

PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO ATRAVÉS
DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO

31191

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Este exemplar corresponde ao redação final da tese defendida por Accácia Julia Guimarães Pereira e aprovada pela Comissão Julgadora em 16.12.91.



PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO ATRAVÉS
DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO

ACCÁCIA JULIA GUIMARÃES PEREIRA

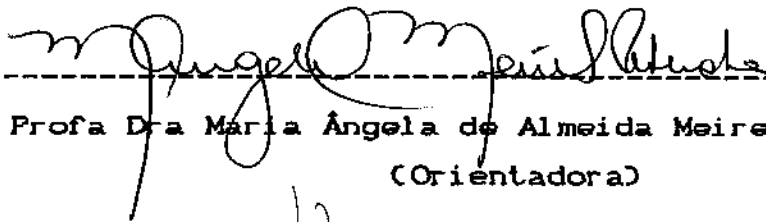
(ENGENHEIRA QUÍMICA)

ORIENTADORA: PROFa. DRa MARIA ÂNGELA DE ALMEIDA MEIRELLES PETENATE

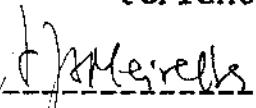
TESE APRESENTADA À FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA UNICAMP COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CAMPINAS, 16 NOVEMBRO DE 1991

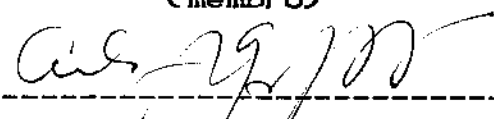
BANCA EXAMINADORA



Profª Dra Maria Ângela de Almeida Meirelles Petenate
(Orientadora)



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(membro)



Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(membro)



Prof. Dr Elias Basile Tambourgi
(membro)



Prof. Dr Wilfrid Keller Schwabe
(membro)



Prof. Dr Francisco Maugeri Filho
(membro)



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas
(membro)

Campinas, 16 de novembro de 1991

À memória dos meus pais

À minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

- À Professora Dra Maria Ângela de Almeida Meirelles Petenate pela orientação e ajuda para a realização deste trabalho
- Ao Prof. Dr Marcel Loncin, pela proposição do tema, orientação inicial deste trabalho e apoio prestado na execução de parte experimental na Universidade de Karlsruhe-Alemanha
- Aos meus amigos Maria Luiza e Rui Pires do Couto, e seus filhos Janaina, Matheus e Tainá ("a minha família em Campinas") pela ajuda e amizade em todos os momentos, a minha especial gratidão
- À minha amiga Maria Helena Caño de Andrade pela amizade e companheirismo e valiosas sugestões na parte de ajuste de dados termodinâmicos.
- Aos amigos da "república" (Alfredo, Emilia, Helena e Rosana) e aos colegas da FEA, em especial, Julio, Vivaldo, Maria Helena Miguel, pela convivência harmoniosa e solidariedade
- Aos colegas do DEQ-UFMG, especialmente Sérgio Cabral, pela amizade e sugestões
- Aos alunos que participaram em distintas etapas e trabalhos desta pesquisa em especial Carlos Alberto Ferreira, Osvaldo A. Baião, Juan Bosch Canella Neto, Heloisa Werneck
- Aos funcionários Fátima Campos (DEQ-UFMG) e Ariovaldo Astini (UNICAMP) pela ajuda na realização de análises.
- Aos funcionários da Biblioteca da FEA, em especial Claudia e Antonio Carlos Gonçalves, pela ajuda prestada
- Ao PICD-CAPES pelo apoio financeiro
- Aos professores Antonio J. de A. Meirelles, Carlos A. Gasparetto e Wilfrid Keller, pela correção rigorosa da versão preliminar e sugestões apresentadas
- À ABIA (Associação Brasileira de Indústrias de Alimentação) pelo pagamento das cópias xerográficas
- A todos aqueles que, de alguma forma, compartilharam comigo este trabalho, minha gratidão

SUMÁRIO

Índice geral	i
Índice de tabelas	v
Índice de figuras	xv
Nomenclatura	xx
Resumo	xxiv
Summary	xxvi
1 - Introdução.....	001
2 - Revisão Bibliográfica.....	006
3 - Material e Métodos.....	071
4 - Resultados e discussões	091
5 - Conclusões e sugestões	224
6 - Referências Bibliográficas.....	230
7 - Anexos.....	250
Apêndice I	250
Apêndice II	258
Apêndice III	262
Apêndice IV	266
Apêndice V	269
Apêndice VI	280
Apêndice VII	292
Apêndice VIII	305

ÍNDICE GERAL

P4g

1. Introdução	001
2. Revisão de literatura	
2.1 Ácido lático	006
2.1.1 Usos do ácido lático	007
2.1.2 Fabricação do ácido lático	009
2.1.3 Purificação do ácido lático	011
2.1.4 Propriedades físicas do ácido lático	015
2.1.5 Análise do ácido lático	016
2.1.6 Distribuição do ácido lático entre água e solventes orgânicos	016
2.2 Seleção de solventes	017
2.2.1 Técnicas de seleção empíricas.....	020
2.2.2 Técnicas de seleção termodinâmicas.....	022
2.2.2.1 Parâmetro de solubilidade	022
2.2.2.3 Solução regular modificada.....	024
2.2.2.2 Contribuição de grupos.....	025
2.2.3 Propriedades dos solventes.....	026
2.2.4 Solventes testados.....	032
2.3 Ajuste e correlação de dados de equilíbrio	032
2.3.1 Condições para o equilíbrio entre fases ...	033
2.3.2 Modelos para o equilíbrio líquido-líquido..	036
2.3.3.1 A equação UNIQUAC	037
2.3.3.2 A equação NRTL	040
2.3.3 Funções objetivas para o equilíbrio líquido -líquido	042
2.3.4 Estimativas dos parâmetros	044
2.4 Correlações empíricas das linhas de amarração	045
2.4.1 Ajuste de uma curva	046
2.4.2 Método de Brancker - Hunter - Nash	046
2.4.3 Método de Bachman	046
2.4.4 Método de Othmer-Tobias	046

2.4.5	Método de Campbell	047
2.4.6	Método de Dryden.....	047
2.4.7	Método de Bancroft.....	047
2.4.8	Método de Hand	048
2.4.9	Método de Ishida	048
2.5	Efeito de aditivos sobre o equilíbrio	049
2.5.1	Efeito de sais sobre o equilíbrio	050
2.5.2	Efeito de ácidos sobre o equilíbrio	053
2.5.3	Efeito do ácido lactoíllático sobre a dis- tribuição	054
2.5.4	Modelos termodinâmicos para soluções de eletrólitos.....	055
2.6	Simulação experimental de um extrator em contracor- rente usando funis de separação	059
2.7	Simulação digital de extratores	063
2.7.1	Cálculos de colunas de extração	066
2.7.2	Métodos rigorosos de projeto.....	068
3.	Material e Métodos	071
3.1	Determinação da curva de solubilidade	071
3.2	Determinação das composições de equilíbrio.....	071
3.3	Determinação da influência de aditivos sobre o equilíbrio ternário.....	073
3.4	Correlação dos dados de equilíbrio usando modelos termodinâmicos	073
3.5	Simulação experimental de um extrator em contra- corrente usando funis de separação	075
3.5.1	Determinação das condições iniciais para a simulação em batelada	080
3.6	Simulação numérica de um extrator em contracor- rente	082
3.6.1	Modelo matemático	083
3.6.2	Resolução da matriz tridiagonal pelo mé- todo de Thomas	088
4.	Resultados e discussão	091

4.1	Dados de equilíbrio e seleção de solventes	091
4.1.1	Dados de solubilidade binodal.....	094
4.1.2	Dados de equilíbrio	101
4.1.3	Coeficientes de distribuição e sele- tividades.....	107
4.1.4	Comparação entre os solventes testados....	118
4.1.5	Comparação entre o álcool isoamílico e outros solventes apresentados na lite- ratura.....	121
4.2	Correlações empíricas das linhas de amarração....	127
4.2.1	Representação dos dados de equilíbrio em diferentes sistemas de coordenadas.....	131
4.2.1.1	Ajuste de uma curva.....	131
4.2.1.2	Método de Brancker-Hunter-Nash...	132
4.2.1.3	Método de Bachman.....	133
4.2.1.4	Método de Othmer-Tobias.....	134
4.2.1.5	Correlação de Campbell	136
4.2.1.6	Método de Dryden	137
4.2.1.7	Correlação de Bancroft	138
4.2.1.8	Correlação de Hand	139
4.2.1.9	Correlação de Ishida.....	140
4.2.3	Análise sucinta dos métodos empíricos.....	141
4.3	Ajuste dos dados experimentais usando modelos termodinâmicos	143
4.3.1	Sistema água- ácido láctico- álcool isoamílico	145
4.3.1.1	Modelo NRTL	145
4.3.1.2	Modelo UNIQUAC	148
4.3.2	Sistema água-ácido láctico-hexanol	151
4.3.2.1	Modelo NRTL	152
4.3.2.2	Modelo UNIQUAC	152
4.4	Equilíbrio líquido-líquido para o sistema água - ácido láctico-álcool isoamílico na presença de sais inorgânicos dissolvidos	157
4.5	Simulação experimental de um extrator usando	

funis de separação	183
4.5.1 Resultados da Alimentação 1	184
4.5.2 Resultados da Alimentação 2	191
4.5.3 Resultados da Alimentação 3	196
4.5.4 Resultados da Alimentação 4	199
4.5.5 Resultados da Alimentação 5	200
4.5.6 Comparação entre as simulações realizadas..	202
4.6 Simulação computacional de um extrator em contra corrente	210
4.6.1 Teste do desempenho do programa	214
4.6.2 Resultados numéricos preliminares	215
5. Conclusões e sugestões	224
6. Referências Bibliográficas	230
7. Anexos	250
Anexo I (Propriedades físicas do ácido láctico).	250
Anexo II (Análise do ácido láctico)	258
Anexo III (Distribuição de ácido láctico entre água e solventes orgânicos)	262
Anexo IV (Propriedades físicas dos solventes testados)	266
Anexo V (Cálculo da precisão do método refrato- métrico; curvas de calibração dos ín- dices de refração e comparação dos resultados experimentais com os da literatura)	269
Anexo VI (Ajustes de modelos empíricos)	280
Anexo VII (Ajustes de modelos termodinâmicos) ...	292
Anexo VIII (Listagem do programa de simulação) ..	305

