrações de soluto à entrada do módulo nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Explicitando a equação relativamente a C_o vem:

$$C_o = \frac{Q_a}{Q_o} (C_{ae} - C_a) + C_{oe} \quad (4.20)$$

e substituindo esta equação em (4.19)

$$C_a^* = \frac{Q_a}{Q_o D} (C_{ae} - C_a) + \frac{C_{oe}}{D} \quad (4.21)$$

Pode agora substituir-se C_a^* na equação (4.17) e integrar para as seguintes condições fronteira

$$z = 0 \quad C_a = C_{ae} \quad (4.22)$$

$$z = L \quad C_a = C_{as} \quad (4.23)$$

obtendo-se

$$L = \frac{Q_a}{\bar{K}_a \pi d_i N_f} \left(\frac{1}{1 + \frac{Q_a}{Q_o D}} \right) \ln \left(\frac{C_{as} - \frac{C_{os}}{D}}{C_{ae} - \frac{C_{oe}}{D}} \right) \quad (4.24)$$

Esta equação pode ser denominada equação de projecto, uma vez que permite calcular o comprimento do módulo para obter uma dada separação, desde que o coeficiente global de transferência de massa médio ao longo do módulo, \bar{K}_a seja conhecido, por exemplo, através das correlações descritas na secção anterior.

Este coeficiente é um valor médio do coeficiente ao longo do módulo, isto é,

$$\int_0^L K_a dz = \bar{K}_a L \quad (4.25)$$

A equação de projecto é, muitas vezes, apresentada, para contactores convencionais, como o produto da altura da unidade de transferência (HUT) pelo número de unidades de transferência (NUT).

$$L = HUT \times NUT \quad (4.26)$$

sendo, para o módulo de fibras ocas e operação em cocorrente (4.24) a equação de definição de HUT e NUT.

$$HUT = \frac{Q_a}{\bar{K}_a \pi d_i N_f} \quad (4.27)$$

e

$$NUT = \frac{1}{1 + \frac{Q_a}{Q_o D}} \ln \left(\frac{C_{as} - \frac{C_{os}}{D}}{C_{ae} - \frac{C_{oe}}{D}} \right) \quad (4.28)$$

Para operação em contracorrente a equação (4.19) é substituída por

$$Q_o(C_{o_s} - C_o) = Q_a(C_{a_e} - C_a) \quad (4.29)$$

e procedendo de modo análogo obtém-se, neste caso,

$$L = \frac{Q_a}{\bar{K}_a \pi d_i N_f} \frac{1}{1 - \frac{Q_a}{Q_o D}} \ln \left(\frac{C_{a_e} - \frac{C_{o_s}}{D}}{C_{a_s} - \frac{C_{o_e}}{D}} \right) \quad (4.30)$$

A fim de determinar a concentração de soluto na fase aquosa ao longo do tempo é, além disso, necessário um balanço em estado transiente ao reservatório da fase aquosa:

$$-V_a \frac{dC_a}{dt} = Q_a(C_{a_e} - C_{a_s}) \quad (4.31)$$

Admitindo que a concentração de soluto no reservatório é igual à concentração à entrada do módulo, o que é válido em condições de elevado grau de mistura no reservatório, é possível integrar a equação (4.31) após substituição do valor de C_{a_s} das equações de projecto: (4.24) para operação em cocorrente ou (4.30) para operação em contracorrente.

A condição inicial é:

$$t = 0 \quad C_a = C_a^o \quad C_o = C_o^o \quad (4.32)$$

Explicitando C_{a_s} na equação (4.24) vem:

$$\ln \left(\frac{C_{a_s} - \frac{C_{o_s}}{D}}{C_{a_e} - \frac{C_{o_e}}{D}} \right) = \bar{K}_a \frac{\pi d_i N_f L}{Q_a} \left(1 + \frac{Q_a}{Q_o D} \right) \quad (4.33)$$

e introduzindo as variáveis $A_m = \pi d_i N_f L$, área da membrana e $Q = \frac{Q_a}{Q_o D}$ obtém-se:

$$\frac{C_{a_s} - \frac{C_{o_s}}{D}}{C_{a_e} - \frac{C_{o_e}}{D}} = \exp \left(\bar{K}_a A_m \frac{1+Q}{Q_a} \right) = \alpha \quad (4.34)$$

e, portanto

$$C_{as} = \alpha \left(C_{ae} - \frac{C_{oe}}{D} \right) + \frac{C_{os}}{D} \quad (4.35)$$

Um balanço global de soluto no módulo permite relacionar C_{os} e C_{as}

$$Q_o(C_{os} - C_{oe}) = Q_a(C_{ae} - C_{as}) \quad (4.36)$$

e substituindo C_{os} da equação anterior na equação (4.35) vem:

$$C_{as} = \frac{Q + \alpha}{1 + Q} C_{ae} + \frac{1 - \alpha}{1 + Q} \frac{C_{oe}}{D} \quad (4.37)$$

Relacionando C_{ae} e C_{oe} , isto é, os valores à entrada do módulo para qualquer instante de tempo t com os valores iniciais C_a^o e C_o^o

$$V_a(C_a^o - C_{ae}) = V_o(C_{oe} - C_o^o) \quad (4.38)$$

e portanto

$$C_{oe} = \frac{V_a}{V_o} (C_a^o - C_{ae}) + C_o^o \quad (4.39)$$

Substituindo esta equação em (4.37) e introduzindo a variável $V = \frac{V_a}{V_o D}$ obtém-se:

$$C_{as} = \frac{Q + \alpha - (1 - \alpha) V}{1 + Q} C_{ae} + \frac{1 - \alpha}{1 + Q} \left(V C_a^o + \frac{C_o^o}{D} \right) \quad (4.40)$$

Substituindo esta equação em (4.31) e integrando obtém-se a concentração de soluto na fase aquosa ao longo do tempo como função dos volumes e caudais das fases, da área da membrana, do coeficiente de distribuição e do coeficiente global de transferência de massa:

$$\ln \frac{C_a(1 + V) - V C_a^o - \frac{C_o^o}{D}}{C_a^o - \frac{C_o^o}{D}} = -\frac{1 + V}{1 + Q} \frac{Q_a}{V_a} (1 - \alpha) t \quad (4.41)$$

e definindo as variáveis adimensionais $T = \frac{Q_a t}{V_a}$, $\phi = \frac{A_m \bar{K}_a}{Q_a}$, sendo portanto

$$\alpha = \exp \phi(1 + Q) \text{ e } C = \frac{C_a - C_o^o/D}{C_a^o - C_o^o/D} \text{ obtém-se:}$$

$$C(1 + V) - V = \exp\left(-\frac{1 + V}{1 + Q} [1 - \exp \phi(1 + Q)] T\right) \quad (4.42)$$

e rearranjando

$$C = \frac{V}{1 + V} + \frac{1}{1 + V} \exp\left(-\frac{1 + V}{1 + Q} [1 - \exp \phi(1 + Q)] T\right) \quad (4.43)$$

Por regressão não linear desta equação, obtém-se o coeficiente global médio de transferência de massa, \bar{K}_a , para um módulo de fibras ocas hidrofóbicas com o fluxo em cocorrente.

Se a operação for realizada com fluxo em contracorrente o valor de C_{as} da equação (4.30) é dado por:

$$\frac{C_{as} - \frac{C_{oe}}{D}}{C_{ae} - \frac{C_{os}}{D}} = \exp\left(\bar{K}_a A_m \frac{Q - 1}{Q_a}\right) = \exp \phi(Q - 1) = \beta \quad (4.44)$$

e combinando esta equação com a equação de balanço global de soluto no módulo (4.36) vem:

$$C_{as} = \frac{\beta(1 - Q)}{1 - \beta Q} C_{ae} + \frac{1 - \beta}{1 - \beta Q} \frac{C_{oe}}{D} \quad (4.45)$$

Substituindo o valor de C_{oe} da equação (4.39) obtém-se:

$$C_{as} = \left(\frac{\beta(1 - Q) - (1 - \beta)V}{1 - \beta Q}\right) C_{ae} + \frac{1 - \beta}{1 - \beta Q} \left(V C_a^o + \frac{C_o^o}{D}\right) \quad (4.46)$$

Após substituição desta equação na equação de balanço ao reservatório da fase aquosa (4.31) e integrando vem:

$$\frac{1 - \beta Q}{(1 - \beta)(1 + V)} \ln \frac{C_a(1 + V) - (VC_a^o + C_o^o/D)}{C_a^o - C_o^o/D} = -\frac{Q_a}{V_a} t \quad (4.47)$$

Introduzindo as variáveis adimensionais atrás definidas C e T e rearranjando,

$$C(1 + V) - V = \exp\left(-\frac{1 - \exp \phi(Q - 1)}{1 - Q \exp \phi(Q - 1)}(1 + V)T\right) \quad (4.48)$$

donde

$$C = \frac{V}{1 + V} + \frac{1}{1 + V} \exp\left(-\frac{1 - \exp \phi(Q - 1)}{1 - Q \exp \phi(Q - 1)}(1 + V)T\right) \quad (4.49)$$

Por regressão não linear desta equação obtém-se o coeficiente global médio de transferência de massa, \bar{K}_a , para um módulo de fibras ocas hidrofóbicas com fluxo em contracorrente.

Expressões idênticas às equações (4.43) e (4.49) são referidas por Cussler e colaboradores (D'Elia *et al.*, 1986; Dahuron e Cussler, 1988) e também por Tompkins *et al.*, 1992.

Estas equações são válidas para sistemas cujo coeficiente de distribuição, D, não varie com a concentração, uma vez que esta vai variando ao longo do ensaio.

Para o processo de extracção de lactato pode considerar-se que D permanece sensivelmente constante na gama de variação da concentração de lactato (entre 25 g/L e 17 g/L) de acordo com a Figura 2.6 (capítulo 2).

4.3.2 - Reextracção

A determinação do coeficiente global de transferência de massa para o processo de reextracção pode ser efectuada de modo análogo ao descrito em 4.3.1 para o processo de extracção.

Para um contactor com fibras hidrofóbicas com a fase de reextracção a circular no interior das fibras em cocorrente com a fase orgânica, após contacto desta com a fase aquosa de alimentação, um balanço diferencial de massa permite determinar a variação da concentração de soluto numa passagem através do módulo:

$$Q_r dC_r = \bar{K}_r dA_i (C_r^* - C_r) \quad (4.51)$$

onde Q_r representa o caudal da fase de reextracção, \bar{K}_r o coeficiente global médio de transferência de massa, $dA_i = N_f \pi d_i dz$ é o elemento diferencial de área do módulo com N_f fibras, C_r é a concentração de soluto na fase de reextracção e C_r^* a concentração de soluto na fase de reextracção em equilíbrio com a concentração da fase orgânica em cada ponto do módulo.

Esta concentração está relacionada com a concentração da fase orgânica através do coeficiente de distribuição do processo de reextracção (D_r) sendo:

$$C_r^* = \frac{C_o}{D_r} \quad (4.52)$$

A concentração de soluto em ambas as fases pode ser obtida através de um balanço de soluto ao módulo entre a entrada e uma secção qualquer:

$$Q_o(C_{o_e} - C_o) = Q_r(C_r - C_{r_e}) \quad (4.53)$$

sendo C_{o_e} e C_{r_e} as concentrações de soluto à entrada do módulo nas fases orgânica e de reextracção, respectivamente.

Explicitando C_o da equação (4.53) e substituindo em (4.51) e integrando com as condições fronteira:

$$z = 0 \quad C_r = 0 \quad (4.54)$$

$$z = L \quad C_r = C_{r_s} \quad (4.55)$$

obtém-se

$$C_{r_s} = \frac{C_{o_s}}{D_r} - \left(\frac{C_{o_e}}{D_r} - C_{r_e} \right) \exp(-\phi'(1 + Q')) \quad (4.56)$$

onde $\phi' = K_r A_m / Q_r$ e $Q' = Q_r / (Q_o D_r)$

Como neste processo existe também recirculação das fases, a concentração de soluto na fase de reextracção ao longo do tempo pode ser

obtida através de um balanço em estado transiente ao reservatório da fase de reextracção:

$$V_r \frac{dC_{re}}{dt} = Q_r(C_{rs} - C_{re}) \quad (4.57)$$

Fazendo a integração desta equação após substituição do valor de C_{rs} obtido em (4.56) com a condição inicial

$$t = 0 \quad C_r = C_r^0 = 0 \quad e \quad C_o = C_o^0 \quad (4.58)$$

obtém-se:

$$C_r = \frac{C_o^0/D_r}{1 + V'} \left(1 - \exp\left(\frac{Q_r}{V_r} \frac{(1 - \alpha')(1 + V')}{1 + Q'} t \right) \right) \quad (4.59)$$

sendo $V' = V_r/(V_o D_r)$ e $\alpha' = \exp(-\phi'(1 + Q'))$.

Por regressão não linear desta equação pode obter-se o coeficiente global médio de transferência de massa, \bar{K}_r , para o processo de reextracção usando um módulo de fibras ocas hidrofóbicas e o fluxo das fases em cocorrente.

De acordo com o já referido no capítulo 3, a equação é válida para sistemas com coeficiente de distribuição constante. No processo de reextracção de lactato o coeficiente de distribuição, D_r , não varia com a concentração de lactato na fase orgânica. A Figura 2.12 mostra que a eficiência do processo de reextracção permanece constante (95%) qualquer que seja a concentração da fase orgânica, usando como agente de reextracção NaCl 1M e volumes iguais de fases orgânica e de reextracção.

O coeficiente de distribuição, D_r , pode ser calculado a partir dos valores da eficiência ($D_r = V_r/V_o \cdot (100/\text{eficiência} - 1)$) resultando para estas condições, D_r constante e igual a 0.05.

Para quaisquer outros valores da razão de volumes das fases ou da concentração de agente de reextracção D_r terá de ser calculado usando as equações (2.14) e (2.16) a (2.18), capítulo 2.

4.3.3 - Extração e Reextração Simultâneas

Para que os processos de extração e reextração possam ser realizados de uma forma integrada, utilizam-se simultaneamente dois módulos de fibras ocas em série efectuando-se a extração de soluto no primeiro módulo e a reextração no segundo módulo.

Os balanços diferenciais de massa a cada um dos módulos para as fases de alimentação e de reextração são idênticos aos anteriormente descritos:

$$-Q_a dC_a = \bar{K}_a dA_i(C_a - C_a^*) \quad (4.17)$$

$$Q_r dC_r = \bar{K}_r dA_i(C_r^* - C_r) \quad (4.51)$$

com $C_a^* = C_o/D'$ e $C_r^* = C_o/D'_r$

Estes coeficientes de distribuição, D' para o processo de extração e D'_r para o processo de reextração não podem, ao contrário do que acontecia anteriormente para os processos de extração seguida de reextração, ser previstos teóricamente.

De acordo com o descrito no capítulo 2 em 2.5.4.4 além do mecanismo de transporte de lactato e cloreto por formação de pares iónicos, quando a extração e a reextração se processam simultaneamente, existe também transporte de cloreto associado ao sódio (devido à existência de uma diferença de pressão osmótica entre as duas fases) e, uma vez que estão em jogo gradientes de concentração, campo eléctrico e pressão hidrostática, não é possível prever o equilíbrio nestas condições.

Os coeficientes de distribuição a usar no caso de extração e reextração simultâneas, terão de ser os valores obtidos experimentalmente a partir dos patamares das curvas de concentração nas fases aquosas de alimentação e de reextração em função do tempo (ver Figuras 4.19 e 4.20).

Quanto à concentração de soluto na fase orgânica está, neste caso, relacionada com as concentrações de soluto em ambas as fases aquosas

$$Q_o(C_o - C_{oe}) = Q_a(C_{ae} - C_a) - Q_r(C_r - C_{re}) \quad (4.60)$$

resultando que tanto C_a^* como C_r^* são funções de C_a e C_r simultâneamente. Na ausência de funções analíticas que descrevam adequadamente estas relações torna-se necessário fazer uma integração numérica, para obter as concentrações de soluto à saída dos módulos nas fases aquosas de alimentação e de reextracção.

Além disso, a variação de concentração de soluto ao longo do tempo nas fases de alimentação e de reextracção obtida a partir de balanços em estado transiente aos reservatórios das fases de alimentação e de reextracção, anteriormente descritos:

$$-V_a \frac{dC_{ae}}{dt} = Q_a(C_{ae} - C_{as}) \quad (4.31)$$

$$V_r \frac{dC_{re}}{dt} = Q_r(C_{rs} - C_{re}) \quad (4.57)$$

implicam que tanto C_{as} como C_{rs} são funções de C_{ae} e C_{re} simultâneamente.

A integração destas equações só pode ser efectuada numericamente. No entanto, como experimentalmente se verifica que a concentração de soluto na fase orgânica permanece relativamente pequena e constante (ver Figura 4.18), uma simplificação possível consiste em considerar que a concentração de soluto na fase orgânica é constante ao longo do tempo.

Desta forma, C_a^* e C_r^* são constantes e integrando as equações (4.18) e (4.51) ao longo do módulo obtém-se:

$$C_{as} = C_a^* + (C_{ae} - C_a^*) \exp(-\phi) \quad (4.61)$$

$$C_{rs} = C_r^* + (C_{re} - C_r^*) \exp(-\phi') \quad (4.62)$$

e substituindo C_{as} e C_{rs} nas equações (4.32) e (4.57), respectivamente, e integrando obtém-se:

$$C_a = C_a^* + (C_a^0 - C_a^*) \exp\left(-\frac{Q_a}{V_a} (1 - \exp(-\phi) t)\right) \quad (4.63)$$

$$C_r = C_r^* \left(1 - \exp\left(-\frac{Q_r}{V_r} (1 - \exp(-\phi')) t\right)\right) \quad (4.64)$$

Por regressão não linear das equações (4.63) e (4.64) é então possível determinar os coeficientes globais médios de transferência de massa, \bar{K}_a e \bar{K}_r , para os processos de extracção e reextracção simultâneas usando dois módulos de fibras ocas em série e fluxo das fases em cocorrente.

4.4 - Materiais e Métodos

4.4.1 - Materiais

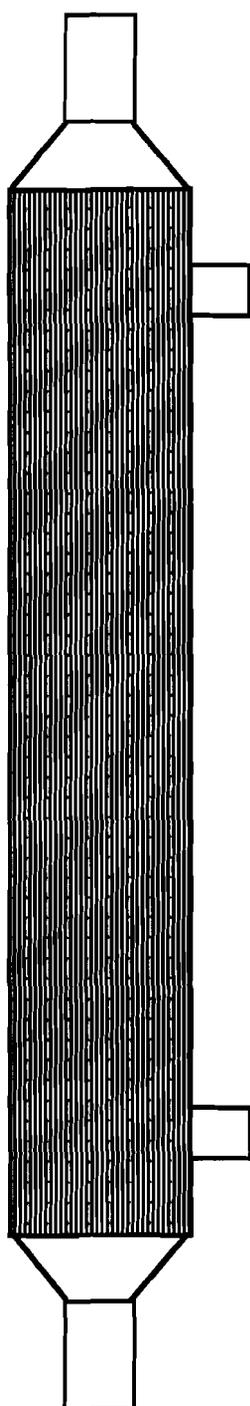
Foi usado um sistema de extracção igual ao referido em 3.3.1.

Nas experiências de extracção usaram-se dois tipos de contactores: módulo de fibras ocas e módulo plano. O módulo de fibras ocas utilizado é constituído por 2100 fibras hidrofóbicas de polipropileno Celgard X-10 (Hoechst Celanese, Alemanha). A Figura 4.5 representa esquematicamente o contactor e as características do módulo e das fibras. No módulo plano (Filtron GmbH, Alemanha) usou-se a membrana Celgard 2400 (Hoechst Celanese, Alemanha) cujas características são: $\varepsilon = 0.34$ e $\delta = 25.4 \mu\text{m}$.

Nas experiências de extracção e reextracção simultâneas usaram-se dois módulos de fibras ocas em série, efectuando-se no primeiro a extracção de lactato e no segundo a reextracção usando cloreto de sódio como agente de reextracção.

4.4.2 - Montagem e Procedimento Experimental

As soluções aquosas (alimentação e reextracção), e orgânica foram recirculadas através dos módulos a partir de reservatórios encamisados e com agitação (100 rpm) sendo a operação efectuada com o fluxo de fases em cocorrente ou em contracorrente a temperatura constante e igual a 40°C (salvo indicação em contrário).