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela		Pág.
Tabela 2.2.1	Interação de grupo soluto-solvente	023
Tabela 3.4.1	Reagentes usados na simulação experimental .	080
Tabela 3.5.1	Alimentações utilizadas na simulação experi- mental	081
Tabela 4.1.1	Relação entre polaridade e solubilidade	092
Tabela 4.1.2	Parâmetros de solubilidade (δ) e momentos di- polares (μ) para os solventes analisados ...	093
Tabela 4.1.3	Dados de solubilidade binodal para o hexanol a 25°C	095
Tabela 4.1.4	Curva de solubilidade binodal a 25°C para o álcool isobutílico	096
Tabela 4.1.5	Dados de solubilidade binodal para o álcool isoamílico a 25°C	096
Tabela 4.1.6	Dados de equilíbrio a 25°C para o Furfural .	097
Tabela 4.1.7	Dados de equilíbrio a 25°C para o acetato de etila	097
Tabela 4.1.8	Dados de equilíbrio a 25°C para o éter etí- lico	098
Tabela 4.1.9	Dados de equilíbrio a 25°C para o sistema água-ácido láctico-hexanol	104
Tabela 4.1.10	Dados de equilíbrio a 25°C para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico PA	105
Tabela 4.1.11	Dados de equilíbrio a 25°C para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico 90%	106
Tabela 4.1.12	Seletividade, coeficiente e razão de dis- tribuição em função da concentração de ácido láctico na fase refinado - Sistema água-ácido láctico-hexanol	109
Tabela 4.1.13	Seletividade, coeficiente e razão de dis- tribuição em função da concentração de	

	ácido láctico na fase refinado - Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico.PA	110
Tabela 4.1.14	Seletividade, coeficiente e razão de dis- tribuição em função da concentração de ácido láctico na fase refinado - Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico 90%.....	111
Tabela 4.1.15	Seletividades, coeficientes e razões de distribuição para os solventes éter etíli- co, acetato de etila e furfural	119
Tabela 4.1.16	Coeficientes de distribuição e seletivi- dades para os solventes octanol, butanol, 2-butanona e ciclohexanona	123
Tabela 4.2.1	Parâmetros dos modelos empíricos linea- rizados para ajuste dos dados de equilíbrio ($y = ax+b$) Sistema água-ácido láctico- hexanol	129
Tabela 4.2.2	Parâmetros dos modelos empíricos linea- rizados para ajuste dos dados de equilíbrio ($y = ax+b$) Sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico.....	130
Tabela 4.3.1	Constantes r e q para o modelo UNIQUAC	144
Tabela 4.3.2	Parâmetros estimados (α constante) modelo NRTL, sistema água-ácido láctico-álcool iso- amílico	146
Tabela 4.3.3	Linhas de amarração calculadas para o sis- tema água-ácido láctico-álcool isoamílico Ajuste NRTL	146
Tabela 4.3.4	Parâmetros estimados. Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico. Modelo UNIQUAC ...	147
Tabela 4.3.5	Linhas de amarração para o sistema água -ácido láctico- álcool isoamílico. Modelo UNIQUAC	150
Tabela 4.3.6	Parâmetros estimados para o modelo NRTL (α constante). Sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico	152

Tabela 4.3.7	Linhas de amarração calculadas para o sistema água-ácido láctico-hexanol. Modelo NRTL	152
Tabela 4.3.8	Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC Sistema água-ácido láctico-hexanol	153
Tabela 4.3.9	Linhas de amarração calculadas para o sistema água-ácido láctico-hexanol. Modelo UNIQUAC	153
Tabela 4.3.10	Resumo dos dados dos ajustes dos modelos termodinâmicos	157
Tabela 4.4.1	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 2% de NaCl	159
Tabela 4.4.2	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 2% de Na_2SO_4	160
Tabela 4.4.3	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 2% de CaCl_2	160
Tabela 4.4.4	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 5% de NaCl	161
Tabela 4.4.5	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 5% de Na_2SO_4	161
Tabela 4.4.6	Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com a adição de 5% de CaCl_2	162
Tabela 4.4.7	Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 2% de NaCl .	167
Tabela 4.4.8	Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 2% de Na_2SO_4	167
Tabela 4.4.9	Coeficientes de distribuição e seletivi-	

	dades para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com adição de 2% de CaCl_2 .	167
Tabela 4.4.10	Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com adição de 5% de NaCl .	168
Tabela 4.4.11	Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com adição de 5% de Na_2SO_4 .	168
Tabela 4.4.12	Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com adição de 5% de CaCl_2 .	169
Tabela 4.4.13	Coeficientes de distribuição e seletividades médios para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com e sem adição de sais (média aritmética simples)	170
Tabela 4.4.14	Coeficientes de distribuição e seletividades médios para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico com e sem adição de sais (média ponderada)	171
Tabela 4.4.15	Coeficientes de regressão das retas representativas da dependência entre coeficientes de distribuição, seletividades e fração molar do sal no refinado	175
Tabela 4.4.16	Constantes de regressão para a correlação de Hand	179
Tabela 4.5.1	Perfil de concentração dos componentes. Alimentação 1.	184
Tabela 4.5.2	Parâmetros de partição. Alimentação 1	186
Tabela 4.5.3	% de recuperação dos solutos: Alimentação 1.	190
Tabela 4.5.4	Perfil de concentração dos componentes. Alimentação 2	191
Tabela 4.5.5	Parâmetros de distribuição. Alimentação 2 ..	192
Tabela 4.5.6	% de Recuperação. Alimentação 2.	193
Tabela 4.5.7	Perfil de concentração dos componentes. Alimentação 3	196

Tabela 4.5.8	% de recuperação solutos da Alimentação 3 ..	197
Tabela 4.5.9	Parâmetros de distribuição. Alimentação 3 ..	198
Tabela 4.5.10	Perfil de concentração dos componentes. Alimentação 4	200
Tabela 4.5.11	Parâmetros de distribuição. Alimentação 4 ..	201
Tabela 4.5.12	% de recuperação. Alimentação 4	202
Tabela 4.5.13	Perfil de concentração dos componentes. Alimentação 5	203
Tabela 4.5.14	Parâmetros de distribuição. Alimentação 5 ..	204
Tabela 4.5.15	% de recuperação de solutos. Alimentação 5 ..	205
Tabela 4.6.1	Parâmetros NRTL para o sistema teste	215
Tabela 4.6.2	Resultados da simulação para o problema usado para testar o desempenho do programa..	217
Tabela 4.6.3	Resultados da simulação numérica	219
Tabela 4.6.4	Perfil de concentração para a simulação experimental efetuada com funis de separação (fração molares)	220
Tabela 4.6.5	Coeficientes de distribuição e seletividades para o ácido láctico na Alimentação 1 ...	220

TABELAS CONSTANTES DOS APÊNDICES

APÊNDICE I

Tabela 1	Densidades de soluções aquosas de ácido láctico (g/ml) em função da concentração e temperatura..	250
Tabela 2	Composições de soluções de ácido láctico usadas na determinação das propriedades físicas	251
Tabela 3	Correlação entre temperatura e viscosidade para soluções aquosas de ácido láctico	251
Tabela 4	Viscosidades de soluções de ácido láctico em função da concentração e temperatura	252
Tabela 5	Índices de refração de soluções de ácido láctico em função da concentração e temperatura	253
Tabela 6	Condutividades específicas e equivalentes de	

	soluções de ácido láctico a 25°C em função da concentração	254
Tabela 7	Condutividades específicas e equivalentes de soluções de ácido láctico a 25°C em função da temperatura	254
Tabela 8	Condutividades específicas e equivalentes de soluções de ácido láctico a 25°C em função da concentração (ác. láctico em equilíbrio com ésteres intermoleculares)	255
Tabela 9	Pontos de ebulição do ácido láctico anidro	256

APÊNDICE III

Tabela 1	Distribuição de ácido láctico em hidro- carbonetos, compostos nitrosos e halogenados ...	262
Tabela 2	Distribuição do ácido láctico em álcoois e fenóis	263
Tabela 3	Distribuição do ácido láctico em éteres	264
Tabela 4	Distribuição do ácido láctico em aldeídos e cetonas	264
Tabela 5	Distribuição do ácido láctico em ésteres	265
Tabela 6	Distribuição do ácido láctico em aminas	265

APÊNDICE IV

Tabela 1	Propriedades físicas do 1-Hexanol	267
Tabela 2	Propriedades físicas do álcool isoamílico	268

APÊNDICE V

Tabela 5.0.1	Cálculo da precisão do método refratomé- trico. Fase refinado	270
Tabela 5.0.2	Cálculo da precisão do método refratomé- trico. Fase extrato	271
Tabela 5.1	Curva de calibração para o índice de refração	

	Sistema água-ácido láctico-hexanol (% mássicas)	272
Tabela 5.2	Curva de calibração para o índice de refração Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico (% mássicas)	273
Tabela 5.3	Curva de calibração para o índice de refração Sistema água-ácido láctico-acetato de etila (% mássicas)	273
Tabela 5.4	Curva de calibração para o índice de refração Sistema água-ácido láctico-éter etílico (% mássicas)	274
Tabela 5.5	Curva de calibração para o índice de refração Sistema água - ácido láctico - furfural (% mássicas)	274
Tabela 5.6	Curva de calibração para o índice de refração Sistema solução NaCl 2% -ácido láctico-álcool isoamílico (% mássicas)	275
Tabela 5.7	Curva de calibração para o índice de refração Sistema solução CaCl_2 2% -ácido láctico-álcool isoamílico (% mássicas)	276
Tabela 5.8	Curva de calibração para o índice de refração Sistema solução Na_2SO_4 2%-ácido láctico-álcool isoamílico (% mássicas)	277
Tabela 5.9	Curva de calibração para o índice de refração Sistema solução Na_2SO_4 2%-ácido láctico-álcool isoamílico (% mássicas)	277
Tabela 5.10	Comparação entre dados experimentais e os fornecidos por Sorensen & Artl [1980]. Sistema água-ácido láctico-hexanol.	279
Tabela 5.11	Comparação entre dados experimentais e os fornecidos por Sorensen & Artl [1980]. Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico	279