Nº de catálogo	5PCM-106
Especificações da fibras	
Tipo de fibra	Celgard X-10
Microporosa	
Polipropileno	
Nº de Fibras	2100
Diâmetro interno da fibra	240 μm
Espessura da parede da fibra	30 μm
Tamanho efectivo do poro	0.05 μm
Porosidade	30%
Comprimento efectivo da fibra	16 cm
Material de junção das fibras	Epoxi
Especificações do Módulo	
Material do invólucro	Polipropileno
Diâmetro do invólucro	2.5 cm
Comprimento do invólucro	20 cm
Comprimento total	30 cm
Conexões do lado orgânico	1/4" NPTF
Conexões do lado dos tubos	1/4" NPTF
Máxima pressão diferencial de operação	4.1 bar (60 psig)
Máxima temperatura de operação	60°C
Área superficial efectiva	0.23 m ²
Área efectiva/volume	40 cm ² /cm ³

Figura 4.5 - Contactador de fibras ocas - características do módulo e das fibras.

A Figura 4.6 mostra a montagem experimental com os dois módulos em série. Foram usadas bombas de indução magnética (Ismatec, Suíça) de modo a evitar variações do caudal e efeitos pulsantes habituais em bombas peristálticas. A concentração de lactato foi analisada periodicamente ao longo do tempo nos dois reservatórios aquosos. A amostragem fez variar os volumes de cada uma das fases aquosas em cerca de 2% entre o início e o final de cada ensaio. Esta variação de volume, por ser pequena, não foi considerada nos cálculos efectuados para determinação de coeficientes de transferência de massa.

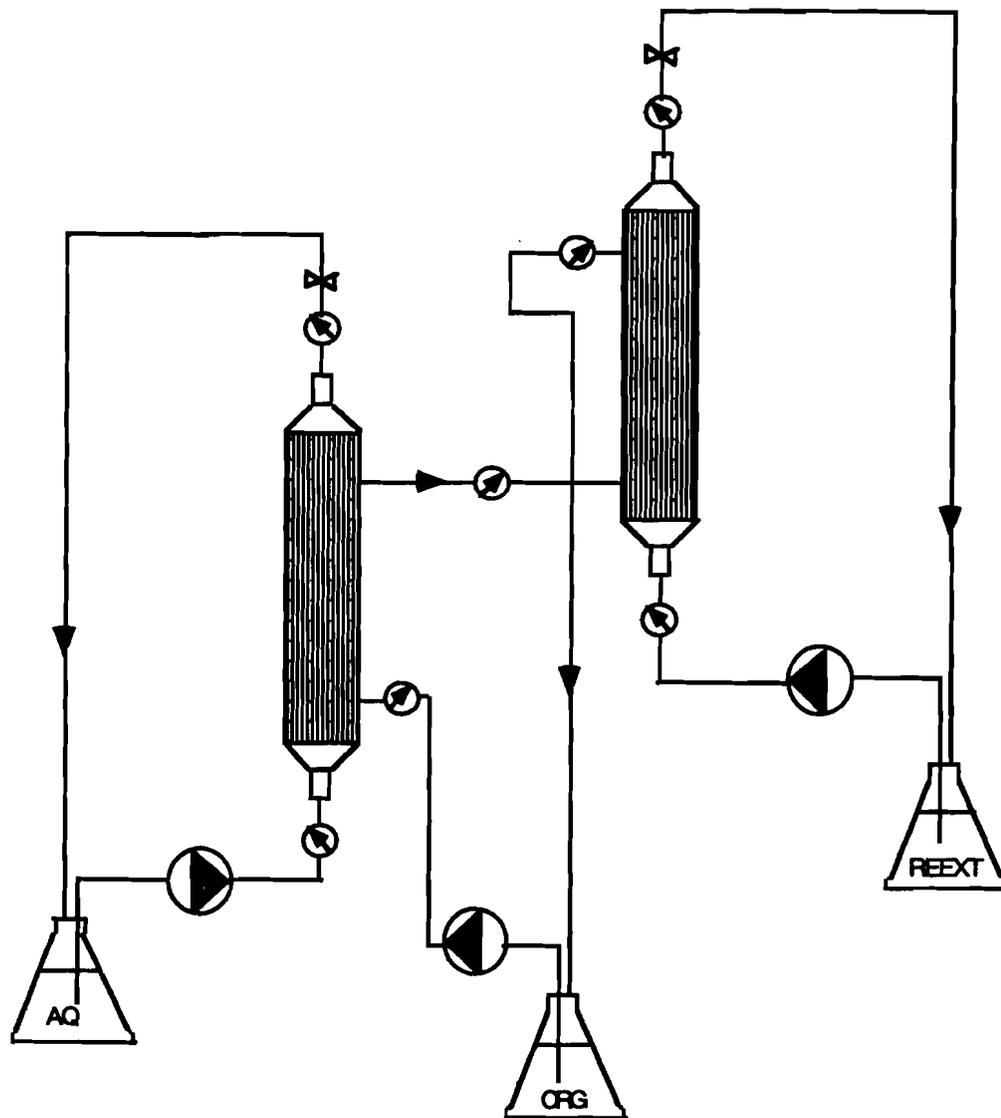


Figura 4.6 - Montagem experimental para extração e reextração simultâneas com os dois módulos em série.

Como as fibras são hidrofóbicas, para garantir a estabilidade da operação, sem formação de emulsões, é necessário assegurar que a pressão da fase aquosa seja sempre superior à pressão da fase orgânica ao longo do módulo, utilizando para o efeito válvulas colocadas à entrada e à saída do módulo e medindo a pressão através de manómetros.

No início de cada ensaio fez-se circular a fase aquosa através das fibras a um caudal relativamente baixo para arrastar bolhas de ar contidas nas fibras; depois, ajustou-se o caudal para o valor pretendido, o qual foi medido pelo rotâmetro instalado à saída do módulo. Com a válvula instalada, ajustou-se a diferença de pressão em 0.1 atm (valor estimado usando a equação (4.8) e fez-se circular a fase orgânica no invólucro em cocorrente ou em contracorrente com a fase aquosa, tendo-se obtido sempre ausência de emulsões e uma operação estável ao longo de toda a experiência.

A Figura 4.7 representa o módulo plano utilizado, incluindo os circuitos da fase aquosa e da fase orgânica. Os separadores de fluxo possuem malhas de igual dimensão (abertura da malha = 0.45 mm, espessura do fio = 0.25 mm).

A montagem do módulo faz-se da seguinte forma: coloca-se uma placa de "Viton" (resistente ao solvente utilizado) depois um separador de filtrado, a que se segue a membrana, um separador de retido e assim sucessivamente até se colocarem todas as membranas pretendidas; finalmente coloca-se uma placa de "Viton" e o módulo é apertado. As placas de "Viton" permitem garantir estanquicidade. A operação foi semelhante à descrita para o módulo de fibras ocas, com recirculação de ambas as fases através do módulo.

Nas experiências de extracção com o módulo plano foram usadas 10 membranas simultâneamente a que corresponde uma área de 830 cm² e a operação decorreu com fluxo das fases em cocorrente.

4.4.3 - Métodos Analíticos

4.4.3.1 - Determinação da concentração de lactato

A concentração de lactato na fase aquosa foi determinada por HPLC de acordo com o método já descrito em 2.4.

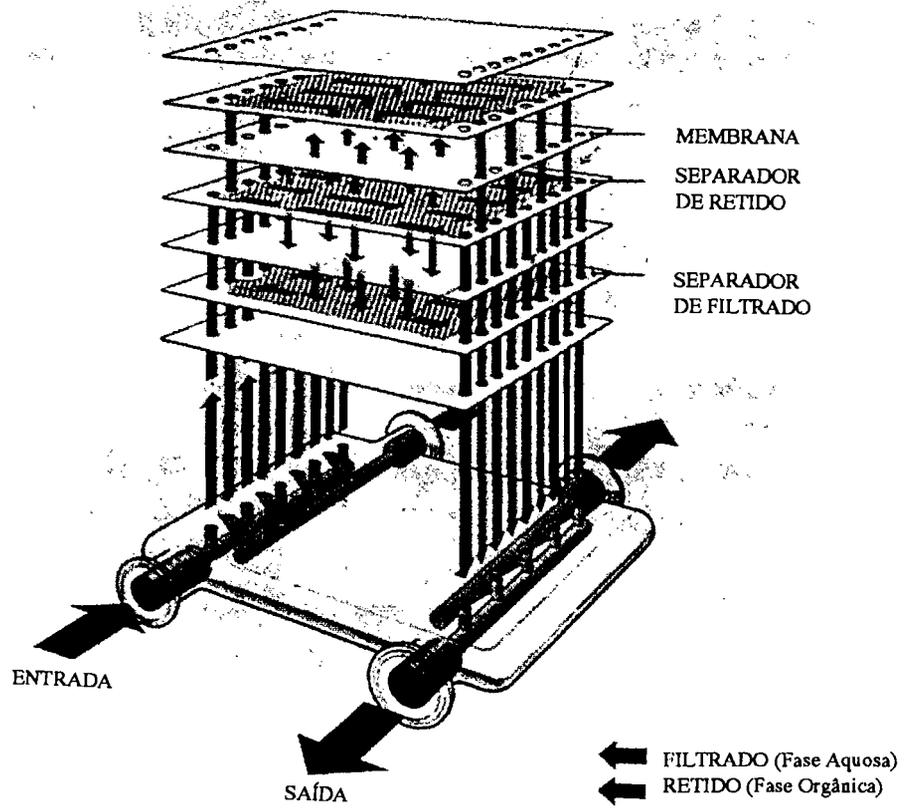


Figura 4.7 - Módulo plano.

4.4.3.2 - Determinação da viscosidade da fase orgânica

A viscosidade da fase orgânica foi medida utilizando um viscosímetro digital Modelo DV-II (Brookfield, E.U.A.).

4.5 - Resultados e Discussão

Com o objectivo de caracterizar o processo de extracção/reextracção de lactato usando contactores de membranas avaliou-se o efeito da:

- (i) Hidrodinâmica das fases;
- (ii) Temperatura e concentração do extraente;

no processo de transferência de massa através do cálculo do coeficiente global de transferência de massa, usando o modelo desenvolvido.

Para o processo de extracção usou-se um módulo de fibras ocas e também um módulo plano, uma vez que, neste último, é possível definir de um modo rigoroso as condições de escoamento de ambas as fases através do módulo, enquanto que nos contactores de fibras ocas o escoamento na carcaça é caracterizado por percursos preferenciais, zonas mortas e distribuição irregular do fluxo.

Para o processo de extracção e reextracção simultâneas foram usados dois módulos de fibras ocas em série, realizando-se a extracção no primeiro módulo e a reextracção no segundo.

4.5.1 - Extracção em Contactores de Fibras Ocas

A fim de avaliar o efeito da hidrodinâmica de cada fase no valor do coeficiente global de transferência de massa foram realizados ensaios nos quais se manteve constante o caudal de uma das fases, e conseqüentemente o número de Reynolds, variando o caudal da outra fase. Foi testada uma gama bastante larga de valores de Reynolds quer para a fase circulando no interior das fibras (aquosa) quer para a fase em circulação no exterior (orgânica), tendo-se efectuado estudos com fluxo das fases em cocorrente e também com fluxo em contracorrente.

Em seguida, avaliou-se o efeito da temperatura e da concentração de agente extraente na fase orgânica no valor do coeficiente global de transferência de massa.

4.5.1.1 - Efeito da hidrodinâmica das fases

Variou-se o número de Reynolds da fase aquosa entre 5 e 35, mantendo o número de Reynolds da fase orgânica constante e igual a 2. O coeficiente global de transferência de massa foi calculado por regressão não linear da equação (4.43) usando os valores da concentração de lactato ao longo do tempo em que decorreu a experiência, os valores dos volumes iniciais e dos caudais das fases aquosa e orgânica, o valor do coeficiente de distribuição para a gama de concentrações de lactato usada, (entre 25 g/L e 17 g/L) e a área da membrana. Da Figura 2.6 (capítulo 2) pode verificar-se que o coeficiente de distribuição D permanece, nesta gama de concentrações, sensivelmente constante e igual a 0.5.

A Figura 4.8 representa um dos ensaios realizados e o ajuste obtido para um intervalo de confiança de 95%. Os caudais das fases aquosa e orgânica são respectivamente, 340 mL/min e 300 mL/min; os volumes das fases aquosa e orgânica são 166 mL e 116 mL, respectivamente e o coeficiente de distribuição, $D = 0.5$. De acordo com a equação (4.43):

$$\frac{Q_a}{V_a} \frac{1 + V}{1 + Q} \left(1 - \exp\left(-\frac{A_m \bar{K}_a}{Q_a} (1 + Q)\right) \right) = 0.05167 \pm 0.00362$$

e daí resulta que $\bar{K}_a = 1.5 \pm 0.3 \times 10^{-5}$ cm/s.

A Figura 4.9 mostra os valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa \bar{K}_a . Como se pode verificar, \bar{K}_a não é afectado pela hidrodinâmica da fase aquosa, permanecendo constante no intervalo de números de Reynolds testado. O mesmo acontece quando se varia o número de Reynolds da fase orgânica e se mantém constante o número de Reynolds da fase aquosa com valor 22.5. A Figura 4.10 mostra os valores de \bar{K}_a obtidos variando o número de Reynolds da fase orgânica entre 1 e 7.

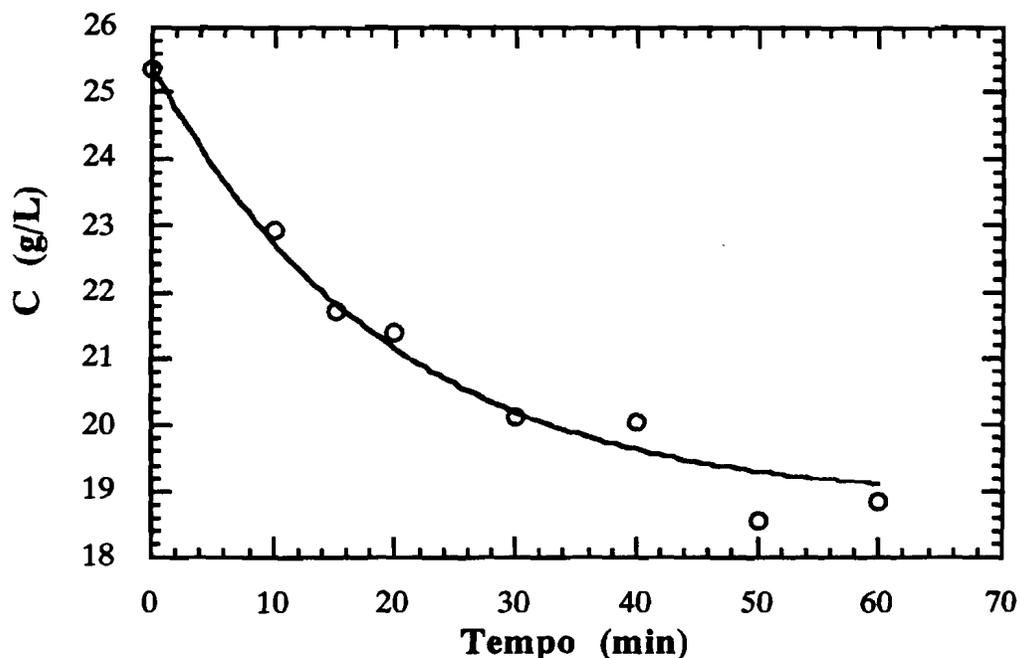


Figura 4.8 - Variação da concentração de lactato ao longo do tempo de operação e respectivo ajuste para um ensaio de extração realizado no módulo de fibras ocas.

Realizando-se a extração com fluxo das fases em contracorrente verificando-se que, o coeficiente global de transferência de massa também não é afectado pela hidrodinâmica de qualquer das fases (Figuras 4.11 e 4.12).

A Figura 4.11 apresenta os valores de \bar{K}_a , calculados mantendo o número de Reynolds da fase orgânica constante e igual a 2 e variando o número de Reynolds da fase aquosa entre 5 e 35 enquanto a Figura 4.12 apresenta os valores de \bar{K}_a mantendo o número de Reynolds da fase aquosa em 22 e variando o número de Reynolds da fase orgânica entre 1 e 5. Os valores de \bar{K}_a foram obtidos, neste caso, usando a equação (4.49).

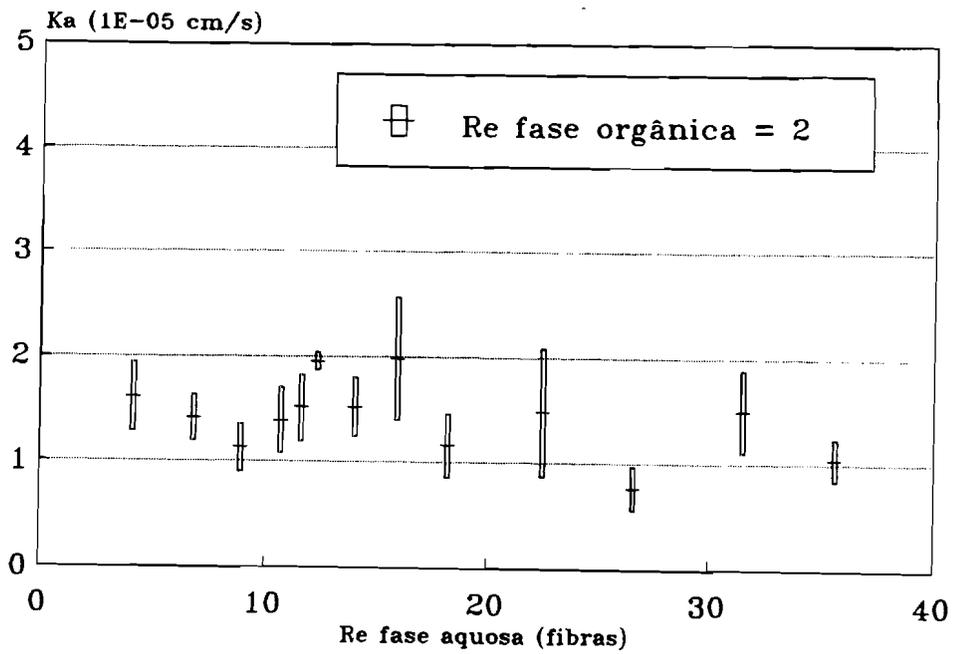


Figura 4.9 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo de fibras ocas.

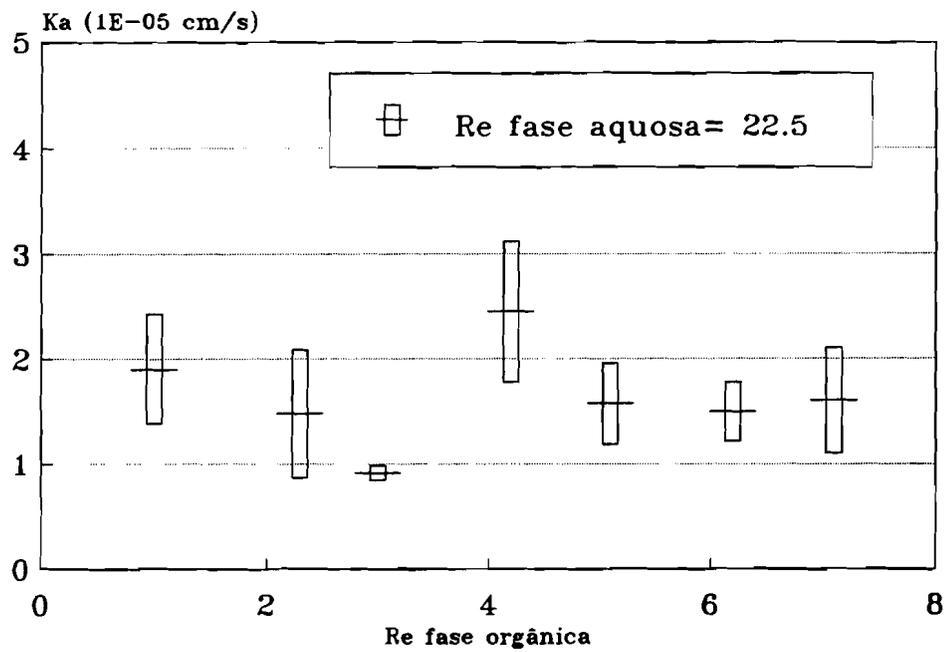


Figura 4.10 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo de fibras ocas.

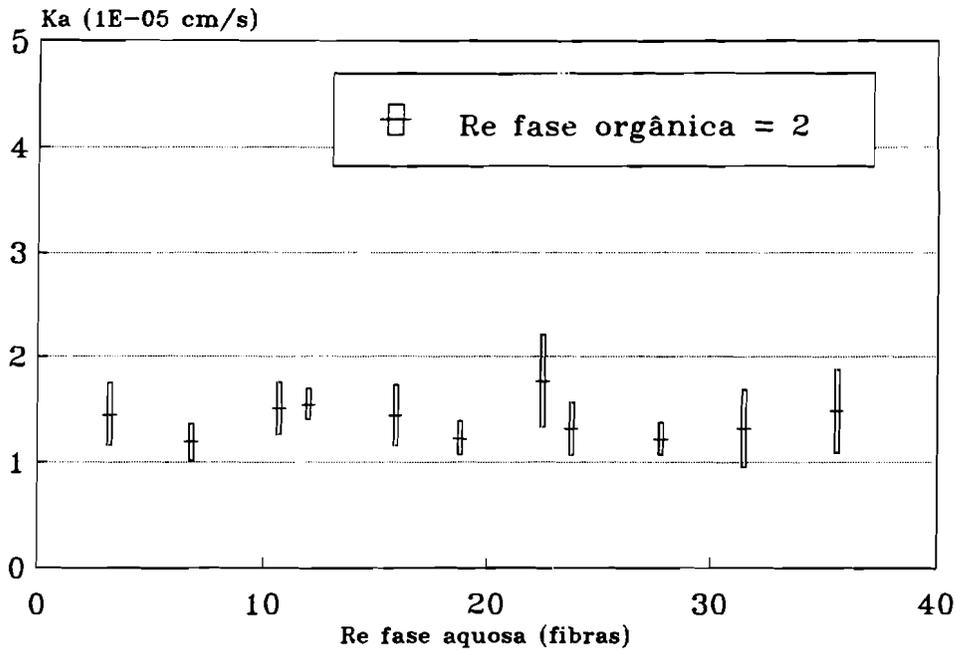


Figura 4.11 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em contracorrente no módulo de fibras ocas.

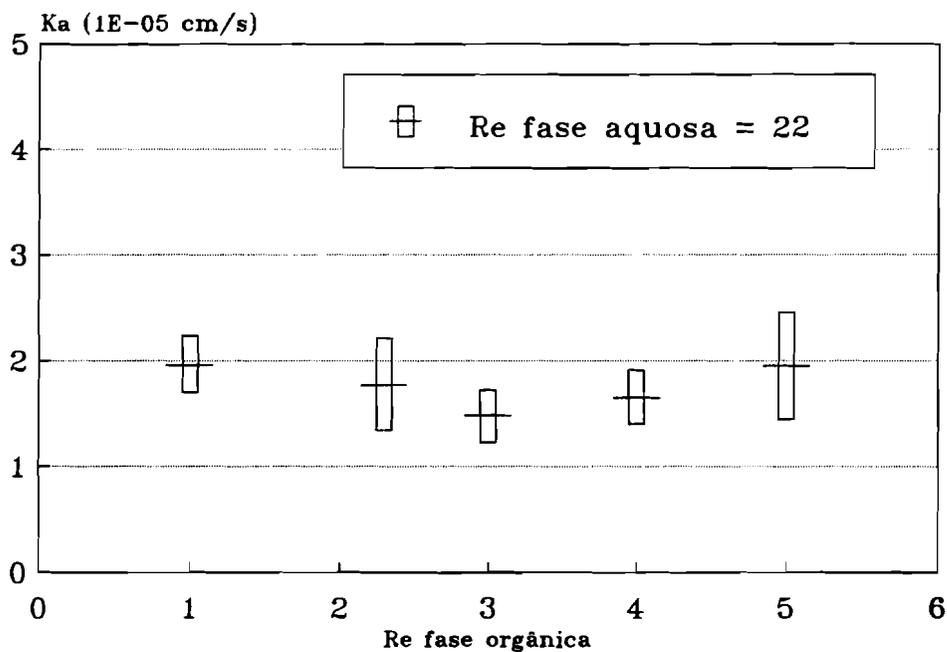


Figura 4.12 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em contracorrente no módulo de fibras ocas.

Na Figura 4.13 é representado o valor médio do coeficiente global de transferência de massa obtido para todos os valores experimentais representados nas Figuras 4.9 a 4.12

Para o módulo de fibra ocas obtém-se então:

$$\bar{K}_a = 1.54 \times 10^{-5} \pm 0.1 \text{ cm/s}$$

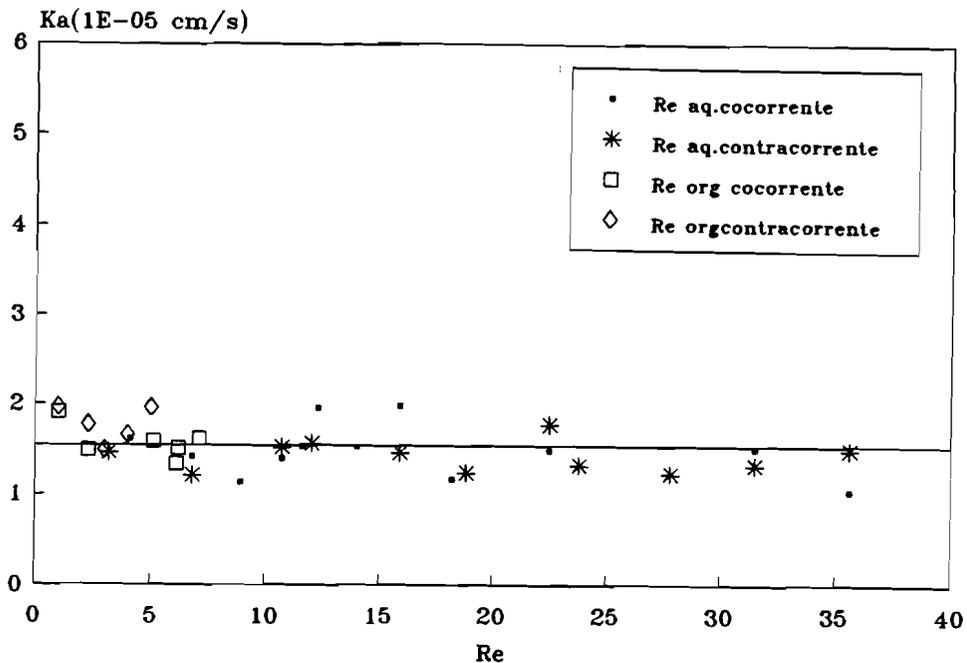


Figura 4.13 - Valores experimentais do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds para todos os ensaios realizados.

Pode assim concluir-se que o coeficiente global médio de transferência de massa não é afectado pela hidrodinâmica das fases aquosas e orgânica. Este comportamento demonstra que a resistência dominante no processo de transferência de massa em estudo é a resistência oferecida pela fase orgânica contida no interior da estrutura porosa da membrana (resistência da membrana) o que parece plausível dada a elevada viscosidade da fase orgânica.

4.5.1.2 - Cálculo do coeficiente de transferência de massa da membrana e da tortuosidade

Sendo o coeficiente global de transferência independente da hidrodinâmica das fases e do modo de contacto, a resistência da membrana é o passo limitante no processo de transferência de massa.

Assim, partindo das equações (4.5) e (4.6) obtém-se:

$$k_m = \frac{d_i \bar{K}_a}{D d_{ml}} = \frac{\mathcal{D} \varepsilon}{\delta \tau} \quad (4.65)$$

A tortuosidade da membrana pode ser calculada através da equação anterior se for estimado o valor do coeficiente de difusão. A correlação mais usada para estimar coeficientes de difusão é a correlação de Wilke-Chang embora, para solventes orgânicos a correlação de Scheibel seja recomendada, de acordo com o referido em 3.6.1.1. Os coeficientes de difusão à temperatura de 40°C e com 30% de Aliquat 336 obtidos pelas duas correlações são, respectivamente:

correlação de Wilke-Chang $\mathcal{D} = 1.94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

correlação de Scheibel $\mathcal{D} = 1.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Usando estes valores do coeficiente de difusão e o valor do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a , obtido em 4.5.1 pode calcular-se a tortuosidade da membrana.

Os valores obtidos foram $\tau = 6$ (para \mathcal{D} calculado através da correlação de Scheibel) e $\tau = 7$ (para \mathcal{D} calculado através da correlação de Wilke-Chang). De acordo com as equações (4.8) e (4.9) os valores previstos para a tortuosidade de uma membrana com $\varepsilon = 0.3$ seriam 10 e 3, respectivamente.

O valor determinado neste estudo encontra-se dentro dos limites de variação da tortuosidade previstos, embora, para estas membranas, possam ser encontrados na literatura valores que variam entre 3.5 e 14 (Basu e Sirkar, 1992, Basu e Sirkar, 1991).

4.5.1.3 - Efeito da temperatura e da concentração de amina no coeficiente de transferência de massa

Relembrando a equação (4.65) o coeficiente global médio de transferência de massa é definido por:

$$\bar{K}_a = \frac{d_{ml} \epsilon}{d_i \delta \tau} D \quad (4.68)$$

sendo, portanto, directamente proporcional ao produto do coeficiente de distribuição pelo coeficiente de difusão.

O termo $\frac{d_{ml} \epsilon}{d_i \delta \tau}$ é característico da membrana e não pode ser alterado, o coeficiente de distribuição, D , é característico do sistema extraente e, portanto para reduzir a resistência da membrana será necessário aumentar o coeficiente de difusão do complexo lactato-amina na fase orgânica. Este efeito pode ser obtido aumentando a temperatura ou reduzindo a concentração de extraente, uma vez que este é muito viscoso.

A Tabela 4.4 apresenta a variação da viscosidade da fase orgânica com a composição e temperatura.

Todas as experiências atrás descritas foram realizadas com uma concentração de 30% de Aliquat 336 e à temperatura de 40°C, por esta ser a temperatura habitual do processo de fermentação. Com o objectivo de estudar o efeito da temperatura e da concentração de amina no coeficiente de transferência de massa realizou-se um ensaio a uma temperatura inferior (T=22.5°C) e um ensaio com uma concentração de amina de 10%.

A Tabela 4.5 mostra os valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa \bar{K}_a para as duas temperaturas referidas. O coeficiente de transferência de massa global a 40°C é 67% superior ao valor obtido a 22.5°C. Atendendo à equação (4.65) e uma vez que o coeficiente de distribuição não é afectado pela temperatura, de acordo com os resultados experimentais obtidos e referidos no capítulo 2, o aumento do coeficiente de transferência de massa esperado para a temperatura de 40°C é de 61% relativamente ao seu valor a 22.5°C. Os valores experimentais e previstos para a razão $\bar{K}_{a1} / \bar{K}_{a2}$ são muito concordantes.

Tabela 4.4 - Variação da viscosidade da fase orgânica com a composição e temperatura.

Teor de Aliquat 336 na Fase Orgânica (% ponderal)	Viscosidade da Fase Orgânica (Pa s)	
	22.5°C	40°C
5	1.1	0.9
10	1.3	1.0
20	2.1	1.6
30	4.3	2.9
50	21.9	11.1

Tabela 4.5 - Efeito da temperatura no coeficiente de transferência de massa da membrana (coeficientes de difusão obtidos através da correlação de Scheibel).

T (°C)	\bar{K}_a (cm/s)	\mathcal{D} (cm ² /s)	D	$\bar{K}_{a2}/\bar{K}_{a1}$ (exp.)	$(\mathcal{D})_2/(\mathcal{D})_1$
22.5	0.92×10^{-5}	1.04×10^{-6}	0.5	1.67	1.61
40.0	1.54×10^{-5}	1.67×10^{-6}	0.5		

Quer os valores experimentais quer os valores previstos para os coeficientes globais de transferência de massa, \bar{K}_a , indicam um incremento bastante significativo do processo de transferência de massa para a temperatura mais elevada (T = 40°C), devido ao aumento do coeficiente de difusão directamente com o aumento de temperatura e também pela diminuição de viscosidade da fase orgânica com o aumento da temperatura (Tabela 4.4).

No caso de variação da concentração de amina existe apenas uma ligeira melhoria no processo extractivo com o decréscimo da concentração de amina (Tabela 4.6). Este comportamento deve-se ao facto de a

diminuição da concentração de amina ter efeitos opostos no coeficiente de difusão e no coeficiente de distribuição, de acordo com o já referido no capítulo 3.

O coeficiente de difusão aumenta com o decréscimo da concentração de amina, devido à diminuição da viscosidade da fase orgânica (Tabela 4.4) mas, simultaneamente, o coeficiente de distribuição decresce, levando a que o coeficiente global de transferência de massa usando 10% de Aliquat 336 seja apenas 10% mais elevado do que o obtido com 30% de Aliquat 336.

Este resultado está de acordo com os valores previstos para os coeficientes globais de transferência de massa usando estimativas dos coeficientes de difusão e valores previstos dos coeficientes de distribuição para as duas composições da fase orgânica, conforme o modelo desenvolvido no capítulo 2. Neste caso, o aumento previsto é de 4% usando 10% de Aliquat 336, verificando-se concordância entre os valores experimentais e previstos para o coeficiente global de transferência de massa.

Tabela 4.6 - Efeito da concentração de amina no coeficiente de transferência de massa da membrana (coeficientes de difusão obtidos através da correlação de Scheibel).

Aliquat 336 (%)	\bar{K}_a (cm/s)	\mathcal{D} (cm ² /s)	D	$\bar{K}_{a2}/\bar{K}_{a1}$ (exp.)	$(\mathcal{D})_2/(\mathcal{D})_1$
30	1.54×10^{-5}	1.67×10^{-6}	0.5	1.10	1.04
10	1.69×10^{-5}	4.28×10^{-6}	0.2		

Os resultados obtidos permitem concluir que no processo de extracção de lactato com aminas quaternárias e contactores de fibras ocas os coeficientes globais médios de transferência de massa obtidos são independentes da hidrodinâmica das fases aquosa e orgânica. A resistência oposta pela fase orgânica contida nos poros da membrana parece ser o passo limitante do processo. Para reduzir a resistência da

membrana é necessário aumentar o coeficiente de difusão do complexo lactato-amina na fase orgânica, quer aumentando a temperatura quer reduzindo a concentração de amina, uma vez que esta é muito viscosa. No entanto, como a diminuição da concentração de amina faz diminuir o coeficiente de distribuição do lactato, D , apenas se observa uma ligeira melhoria no processo extractivo com a diminuição da concentração de amina.

4.5.2 - Extracção no Módulo Plano

O interesse no estudo do processo de extracção usando um módulo plano deve-se ao facto de, neste caso, ser possível definir de um modo rigoroso as condições hidrodinâmicas de escoamento de ambas as fases.

O efeito da hidrodinâmica das fases no coeficiente global de transferência de massa foi também avaliado no processo de extracção com este módulo. Manteve-se o número de Reynolds de uma das fases constante e fez-se variar o número de Reynolds da outra fase, operando o módulo com fluxo de fases em cocorrente.

Uma vez que, neste módulo, existem separadores de fluxo o número de Reynolds é calculado atendendo à geometria da malha dos separadores e calculando o diâmetro hidráulico (ver Apêndice A).

4.5.2.1 - Efeito da hidrodinâmica das fases

Variou-se o número de Reynolds da fase aquosa entre 1 e 5, mantendo o número de Reynolds da fase orgânica constante e igual a 0.4. Operou-se o módulo com fluxo das fases em cocorrente. A Figura 4.14 apresenta os valores de \bar{K}_a obtidos usando a equação (4.44) e $A_m = 830 \text{ cm}^2$ (10 membranas) e a Figura 4.15 apresenta os valores de \bar{K}_a obtidos quando se variou o número de Reynolds da fase orgânica entre 0.02 e 0.45 mantendo constante e igual a 5.3 o número de Reynolds da fase aquosa.

Tal como obtido no módulo de fibras ocas, também no módulo plano não se verificou qualquer efeito da hidrodinâmica das fases no coeficiente global de transferência de massa. O processo de transferência é essencialmente controlado pela resistência oposta pela membrana líquida contida nos poros da membrana suporte.

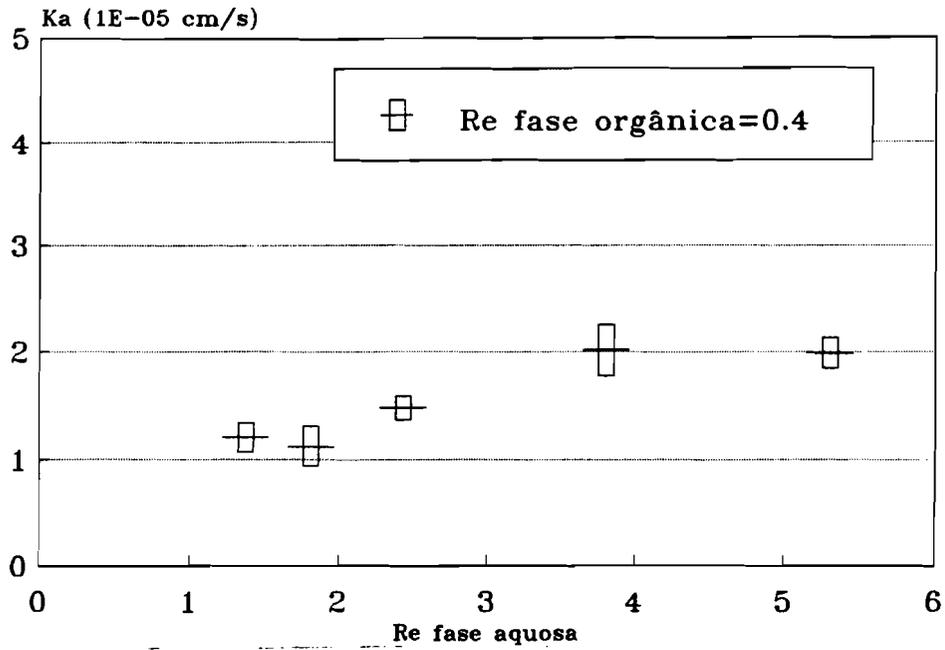


Figura 4.14 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase aquosa e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo plano.

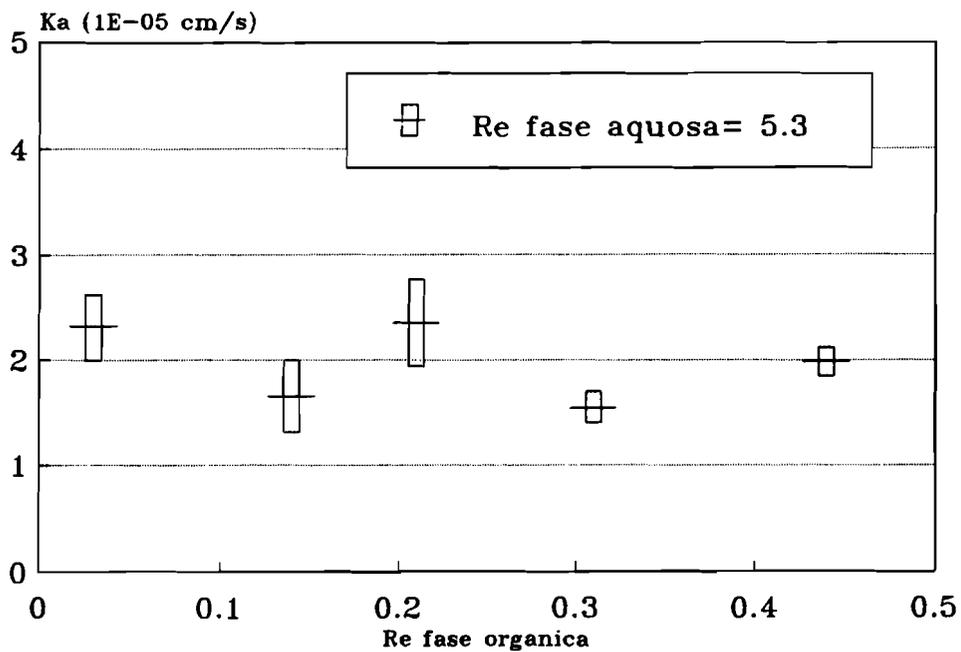


Figura 4.15 - Variação do coeficiente global de transferência de massa, \bar{K}_a com o número de Reynolds da fase orgânica e respectivos erros para operação em cocorrente no módulo plano.