APÊNDICE VI

Tabela 1	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Ajuste linear. Sistema água-ácido láctico-hexanol.	280
Tabela 2	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Ajuste linear. Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico	280
Tabela 3	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Brancker-Hunter- Nash. Sistema água- ácido láctico- hexanol.	281
Tabela 4	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Brancker-Hunter- Nash. Sistema água- ácido láctico- álcool isoamílico	281
Tabela 5	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Bachman. Sistema água- ácido láctico- hexanol.	282
Tabela 6	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Bachman. Sistema água- ácido láctico- álcool isoamílico	282
Tabela 7	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Othmer-Tobias. Sistema água-ácido láctico- hexanol.	283
Tabela 8	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Othmer-Tobias. Sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico	283
Tabela 9	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Campbell. Sistema água- ácido láctico- hexanol.	284
Tabela 10	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Campbell. Sistema água- ácido láctico- álcool isoamílico	284
Tabela 11	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Dryden. Sistema água- ácido láctico- hexanol.	285
Tabela 12	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Dryden. Sistema água- ácido	

	lático- álcool isoamílico	285
Tabela 13	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Bancroft. Sistema água- ácido lático- hexanol.	286
Tabela 14	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Bancroft. Sistema água- ácido lático- álcool isoamílico	286
Tabela 15	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Hand. Sistema água- ácido lático- hexanol.	287
Tabela 16	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Hand. Sistema água- ácido lático- hexanol.	287
Tabela 17	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Ishida. Sistema água- ácido lático- hexanol.	288
Tabela 18	Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas. Correlação de Ishida. Sistema água- ácido lático- álcool isoamílico	288

APÊNDICE VII

Tabela 1	Comparação entre funções objetivas e subrotinas para cálculo de parâmetros do Modelo UNIQUAC Estimativa inicial dos parâmetros = 0	294
Tabela 2	Comparação entre funções objetivas e subrotinas para cálculo de parâmetros do Modelo NRTL Estimativa inicial dos parâmetros = 0	296
Tabela 3	Estimativa inicial dos parâmetros (α constante) Modelo NRTL - Marquardt concentração Sistema água-ácido lático-álcool isoamílico	297
Tabela 4	Desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais. Modelo NRTL Sistema água-ácido lático-álcool isoamílico	297

Tabela 5	Estimativa inicial dos parâmetros (α constante) Modelo UNIQUAC - Marquardt concentração Sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico	298
Tabela 6	Desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais. Modelo UNIQUAC. Sis- tema água-ácido láctico-álcool isoamílico	298
Tabela 7	Estimativa inicial dos parâmetros (α constante) Modelo NRTL - Marquardt concentração Sistema água-ácido láctico-álcool hexanol	299
Tabela 8	Desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais. Modelo NRTL Sistema água-ácido láctico-hexanol	299
Tabela 9	Estimativa inicial dos parâmetros. Modelo UNI- QUAC- Marquardt concentração. Sistema água- áci- do láctico-hexanol	300
Tabela 10	Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC Sistema água - ácido láctico - hexanol	300
Tabela 11	Desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais. Modelo UNIQUAC Sistema água-ácido láctico-álcool hexanol	300

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
Figura 2.1 Etapas da simulação de um sistema	065
MATERIAL E MÉTODOS	
Figura 3.1 Esquema para simulação com funis segundo Scheibel	077
Figura 3.2 Simulação em batelada de cascata contracorrente com 5 estágios	078
Figura 3.3 Modelo para a simulação matemática de uma coluna de extração líquido-líquido	084
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
Fig. 4.1.1 Curvas de solubilidade mútua a 25°C (% mássicas)	099
Fig. 4.1.2 Curva de calibração para o índice de refração Solvente: álcool isoamílico	102
Fig. 4.1.3 Curva de distribuição do ácido láctico entre solvente e água	112
Fig. 4.1.4 Coeficiente de distribuição em função da concentração do ácido láctico no refinado (moles %)	113
Fig. 4.1.5 Coeficiente de distribuição em função da concentração de ácido láctico no refinado (% mássicas)	114
Fig. 4.1.6 Seletividade em função da concentração de ácido láctico na fase refinado (moles %)	116
Fig. 4.1.7 Diagrama de seletividade	117
Fig. 4.1.8 Comparação entre os coeficientes de distribuição do álcool isoamílico e os outros solventes testados	120
Fig. 4.1.9 Comparação da seletividade do álcool iso-	

	mílico com a dos outros solventes testados ...	121
Fig. 4.1.10	Comparação dos coeficientes de distribuição do álcool isoamílico com a de outros solventes apresentados na literatura	124
Fig. 4.1.11	Comparação da seletividade do álcool isoamílico com a de outros solventes apresentados na literatura	125
Fig. 4.2.1	Correlação de Brancker - Hunter - Nash	133
Fig. 4.2.1	Coordenadas de Bachman	134
Fig. 4.2.3	Coordenadas de Othmer-Tobias	135
Fig. 4.2.4	Correlação de Campbell	137
Fig. 4.2.5	Correlação de Dryden	138
Fig. 4.2.6	Correlação de Bancroft	139
Fig. 4.2.7	Correlação de Hand	140
Fig. 4.2.8	Correlação de Ishida	141
Fig. 4.3.1	Comparação entre as curvas de solubilidade experimental e as estimadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC (água- ácido láctico- álcool isoamílico)	148
Fig. 4.3.2	Coeficientes de distribuição experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC) em função da concentração de ácido láctico na fase refinado Água - ácido láctico - álcool isoamílico	151
Fig. 4.3.3	Comparação entre as curvas de solubilidade experimental e as estimadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC (água-ácido láctico-hexanol)	155
Fig. 4.3.4	Coeficientes de distribuição experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC) Sistema água - ácido láctico - hexanol	156
Fig. 4.4.1	Curvas de solubilidade binodal para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com e sem adição de 2% de sais	163
Fig. 4.4.2	Curvas de solubilidade binodal para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com e sem adição de 5% de sais	164

Fig. 4.4.3	Distribuição do ácido láctico entre álcool isoamílico e água a 25°C sem sal e com adição de 2% de sais	165
Fig. 4.4.4	Distribuição do ácido láctico entre álcool isoamílico e água a 25°C sem sal e com adição de 5% de sais	166
Fig. 4.4.5	Coeficientes de distribuição do ácido láctico em função da concentração do ácido láctico no refinado sem sal e com a adição de 2% de sal .	172
Fig. 4.4.6	Coeficientes de distribuição do ácido láctico em função da concentração do ácido láctico no refinado sem sal e com a adição de 5% de sal .	173
Fig. 4.4.7	Seletividade em função da concentração do ácido láctico no refinado, sem e com a adição de 2% de sais	174
Fig. 4.4.8	Seletividade em função da concentração do ácido láctico no refinado, sem e com a adição de 5% de sais	175
Fig. 4.4.9	Diagrama de seletividade para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, sem e com a adição de 2% de sais	176
Fig. 4.4.10	Diagrama de seletividade para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, sem e com a adição de 5% de sais	177
Fig. 4.4.11	Coeficiente de distribuição em função da % molar de sal no refinado (2% de sal)	177
Fig. 4.4.12	Seletividade em função da % molar de sal no refinado, 2% de sal	178
Fig. 4.4.13	Coeficiente de distribuição em função da % molar de sal no refinado (5% de sal).....	178
Fig. 4.4.14	Seletividade em função da % molar de sal no refinado, (5% de sal)	179
Fig. 4.4.15	Diagrama de Hand sem e com a adição de 2% de sais	180
Fig. 4.4.16	Diagrama de Hand sem e com a adição de 5% de	

	saís	181
Fig. 4.5.1	Perfil de seletividades Alimentação 1	187
Fig. 4.5.2	Perfil do fator de extração Alimentação 1 ...	188
Fig. 4.5.3	Perfil da fração extraída ψ Alimentação 1 ...	189
Fig. 4.5.4	Perfil da fração não extraída φ Alimentação 1	190
Fig. 4.5.5	Perfil de seletividades: Alimentações 2, 3, 4, 5	206
Fig. 4.5.6	Perfil do fator de extração, Alimentações: 2, 3, 4 e 5	207
Fig. 4.5.7	Perfil da fração extraída: Alimentações 2, 3, 4 e 5	208
Fig. 4.5.8	Perfil da fração não extraída: Alimentações 2, 3, 4, e 5	209
Fig. 4.6.1	Algoritmo do programa	212
Fig. 4.6.2	Comparação entre os perfis de concentração obtidos pela simulação numérica e experimental (Alimentação 1)	221
Fig. 4.6.3	Comparação entre os coeficientes de distribuição do ácido láctico obtidos através das simulações numérica e experimental	222
Fig. 4.6.4	Comparação entre as seletividades do ácido láctico obtidos pelas simulações numérica e experimental	223

APÊNDICE VI

Fig. 1	Resíduos: ajuste linear, Brncker <i>et alii</i> , Bachman	289
Fig. 2	Resíduos: Othmer-Tobias, Campbell, Dryden	290
Fig. 3	Resíduos: Bancroft, Hand, Ishida	291

APÊNDICE VII

Fig. 1	Resíduos para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico. Modelo NRTL	301
Fig. 2	Resíduos para o sistema água-ácido láctico-álcool	

	hexanol. Modelo NRTL.	303
Fig. 4	Resíduos para o sistema água-ácido láctico- hexanol. Modelo UNIQUAC	304

NOMENCLATURA

a	atividade
A	diluyente
A_{ij}	parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC (Kelvin)
B	solvente
C	soluto
c_i	concentração do eletrólito (gmol/l)
E	fase extrato
F_j	alimentação do estágio j
f	fugacidade
F_a	função objetiva de atividade
F_x	função objetiva de concentração
g	parâmetro de energia livre para interações entre moléculas (equação NRTL)
G	energia livre de Gibbs
G^E	excesso de energia livre de Gibbs
H_M	entalpia de mistura
IE	energia de intercâmbio
k	coeficiente de distribuição
k_1	constante de Setschenow
k_w	razão de distribuição
L_j	vazão do refinado do estágio j
m_c	coeficiente de distribuição na ausência do sal
m_c^*	coeficiente de distribuição na presença do sal
M^E	propriedade em excesso
n	número de moles do componente i
n	número de estágios (simulação)
n_T	número de moles total
P	pressão (Pascal)
P_n	valor do parâmetro
PS	poder seletivo

q	soma das contribuições de área do grupo
q_i	parâmetro de área superficial para o componente i (equação UNIQUAC)
r	número da iteração
r	coeficiente de correlação
r_i	parâmetro de volume para o componente i (equação UNIQUAC)
R	constante universal dos gases
R	fase refinado
S	solubilidade do eletrólito
S_M	entropia de mistura
S_o	solubilidade do não eletrólito antes da adição de sais
ΔS	diferença de solubilidades
T	temperatura absoluta (K)
u_{ij}	energia média de interação entre os componentes i e j
V_j	vazão do extrato do estágio j
x	fração molar do componente no refinado
$\hat{x}$	concentração da linha de amarração situada o mais próximo possível da linha experimental considerada.
x_{AA}	concentração do diluente na fase refinado
x_{SS}	concentração do solvente na fase extrato
x_{CA}	concentração do soluto no refinado
x_{CS}	concentração do soluto no extrato
y	fração molar do componente no extrato
Z	número de coordenação médio (equação UNIQUAC)
z_{ij}	composição global da alimentação do componente i no estágio j

LETRAS GREGAS

α	parâmetro de não aleatoriedade (equação NRTL)
β	seletividade
γ	coeficiente de atividade

δ	parâmetro de solubilidade
δ_D	parâmetro de solubilidade correspondente às forças de dispersão de London
δ_P	parâmetro de solubilidade correspondente à polaridade
δ_H	parâmetro de solubilidade correspondente às ligações de hidrogênio
e	fator de extração
ψ	fração extraída
ϕ	fração não extraída
μ	potencial químico
μ	momento dipolar (tabela 4.1.2) (Cm^{30})
Σ	somatório
∂	derivada parcial
ϕ_i	segmento ou fração de volume do componente i (equação UNIQUAC)
θ_i	fração de área do componente i (equação UNIQUAC)
τ_1	tolerância do "loop" interno (eq. 3.17)
τ_2	tolerância do "loop" externo (eq. 3.18)
η	índice de refração
σ	desvio padrão

SUBSCRITOS

AA diluente presente na fase refinado

CA soluto presente no refinado

CS soluto presente no extrato

i componente qualquer

j estágio ou fase

j I, II fases

k 1, 2, M linhas de amarração

SS solvente presente na fase extrato

SUPERSCRITOS

I, II fases em equilíbrio

E propriedade em excesso (de uma propriedade
 termodinâmica)
E extrato
R refinado

RESUMO

Com o objetivo de elucidar alguns aspectos da extração líquido-líquido como uma alternativa para purificação do ácido láctico foi desenvolvido o presente trabalho, onde foram analisados aspectos referentes à seleção de solventes, determinação experimental dos dados de equilíbrio e sua correlação através de modelos empíricos e termodinâmicos (NRTL e UNIQUAC); estudo da influência de sais sobre o equilíbrio ternário bem como a simulação experimental (usando funis de separação) e digital de um extrator em contracorrente para o sistema selecionado.

Considerando a seletividade favorável, pequena solubilidade e facilidade de separação entre as fases, viscosidade, densidade, toxidez, inflamabilidade, custo, disponibilidade e outros fatores pertinentes, o álcool isoamílico foi o solvente selecionado para a purificação do ácido láctico através da extração com solventes.

Os dados de equilíbrio obtidos foram bem correlacionados tanto pelos modelos empíricos como pelas equações NRTL e UNIQUAC.

O equilíbrio líquido-líquido, solubilidade mútua e os dados das linhas de amarração foram estudados a 25°C para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico na presença de três sais. A adição de sais aumenta o coeficiente de distribuição e a seletividade. Os resultados quantitativos indicam o efeito de "salting-out" devido à presença dos sais em solução aquosa.

A ordem do efeito de "salting-out" foi $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Existe uma relação entre a concentração molar do sal e o efeito de "salting out".

A simulação experimental da extração com o uso de funis

de separação mostrou que o álcool isoamílico é um solvente altamente seletivo para o ácido láctico, eliminando efetivamente a lactose residual e a maior parte dos ácidos contaminantes.

O programa desenvolvido para a simulação converge rapidamente fornecendo os perfis de vazão e composição da coluna desde que seja fornecida uma estimativa inicial adequada.

SUMMARY

Liquid-liquid extraction was evaluated as an alternative method to lactic acid purification and different aspects related to solvent selection, experimental determination of equilibria data and its correlation through empirical and thermodynamical models (NRTL and UNIQUAC) were studied. The influence of salts over the ternary equilibrium water-lactic acid-isoamyl alcohol were determined. The experimental (using separatory funnels) and computer simulation of a countercurrent extractor were performed.

Due to the favorable selectivity, low solubility, clear separation between phases, viscosity, density, flammability, toxicity, cost, availability and other pertinent factors, isoamyl alcohol was selected as the appropriated solvent for the lactic acid extraction.

The equilibria data were well correlated by the empirical model and by the equations NRTL and UNIQUAC.

Liquid-liquid equilibria with salts were studied at 25°C for the system water-lactic acid-isoamyl alcohol in the presence of three salts. The salt addition increases the distribution coefficient and the selectivity. The quantitative results indicate the salting-out effect due to the presence of salt in the water solution. The order of salting-out effects seems to be $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$.

The experimental simulation with separatory funnels showed that isoamyl alcohol is an highly selective solvent for lactic acid, eliminating effectively lactose and a great part of the contaminant acids.

The computer program developed for the digital simulation converges quickly and gives the column's rate and composition profiles provided that a good initial guess is given.

1 - INTRODUÇÃO

O ácido láctico é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil, couros, bem como na produção de plásticos, colas e solventes. Sua aplicação como matéria-prima química básica tem crescido principalmente na área de resinas acrílicas e produção de plásticos biodegradáveis.

Uma característica marcante na fabricação de ácido láctico é o seu custo elevado quando comparado com o preço dos açúcares usados como matéria prima na sua produção por fermentação, o que pode ser atribuído às dificuldades encontradas para sua purificação.

A purificação do ácido láctico obtido por via fermentativa é complexa devido à sua baixa pressão de vapor, tendência à interesterificação, elevada solubilidade em água e presença de impurezas de difícil separação provenientes do mosto de fermentação.

Os principais processos de purificação que tem sido recomendados para o ácido láctico são:

- conversão do lactato de cálcio em lactato de metila seguido de purificação do éster metílico por destilação e hidrólise do éster [Smith & Claborn, 1939];
- cristalização dos lactatos de cálcio, de zinco, seguido de decomposição do produto cristalizado puro [Olive, 1936; Burton, 1937];
- destilação à vácuo, ou à vapor sob pressões reduzidas ou ainda em uma corrente de gas [Haage, 1935];
- passagem de vapor superaquecido através de polímeros de condensação do ácido láctico [Haage, 1935];
- utilização de processos de separação por membranas como osmose reversa, ultrafiltração e eletrodíálise [Ahlgren, 1972; Prigent & Franco, 1984; Smith et alii, 1977];
- extração através de membranas líquidas surfactantes [Cowan & Ho, 1987];

- extração líquido-líquido com um solvente adequado [Weiser & Geankoplis, 1955; Leonard et alii, 1948; Pereira et alii, 1985].

Destes processos a extração por solvente é o mais recomendado, por permitir a obtenção de um produto mais puro.

A extração líquido-líquido é amplamente empregada tanto em escala industrial como de laboratório para recuperação e purificação de produtos de origens diversas, embora o seu uso industrial esteja limitado a produtos inadequados para a separação por destilação, como por exemplo separação de produtos termolábeis ou de baixa pressão de vapor [Hanson, 1968, Cusack, 1991]. O principal critério para a viabilidade de um processo de extração por solvente é o fator econômico, o qual é afetado basicamente pelos custos do equipamento e recuperação do solvente.

Considerando que existe uma diferença significativa de ponto de ebulição entre ácido láctico e água (140°C vs 100°C) com a qual não forma azeótropo, teoricamente o ácido láctico poderia ser recuperado por meio de uma destilação simples, recolhendo-se a água na parte superior da coluna de destilação. Entretanto, a volatilidade do ácido láctico relativamente à água é baixa [Ababi & Popa, 1960], particularmente na região diluída que prevalece próximo ao topo da coluna, tornando necessário o emprego de um grande número de estágios e de uma elevada razão de refluxo. Também, como a água é o componente de ponto de ebulição mais baixo, para soluções diluídas precisa-se destilar uma grande quantidade de água por unidade de ácido láctico recuperado, o que eleva muito o custo de purificação do ácido. Por estas razões a extração por solventes apresenta-se como solução viável especialmente para soluções diluídas.

A separação de uma mistura através de extração por solvente, exige que os constituintes tenham solubilidades relativas diferentes em dois solventes líquidos imiscíveis ou apenas parcialmente miscíveis. O coeficiente de distribuição, seletividade, solubilidade mútua, fator de separação e outros

parâmetros que caracterizam o equilíbrio líquido-líquido são dados importantes para o projeto de extratores.

Para a seleção de solventes adequados deve-se considerar além da seletividade e coeficiente de distribuição outras propriedades como facilidade de regeneração, baixa solubilidade com a solução de alimentação, moderada tensão interfacial, baixas viscosidades, diferença de densidades favorável, baixa corrosividade, inflamabilidade, pequena toxidez além de baixo custo e fácil disponibilidade.

O decréscimo da solubilidade de um não eletrólito pela adição de sais, denominado de "salting-out", apresenta grande potencial para melhorar a extração, por aumentar a recuperação de solutos a partir de soluções aquosas. Em decorrência foi estudado o efeito de sais adicionados sobre a distribuição do ácido láctico, tendo sido determinadas tanto a curva de solubilidade binodal como as linhas de amarração a 25°C.

A combinação dos balanços de massa global e por componentes com os coeficientes de distribuição permite o cálculo das composições das fases em equilíbrio. A separação máxima que pode ser obtida entre o soluto e o solvente em um único contato das duas fases é governada pelo fator de separação e pelas quantidades relativas das duas fases. Com os dados de equilíbrio e balanços de massa pode-se calcular o número de estágios necessários para o projeto do equipamento.

Na extração, duas fases líquidas que não estão em equilíbrio são misturadas. Nesse contato o soluto se difunde, através de películas adjacentes à interface, da fase de alimentação para a fase solvente procurando atingir o equilíbrio. O desvio do equilíbrio fornece a força motriz ao passo que a transferência de massa entre fases controla a velocidade de aproximação do equilíbrio.

Na transferência do soluto da alimentação para o solvente cada uma das duas fases possui sua própria resistência, sendo a resistência oferecida pela interface comparativamente desprezível. Os equipamentos utilizados para a extração buscam maximizar a área interfacial e minimizar a

espessura da película. As taxas de transferência de massa entre as duas fases são também influenciadas pela temperatura, viscosidade e turbulência. A área interfacial é controlada basicamente pelo tamanho das gotículas. É desejável criar gotículas do menor tamanho possível e distribuí-las uniformemente através da fase contínua. Os coeficientes de transferência de massa são muito úteis para agrupar os fatores que influenciam a separação, permitindo estimar sua velocidade [Cussler, 1984]. Estes tópicos são interrelacionados e devem ser analisados em relação a outros fatores como capacidade do equipamento e formação de emulsões.