Na Figura 4.16 está representado o valor médio do coeficiente global de transferência de massa para todos os valores experimentais anteriormente obtidos com este módulo $\bar{K}_a = 1.77 \times 10^{-5} \pm 0.3 \text{ cm/s}$

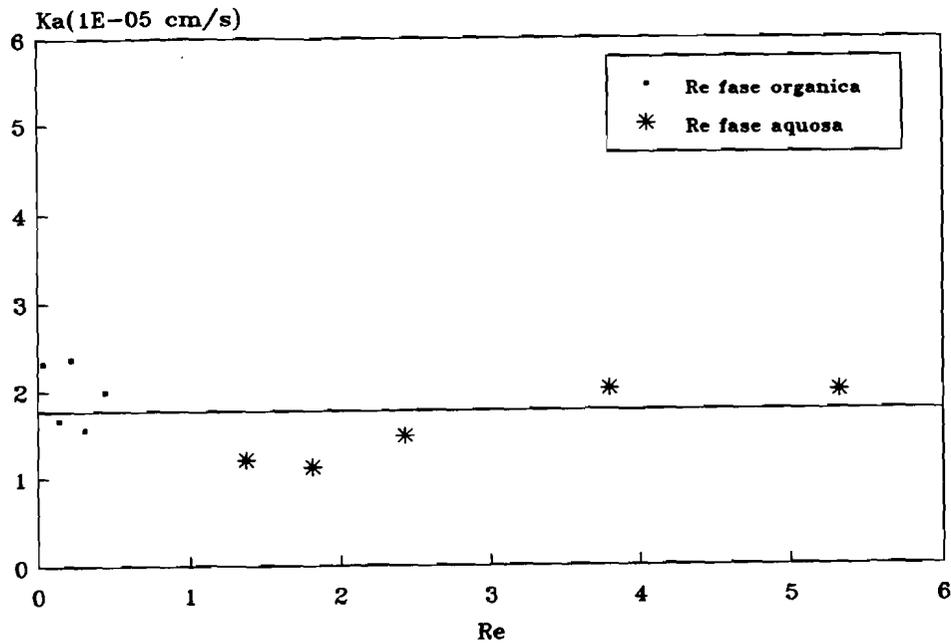


Figura 4.16 - Valores experimentais do coeficiente global de transferência de massa em função do número de Reynolds para os ensaios realizados no módulo plano e respectivo valor médio.

O valor médio do coeficiente global de transferência de massa para o módulo plano é muito semelhante ao valor obtido para as fibras ocas. Este resultado mostra que, apesar de se ter melhorado a hidrodinâmica da fase orgânica usando o módulo plano, como ela não é determinante no processo de transferência de massa, de acordo com o referido em 4.5.1.1, o coeficiente de transferência de massa não é substancialmente alterado.

No entanto, para outros sistemas em que as condições de escoamento afectem o processo de transferência de massa, os ensaios usando um módulo plano podem permitir a avaliação do efeito da hidrodinâmica das fases e possíveis deficiências de escoamento na carcaça dos módulos de fibras ocas.

4.5.2.2 - Cálculo do coeficiente de transferência de massa da membrana e da tortuosidade

Para o módulo plano o coeficiente de transferência de massa da membrana é:

$$K_m = \frac{K_a}{D} = \frac{\mathcal{D} \varepsilon}{\delta \tau} \quad (4.66)$$

Os valores obtidos para a tortuosidade da membrana Celgard 2400 foram $\tau = 6$ (usando \mathcal{D} calculado através da correlação de Scheibel) e $\tau = 7$ (se \mathcal{D} calculado através da correlação de Wilke-Chang) que são exactamente os mesmos valores obtidos para as fibras Celgard X-10 usadas no módulo de fibras ocas. Tal situação era previsível, uma vez que as fibras Celgard X-10 têm porosidade e espessura ($\varepsilon = 0.3$ e $\delta = 30 \mu\text{m}$) semelhantes às membranas Celgard 2400. Na literatura são referidos valores inferiores de tortuosidade para estas membranas entre 2.5 e 5 (Prasad *et al.*, 1990, Guha *et al.*, 1990).

Para o processo de extracção de lactato usando o módulo plano também não se verificou qualquer efeito da hidrodinâmica das fases aquosa e orgânica no coeficiente global de transferência de massa, indicando que de novo o processo é controlado pela resistência da membrana.

4.5.3 - Reextracção em contactores de fibras ocas

A Figura 4.17 representa a concentração de lactato na fase de reextracção obtida ao longo do tempo e a curva de regressão obtida usando a equação (4.59).

A concentração inicial de lactato na fase orgânica, C_o^0 é de 8.2 g/L, os volumes das fases orgânica e de reextracção são 131 mL e 190 mL, respectivamente, e os caudais das fases orgânica e de reextracção são 240 mL/min e 115 mL/min, respectivamente.

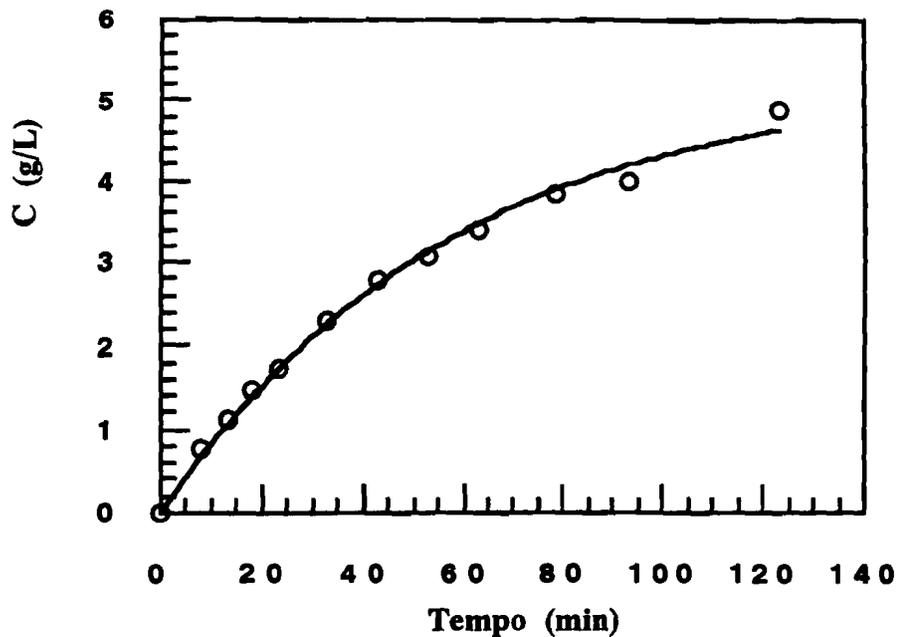


Figura 4.17 - Concentração de lactato em função do tempo para uma experiência de reextração e respectiva curva de regressão.

Quanto ao coeficiente de distribuição para o processo de reextração, D_r , definido como $D_r = C_o / C_r^*$, pode ser previsto usando as equações (2.14) e (2.16) a (2.18) do capítulo 2 para calcular C_o e C_r^* , respectivamente. Para as condições atrás descritas resulta para D_r o valor de 0.093.

O valor de \bar{K}_r obtido para um intervalo de confiança de 95% é:

$$\bar{K}_r = 1.3 \times 10^{-6} \pm 0.1 \text{ cm/s}$$

o que representa cerca de 10% do valor do coeficiente global de transferência de massa obtido para o processo de extração.

4.5.4 - Extração e reextração simultâneas em contactores de fibras ocas

A Figura 4.18 mostra a evolução da concentração de lactato nas três fases ao longo do tempo para uma das experiências realizadas. A concentração de lactato na fase de reextração mostra um período de lactência inicial, o que não foi observado quando a reextração se processou após o processo de extração (Figura 4.17). Este perfil de concentrações é idêntico para os restantes ensaios experimentais. Quando os processos de extração e reextração se realizam simultaneamente a fase orgânica não tem lactato e, por isso, nesse período inicial ocorre acumulação de lactato na fase orgânica, de acordo com o observado no perfil de concentração de lactato na fase orgânica, C_o . Esta concentração atinge um valor máximo de 4 g/L e vai decrescendo lentamente até 2.6 g/L no final da experiência. Para calcular os coeficientes de transferência de massa, \bar{K}_a e \bar{K}_r , irá supôr-se que a concentração de lactato na fase orgânica é constante de acordo com o descrito em 4.3.3, sendo \bar{K}_a obtido através da equação (4.63) e \bar{K}_r obtido usando a equação (4.64).

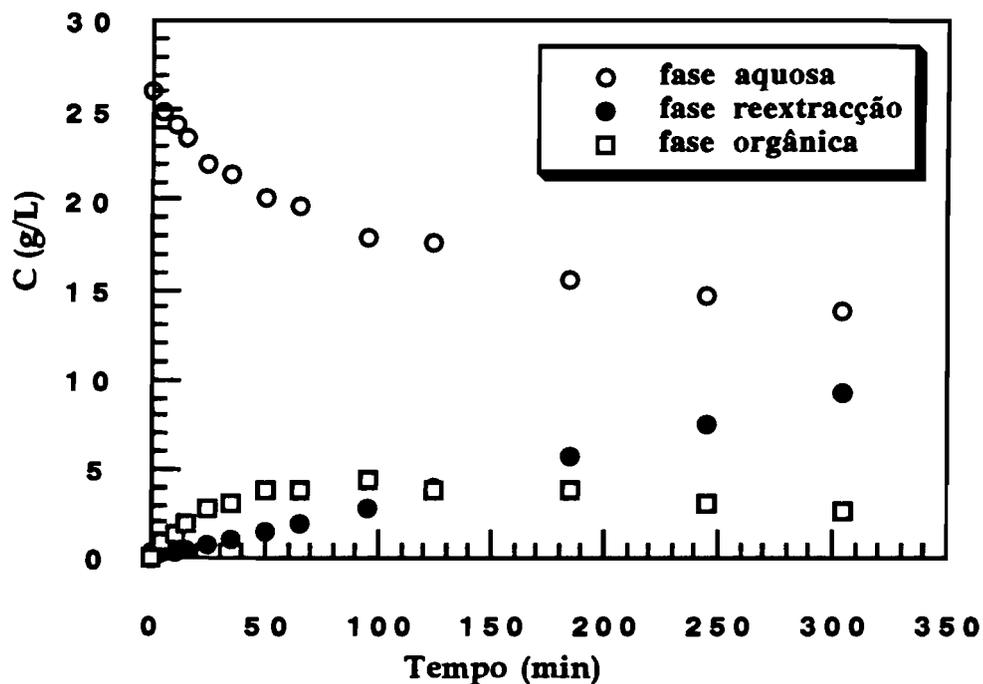


Figura 4.18 - Evolução da concentração de lactato nas três fases ao longo do tempo para uma das experiências realizadas.

Devido ao período de lactência inicial para a fase de reextracção, no cálculo de \bar{K}_r é necessário fazer uma translação dos valores da concentração no tempo, de modo a considerar apenas o período para o qual a reextracção é efectiva.

No caso da reextracção, a hipótese de concentração constante de lactato na fase orgânica é razoável, uma vez que a concentração de lactato na fase orgânica após o período de lactência ($t = 25$ min) é 2.8 g/L atinge o máximo de 4 g/L e depois volta a decrescer para 2.6 g/L no final da experiência.

Para o processo de extracção apenas na fase inicial, durante os primeiros 25 minutos do ensaio, não será tão válida esta hipótese simplificativa, uma vez que, é nesse período que a concentração de lactato aumenta até 2.8 g/L. No entanto, esse período é bastante curto, correspondendo a 1/10 do tempo total do ensaio.

Neste estudo é avaliado o efeito da hidrodinâmica de cada uma das fases no valor dos coeficientes globais de transferência de massa para os processos de extracção, \bar{K}_a e de reextracção, \bar{K}_r . O efeito da temperatura e da concentração de amina na fase orgânica é também avaliado, tal como aconteceu para o processo de extracção descrito em 4.5.1.

4.5.4.1 - Efeito da hidrodinâmica das fases

Foram testados três pares de valores de número de Reynolds das fases aquosas (de alimentação e de reextracção) e da fase orgânica. Usaram-se os valores 3, 8 e 30 para o número de Reynolds das fases aquosas e 1, 2 e 6 para o número de Reynolds da fase orgânica.

Os perfis de concentração de lactato nas fases de alimentação e de reextracção não mostram qualquer variação significativa com o número de Reynolds (Figuras 4.19 e 4.20).

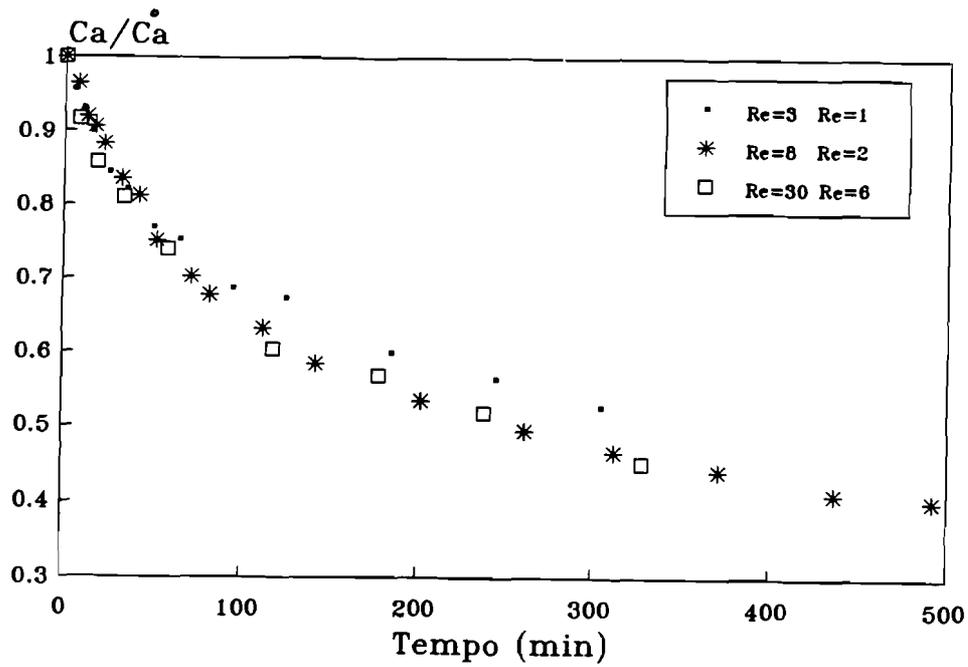


Figura 4.19 - Evolução da concentração de lactato normalizada (C_a/C_{a^0}) na fase de alimentação, com o tempo para os ensaios de extracção e reextracção simultâneas.

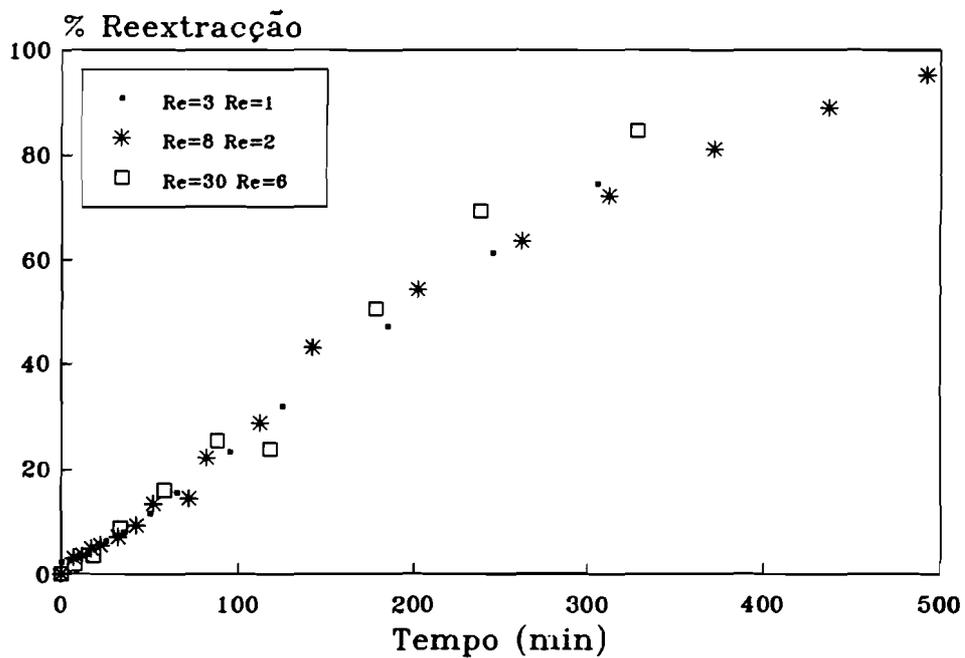


Figura 4.20 - Evolução da percentagem de reextracção ($C_r/C_{o^0} \times 100$) com o tempo para os ensaios de extracção e reextracção simultâneas.

Os valores do coeficiente global médio de transferência de massa para o processo de extracção, \bar{K}_a , obtidos através da equação (4.63) e do coeficiente global médio de transferência de massa para o processo de reextracção, \bar{K}_r , obtidos através da equação (4.64) são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da hidrodinâmica das fases.

Re_{aq}	Re_{org}	\bar{K}_a (10^{-5} cm/s)	\bar{K}_r (10^{-6} cm/s)
3	1	1.4 ± 0.2	5.4 ± 0.6
8	2	1.1 ± 0.1	6.8 ± 0.8
30	6	2.1 ± 0.6	5.4 ± 1.0

Os valores de \bar{K}_a obtidos são concordantes com o valor obtido no processo individual de extracção (1.54×10^{-5} cm/s). No entanto, os valores de \bar{K}_r são cerca de 4 vezes superiores ao valor obtido no processo de reextracção (1.3×10^{-6} cm/s).

4.5.4.2 - Efeito da temperatura e da concentração de amina

Tanto o processo de extracção como o de reextracção decorre de uma forma mais eficiente à temperatura mais elevada. Os coeficientes de transferência de massa são, respectivamente, 6.4×10^{-6} cm/s à temperatura de 22.5°C e 1.4×10^{-5} cm/s a 40°C , para o processo de extracção (Tabela 4.8). Isto é, \bar{K}_a duplica com o aumento de temperatura, acontecendo o mesmo para o processo de reextracção. No entanto, para cada uma das temperaturas testadas, \bar{K}_r representa cerca de 40% do valor obtido para \bar{K}_a , o que é concordante com o obtido para os processos individuais de extracção e de reextracção.

Tabela 4.8 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da temperatura.

T (°C)	\bar{K}_a (10^{-5} cm/s)	\bar{K}_r (10^{-6} cm/s)
22.5	0.64 ± 0.06	2.6 ± 0.3
40.0	1.4 ± 0.2	5.4 ± 0.6

O efeito da temperatura foi neste processo mais pronunciado do que aconteceu no processo de extracção de lactato onde o coeficiente de transferência de massa obtido a 40°C era 67% superior ao obtido a 22.5°C.

Quanto ao efeito da concentração de amina no processo de extracção e reextracção simultâneas, observa-se que os coeficientes globais de transferência de massa apresentam valores semelhantes para os dois processos, isto é, os valores de \bar{K}_a e \bar{K}_r são idênticos para 10% e 30% de Aliquat 336 (Tabela 4.9).

Este resultado é concordante com o obtido no processo de extracção de lactato onde o coeficiente de transferência de massa usando 10% de Aliquat 336 era 4% superior ao obtido usando 30% de amina.

Tabela 4.9 - Coeficientes globais médios de transferência de massa para o processo de extracção e reextracção simultâneas: efeito da concentração de amina.

% Aliquat 336	\bar{K}_a (10^{-5} cm/s)	\bar{K}_r (10^{-5} cm/s)
10	1.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1
30	1.1 ± 0.1	0.7 ± 0.1

4.6 - Conclusões

Foi estabelecido um modo de operação, estável e com ausência de emulsões, para extracção e reextracção de lactato, usando quer um módulo de fibras ocas quer um módulo plano.

O coeficiente global médio de transferência de massa não se mostrou dependente da hidrodinâmica de qualquer das fases. A resistência dominante é a resistência da membrana, uma vez que, sendo a fase orgânica bastante viscosa, o processo de transferência de massa é dificultado pela presença desta no interior dos poros da membrana.

De modo a reduzir a resistência da membrana é necessário aumentar o coeficiente de difusão do complexo lactato-amina, aumentando a temperatura ou reduzindo a concentração de extraente. No entanto, quando se reduz a concentração de extraente, como o coeficiente de difusão aumenta com o decréscimo da concentração de amina, devido às diminuição da viscosidade da fase orgânica, mas o coeficiente de distribuição decresce, não se observa uma grande variação no processo extractivo.

A realização de ensaios utilizando um módulo plano, pouco habitual em processos de extracção líquido-líquido, pode permitir a avaliação do efeito da hidrodinâmica das fases e possíveis deficiências de escoamento na carcaça dos módulos de fibras ocas. Para este sistema, como a hidrodinâmica da fase orgânica não é determinante no processo de transferência de massa não se observa qualquer alteração nos coeficientes de transferência de massa usando esta configuração.

Bibliografia

Alexander, P.R. e R.W. Callahan (1987), Liquid-liquid extraction and stripping of gold with microporous hollow fibers, *J. Memb. Sci.*, **35**, 57-71.

Basu, R. e K.K. Sirkar (1991), Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid, *AIChE J.*, **37**, 383-393.

Basu, R. e K.K. Sirkar (1992), Pharmaceutical product recovery using a hollow fiber contained liquid membrane: a case study, *J. Memb. Sci.*, **75**, 131-149.

Basu, R., R. Prasad e K.K. Sirkar (1990), Nondispersive membrane solvent back extraction of phenol, *AIChE J.*, **36**, 450-460.

- Beck, R.E. e J.S. Schultz (1970), Hindered diffusion in microporous membranes with known pore geometry, Science, 170, 1302-1305.
- Costello, M.J., A.G. Fane, P.A. Hogan e R.W. Schofield (1993), The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules, J. Memb. Sci., 80, 1-11.
- D'Elia, N.A., L. Dahuron e E.L. Cussler (1986), Liquid-liquid extractions with microporous hollow fibers, J. Memb. Sci., 29, 309-319.
- Dahuron, L. e E.L. Cussler (1988), Protein extractions with hollow fibers, AIChE J., 34(1), 130-136.
- Frank, G.T. and K.K. Sirkar (1985), Alcohol production by yeast fermentation and membrane extraction, Biotech. Bioeng. Symp. Ser., 15, 621-631.
- Guha, A.K., S. Majumdar e K.K. Sirkar (1990), Facilitated transport of CO₂ through an immobilized liquid membrane of aqueous diethanolamine, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2093-2100.
- Iversen, S.B., V.K. Bhatia, K. Dam-Johansen e G. Jonsson (1994), Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. Proceedings 7th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, Dechema e.V., Frankfurt am Main, Alemanha, pp. 22-23.
- Keller, K.H. e T.R. Stein (1967), A two dimensional analysis of porous membrane transport, Math. Biosci., 1, 421-437.
- Kiani, A., R.R. Bhave e K.K. Sirkar (1984), Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane, J. Memb. Sci., 20, 125-145.
- Kim B.M. (1984), Membrane-based extraction for selective removal and recovery of metals, J. Memb. Sci., 21, 5-19.
- Malone, D.M. e J.L. Anderson (1977), Diffusional boundary-layer resistance for membranes with low porosity, AIChE J., 23(2), 177-184.
- Matsumoto, M., H. Shimauchi, K. Kondo e F. Nakashio (1987), Kinetics of copper extraction with Kelex 100 using a hollow fiber membrane extractor, Solvent Extr. Ion Exch., 5(2), 301-323.
- Prasad, R. e K.K. Sirkar (1988), Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fiber modules, AIChE J., 34(1), 177-188.
- Prasad, R. e K.K. Sirkar (1989), Hollow fiber solvent extraction of pharmaceutical products: a case study, J. Memb. Sci., 47, 235-259.
- Prasad, R. e K.K. Sirkar (1990), Hollow fiber solvent extraction: performances and design, J. Memb. Sci., 50, 153-175.
- Prasad, R. e K.K. Sirkar (1992), Membrane-based solvent extraction in Membrane Handbook, W.S. Winston Ho e K.K. Sirkar (Eds.) Van Nostrand Reinhold, New York, E.U.A., pp. 727-763.
- Prasad, R., S. Khare, A. Sengupta e K.K. Sirkar (1990), Novel liquid in pore configurations in membrane solvent extraction, AIChE J., 36(10), 1592-1596.

Schock, G. e A. Miquel (1987), Druckverlust und Stoffaustausch in Wickelmodulen, GVC/IVT. Aachener Membran Kolloquium, VDI, Düsseldorf, Alemanha, pp. 89-102.

Sevilla, J.R. (1994), Contactores de membrana para separaciones bifasicas fluido/fluido, Ingenieria Quimica, 10, 169-177.

Strathman, H. (1991), Fundamentals of membrane separation processes in chromatographic and membrane processes in biotechnology, A.A. Costa e J.S. Cabral (Eds.), Kluwer Academic Publishers, NATO ASI, 204, pp. 153-175.

Takeuchi, H., K. Takahashi e M. Nakano (1990), Mass transfer in single oil containing microporous hollow fiber contactors, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1471-1476.

Tompkins, C.J., A.S. Michaels e S.W. Peretti (1992), Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by membrane-supported solvent extraction, J. Memb. Sci., 75, 277-292.

Treybal, R.E. (1981), Liquid extraction in mass transfer operations, 4ª Ed., McGraw Hill, Tóquio, Japão, pp. 477-541.

Vatai, G., M.N. Tekic (1991), Membrane based extraction with hollow-fiber module, Sep. Sci. Technol., 26, 1005-1011.

Wickramasinghe, S.R., M.J. Semmens e E.L. Cussler (1993), Hollow fiber modules with hollow fiber fabric, J. Memb. Sci., 84, 1-14.

Yang, M.C. e E.L. Cussler (1986), Designing hollow-fiber contactors, AIChE J. 32(11), 1910-1916.

Yun, C.M., R. Prasad e K.K. Sirkar (1992), Membrane solvent removal of priority organic pollutants from aqueous waste streams, In. Eng. Chem. Res., 31, 1709-1717.

CAPITULO 5 - PROCESSO INTEGRADO DE FERMENTAÇÃO EXTRACTIVA

- 5.1 - Introdução
- 5.2 - Revisão sobre Processos de Remoção *in situ* de Ácidos Orgânicos
- 5.3 - Materiais e Métodos
 - 5.3.1 - Microrganismo e meio
 - 5.3.2 - Estudos de toxicidade da fase orgânica
 - 5.3.3 - Estudos de toxicidade da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa
 - 5.3.4 - Influência da razão volume da fase orgânica/superfície de contacto no efeito de toxicidade
 - 5.3.5 - Procedimento experimental nas fermentações
 - 5.3.6 - Processo integrado de fermentação extractiva
 - 5.3.7 - Métodos analíticos
- 5.4 - Resultados e Discussão
 - 5.4.1 - Estudos de toxicidade da fase orgânica
 - 5.4.2 - Estudo da toxicidade da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa
 - 5.4.3 - Influência da razão volume da fase aquosa/superfície de contacto no efeito de toxicidade
 - 5.4.4 - Processo integrado de fermentação extractiva
- 5.5 - Conclusões

Bibliografia

5.1 - Introdução

A produção de ácidos orgânicos pela via fermentativa é fortemente inibida pela acumulação do produto no meio de fermentação. No caso da produção de ácido láctico usando *Lactobacillus rhamnosus* uma concentração de 25 g/L faz diminuir para metade o valor da velocidade específica de crescimento (μ) (Gonçalves *et al.*, 1991).

A remoção contínua do produto formado permite obter uma cinética de crescimento celular e de síntese do produto mais rápida e uma conversão exaustiva do substrato. Com este objectivo têm sido sugeridos alguns processos de remoção de entre os quais se destacam: electrodiálise, adsorção e extracção com solventes. Na secção 5.2 far-se-à uma breve revisão dos processos usados e descritos na literatura.

No caso de processos de fermentação extractiva a principal dificuldade reside na selecção de sistemas extraentes compatíveis com o processo de fermentação. De acordo com o descrito no capítulo 1, os problemas de compatibilidade colocam-se a dois níveis: (i) compatibilidade de pH e (ii) toxicidade do extraente.

Na produção de ácido láctico, uma vez que o pK_a é 3.86 e a fermentação é controlada a pH neutro (de forma a minimizar os problemas de inibição por produto), a extracção só é possível usando sais de aminas quaternárias. O lactato presente no meio de fermentação é extraído através de um mecanismo de formação de pares iónicos.

No entanto, uma vez que se trata de um processo de fermentação extractiva torna-se necessário avaliar o efeito tóxico do extraente na cultura microbiana. A literatura contém estudos contraditórios. Enquanto Playne e Smith (1983) concluem que a amina quaternária Aliquat 336 não é tóxica para os microrganismos acidogénicos envolvidos na formação de ácidos orgânicos, outros autores (Dave *et al.*, 1979; Roffler, 1986; Bar e Gainer, 1987) referem um forte efeito tóxico de Aliquat 336 sobre *Lactobacillus*. Assim, neste capítulo determinar-se-à o efeito tóxico do extraente (Aliquat 336) e também do diluente usado (Shellsol A).

Neste ponto, é necessário referir que podem existir dois níveis de toxicidade: a nível molecular e a nível de fase. Quanto ao primeiro é causado, por exemplo, por inibição enzimática ou alteração da permeabilidade da membrana celular devido à presença do solvente, sendo o segundo devido a depleção de nutrientes ou dificuldade de difusão de nutrientes até às células devido ao revestimento da parede celular com o solvente (Cho e Shuler, 1986; Bar e Gainer, 1987).

A toxicidade a nível de fase ocorre sobretudo quando existe uma concentração de solvente superior à de saturação, provocando a formação de emulsões.

Tendo em conta estes dois níveis de toxicidade, avaliar-se-à qual o efeito do modo de contacto entre a fase orgânica extraente e o meio aquoso de fermentação, quer promovendo a formação de emulsões por dispersão da fase orgânica no meio de fermentação, quer evitando a formação de emulsões usando membranas. Neste caso, serão também

avaliados os efeitos da razão volume de fase aquosa/área de membrana bem como o tempo de contacto entre as fases aquosa e orgânica.

Estudar-se-à por fim o processo integrado de fermentação extractiva sob dois aspectos: (i) impacto de um meio complexo como é o meio de fermentação no processo extractivo, quer a nível de estabilidade de operação quer a nível de velocidade de transferência de massa e (ii) modo de operação do processo integrado, uma vez que, a razão volume de fermentador/área de membrana tem de ser escolhida de modo a ser suficientemente elevada para extrair todo o ácido láctico que se vai produzindo (evitando a sua acumulação no meio de fermentação), e suficientemente baixa para que, ao mesmo tempo, não se atinjam níveis inibidores de concentração da fase orgânica no fermentador susceptíveis de afectar de um modo irreversível o processo fermentativo.

5.2 - Revisão Sobre Processos de Remoção *in situ* de Ácidos Orgânicos

Os processos de remoção de ácidos orgânicos do meio de fermentação mais referidos na literatura são: adsorção, electrodiálise e extracção com solventes.

No caso da adsorção podem ser usados adsorventes sólidos, porosos, com elevada área específica, que vão desde o carvão activado até as resinas poliméricas. Estes adsorventes podem ser adicionados directamente ao fermentador ou podem ser colocados numa coluna fazendo recircular o meio de fermentação através desta.

Na extracção de ácido láctico do meio de fermentação foram realizados estudos usando resinas poliméricas de permuta iónica (Seevaratnam *et al.*, 1991; Srivastava *et al.*, 1992; Tung e King, 1994; Zihao e Kefeng, 1995).

Apenas nos dois primeiros estudos se fez a remoção *in-situ* do lactato produzido no fermentador, não sendo referido efeito tóxico das resinas sobre os microorganismos utilizados e verificando-se um aumento da produtividade. Referem-se, no entanto, alguns problemas, nomeadamente, adsorção de nutrientes e outros iões do meio de fermentação, adesão de células às resinas e variações bruscas de pH.

Esta situação levanta grandes dificuldades numa operação integrada, uma vez que se torna necessário adicionar reagentes a fim de garantir a presença de nutrientes e o pH adequado no fermentador. Por outro lado, a adesão de células às resinas torna o processo de adsorção cada vez menos eficiente; ao fim de algum tempo torna-se necessário removê-las, o que implica que a adsorção funcione em descontínuo ou se utilizem, alternadamente pelo menos, duas colunas de adsorção.

Os outros dois trabalhos referidos são estudos preliminares de adsorção de ácido láctico usando um meio sintético e vários tipos de resinas de permuta iónica. No caso de Tung e King (1994), comparam-se ainda resinas de permuta iónica e aminas terciárias (Alamina 336). É referida a adsorção de outros iões do meio, nomeadamente, sulfato e fosfato, mas no caso das aminas, a extracção desses iões não é tão elevada, provavelmente devido ao carácter mais orgânico criado pelos extraentes, que promove preferencialmente a extracção dos ácidos orgânicos.

A electrodiálise é outro processo referido para remoção e concentração de ácidos orgânicos (Boyaval *et al.*, 1987; Eysaondt e Wandrey, 1989). Um módulo de electrodiálise é constituído por membranas permutadoras de catiões alternando com membranas permutadoras de aniões, colocadas paralelamente, formando compartimentos. Quando se aplica um potencial eléctrico, os catiões são transportados para o cátodo e os aniões para o ânodo, mas como as membranas só são permeáveis a catiões ou a aniões, obtém-se depleção de sais em compartimentos alternados e concentração em compartimentos adjacentes.

Um dos grandes problemas que se levanta com este processo é o tempo de vida das membranas, especialmente devido à formação de depósitos e, no caso, de um meio de fermentação, adesão de células.

Por esta razão, Boyaval *et al.* (1987) sugerem um processo combinado de ultrafiltração, para separação e concentração celular seguido de electrodiálise, para concentração e purificação do lactato. Portanto, a necessidade de um tratamento prévio (filtração, adsorção com carvão activado), a fim de prolongar o tempo de vida das membranas torna o processo de electrodiálise mais complicado e leva a custos adicionais. Este tratamento, porém, não elimina uma operação de limpeza das

membranas, sendo necessário desmontar o módulo, o que é bastante moroso.

Nos processos de extracção com solventes utiliza-se um ou mais solventes orgânicos, que devem ser praticamente insolúveis no meio de fermentação, selectivos para o produto desejado e não tóxicos para os microorganismos. Estas três condições são geralmente difíceis de conseguir e os solventes apresentam quase sempre alguma toxicidade. Uma das soluções utilizadas para proteger as células do efeito tóxico do solvente é por imobilização destas, por exemplo, por encapsulação em alginato (Yabannavar e Wang, 1991). Outra possibilidade consiste em usar membranas a fim de prevenir a formação de emulsões e retardar o fluxo de solvente até ao meio de fermentação, reduzindo, deste modo, o seu efeito inibidor.

Os extraentes mais usados na remoção de ácidos orgânicos, já referidos no capítulo 2, têm sido as aminas terciárias, nomeadamente a Alamina 336. No entanto, na produção de ácido láctico, como o pKa é 3.86 e como a fermentação ocorre a pH neutro, entre 5 e 7, estas aminas não conseguem extrair o lactato do meio de fermentação, a não ser após a fermentação e após correcção de pH de modo a obter um $\text{pH} < \text{pKa}$. Esta é, portanto, uma alternativa onerosa e que não permite a fermentação extractiva de lactato.

Apenas os compostos permutadores de aniões permitem a extracção de lactato numa gama de pH compatível com o processo de fermentação.

O uso destes extraentes, como Aliquat 336, tem sido referido quer na extracção de aminoácidos, quer na de ácidos orgânicos, nomeadamente do ácido láctico (Roffler, 1986; Seevaratnam *et al.*, Hano *et al.*, 1993) mas sempre após fermentação.

O efeito tóxico do extraente é apontado como a principal causa para que o processo integrado fermentação/extracção não seja viável. No entanto, não foi estudada a hipótese do uso de membranas, a fim de evitar emulsões e desse modo retardar o efeito tóxico do extraente, o que se reportará neste capítulo.

5.3 - Materiais e Métodos

5.3.1 - Microrganismo e meio

Foi usado um microrganismo do tipo heterofermentativo facultativo, *Lactobacillus rhamnosus* NRRL B445 e um meio de cultura MRS, habitualmente usado neste tipo de fermentações cuja composição é a seguinte: 5 g/L de extracto de levedura, 1 g/L de extracto de carne, 10 g/L de triptona, 2 g/L de KH_2PO_4 , 10 g/L de acetato de sódio, 2 g/L de citrato de amónia, 0.2 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g/L de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1 mL/L de Tween 80. O pH do meio foi ajustado a 6.3. A glucose foi usada como fonte de carbono e a sua concentração foi de 60 g/L.

5.3.2 - Estudos de toxicidade da fase orgânica

De modo a obter um meio saturado, quer em diluente quer em extraente, foram adicionadas ao meio de fermentação as quantidades de diluente (Shellsol A) e extraente (Aliquat 336) referidas na literatura como valores de solubilidade em água e que são respectivamente, 0.19 $\mu\text{L}/\text{mL}$ e 2.03 $\mu\text{L}/\text{mL}$ (Playne e Smith, 1983), supondo que a composição do diluente Shellsol A é maioritariamente xileno (Boey *et al.*, 1987). A partir desse meio saturado, foram preparados meios com 10% e 1% do valor de saturação para cada um dos compostos referidos, por diluição sucessiva (1/10) com meio fresco. Os meios foram então inoculados.

Para avaliar o efeito tóxico individual do diluente (Shellsol A) fez-se contactar iguais volumes de água e Shellsol A durante 4 horas e, após separação de fases, a água foi usada para preparar o meio fermentativo, que seguidamente foi inoculado. Admitiu-se que após 4 horas de contacto a fase aquosa estava saturada em Shellsol A.

5.3.3 - Estudo da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa

Foram testados três modos diferentes de contacto: dispersão da fase orgânica na fase aquosa, membrana líquida e membrana líquida suportada.

Nos testes de dispersão foram usados iguais volumes de meio de fermentação e de fase orgânica (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol (% ponderais) que contactaram durante 4 horas sob forte agitação. Após decantação o meio foi transferido e inoculado.

No caso da membrana líquida e membrana líquida suportada evitou-se a formação de emulsões. Em ambos os casos, promoveu-se o contacto de 10 ml de fase orgânica com 150 ml de meio, durante 4 horas, usando as células representadas nas Figuras 2.3 e 2.4, com uma agitação de 100 rpm. Os meios foram então inoculados.

5.3.4 - Influência da razão volume de fase aquosa/superfície de contacto no efeito de toxicidade

Foram realizados ensaios em que se fez contactar diferentes volumes de água com um volume fixo de fase orgânica (30% Aliquat 336 + 70% Shellsol A) no contactor de fibras ocas, obtendo-se assim diferentes razões de volume de fase aquosa/superfície de contacto.

Os caudais das duas fases foram mantidos num valor relativamente baixo ($Re_{aq} = Re_{org} = 1$) de modo a que a operação decorresse livre de emulsões. O tempo de contacto foi de 1 hora sendo a concentração de amina na água posteriormente analisada.

Na experiência na qual a razão volume fase aquosa/área membrana foi constante e igual a 2 o contacto foi mantido durante mais 10 h.

5.3.5 - Procedimento experimental nas fermentações

Todas as experiências foram realizadas em duplicado e para cada uma das condições testadas fez-se uma fermentação de controlo com o objectivo de comparar com as fermentações realizadas com meio ao qual foi adicionado fase orgânica, ou cuja fase aquosa contactou previamente com a fase orgânica.

Utilizaram-se frascos encapsulados de 100 ml e a fermentação decorreu a uma temperatura de 42°C e com uma agitação de 120 rpm sem

controlo de pH. Os frascos foram inoculados a 10% (v/v) com uma cultura de *Lactobacillus rhamnosus* na fase exponencial de crescimento.

As concentrações de ácido láctico, glucose e massa celular foram determinadas ao longo do tempo.

Todo o processo de manuseamento da cultura bem como o processo de fermentação foram realizados em condições de esterilidade.

5.3.6 - Processo integrado de fermentação extractiva

A Figura 5.1 mostra a instalação experimental utilizada no processo integrado.

Nestes ensaios foram utilizados reactores biológicos (SGI, França) de 2L (reactor de controlo) e 7L, com controlo de pH, temperatura e agitação. Os volumes úteis de reactor utilizados foram de 1L e 5L, respectivamente. A agitação utilizada foi de 150 rpm, o pH foi controlado a 6.3 com adição de uma solução 25% (p/v) de NH_4OH . A temperatura foi mantida constante a 42°C. Ambos os reactores foram previamente esterilizados a 121°C durante 30 min. Depois, o meio previamente esterilizado em autoclave foi introduzido no reactor, bem como a solução de glucose (100 g/L) esterilizada em separado (para evitar a reacção de Maillard), através de conexões estéreis.

Os reactores foram inoculados com uma cultura de *Lactobacillus rhamnosus* na fase exponencial de crescimento para uma concentração final de 10% (v/v).

Os volumes das fases orgânica e de reextracção foram 250 mL e 1.25 L, respectivamente. A fase orgânica usada é constituída por 30% Aliquat 336 e 70% Shellsol A (% ponderais) e a fase de reextracção por uma solução aquosa de NaCl 1M. Foi ainda realizado um ensaio usando os volumes de 0.5 L, 250 mL e 0.5 L para as fases aquosa (fermentação), orgânica e de reextracção, respectivamente.