Não obstante a transferência de massa ser extremamente importante para o projeto de um sistema de extração, a mesma não será abordada no presente trabalho, o qual se concentra primordialmente em esclarecer alguns aspectos do equilíbrio termodinâmico para o sistema considerado.

Embora existam muitos trabalhos empregando técnicas de computação para o projeto e modelagem das operações de destilação e absorção, tem sido dada pouca atenção para o estudo da extração líquido-líquido de produtos biológicos ou originários de processos bioquímicos.

A análise de processos baseada no modelamento matemático e em simulação auxiliada por computador é aplicada extensamente em vários tipos de atividades, como nas indústrias químicas, permitindo avaliar rapidamente as várias alternativas e projetar os melhores sistemas possíveis para uma dada operação.

A simulação do processo é uma ferramenta extremamente útil para análise e projeto de um processo, para o estudo de uma unidade já em operação, aumentando a sua eficiência e produtividade. A simulação permite ainda a ampliação de escala de um processo do estágio piloto ao industrial ou que se melhore efetivamente o sistema de controle de uma fábrica com maior segurança e economia.

Nesse trabalho foi desenvolvido um programa computacional para simular a extração líquido-líquido usando-se o

modelo de cálculo de estágios de equilíbrio como algoritmo numérico. Existem várias possibilidades para o uso do programa, por exemplo para a estimativa das vazões e composições das fases entre os estágios, do fator de recuperação do soluto para a separação desejada, para a predição aproximada do número de estágios teóricos. Pode também ser usado para determinar o desempenho ou para obter especificações provisórias para a operação da coluna.

Em resumo, o objetivo desta pesquisa foi o estabelecimento dos parâmetros para o processo de purificação do ácido láctico através da extração líquido-líquido, compreendendo as etapas:

- Seleção experimental do melhor solvente para a extração;
- Determinação experimental dos dados de equilíbrio para o sistema ternário (ácido láctico-água-solvente), incluindo a implementação de técnicas computacionais para a correlação e predição do equilíbrio líquido-líquido usando-se um mínimo de dados experimentais;
- Estudo experimental da influência de aditivos sobre o equilíbrio do sistema ternário (ácido láctico-água-solvente);
- Simulação experimental de uma coluna de extração em contra corrente usando funis de separação
- Desenvolvimento de um programa computacional para simulação de uma coluna de extração líquido-líquido, de fácil aplicação e de uso geral para vários tipos de extratores;

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁCIDO LÁTICO

O ácido láctico ou ácido 2-hidroxi propiônico, é o mais simples ácido hidroxilado possuindo um carbono assimétrico o que lhe confere atividade ótica, sendo encontrado comumente na natureza tanto na forma racêmica como na forma opticamente ativa [Nielsen & Veibel, 1967].

Os principais problemas encontrados no estudo do ácido láctico são as dificuldades relacionadas com sua diferenciação de outros ácidos solúveis particularmente ácido acético, e as de se obter um material suficientemente puro para os experimentos [Hehm, 1980].

O ácido láctico é muito solúvel em água, e está sujeito a auto esterificação mesmo em soluções aquosas diluídas [Nielsen & Veibel, 1967]. Quando uma solução é aquecida, ocorre desidratação entre um grupo α -hidroxila de uma molécula e o grupo carboxila de outra formando uma série de ácidos polilactídeos que incluem:

- ácido lactilático $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
- o trimero linear $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
- polímeros maiores

Esses produtos de condensação ocorrem em todas as soluções com concentração superior a 18% de ácido láctico [Bezzi *et alii*, 1937]. A hidrólise a ácido monomérico ocorre, entretanto, após diluição com água. As quantidades relativas das diferentes moléculas polimerizadas é uma função da temperatura. A condensação também pode ocorrer intramolecularmente para formar dilactona- lactídeo cíclica:



2.1.1 Usos do ácido láctico

Embora o ácido láctico seja disponível comercialmente há cerca de cem anos, apenas nas últimas décadas é que novas utilizações resultaram em um grande aumento da demanda. O seu primeiro uso industrial foi como tanante de couro. Na época da segunda guerra os lactatos de sódio e potássio foram usados como fluidos refrigerantes para radiadores de tanques. Após a guerra a demanda caiu aos níveis anteriores a 1945 e permaneceu mais ou menos constante até 1964. Nessa época o uso de um aditivo para pão, o estearil-2-lactato de cálcio passou a ser largamente empregado [Tsen, 1970]. Esse aditivo emulsificante, que contém 40% de ácido láctico oferecia vantagens para a produção de pão e foi responsável pelo aumento de 50% na produção de ácido láctico entre 1963 e 1964. Também nessa época o ácido láctico passou a ser utilizado para substituir a fermentação natural na produção de queijo e outros produtos lácteos [Anônimo, 1981; Webb & Whittier, 1970].

O ácido láctico é utilizado nas indústrias de alimentos, farmacêutica e química, sendo precursor de diversos produtos. Na indústria de alimentos, que é responsável por cerca de 75% da demanda, o ácido láctico é empregado principalmente como acidificante. Devido à sua estabilidade ao calor o ácido láctico pode suportar todos os tratamentos térmicos aplicados aos alimentos como esterilização de conservas e assamento do pão.

Em segundo lugar vem seu uso na área de polímeros, onde é empregado como matéria-prima na fabricação de plastificantes e resinas, e também, em menor escala, como catalisador [Watson, 1940; Holmen, 1958]. Na indústria química os ésteres como o lactato de butila e de etila são utilizados como solventes de certas pinturas. Na metalurgia, é utilizado para a preparação de superfícies sendo também adicionado aos banhos de galvanoplastia [Smith & Claborn, 1939]. O ácido láctico pode

ser usado na fabricação de copolímeros, cuja taxa de biodegradação pode ser controlada e que competem vantajosamente com os termoplásticos usados atualmente em alguns tipos de embalagens [Lipinsky & Sinclair, 1986]. É aplicado também como polidor de chão, como agente de limpeza ou removedor de ferrugem [Schopmeyer, 1954].

Embora o mercado para alimentos pareça saturado, as outras aplicações mantêm um crescimento de cerca de 3 a 5% ao ano [Lipinsky & Sinclair, 1986].

Em virtude de seus dois grupos funcionais (hidroxila e carboxila), o ácido láctico entra em muitas reações e pode ser usado como intermediário em muitos produtos. A existência desses dois grupos funcionais possibilita a conversão direta de ácido láctico em poliésteres.

Apesar de suas vantagens é surpreendente que o ácido láctico não seja usado como matéria prima industrial, sendo apenas usado como aditivo, vendido aproximadamente a US\$ 2,2/kg em uma base de 100%, movimentando um mercado de 25 mil toneladas por ano nos EUA [Loncin, 1984]. Essa disparidade entre o potencial e seu uso, segundo Lipinsky & Sinclair [1986], deve-se a alguns problemas que impedem seu emprego tecnológico mais amplo tais como o fato de que os grupos hidroxila e carboxila não serem primários, da difícil conversão do grupo hidroxila em seu grupo funcional olefínico, além das dificuldades de purificação do ácido láctico obtido por fermentação.

O uso do ácido láctico como acidulante de alimentos é limitado. Porém se o preço para o produto puro puder ser reduzido abaixo de US\$ 1/kg, o ácido láctico seria uma matéria prima conveniente para a produção do ácido acrílico. O lactato de sódio também pode ser usado como agente anticongelante, uma vez que decresce o ponto de congelamento da água de maneira mais eficiente que o etileno glicol à mesma concentração e não se cristaliza [Loncin, 1984; Smith & Claborn, 1939].

2.1.2 Fabricação do ácido láctico

Atualmente o ácido láctico é produzido principalmente por fermentação [Nomura et alii, 1987, Kisaalita et alii 1987, Baralle, 1985], sendo usadas bactérias homoláticas como *Lactobacillus delbruckii*, *Lactobacillus bulgaricus* e *Lactobacillus leichmannii*.

As matérias primas mais comumente usadas como substrato são as fornecedoras de hexoses como produtos contendo amido (milho, batatas, arroz, mandioca, etc), soro proveniente da fabricação de queijo, cana de açúcar, beterraba ou melaço e licores sulfíticos [Prescot & Dunn, 1959].

Os sais de amônio servem como fonte de nitrogênio, sendo os requerimentos de vitaminas e fatores de crescimento fornecidos por extratos de leveduras [Baralle, 1985].

Uma grande quantidade de inóculo deve ser adicionada para que a fermentação possa ser conduzida segura e rapidamente em escala industrial. A fermentação descontínua de amido ou de material contendo glicose ocorre em tanques metálicos fechados com capacidade para vinte a cem mil litros. A inoculação do mosto é feita pela adição de cerca de 1% do inóculo ou, ao final da fermentação, uma certa quantidade da mistura já fermentada é retida para ser misturada com o substrato novo a ser fermentado [Rehm, 1980].

A fermentação dura de dois a oito dias. Durante esse período a pureza da bactéria, o valor do pH e a concentração de açúcar são constantemente controlados. A temperatura é mantida em torno de 50°C. *Lactobacillus delbruckii*, especialmente, tolera altas temperaturas de crescimento, suprimindo assim infecções de bactérias contaminantes, particularmente as do ácido butírico [Büyükgüngör, 1985].

O ácido láctico formado durante a fermentação é continuamente neutralizado pela adição de carbonato de cálcio ao mosto de fermentação para evitar que as bactérias sejam inibidas pela acidez elevada. A respiração oxidativa do substrato é eliminada, em grande extensão, evitando-se a

presença de ar durante a fermentação [Prescott & Dunn, 1959].

Em uma fermentação bem conduzida o rendimento em ácido pode chegar até a 95% dos carboidratos fermentescíveis. Ácido acético e ácido propiônico são os principais subprodutos formados, chegando a cerca de 2%. Ácidos fórmico e pirúvico são produzidos em menores proporções [Rehm, 1980].

Para recuperar o ácido láctico, adiciona-se ácido sulfúrico à mistura de incubação, decompondo o lactato de cálcio e liberando o ácido láctico. Em seguida, o sulfato de cálcio é filtrado, e o ácido láctico livre é ligeiramente concentrado e purificado com carvão ativo [Prescott & Dunn, 1959; Webb & Whittier, 1970].

As etapas posteriores à separação, usadas na purificação, podem ser extração por solvente, cromatografia de troca iônica, tratamento com permanganato ou peróxido de hidrogênio, destilação com vapor a alto vácuo, preparo e destilação do lactato de metila ou etila seguida por hidrólise. O ácido láctico de maior grau de pureza é obtido pelo emprego sucessivo de vários processos de purificação.

Para a separação do ácido láctico, o método convencional consiste em neutralizar o meio inoculado com lactobacilos pela adição de hidróxido de cálcio. A solução é concentrada e decomposta com ácido sulfúrico, e o sulfato de cálcio é separado, efetuando-se então a purificação do ácido láctico bruto.

Outras possibilidades para a separação do ácido láctico são:

- Remoção do ácido láctico do meio de fermentação por eletrólise ou eletrodíálise [Prigent & Franco, 1984]. Embora o consumo de energia seja potencialmente baixo, estes processos são de difícil aplicação devido à decomposição do ácido láctico por eletrólise, à remoção seletiva de outros ions e os custos das membranas e equipamentos, bem como de efeitos osmóticos.
- Recuperação do soro através de resinas de troca iônica. Este processo implica no uso de um equivalente de álcali e um

equivalente de ácido por equivalente de ácido láctico. Isto não resolve os problemas de concentração de soluções diluídas e de baixas concentrações de efluentes.

- Extração líquido-líquido durante a fermentação é muito difícil porque os solventes que poderiam remover efetivamente o ácido láctico inibem a fermentação. Embora a extração líquido-líquido tenha sido sugerida como meio de purificação do ácido láctico bruto [Leonard *et alii*, 1948, Smith *et alii*, 1939, Weiser *et alii*, 1955], a mesma nunca foi integrada a um processo de produção.

2.1.3 Purificação do ácido láctico

O ácido láctico é produzido industrialmente pela fermentação de carboidratos contidos em subprodutos (como melaço, soro de queijo, água de maceração de milho, licores sulfíticos, etc), ou sinteticamente a partir da hidrólise da lactonitrila (Processo Monsanto). As soluções aquosas do ácido láctico obtidas como resultado dessas fermentações e operações de separação subsequentes contêm várias impurezas orgânicas e inorgânicas, tais como sulfatos de sódio e cálcio, açúcares não fermentados, pigmentos diversos bem como pequena quantidade de material nitrogenado [Prescott & Dunn, 1959].

O ácido láctico bruto ("cru") pode ser usado na tintura de tecidos e curtimento de couros, porém é inadequado para a maioria das aplicações industriais que exigem um elevado grau de pureza como nas indústrias farmacêuticas e de alimentos, na fabricação de resinas acrílicas, em plastificantes e como catalisador na fundição de resinas fenol-aldeído, que requerem um material de boa qualidade, praticamente isento de metais pesados, sulfatos e cloretos, bem como de odores desagradáveis.

Para o grau alimentar não existem outras especificações além das exigidas para alimentos, ou seja não deve conter componentes tóxicos em quantidade prejudicial à saúde. Como regra geral, cada consumidor coloca os seus próprios padrões

para o produto, dependendo da utilização pretendida. Esses padrões são usualmente baseados na cor, odor e sabor. No caso de ácido láctico utilizado na fabricação de resinas fenólicas transparentes as especificações são muito rígidas [Watson, 1948].

A purificação do ácido láctico é trabalhosa, principalmente devido à interesterificação intermolecular e à indefinição da composição ótica, dificultando a obtenção de um material confiável para o estabelecimento de definições, por exemplo para farmacopéias e para medidas das propriedades físicas [Borsook et alii, 1971].

A purificação do ácido láctico objetiva remover todos os ingredientes que constituem impurezas, e que incluem açúcares não fermentados, substâncias nitrogenadas, material colorido, sulfato de cálcio ou sódio e outros sais, sendo comumente usados os seguintes processos:

- a- Recristalização do lactato de cálcio: O sal de cálcio que precipita dos mostos fermentados é recristalizado, dissolvido e subsequentemente acidificado com ácido sulfúrico de acordo com o processo descrito por Olive [1936] e Burton [1937]. Por este processo pode ser obtido o ácido láctico alimentar, analítico e o adequado para a fabricação de resinas fenólicas coloridas.
- b- Recristalização do lactato de zinco e cádmio: Ácido láctico quimicamente puro pode ser obtido pela conversão do lactato de cálcio em lactato de zinco pelo uso de carbonato ou sulfato de zinco. O lactato de zinco é recristalizado e dissolvido em água. O zinco é posteriormente precipitado pelo sulfeto de hidrogênio. A solução é clarificada com carvão animal, filtrada, e o filtrado evaporado à vácuo [Braun, 1936]. O sal de zinco é o mais adequado para esta operação porque cristaliza melhor do que qualquer outro lactato. Landolt [1864] preparou ácido láctico puro a partir de lactato de cádmio por precipitação com sulfeto de

hidrogênio, sendo o ácido resultante evaporado e concentrado até densidade constante, 1240,5 kg/m³ a 20°C.

- c- Separação e hidrólise de ésteres lácticos: Lactatos de metila, etila, propila, ou isopropila são facilmente saponificados com vapor ou com água quente à pressão atmosférica. Pela remoção e concentração do resíduo à vácuo pode-se obter ácido láctico quimicamente puro que satisfaz as especificações de todos os graus. Smith & Claborn [1939] efetuaram diversas pesquisas sobre a esterificação do ácido láctico e consequente hidrólise. Relatam que começando com o lactato de cálcio ou de sódio seco, adicionando-se um álcool e aquecendo na presença de um excesso de ácido sulfúrico, obtiveram um rendimento de éster láctico no intervalo de 70 a 90 por cento do teórico a um custo relativamente baixo.
- d- Oxidação de impurezas orgânicas: Uma purificação parcial do ácido láctico pode ser obtida submetendo-se os lactatos ou o ácido livre a uma oxidação suave [Haag, 1938]. Soluções de hipoclorito de cálcio ou de sódio, cromato de potássio ou permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido nítrico, cloro gasoso e ozônio foram usados como agentes oxidantes. Ácido láctico de grau alimentar foi produzido por este processo.
- e- Adsorção: A purificação do ácido láctico cru pelo uso de materiais adsortivos adequados, capazes de remover impurezas sem perda apreciável do ácido láctico, foi sugerida por diversos pesquisadores. Neste caso, a adsorção das impurezas deve ser maior do que a do ácido láctico. Carvão ativo e algumas resinas de troca iônica foram examinadas. Pigmentos coloridos e impurezas nitrogenadas foram removidas parcialmente ao passo que não se obteve efeito apreciável no conteúdo de cinzas, portanto, a aplicação apenas da adsorção era insuficiente, exceto

quando combinada com outros métodos de purificação, como por exemplo extração por solventes [Dyr & Krumphanzl, 1962]. O tratamento era mais efetivo quando efetuado antes da extração por solventes. O uso de carvão ativo foi pesquisado em conexão com a purificação por recristalização do lactato de cálcio [Krumphanzl & Dyr, 1958].

- f- Destilação fracionada: O ácido láctico, aquecido na presença de suas impurezas naturais, tende a decompor-se, em consequência não pode ser purificado pelos processos normais de destilação. Várias modificações, tais como a introdução de vapor superaquecido, ar quente, e gases inertes na destilação à vácuo tem sido tentadas [Haag, 1933]. Nenhum destes processos foi adotado industrialmente.
- g- Remoção do ácido láctico do meio de fermentação por eletrólise ou eletrodíálise: Embora o consumo de energia seja potencialmente baixo, estes processos são de difícil aplicação devido à decomposição do ácido láctico por eletrólise, à remoção seletiva de outros íons e os custos das membranas e equipamentos, bem como de efeitos osmóticos [Ahlgren, 1972].
- h- Extração líquido-líquido durante a fermentação: As tentativas até agora efetuadas não foram bem sucedidas, porque os solventes que poderiam remover efetivamente o ácido láctico inibem a fermentação. Para a extração do ácido láctico direto do mosto de fermentação uma revisão crítica da literatura indica que os sistemas de extração convencional usando água - álcoois - cetonas ou éteres imiscíveis com a água, são relativamente ineficientes para a recuperação do ácido a partir de soluções aquosas ácidas diluídas encontradas na maioria dos mostos de fermentação. Portanto um ponto inicial para desenvolver novos processos de extração para ácidos carboxílicos fracos do seu meio de extração é a identificação de novos extratantes, tais como

compostos organofosforados e aminas alifáticas. Estes extratantes apresentam grande potencial para a recuperação de ácidos orgânicos de mostos de fermentação e águas residuárias. O comportamento específico dos vários tipos de extratantes fosforados e aminas, sua compatibilidade com os diluentes comuns, e a química básica envolvida no processo da extração de ácidos foi revista por Lo *et alii* [1984].

1- Extração por solvente do ácido láctico de uma solução aquosa:

Extração líquido-líquido ou extração por solvente é o processo de separação dos componentes de uma solução baseado na distribuição desigual do soluto entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Para a separação de soluções mais diluídas, como as resultantes da fermentação láctica do soro, a extração é mais econômica do que a destilação, especialmente porque o calor de vaporização da maioria dos solventes orgânicos é substancialmente menor do que o da água [Treybal, 1963]. A purificação por extração é um dos métodos mais promissores, já sendo empregada em escala industrial [Bailey *et alii*, 1987; Boichard *et alii*, 1965; Jenemann, 1933; Weiser & Geankoplis, 1955].

2.1.4. - Propriedades físicas do Ácido Láctico

O ácido láctico é encontrado comumente em soluções aquosas. É muito difícil preparar-se ácido láctico cristalino devido à sua tendência para formar ésteres intermoleculares e sua higroscopicidade. Borsook *et alii* [1933] mediram o ganho de peso do ácido láctico cristalino e de sua solução quando expostos ao ar encontrando uma elevada higroscopicidade. O ácido láctico pode ser cristalizado quando se encontra isento de ésteres intermoleculares, porém, mesmo traços destes ésteres influenciam o ponto de fusão do ácido.