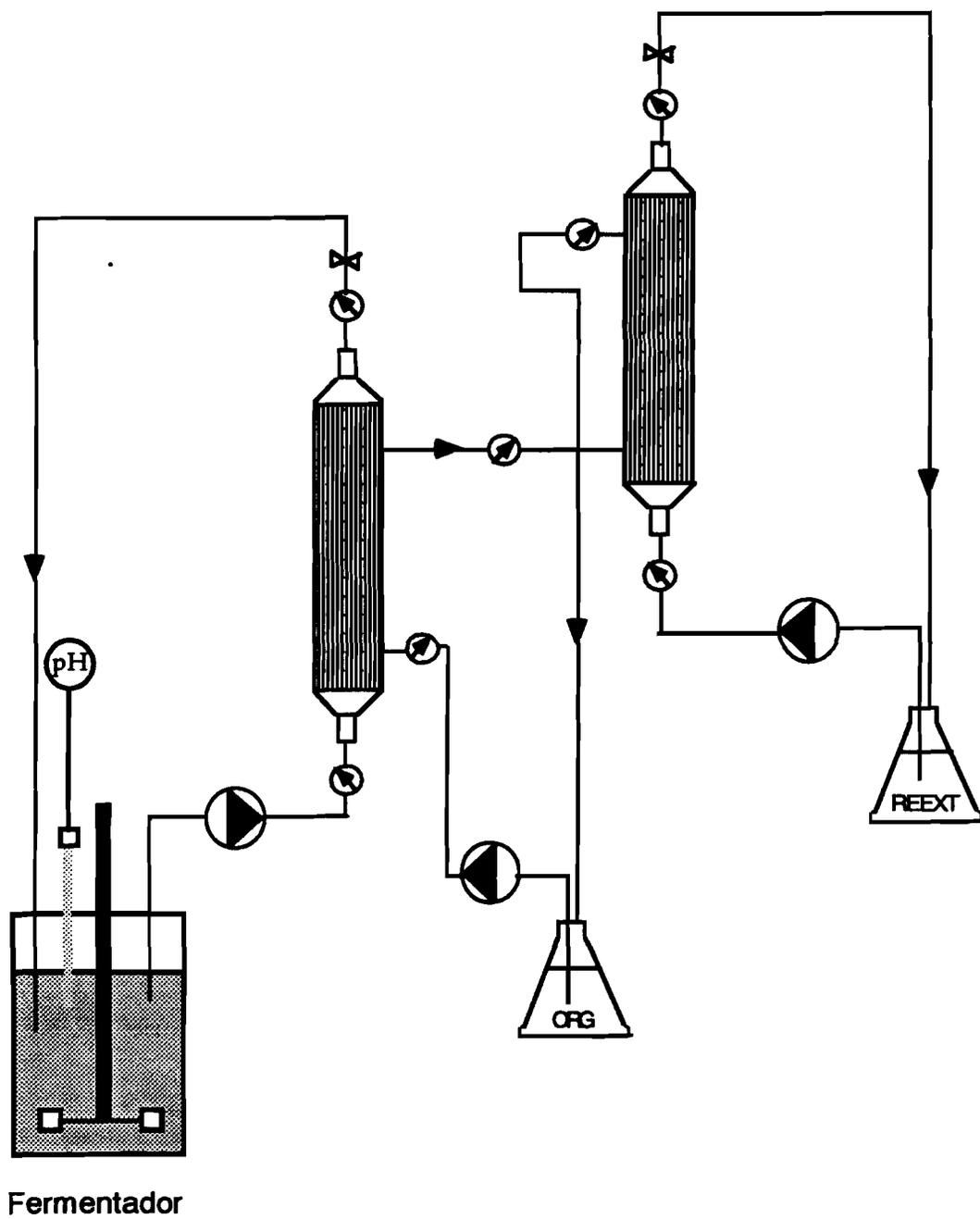


Figura 5.1 - Instalação experimental do processo integrado de fermentação extractiva.

5.3.7 - Métodos analíticos

5.3.7.1 - Determinação da concentração de glucose e de ácido láctico

As amostras foram previamente centrifugadas a 800 rpm (Sigma 4K10, Alemanha) durante 20 minutos, diluídas e filtradas usando um filtro com diâmetro de poro 0.2 μm , de modo a garantir remoção total de células.

A concentração de glucose e de ácido láctico foi determinada por HPLC, de acordo com o método descrito em 2.4.5.

5.3.7.2 - Determinação da concentração de células

A concentração de células foi determinada pelo método gravimétrico. Filtraram-se 10 mL de amostra usando um filtro com 0.2 μm de diâmetro de poro, previamente seco numa estufa a 105°C até peso constante. O filtro com as células foi então seco, também até peso constante, numa estufa a 105°C.

Depois foi pesado e descontado o peso seco do filtro, obtendo-se a concentração de células em g peso seco/L de amostra.

Foi feita uma curva de calibração usando outros 10 mL de amostra e lendo a densidade óptica a 610 nm com um espectrofotômetro de duplo feixe (Jasco, Modelo 7800 UV/ViS, Japão). Preparam-se vários padrões por diluição sucessiva da amostra inicial com meio de fermentação de modo a obter densidades ópticas inferiores a 0.5.

Deste modo é possível obter uma relação linear entre a densidade óptica e a concentração de células (g peso seco/L) obtida no método gravimétrico.

A concentração de células das amostras dos ensaios de fermentação foi determinada, medindo a densidade óptica das amostras e recorrendo à curva de calibração, previamente realizada.

5.3.7.3 - Determinação da concentração de amina quaternária em solução aquosa

A concentração de amina quaternária no meio de fermentação foi determinada por titulação com uma solução de AOT e usando eosina como indicador (AOAC, 1990).

5.4 - Resultados e Discussão

É analisado o efeito tóxico da fase orgânica utilizada e, uma vez que o efeito tóxico pode ser causado devido à presença de emulsões, avalia-se também o efeito de diferentes condições de contacto do meio de fermentação com a fase orgânica, quer promovendo a formação de emulsões, quer evitando-as utilizando membranas. No caso do contacto no módulo de fibras ocas é avaliada a influência da razão volume de fase aquosa/área de membrana no processo fermentativo. Por último, estuda-se o modo de integração do processo fermentação/extracção tendo em conta o impacto do meio de fermentação no processo extractivo a nível de estabilidade de operação e a nível de velocidade de transferência de massa; avalia-se ainda a influência da razão volume de fermentador/área de membrana na produção de ácido láctico, uma vez que a razão V/A tem de ser, por um lado, suficientemente elevada para extrair todo o ácido láctico que se vai produzindo e, por outro lado, suficientemente pequena para impedir que se atinjam níveis de concentração da fase orgânica no fermentador inibidores.

5.4.1 - Estudos de toxicidade da fase orgânica

Verificou-se uma inibição total na actividade fermentativa usando um meio de fermentação com 10% e 100% da concentração de saturação em extraente e diluente. Com 1% de saturação a fermentação é apenas ligeiramente afectada. Neste caso, observam-se curvas de consumo de substrato (glucose) e de produção de ácido láctico semelhantes às da fermentação de controlo (Figura 5.2a e Figura 5.2b).

Os parâmetros mais afectados são a velocidade de crescimento e a concentração celular. A concentração máxima de células (X_{max}) é de 3.65

g/L enquanto na fermentação de controlo esse valor é de 4.24 g/L (Figura 5.2c). No entanto, como o consumo de substrato e a produção de ácido láctico não são afectados, isto indica um aumento da actividade específica dos microrganismos quando em presença de condições adversas (agente químico inibidor). Na literatura este efeito é referido para situações análogas em diferentes processos fermentativos (Pirt, 1975).

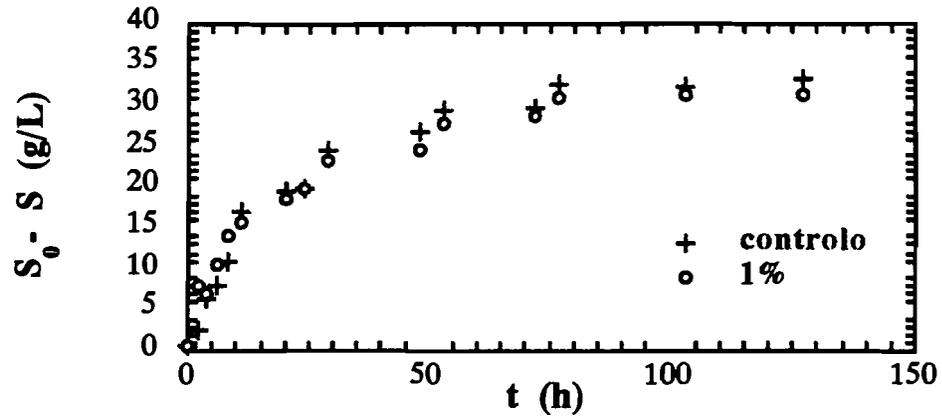
Sendo a fase orgânica constituída por extraente e diluente e como foi estudada a toxicidade global da fase orgânica não é possível afirmar qual dos constituintes é o responsável pelo efeito tóxico observado. Com o objectivo de identificar o efeito tóxico individual de cada constituinte da fase orgânica, foi estudado o efeito tóxico do diluente e verificou-se que este (Shellsol A) não é tóxico para esta cultura microbiana, mesmo utilizando a sua concentração de saturação, sendo as curvas de consumo de substrato, ácido láctico e concentração celular semelhantes às da fermentação de controlo (Figura 5.3a,b,c).

5.4.2 - Estudo da toxicidade da fase orgânica em diferentes condições de contacto com a fase aquosa

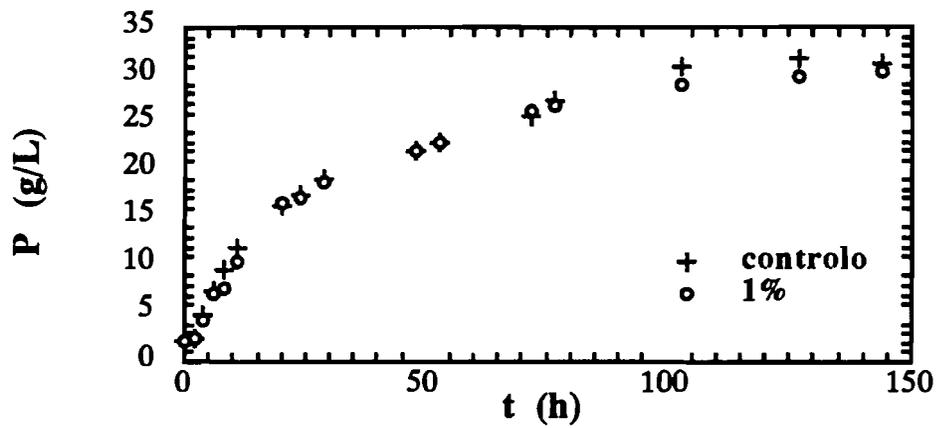
No caso de dispersão da fase orgânica no meio de fermentação não ocorreu qualquer crescimento celular após inoculação do reactor. Devido à formação de emulsões o meio de fermentação ficou turvo o que pode indicar desnaturação de constituintes do meio.

Nas configurações membrana líquida e membrana líquida suportada evitou-se a formação de emulsões. A razão volume de meio de fermentação/área da membrana foi de 10, em ambos os casos, e o contacto das duas fases foi mantido durante 4h. No entanto, o processo de fermentação também não se desenvolveu após inoculação do meio de fermentação preparado com fase aquosa após contacto na membrana líquida. Pelo contrário, na membrana líquida suportada a fermentação foi apenas ligeiramente afectada, indicando que o uso da membrana de suporte retarda a saturação do meio de fermentação.

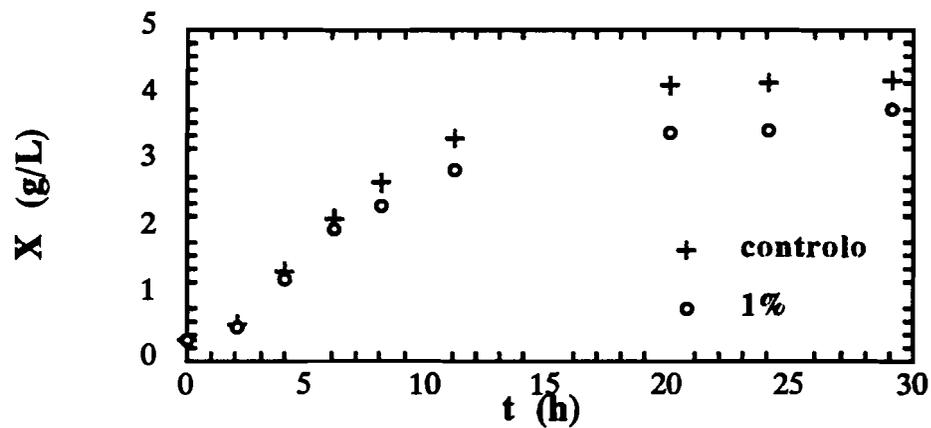
As Figuras 5.4a e 5.4b mostram que quer o consumo de substrato quer a produção de ácido láctico são semelhantes às obtidas na fermentação de controlo.



(a)

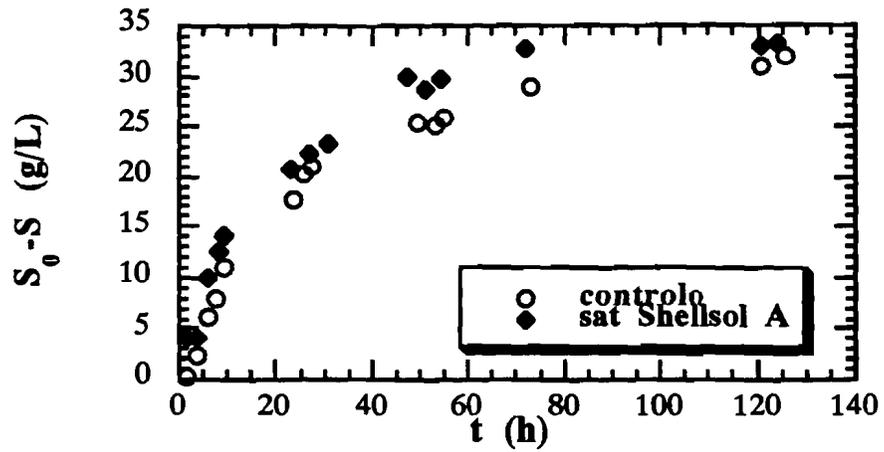


(b)

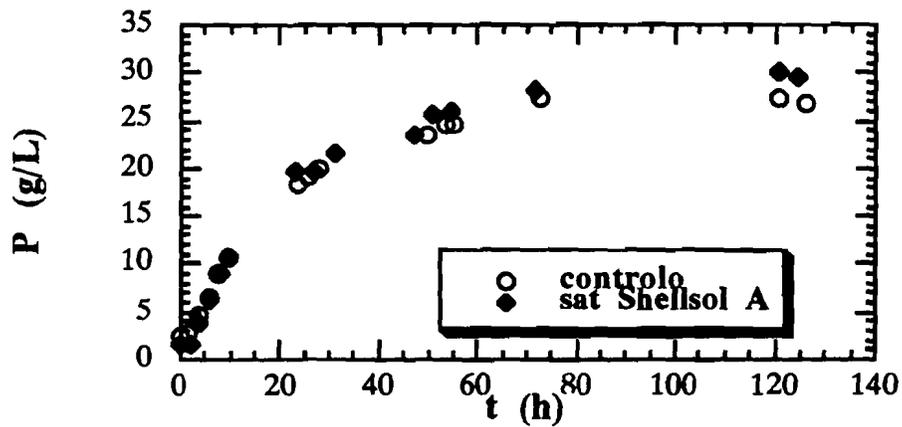


(c)

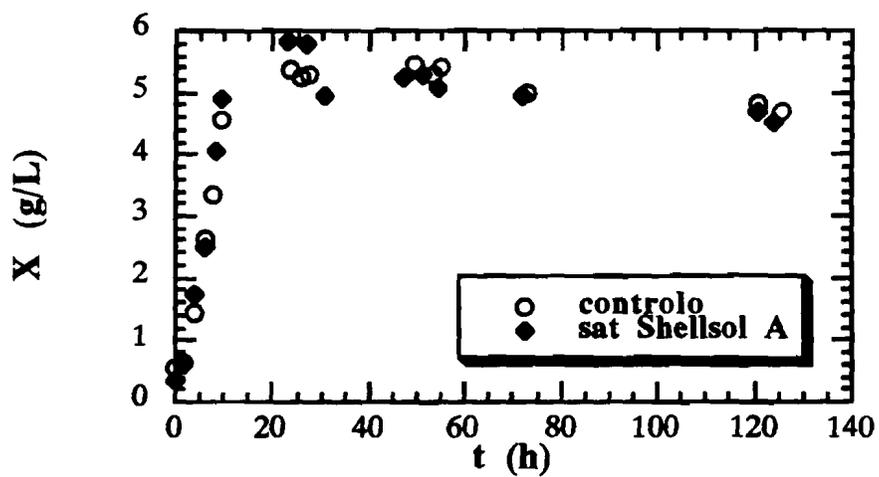
Figura 5.2 - Comparação do consumo da substrato (S_0-S), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação com 1% da concentração de saturação em extraente e diluente.



(a)

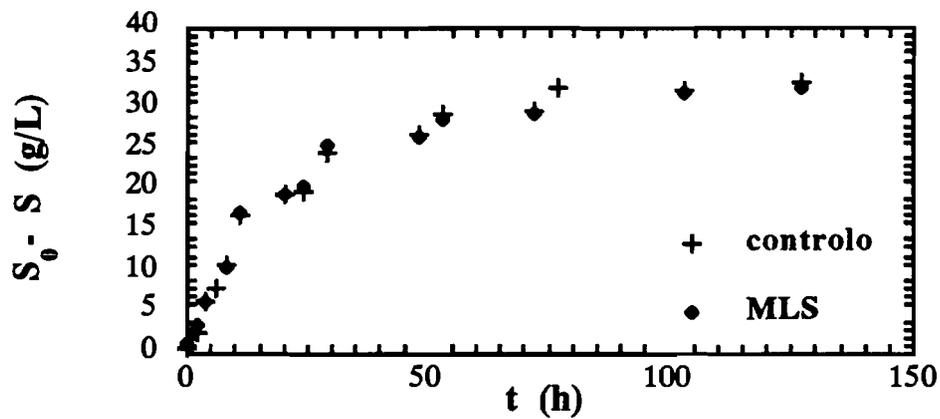


(b)

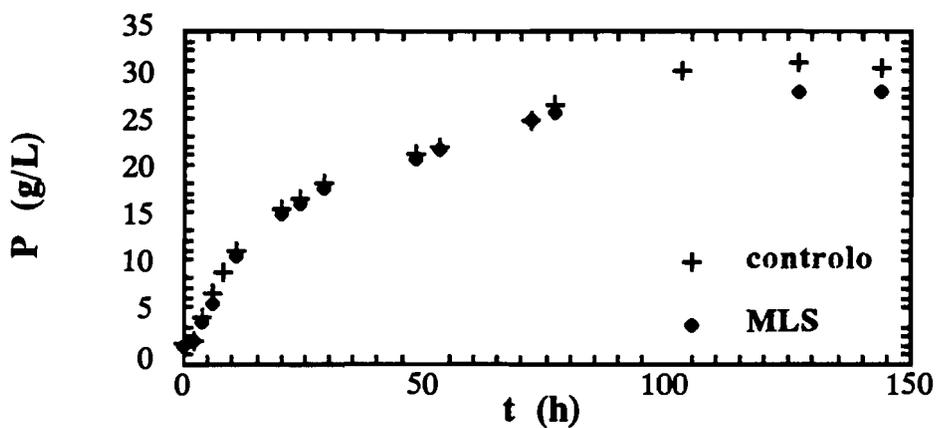


(c)

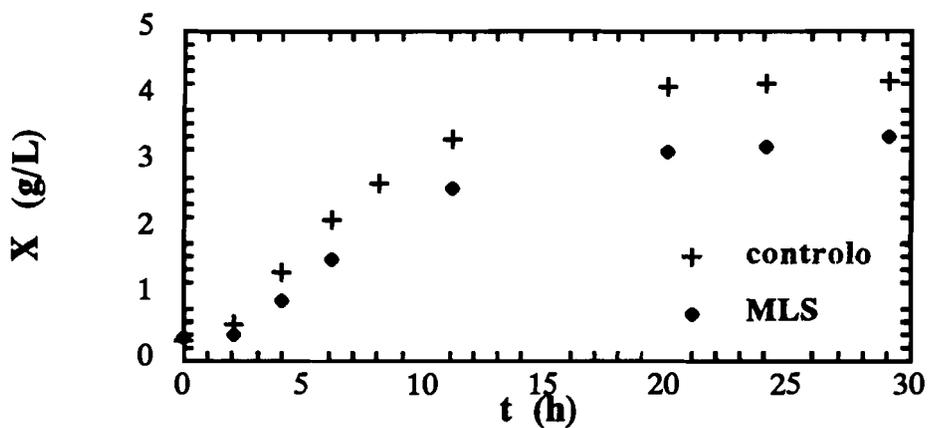
Figura 5.3 - Comparação do consumo de substrato (S_0-S), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) nas fermentações de controle e saturada com diluente.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4 - Comparação do consumo da substrato ($S_0 - S$), ácido láctico produzido (P) e concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação após contacto do meio na membrana líquida suportada (MLS).

A concentração celular é, no entanto, inferior à obtida na fermentação de controlo sendo $X_{\max} = 3.43$ g/L. Pode também observar-se uma fase de lactência de 1h, isto é, não existe crescimento celular durante esse período inicial e só depois desse período é que a fermentação tem início (Figura 5.4c). A Figura 5.5 mostra a curva de crescimento específico $\mu = 1/X \, dX/dt$ sendo bem nítida essa fase de lactência. O valor de μ_{\max} obtido é $0.47 \, \text{h}^{-1}$ o que representa um ligeiro decréscimo relativamente à fermentação de controlo, $\mu_{\max} = 0.54 \, \text{h}^{-1}$. As curvas representadas na Figura 5.5 foram obtidas por derivação numérica usando os valores de concentração celular (X) obtidos em função do tempo de fermentação (Figura 5.2c).

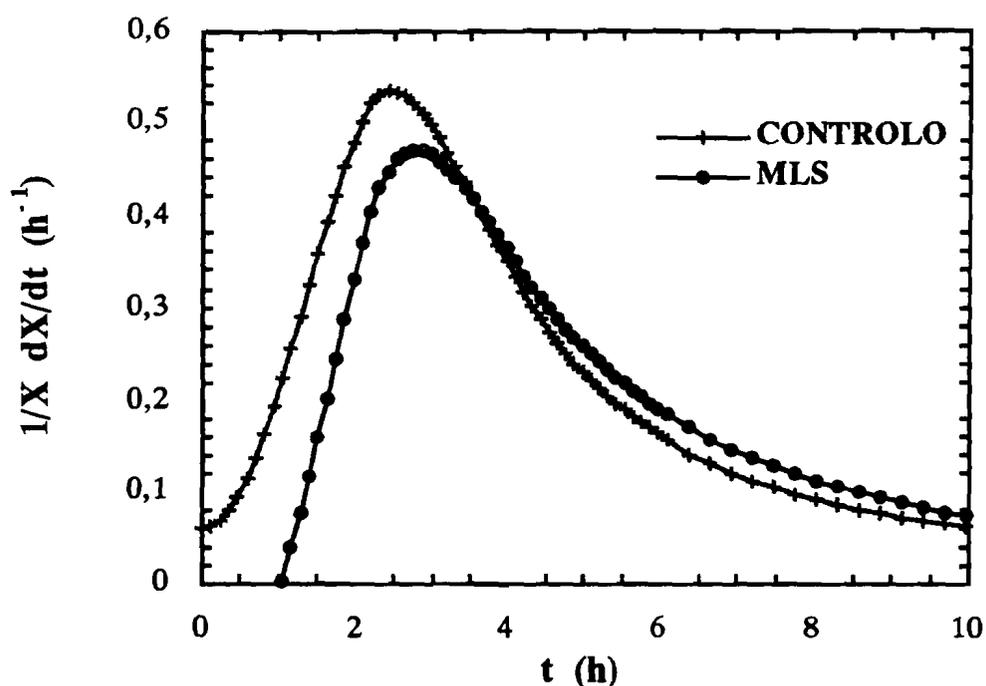


Figura 5.5 - Comparação da velocidade de crescimento específico ($\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$) na fermentação de controlo e na fermentação após contacto do meio na membrana líquida suportada (MLS).

Mais uma vez se verifica o aumento da actividade específica dos microrganismos, já referida em 5.4.1, quando em presença de condições adversas, pois apesar da taxa de crescimento específica ser afectada, esse comportamento não se reflecte quer no consumo de substrato quer na produção de ácido láctico.

5.4.3 - Influência da razão volume da fase aquosa/superfície de contacto no efeito de toxicidade

Foram testadas várias razões de volume de fase aquosa/área de membrana entre $0.04 \text{ m}^3/\text{m}^2$ e $2 \text{ m}^3/\text{m}^2$. Sendo a área da membrana 2500 cm^2 , foram usados volumes de água entre 100 mL e 5 L.

A Tabela 5.1 mostra os valores de concentração de amina atingidos na fase aquosa e as correspondentes percentagens de saturação. O módulo foi operado durante 1 hora com baixos caudais de ambas as fases a que correspondem números de Reynolds de ambas as fases iguais a 1.

Tabela 5.1 - Influência da razão volume de fase aquosa/superfície de contacto na concentração de amina presente na fase aquosa.

Módulo de fibras ocas - tempo de contacto: 1 h $Re_{aq} = Re_{org} = 1$

V/A (m^3/m^2)	C _{amina} (ppm)	% Saturação
0.04	1682	94
0.2	1745	98
0.4	1792	100
1.2	1073	60
2	541	30

No caso da percentagem de saturação em amina mais baixa (30%) a que corresponde uma razão volume de fase aquosa/superfície de contacto igual a $2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ o período de contacto foi prolongado durante 10 h, ao fim do qual a percentagem de saturação em amina foi de 90% (Figura 5.6).

Como seria expectável a concentração de amina na fase aquosa depende da razão volume de fase aquosa/superfície de contacto usada, obtendo-se os valores mais elevados de percentagem de saturação para mais baixas razões V/A. No entanto, o tempo de exposição, ou de contacto entre as duas fases é também determinante, já que, para uma razão V/A constante, atingir a saturação é apenas uma questão de tempo, como se pode verificar, prolongando o período de contacto.

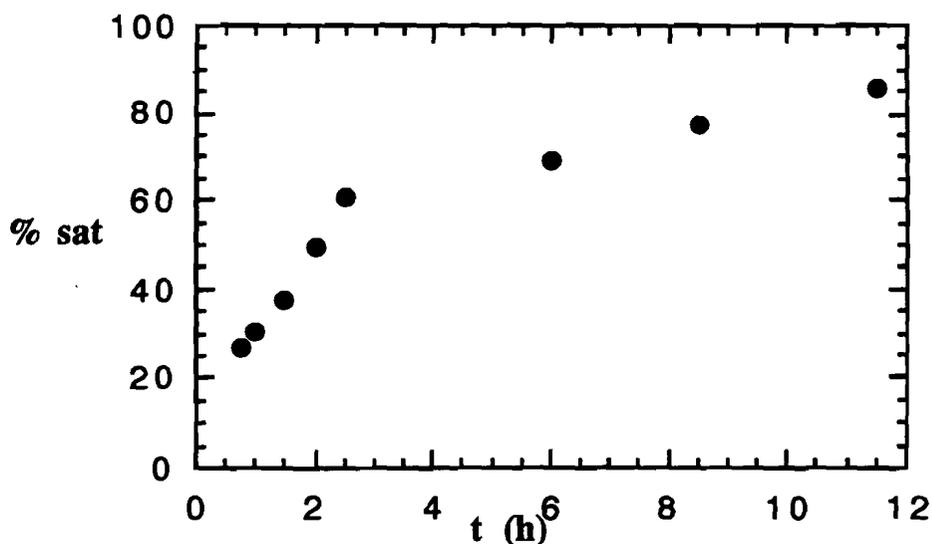


Figura 5.6 - Evolução da percentagem de saturação em amina da fase aquosa com o tempo (contacto das fases aquosa e orgânica no módulo de fibras ocas - $V/A = 2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ - $Re_{\text{aq}} = Re_{\text{org}} = 1$).

5.4.4 - Processo integrado de fermentação extractiva

Antes de integrar os processos de fermentação e extracção/reextracção é necessário conhecer qual o efeito de um meio complexo, como é o meio de fermentação, no processo de extracção/reextracção de lactato. Se existe desnaturação de constituintes do meio, nomeadamente de proteínas, de que modo a presença de outros aniões, nomeadamente, sulfato e fosfato afectam o transporte do lactato, uma vez que também podem ser extraídos pela amina e se é possível obter uma operação estável durante um longo período de tempo, em presença de um meio com células.

Foi realizada uma experiência na qual a extracção ocorreu após a fermentação ter terminado, sendo a concentração de lactato de 65 g/L.

A Figura 5.7 mostra a concentração de ácido láctico no fermentador e na fase de reextracção, podendo observar-se o decréscimo de ácido láctico no fermentador de 65 g/L para 45 g/L. Na fase de reextracção consegue-se uma concentração de ácido láctico de 38 g/L, o que representa também um efeito de concentração, visto que se extraem apenas 20 g/L e se obtém o

dobro da concentração na fase de reextracção. A seta na Figura 5.7 indica o momento em que teve início o processo de extracção/reextracção .

Durante todo o ensaio (5 dias) a operação é estável, não se verificando presença de emulsões. No entanto, o valor do coeficiente de transferência de massa para o processo de reextracção é, neste caso, $\bar{K}_r = 2.00 \pm 0.05 \times 10^{-6}$ cm/s, isto é, cerca de 3 vezes inferior ao valor obtido nas experiências de extracção/reextracção atrás descritas. Isto pode ser devido ao transporte competitivo de outros aniões, embora sendo a concentração destes bastante inferior à do lactato não deva afectar substancialmente o transporte deste, ou então pode ser devido a uma redução da área efectiva de transferência de massa por deposição de células na superfície da membrana.

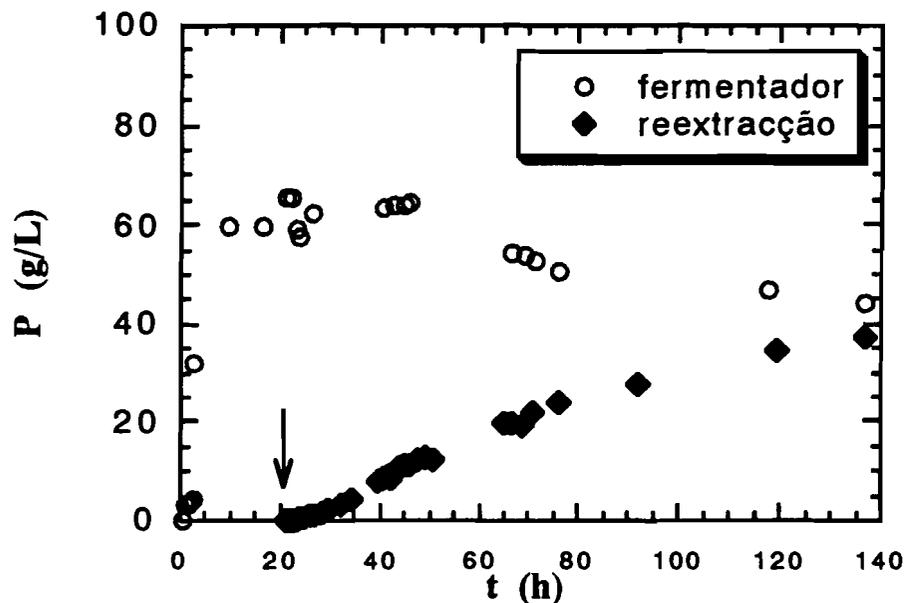


Figura 5.7 - Concentração de ácido láctico no fermentador e na fase de reextracção para um processo de extracção após fermentação.

Numa experiência integrada de fermentação/extracção pretende-se que a concentração de produto inibidor no interior do fermentador permaneça constante e num valor relativamente baixo. Na produção de ácido láctico pretende-se um valor entre 15 g/L e 25 g/L, uma vez que para 25 g/L a velocidade específica de crescimento (μ) é metade do seu valor máximo (μ_{max}).

É necessário deixar a fermentação evoluir até se atingir essa concentração de ácido láctico e, nesse momento, iniciar o processo de extracção/reextracção do ácido láctico usando os dois módulos de fibras ocas em série, sendo o meio de fermentação recirculado continuamente para o fermentador. A escolha do momento exacto de ligação do fermentador aos módulos de fibras ocas é crítico, uma vez que, estando a fermentação numa fase exponencial de crescimento, basta um pequeno atraso para que a concentração de ácido láctico seja já muito elevada.

A Figura 5.8 mostra o consumo de substrato, a produção de ácido láctico e a concentração celular para uma experiência integrada, isto é, em que o processo de extracção/reextracção se realiza com a fermentação a decorrer.

Destas figuras ressaltam três aspectos:

- (i) a integração foi tardia;
- (ii) a superfície de membrana usada foi insuficiente;
- (iii) existe uma inibição progressiva do processo de fermentação devido ao contacto com a fase orgânica.

A integração foi tardia porque a concentração de ácido láctico (P) é já muito elevada, de 39 g/L, quando se inicia o processo de extracção/reextracção ($t = 10$ h) (Figura 5.8b) e a concentração celular nessa altura é já muito próxima do valor máximo ($X_{\max} = 13$ g/L) (Figura 5.8c).

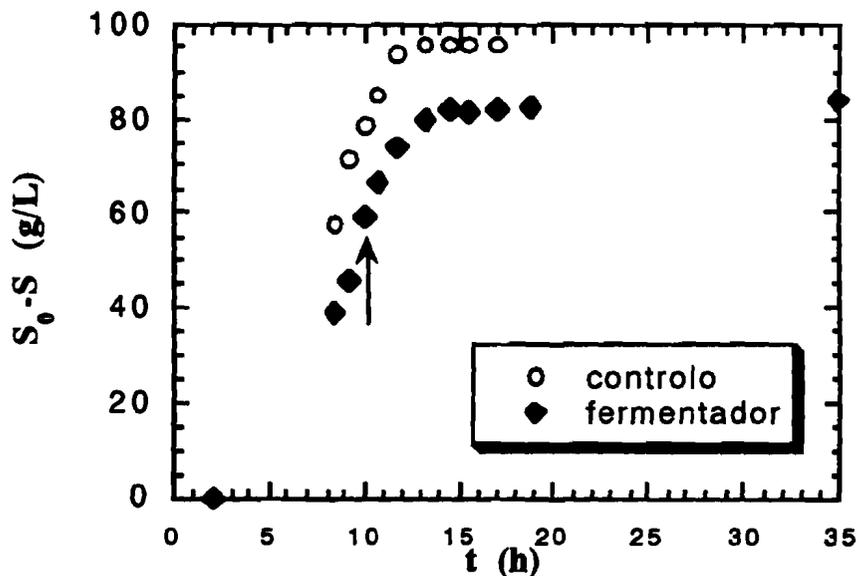


Figura 5.8a - Consumo de substrato (S_0-S) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.

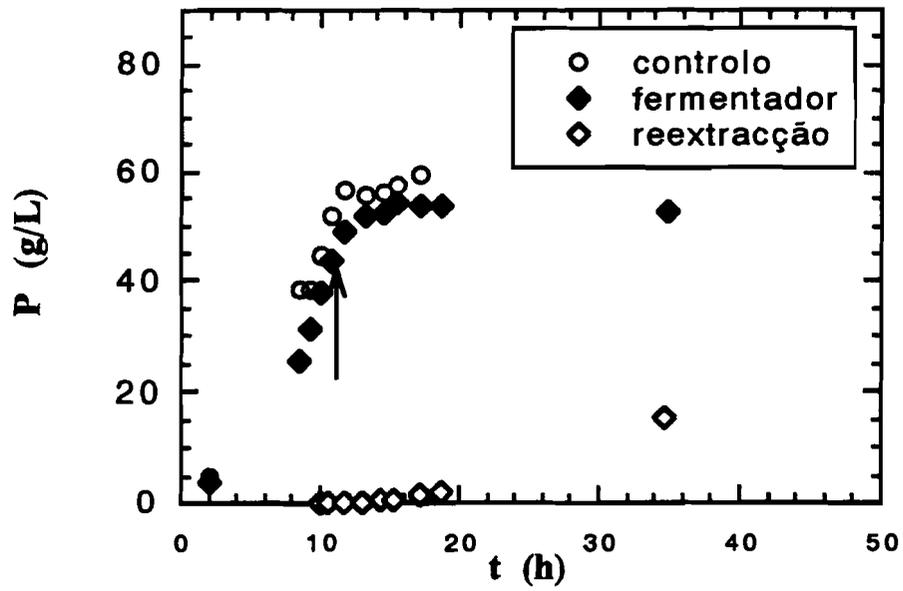


Figura 5.8b - Concentração de ácido láctico (P) na fermentação de controlo e no fermentador e na fase de reextracção, para a fermentação integrada.

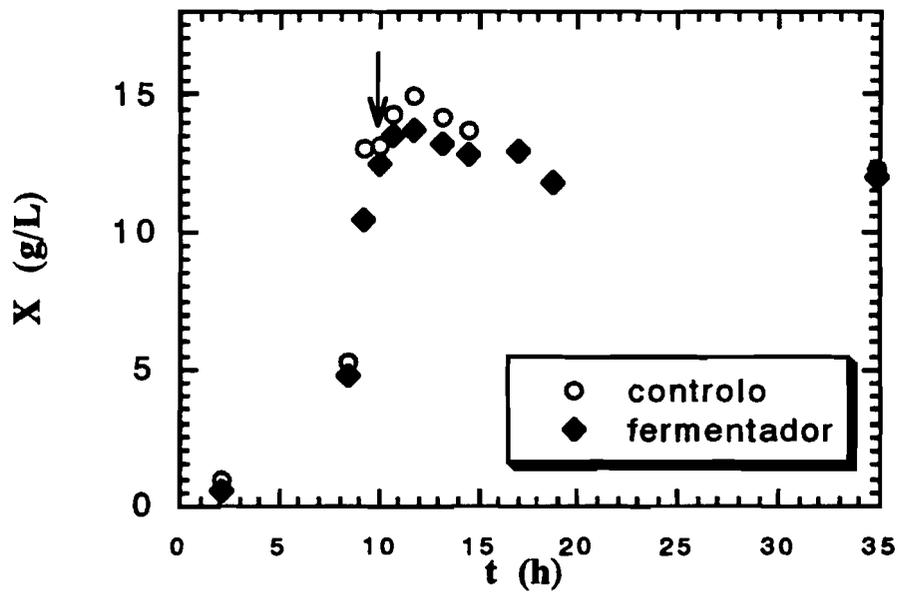


Figura 5.8c - Concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.

A área de membrana usada revelou-se insuficiente para extrair todo o ácido láctico que se vai produzindo, uma vez que a concentração de ácido láctico no decorrer do processo integrado aumenta de 39 g/L para 52 g/L.

Nota-se uma inibição progressiva, pois a partir do instante (10 h) em que se inicia o processo de extracção/reextracção, o consumo de substrato passa de 60 g/L para 80 g/L mas acaba por estabilizar nesse valor, isto é, a fermentação integrada não consegue prosseguir, existindo uma concentração residual de glucose de 27 g/L. Pelo contrário, na fermentação de controlo a glucose é completamente consumida (Figura 5.8a).

A Tabela 5.2 apresenta os valores de concentração de amina e a respectiva percentagem de saturação no fermentador e na fase de reextracção. Estes valores são sempre inferiores na fase de reextracção atingindo no final 20% da concentração de saturação no fermentador e 9% na fase de reextracção.

Tabela 5.2 - Concentração de amina nas fase aquosa e de reextracção para o ensaio integrado fermentação/extracção.

$$V_{\text{fermentador}} / A_{\text{membrana}} = 2 \text{ m}^3/\text{m}^2$$

Fase	t _{contacto} (h)	C _{amina} (ppm)	% Saturação
Aquosa (fermentador)	2	114	6
	25	353	20
Reextracção	3.5	84	5
	25	161	9

Portanto, pode concluir-se que além do instante em que se faz a integração do processo o outro factor crítico para uma integração eficaz é a escolha de uma razão volume de meio de fermentação/superfície de membrana (V/A) adequada de modo a extrair todo o ácido láctico que se vai produzindo.

Realizou-se uma segunda experiência, na qual, a integração do processo extractivo se fez mais cedo, quando a concentração de ácido láctico no fermentador era apenas de 13 g/L. Pretende-se com este procedimento iniciar o processo de fermentação extractiva ainda numa fase de crescimento celular, para a qual a inibição causada pelo produto seja relativamente baixa. Usou-se uma razão V/A bastante mais pequena ($V_{\text{fermentador}}/A_{\text{membrana}} = 0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2$) para poder extrair todo o ácido láctico que se ia produzindo, mas correndo o risco de, com isso, atingir mais rapidamente níveis de concentração de amina no fermentador completamente inibidores.