A maioria dos dados referem-se a soluções aquosas em

equilíbrio. Os dados ideais para soluções aquosas de ácido láctico seriam aqueles obtidos a partir de soluções isentas de ésteres intermoleculares, porém estas soluções não são estáveis. Soluções mais concentradas poderiam ser obtidas pela dissolução cuidadosa do ácido láctico cristalino puro em água, porém poucas horas depois estas soluções já contém quantidades significativas de ácido lactoilático.

Os dados para soluções aquosas de ácido láctico são sujeitos a uma certa imprecisão porque nem sempre se conhece a proporção exata de ácido lactoil- láctico em equilíbrio.

No Apêndice I encontram-se compilados os dados de literatura sobre propriedades físicas do ácido láctico.

2.1.5 Análise do ácido láctico

No Apêndice II encontram-se listados os principais métodos utilizados para análise de ácido láctico.

2.1.6 Coeficientes de distribuição do ácido láctico entre água e solventes orgânicos

A distribuição do ácido láctico entre água e solventes orgânicos, expressa pelo coeficiente de distribuição, é um dado imprescindível para a extração por solventes, um dos principais métodos para a purificação do ácido láctico.

Os coeficientes de distribuição k_s são definidos como a relação entre as concentrações da fase orgânica e da fase aquosa, e o k_v como o inverso de k_s (ou seja, concentração da fase aquosa /concentração da fase orgânica).

Para a seleção de solventes apropriados para a extração, Weiser & Geankoplis [1955]; Leonard *et alii* [1948]; Jenemann, [1933]; Ababi & Popa [1960] determinaram um grande número de coeficientes de distribuição entre água, ácido láctico e solventes orgânicos. Esses dados são apresentados nas tabelas de número 1 a 6 do Apêndice III, onde os solventes estão ordenados de acordo com o seu grupo característico.

Os coeficientes de distribuição dados nas tabelas 1 a 6 são coeficientes aparentes, calculados a partir da concentração total nas fases, sem considerar que parte do ácido na fase aquosa é dissociado em íon hidrogênio e íon lactato.

Os maiores coeficientes de distribuição foram encontrados com álcoois, cetonas e ésteres, e os menores com éteres, aminas e nitrometano, sendo os de hidrocarbonetos, halogenados e compostos nitrosos tão pequenos que a extração com tais solventes torna-se impraticável.

A comparação entre solventes isoméricos é muito difícil. Os solventes com cadeias de carbono ramificadas tendem a apresentar menores coeficientes de distribuição.

A maioria dos coeficientes de distribuição foram determinados com ácido láctico previamente aquecido por um longo período para hidrolisar o ácido lactoillático. Em alguns casos os experimentos foram efetuados com ácido láctico não hidrolisado (ou seja contendo ácido lactoillático), sendo alguns resultados incluídos para comparação, nas Tabelas 1,2,3,5 do Apêndice III. Os coeficientes de distribuição do ácido não hidrolisado são substancialmente maiores do que os obtidos com ácido láctico hidrolisado.

Os coeficientes de distribuição dependem da temperatura e da presença de outras substâncias como por exemplo, sais ou impurezas originárias do mosto de fermentação.

2.2 SELEÇÃO DE SOLVENTES

A escolha do solvente apropriado determina o sucesso da extração líquido-líquido, dado que a economia do processo depende do solvente selecionado e dos métodos usados para sua recuperação no extrato e esgotamento no refinado.

As técnicas de seleção visam minimizar o número de solventes testados e das análises a serem efetuadas, visto que a escolha de um solvente depende da coleta de uma quantidade apreciável de dados de equilíbrio. Os inúmeros avanços no

sentido de entender as interações entre moléculas e prever as propriedades termodinâmicas das misturas, bem como do equilíbrio líquido-líquido têm reduzido a quantidade de experimentos necessários.

O solvente deve satisfazer a duas condições básicas: formar com o diluente duas fases insolúveis e dissolver o soluto melhor do que o diluente. A seletividade, a capacidade e o coeficiente de distribuição são consideradas como as propriedades mais importantes para a seleção. A escolha final do solvente será um compromisso entre essas propriedades, preço, disponibilidade, limitações toxicológicas e dificuldades para sua recuperação, bem como das características físicas do sistema, combinando-se todos estes fatores para um projeto ótimo do processo.

O caminho indicado para a seleção é determinar os dados de equilíbrio para a separação de interesse (essenciais para o projeto do processo) entre vários solventes e selecionar o mais apropriado dentre os avaliados. Este é um procedimento lógico, que apresenta, entretanto, algumas desvantagens. A seleção exploratória é normalmente um trabalho caro e monótono, que pode exigir técnicas analíticas complexas e caras, tornando-a economicamente inviável. Em decorrência, os métodos para apontar os grupos possíveis de solventes são muito úteis [Ashton *et alii*, 1984].

O conhecimento das forças de coesão é necessário à previsão da miscibilidade, visto que a solubilidade é determinada pelas interações entre as moléculas do solvente e soluto. Se as forças de coesão são semelhantes, as moléculas se ligam indiferentemente umas às outras e a solubilidade é máxima. A solução é ideal e atérmica $\Delta H_M = 0$ e $\Delta S_M = 0$. [Hildebrand *et alii*, 1970; Reichardt, 1988].

As forças que atuam no interior da matéria podem ser divididas em dois tipos:

- Forças de atração entre átomos: ligações iônicas, covalentes e metálicas (ligações fortes da ordem de 418,4 kJ/mol)
- Forças intermoleculares ou de van der Waals, mais fracas, da

ordem de alguns kJ/mol, porém de grande importância já que determinam a maioria das propriedades físicas de compostos orgânicos, bem como os equilíbrios entre fases.

A atração entre moléculas pode ser atribuída à interação entre dipolos permanentes (chamada de energia de orientação de Keesom), ou à interação entre dipolos permanentes e dipolos induzidos (chamada energia de indução de Debye), ou ainda à energia de dispersão de London originada pela interação entre dipolos instantâneos e dipolos induzidos bem como às ligações de hidrogênio [Barton, 1983; Verneret, 1984; Reichardt, 1988; Hildebrand *et alii*, 1970]. Essas forças coexistem e são de natureza essencialmente eletrostática.

Os conceitos de solvatação e parâmetros de solubilidade são importantes nos estudos de solubilidade.

O termo solvatação refere-se ao envolvimento de cada molécula ou íon dissolvido por uma camada de moléculas do solvente mais ou menos firmemente ligada, resultante das forças intermoleculares entre soluto e solvente.

O conceito de parâmetros de solubilidade foi estabelecido por Hildebrand [1949], ao estudar a solubilidade de não eletrólitos, como indicador das modificações das energias coesivas quando componentes puros são misturados, apontando a miscibilidade entre os componentes. Os parâmetros de solubilidade podem ser estimados utilizando-se as tabelas de calor latente de vaporização, supondo-se que o vapor comporta-se como um gás ideal. Hansen [1971] refinou o conceito de parâmetro de solubilidade de Hildebrand ao considerar que a energia total de coesão que existe em um mol é a soma das energias devidas à ligação de hidrogênio e às forças de Van der Waals [Barton, 1983].

Ao se considerar a adequabilidade de um solvente para uma dada separação, é necessário considerar a seletividade do solvente para o componente a ser extraído, e o coeficiente de partição do componente a ser extraído no solvente.

Os métodos para seleção de solventes comumente utilizados podem ser empíricos ou termodinâmicos.

As técnicas de seleção empíricas são baseadas em avaliações experimentais de um grande número de sistemas, utilizando propriedades físico-químicas como polaridades, temperaturas críticas de solução, etc.

As técnicas de seleção termodinâmicas originam-se de considerações teóricas sobre o equilíbrio de fases e envolvem as estimativas dos coeficientes de atividade do soluto nas fases refinado e extrato. O coeficiente de atividade de um soluto na fase líquida fornece a base termodinâmica para descrever o coeficiente de distribuição e seletividade na extração.

2.2.1. Técnicas de seleção empíricas

As técnicas de seleção empíricas fornecem uma estimativa preliminar de que solventes poderiam ser testados, utilizando propriedades como polaridade, temperaturas críticas de solução, pontos azeotrópicos e outras que levam em consideração as forças intermoleculares, para estimar a seletividade dos solventes. Porém, não identificam especificamente bons solventes nem explicam teoricamente o fenômeno.

A diferença de polaridade fornece uma predição qualitativa da solubilidade. Quanto maior a diferença de polaridade entre dois líquidos maior é a probabilidade que sejam insolúveis. O soluto ficará em maior concentração no líquido, em que sua polaridade for mais próxima. A utilização apenas de uma escala de polaridade, não é suficiente para quantificar a solubilidade. A distribuição de carga elétrica, forma e tamanho molecular também influenciam [Reichardt, 1988].

Francis [1944, 1963] mostrou que as temperaturas críticas de solução fornecem um bom guia para a seletividade do solvente, mas o seu estudo foi limitado a hidrocarbonetos. Conforme foi acentuado por Treybal [1963], o solvente S que tiver a temperatura crítica de solução mais baixa com o soluto B será capaz de dissolvê-lo preferencialmente na extração de

misturas A-B. Quando os pares A-S e B-S estão abaixo das respectivas temperaturas críticas, o solvente tende a selecionar o componente com o qual apresenta a temperatura crítica de solução mais baixa.

Diversos pesquisadores procuraram ordenar a miscibilidade criando tabelas de solubilidade para facilitar a escolha de solventes.

Ewell *et alii* [1944] classificaram os líquidos em cinco grupos baseados na capacidade destes líquidos formarem ligações de hidrogénio e descreveram as interações entre os vários tipos de solventes como sendo positivas (+) ou negativas (-), conforme fossem observados desvios positivos ou negativos da lei de Raoult.

Gilmont *et alii* [1961] subdividiram estas classes em um total de nove grupos, ajudando a desenvolver o padrão de interações campo-fator ("field-factor") para a predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor.

Rothmund [1898] ordenou uma série de líquidos em ordem crescente de solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos ou de miscibilidade decrescente em água e sugeriu que isto poderia levar a um valor numérico dependendo da posição de um dado líquido na série. Francis [1944] usou o conceito em um sistema de oito classes de interrelações, mas não conseguiu produzir um sistema auto-consistente.

A versão de maior sucesso desta abordagem é devida a Godfrey [1972] que desenvolveu um diagrama englobando 31 classes de líquidos. Neste diagrama define-se a "miscibilidade fronteiriça" pela temperatura inicial de solução entre 25 e 75°C. O sistema apresenta a desvantagem de que, ocasionalmente, um composto possa apresentar um número de miscibilidade maior do que 31 e alguns compostos podem ser incluídos em duas classes. Apesar disso, a técnica pode ser empregada para identificar possíveis solventes para extração líquido-líquido e para indicar qual composto é preferencialmente extraído. Contudo, para moléculas grandes pode surgir o "efeito de tamanho" que distorce o modelo.