A Figura 5.9 mostra que a fermentação pára a partir do momento da integração ($t = 6 \text{ h}$) pois quer o consumo de substrato (S_0-S), quer o ácido láctico produzido, quer a concentração celular (X) permanecem constantes a partir desse instante.

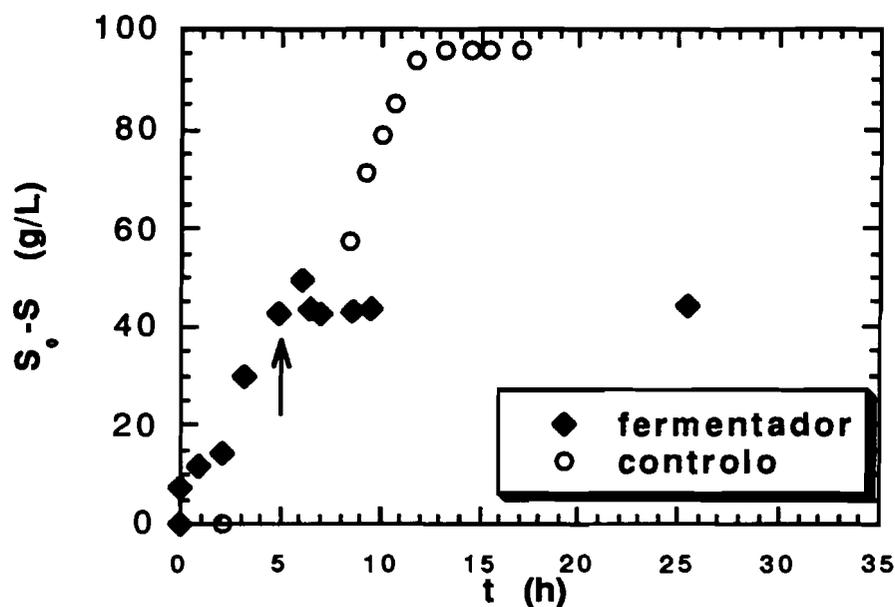


Figura 5.9a- Consumo de substrato (S_0-S) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.

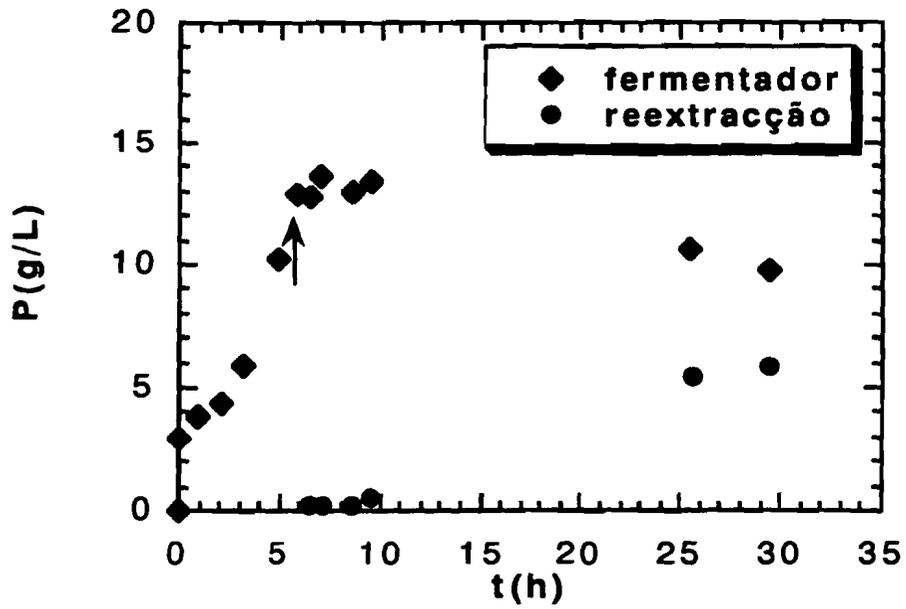


Figura 5.9b - Concentração de ácido láctico (P) no fermentador e na fase de reextração para a fermentação integrada.

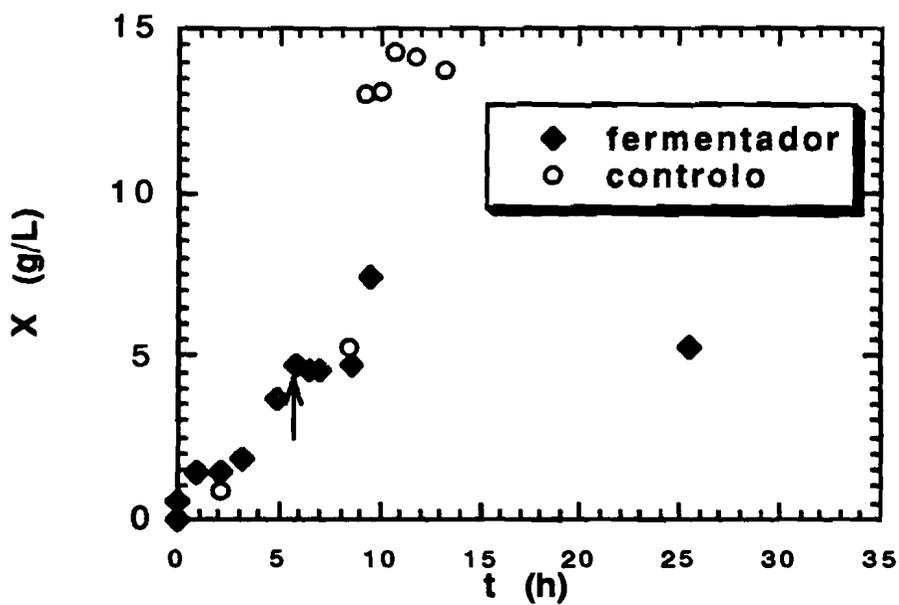


Figura 5.9c - Concentração celular (X) na fermentação de controlo e na fermentação integrada.

De facto, a concentração de amina no fermentador atinge 29% do valor de saturação logo ao fim da primeira hora de contacto, valor esse que inibe por completo a fermentação (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Concentração de amina nas fases aquosa e de reextracção para o segundo ensaio integrado fermentação/extracção.

$$V_{\text{fermentador}} / A_{\text{membrana}} = 0.2 \text{ m}^3 / \text{m}^2$$

Fase	t _{contacto} (h)	C _{amina} (ppm)	% Saturação
Aquosa (fermentador)	1	523	29
	3.5	1430	80
	23.5	1620	91
Reextracção	1	187	10
	3.5	310	17
	23.5	329	18

Torna-se portanto, difícil escolher uma razão volume de fermentador/área de membrana que seja simultâneamente, suficientemente pequena para garantir uma extracção eficaz de lacato do meio de fermentação e suficientemente grande para impedir que a concentração de amina atinja valores muito elevados no fermentador.

Uma possibilidade de impedir a perda de extraente para o meio de fermentação é aplicar um gel na membrana. Este método foi desenvolvido por Smolders e colaboradores (Neplenbroek *et al.*, 1992) para evitar a formação de emulsões e estabilizar a fase orgânica no interior dos poros da membrana. A velocidade de transferência de massa pode, no entanto, apresentar um decréscimo, devido à resistência adicional da camada de gel.

5.5 - Conclusões

A amina quaternária (Aliquat 336) tem um carácter muito tóxico mesmo em concentrações muito baixas. O diluente (Shellsol A), contudo, não apresenta toxicidade para estes microrganismos.

O uso de membranas evita a formação de emulsões e retarda a saturação do meio de fermentação. Os ensaios com membrana líquida suportada mostraram que na velocidade de produção de ácido láctico e o rendimento não são afectados, verificando-se apenas uma ligeira redução do crescimento celular. No entanto, a razão volume do meio de fermentação/área da membrana foi bastante elevada ($V/A = 10$) e o tempo de contacto relativamente pequeno ($t = 4$ h), impedindo por isso que a concentração de amina atingisse níveis muito elevados.

Mostrou-se ser possível realizar o processo de extracção/reextracção com um meio de fermentação complexo e com células, não se verificando formação de emulsões. A velocidade de transferência de massa é, no entanto, inferior ao valor obtido com uma solução de lactato.

O processo integrado usando contactores de fibras ocas pode ser vantajoso se se conseguir reduzir a perda de extraente. Uma adequada razão volume de fermentador/superfície de membrana, de modo a promover uma extracção eficaz e evitando simultaneamente que a amina atinja níveis inibitórios no meio de fermentação, é difícil de conseguir. Será necessário criar uma barreira que impeça a transferência da amina para a fase aquosa, por exemplo, por aplicação de um gel na membrana.

Bibliografia

AOAC Official Methods of Analysis (1990), 5ª Ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc. Publ., Virgínia, E.U.A.

Bar, R. e J.L. Gainer (1987), Acid fermentation in water-organic solvent two liquid phase systems, Biotechnol. Prog., **3**, 109-114.

Boey, S.C., M.C. del Cerro e D.L. Pyle (1987), Extraction of citric acid by liquid membrane extraction, Chem. Eng. Res. Dev., **65**, 218-223.

Boyaval, P., C. Corre e S. Terre (1987), Continuous lactic acid fermentation with concentrated product recovery by ultrafiltration and electro dialysis, Biotechnol. Lett., **9**, (3), 207-212.

Cho, T. e M.L. Shuler (1986), Multimembrane bioreactor for extractive fermentation, Biotechnol. Prog., **2**, (1) 53-60.

Dave, G., H. Blanck e K. Gustaffson (1979), Biological effects of solvent extraction chemicals on aquatic organisms. J. Chem. Tech. Biotechnol., **29**, 249-257.

Eysaondt, J. von e Ch. Wandrey (1989), Continuous, integrated product recovery of organic acids by electro dialysis demonstrated with the anaerobic production of acetic acid, Dechema Biotechnology Conference 3 - VCH Verlagsgesellschaft, pp. 1959-1062.

Gonçalves, L.M.D., A.M.R.B. Xavier, J.S. Almeida e M.J.T. Carrondo (1991), Concomitant substrate and product inhibition kinetics in lactic acid production, Enzyme Microb. Technol., **13**, 314-319.

Hano, T., M. Matsumoto, S. Venoyama, T. Ohtake, Y. Kawano e S. Miura (1993), Separation of lactic acid from fermented broth by solvent extraction, Bioseparation, **3**, 321-326.

Neplénbroek, A.M., D. Bargeman e C.A. Smolders (1992), Supported liquid membranes: stabilization by gelation, J. Memb. Sci., **67**, 149-165.

Pirt, S.J. (1975), Principles of microbe and cell cultivation, 2ª Ed., Blackwell Scientific Publ., London, G.B.

Playne, M.J. e B.R. Smith (1983), Toxicity of organic extraction reagents to anaerobic bacteria, Biotechnol. Bioeng., **25**, 1251-1265.

Roffler, S.R. (1986), Extractive fermentation - lactic acid and acetone/butanol production, Tese de Doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley, E.U.A.

Seevaratnam, S., O. Holst, S. Hjørleifsdóttir e B. Mattiasson (1991), Extractive bioconversion for lactic acid production using solid sorbent and organic solvent, Bioproc. Eng., **6**, 35-41.

Srivastava, A., P.K. Roychoudhury e V. Sahai (1992), Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin, Biotechnol. Bioeng., **39**, 607-613.

Tung, L.A. e C. Judson King (1994), Sorption and extraction of lactic and succinic acids at $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$. 1. Factors Governing Equilibria, Ind. Eng. Chem. Res., **33**, 3217-3223.

Yabannavar, V.M. e D.I.C. Wang (1991), Strategies for reducing solvent toxicity in extractive fermentations, Biotechnol. Bioeng., **37**, 716-722.

Zihao, W. e Z. Kefeng (1995), Kinetics and mass transfer for lactic acid recovered with anion exchange method in fermentation solution, Biotechnol. Bioeng., **47**, 1-7.

CAPITULO 6 - CONCLUSÕES GLOBAIS E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

6.1 - Conclusões

6.1.1 - Equilíbrio

6.1.2 - Cinética

6.1.3 - Processo integrado de fermentação e extracção/reextracção

6.2 - Sugestões de trabalho futuro

6.1 - Conclusões

6.1.1 - Equilíbrio

O modelo desenvolvido para extracção de lactato com um sal de uma amina quaternária (Aliquat 336) por um mecanismo de par iónico mostrou-se adequado para os processos de extracção e reextracção independentes, podendo ser utilizado para previsão de equilíbrio de qualquer ião monovalente ou ácido orgânico dissociado, incluindo aminoácidos.

No entanto, quando os processos de extracção/reextracção são realizados simultaneamente, usando membranas líquidas e diferentes concentrações iniciais de lactato e de agente de reextracção, é necessário ter em conta a contribuição de outros mecanismos de transporte além do mecanismo de par iónico inicialmente proposto.

Na presença de uma diferença de pressão osmótica inicial entre os compartimentos de alimentação e de reextracção observa-se transporte de cloreto de sódio o qual conduz à redução do cloreto disponível para ser transportado por um mecanismo de par iónico. A previsão de equilíbrio requer, neste caso, a determinação da contribuição relativa de cada um dos mecanismos envolvidos.

Este mecanismo alternativo foi observado em ambas as configurações estudadas (membrana líquida e membrana líquida suportada) sem que ocorra colapso da membrana.

6.1.2 - Cinética

Os estudos realizados permitiram concluir que o passo limitante no processo de transferência de massa é a resistência oferecida pela fase orgânica presente nos poros da membrana.

De modo a reduzir a resistência da membrana é necessário aumentar o coeficiente de difusão do complexo lactato-amina, aumentando a temperatura ou reduzindo a concentração de extraente. No entanto, quando se reduz a concentração de extraente, como o coeficiente de difusão aumenta com o decréscimo da concentração de amina, devido à diminuição da viscosidade da fase orgânica, mas o coeficiente de distribuição decresce, não se observa uma melhoria significativa na cinética do processo extractivo.

O contactor de fibras ocas revelou-se a configuração mais adequada tendo sido obtida uma grande estabilidade operacional, ausência de emulsões, além de apresentar como vantagem adicional, uma elevada área de transferência por volume de módulo.

O processo de transferência de massa não se mostrou dependente da hidrodinâmica das fases para as duas configurações de módulos usadas: plano e fibras ocas.

6.1.3 - Processo integrado fermentação e extracção/reextracção

A amina quaternária (Aliquat 336) é muito tóxica para o microrganismo usado, mesmo em concentrações inferiores às de saturação.

O uso de membranas evita a formação de emulsões retardando a saturação do meio de fermentação.

O processo integrado usando contactores de fibras ocas pode ser vantajoso se se conseguir reduzir a perda de extraente. Uma adequada razão volume de fermentador/superfície de membrana, de modo a promover uma extracção eficaz e evitando simultaneamente que a amina atinja níveis inibitórios no meio de fermentação, é difícil de conseguir. Será necessário criar uma barreira que impeça a transferência da amina para a fase aquosa, por exemplo, por aplicação de um gel na membrana.

6.2 - Sugestões de Trabalho Futuro

Com o intuito de uma melhor compreensão do processo de extracção/reextracção de lactato apresentam-se algumas sugestões de trabalho que poderão complementar este estudo:

- (i) Relativamente aos estudos de equilíbrio, avaliar a contribuição do campo eléctrico no transporte de soluto e, sendo possível, determinar a contribuição relativa de cada um dos mecanismos envolvidos de modo a poder prever o equilíbrio.
- (ii) Quanto ao estudo cinético, uma vez que os coeficientes de transferência de massa para o processo de extracção/reextracção simultâneas foram obtidos supondo que a concentração de lactato na fase orgânica permanecia constante ao longo do tempo e, essa hipótese não é válida durante um pequeno período inicial, de acordo com o referido no capítulo 3 (ver 3.4.1), poder-se-ia determinar os valores de concentração de lactato no equilíbrio para extracção/reextracção simultâneas e seguidamente refazer o cálculo dos coeficientes de transferência de massa resolvendo numericamente as equações 3.13 e 3.14 para a configuração de membrana líquida e 4.18 e 4.51 para o módulo de fibras ocas.
- (iii) Ainda no que diz respeito à cinética, e como no sistema usado os coeficientes de distribuição para os processos de extracção e de reextracção são sempre inferiores a 1, a resistência da membrana líquida poderia ser reduzida se fosse usado um módulo contactor hidrofílico, pois nesse caso, seria a fase aquosa a molhar a membrana. No entanto, terá de ser considerado o problema de compatibilidade química entre as membranas hidrofílicas e a fase orgânica, que por conter compostos aromáticos se torna muito agressiva.
- (iv) Relativamente ao processo integrado de fermentação e extracção/reextracção, não sendo possível obter uma razão V/A adequada, de modo a tornar possível uma extracção eficiente e evitar que a amina atinja níveis inibitórios no meio de fermentação, poderá ser interessante aplicar um gel sobre a membrana, criando uma barreira adicional ao transporte de extraente para o meio de fermentação.

Apêndice A

Cálculo do número de Reynolds

A Figura A.1 representa esquematicamente a malha dos separadores de fluxo usados nas experiências. A espessura do fio e a abertura da malha foram medidas por microscopia óptica tendo-se obtido os seguintes valores:

$$l_m = 450 \mu_m$$

$$d_f = 250 \mu_m$$

sendo l_m a abertura da malha e d_f a espessura do fio.

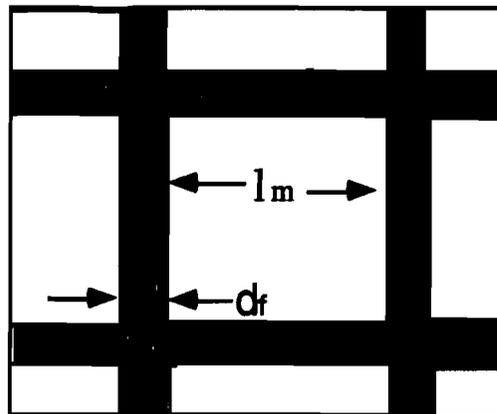


Figura A.1 - Esquema representativo da malha dos separadores de fluxo usados no módulo plano.

Partindo dos seguintes pressupostos,

- (i) a malha é quadrada
- (ii) a fibra tem secção recta quadrada com espessura d_f

é possível calcular a porosidade do separador:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} \quad (\text{A.1})$$

sendo $V_{\text{sólido}} = 2 d_f^2(l_m + d_f)$ e $V_{\text{total}} = 2d_f(l_m + d_f)^2$
então

$$\varepsilon = 1 - \frac{d_f}{l_m + d_f} = \frac{l_m}{l_m + d_f} \quad (\text{A.2})$$

Assim, para estes separadores, $\varepsilon = 0.64$.

O diâmetro hidráulico para canais de fluxo sem separador é calculado atendendo à largura do separador, b e à altura do canal, $h = 2d_f$.
Então vem:

$$d_h = 4 \frac{bh}{2(b+h)} \quad (\text{A.3})$$

e, como $h \ll b$

$$d_h = 2h \quad (\text{A.4})$$

O diâmetro hidráulico para um canal com separador pode ser calculado atendendo a uma definição generalizada (Schock, 1987):

$$d_h = 4 \frac{\text{Volume do canal livre}}{\text{Área molhada}} \quad (\text{A.5})$$

e portanto

$$d_h = 4 \frac{V_{\text{total}} - V_{\text{sólido}}}{A_{\text{total}} + A_{\text{sólido}}} \quad (\text{A.6})$$

O diâmetro hidráulico está relacionado com a porosidade (equação 4.66) e a área específica do separador, $A_{v,sp} = A_{\text{sólido}}/V_{\text{sólido}}$ através de:

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{\frac{2(b+h)}{bh} + (1-\varepsilon) A_{v,sp}} \quad (\text{A.7})$$

e, para $h \ll b$, vem

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{\frac{1}{d_f} + (1-\varepsilon) A_{v,sp}} \quad (\text{A.8})$$

Por sua vez a área específica é:

$$A_{v,sp} = \frac{d_f [6(l_m + d_f) + 2l_m]}{2 d_f^2 (l_m + d_f)} \quad (\text{A.9})$$

por simplificação obtém-se:

$$A_{v,sp} = \frac{4 l_m + 3 d_f}{d_f (l_m + d_f)} \quad (\text{A.10})$$

resultando para estes separadores $A_{v,sp} = 14.6 \text{ mm}^{-1}$ e $d_h = 0.28 \text{ mm}$.

O número de Reynolds para escoamento através de condutas não circulares é definido como:

$$Re = \frac{u d_h}{\nu} = \frac{Q d_h}{2 \nu b d_f \varepsilon N_s} \quad (\text{A.11})$$

sendo u a velocidade de escoamento, Q o caudal volumétrico, ν a viscosidade cinemática e N_s o número de separadores usado para cada fase.