Robbins [1979] combinou estas abordagens em uma tabela de interações (Tabela 2.2.1) que fornece um guia qualitativo para a seleção preliminar de solventes para uma dada extração baseada na formação de azeótropos. Por exemplo, para extrair uma cetona da água, seria desejável usar um solvente que reduzisse o coeficiente de atividade da cetona (soluto), o que proporcionaria um elevado coeficiente de distribuição no solvente. Os dois grupos de solvente que reduzem os coeficientes das cetonas são os grupos 1 e 6, sendo estes os grupos de solvente indicados para esta extração.

2.2.2 Técnicas de seleção termodinâmicas

Apesar dos avanços significativos nos procedimentos computacionais e do entendimento do equilíbrio entre fases, a seleção de solventes é ainda quase inteiramente baseada em processos heurísticos (os quais utilizam analogias com outros processos), como indicado pela revisão efetuada por Kumer & Prausnitz [1975]

Dentre as técnicas de seleção termodinâmicas mais conhecidas ressaltam os métodos baseados no parâmetro de solubilidade, na teoria da solução regular modificada e os métodos baseados na contribuição de grupos como UNIFAC e ASOG.

a) Seleção de solventes baseado no método do parâmetro de solubilidade

A teoria dos parâmetros de solubilidade, baseada nas forças de atração intermoleculares, proporciona um método racional para a escolha de solventes [Hildebrandt & Scott, 1949].

Segundo Hansen [1969] os líquidos podem ser caracterizados por três parâmetros, correspondentes às forças de: dispersão de London; atração devido à polaridade das moléculas e devidas às pontes de Hidrogênio.

TABELA 2.2.1: INTERACAO DE GRUPO SOLUTO-SOLVENTE

Grupo	soluto	Solvente								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ácido ,OH aromático (fenol)	0	-	-	-	-	0	+	+	+
2	OH(álcool), água, imida ou amida c/H ativo	-	0	+	+	+	+	+	+	+
3	Cetona, nitrato aromático, amina terciária, piridina, sulfona, fosfato trialkila	-	+	0	+	+	-	0	+	+
4	Ester, aldeido, carbonato, fosfato, nitrito, nitrato, amida sem H ativo, ligação intramolecular	-	+	+	0	+	-	+	+	+
5	Éter, óxido, sulfeto, sulfóxido, amina ou amida, primária e secundária	-	+	+	+	0	-	0	+	+
6	Parafina com H ativo	0	+	-	-	-	0	0	+	0
7	Aromáticos, aromáticos halogenados, olefina	+	+	0	+	0	0	0	0	0
8	Parafina	+	+	+	+	+	+	0	0	0
9	Parafina ou olefina monohalogenadas	+	+	+	+	+	0	0	+	0

Efeito da interação entre grupos sobre o coeficiente de atividade do soluto

+ aumenta coeficiente de atividade, azeotrópico de ponto de ebulição mínimo

0 interação suave, azeotropo raro

- decresce coeficiente de atividade, azeotropo de ponto de ebulição máximo

Fonte: Robbins [1979]

Para se obter uma solução é necessário e suficiente que os respectivos parâmetros do solvente e do líquido tenham o mesmo valor. Assim se δ_{DS} , δ_{PS} , δ_{HS} são os parâmetros de um solvente e δ_{DL} , δ_{PL} , δ_{HL} são os parâmetros do líquido, obter-se-á uma solução se:

$$\delta_{DS} - \delta_{DL} = 0$$

$$\delta_{PS} - \delta_{PL} = 0$$

$$\delta_{HS} - \delta_{HL} = 0$$

Onde δ_D é o parâmetro de solubilidade correspondente às forças de dispersão de London, δ_P ao da polaridade e δ_H às forças das pontes de hidrogênio.

b) Seleção do solvente através do Modelo de Solução regular modificado

A dedução parte da seletividade e do coeficiente de distribuição do soluto no solvente e da equação modificada de Scatchard- Hildebrand [Ashton et alii, 1984] onde se adota a abordagem dos três parâmetros de solubilidade [Blanks & Prausnitz, 1984], considerando que os fatores de ponderação associados aos três parâmetros são diferentes.

Para o desenvolvimento da Teoria das Soluções Regulares, Hildebrand & Scott [1963, 1962], Scatchard [1931] formularam as hipóteses básicas de que a energia mútua de duas moléculas depende apenas da distância entre elas, que as moléculas estão aleatoriamente distribuídas na mistura e que não ocorre variação de volume na mistura.

A teoria das soluções regulares foi aperfeiçoada pelo uso de um termo que considera a ligação de hidrogênio [Burrell, 1968] e posteriormente pela introdução de três parâmetros relacionados com a concepção original do parâmetro de solubilidade, o momento dipolar e o termo da ligação de hidrogênio [Blanks & Prausnitz, 1984; Barton, 1983], resultando em uma equação que fornece a atividade e a seletividade em função dos parâmetros de solubilidade e do

volume molar.

Para a seleção de solventes Small [1953] e Hoy [1970] mostraram que o parâmetro de solubilidade geral δ pode ser estimado através do método de adição de grupos, onde os elementos estruturais são dados tabelados [Barton, 1983].

c) Seleção do solvente baseado no método de contribuição de grupos

O conceito de solução por grupos, introduzido por Wilson e Deal [1962] foi usado para a seleção de solventes por Fredenslund *et alii* [1975] os quais usaram a equação UNIFAC para a predição dos coeficientes de atividades em fase líquida. As estruturas moleculares foram determinadas através da solução de um problema combinatorial seccionado e avaliados por um conjunto de critérios de viabilidade especialmente desenvolvidos para esta finalidade.

Brignole *et alii* [1986] simplificaram essa técnica com a ajuda dos grupos UNIFAC, selecionando os possíveis grupos de solventes e determinando suas estruturas pela resolução do problema combinatorial. A seleção final era então efetuada através da aplicação de um critério de viabilidade. Por este método a solução do problema envolve:

- Caracterização dos grupos em termos de suas propriedades de combinação
- Seleção dos grupos para um problema particular
- Partição, solução e avaliação do problema combinatorial e das estruturas do solvente
- Seleção final das estruturas do solvente pela avaliação de suas propriedades

A energia de intercâmbio (IE) definida por Magnussen *et alii* [1981], como a média entre os parâmetros de interação binários, pode ser usada como um critério para a seleção preliminar de grupos de solventes para uma separação específica. Um grande valor positivo de IE indica solubilidade do soluto no solvente e um pequeno valor negativo de IE indica

boa afinidade entre o grupo do soluto e o solvente. As diferenças nos valores de IE entre dois grupos com um solvente retratam a seletividade. Se as diferenças são pequenas e os valores negativos, o sistema ternário exibirá miscibilidade completa e a separação com o solvente será inviável.

2.2.3. Propriedades desejáveis dos solventes

a) Coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição é definido como a razão entre as concentrações de equilíbrio do soluto na fase extrato e refinado, constituindo-se em um dos principais parâmetros usados para estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação utilizada em um processo de extração. Seu valor é muito importante porque influencia favoravelmente a seletividade.

Os coeficientes de distribuição podem ser alterados pela modificação do pH de uma solução quando o soluto a ser extraído é uma substância ionizável [Alders, 1959; Treybal, 1963].

A alteração deliberada do pH para obter um coeficiente mais favorável ou a adição de um tamponante para manter um pH favorável durante a extração de uma substância ácida ou básica é uma prática frequente, especialmente importante no caso de separação de metais. A escolha apropriada do pH pode proporcionar seletividades elevadas. A adição de um sal que não é extraído pode modificar favoravelmente o coeficiente de distribuição [Treybal, 1963].

b) Seletividade

Seletividade (β) é a capacidade de um solvente extrair preferencialmente um componente de uma solução, considerando-se como melhor solvente o que dissolve o máximo de um componente e o mínimo de outro [Treybal, 1963].

A seletividade β de B para C é definida como a razão de

C para A na fase rica em solvente (extrato) dividida pela razão de C para A na fase pobre em solvente (refinado). Isto equivale à razão entre os coeficientes de distribuição entre soluto e diluente, sendo dada pela relação:

$$\beta_{C,A} = \frac{k_C}{k_A} = \frac{\left(\frac{y_C}{y_A} \right)_E}{\left(\frac{x_C}{x_A} \right)_R} = \left(\frac{\gamma_C}{\gamma_A} \right)_R \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_C} \right)_E$$

onde:

A = diluente, B = solvente C = soluto

x_C = fração molar do componente C no refinado

y_C = fração molar do componente C no extrato

γ_C^R = coeficiente de atividade do componente C no refinado

γ_C^E = coeficiente de atividade do componente C no extrato.

R = fase refinado

E = fase extrato

A seletividade depende dos fatores que afetam o coeficiente de distribuição, tais como concentração da substância distribuída e temperatura. Em geral, a seletividade decresce com o aumento da concentração do componente a ser extraído e aumenta com a diminuição da temperatura de extração. [Alders, 1955].

A importância de uma boa seletividade para os processos de extração é semelhante ao da volatilidade relativa na destilação. Para que a extração seja tecnicamente viável, β deve ser maior do que a unidade. Quanto maior o valor de β melhor. Seletividades próximas a unidade resultam em equipamentos muito grandes, com um número elevado de estágios e, em geral, grandes investimentos e elevados custos de operação. Se $\beta = 1$, a separação é impossível. A seletividade favorável de um solvente em relação ao soluto comparado com o diluente resulta em um processo mais econômico, uma vez que se necessita menor quantidade de solvente [Treybal, 1963].

O poder seletivo é uma medida da seletividade proposta por Alders [1955] que independe da composição geral do sistema ternário, sendo encontrado pela divisão da diferença entre os logaritmos do coeficiente de distribuição ($\ln k_B - \ln k_A$) pela diferença entre as frações do solvente na fase refinado e fase extrato. O poder seletivo depende apenas da temperatura e como regra geral, aumenta à medida que a temperatura diminui.

$$PS = \frac{\ln k_B - \ln k_A}{x_2 - x_1}$$

onde:

k_B = coeficiente de distribuição do componente B (a ser extraído)

k_A = coeficiente de distribuição do componente A (a ser purificado)

x_2 = fração molar do solvente na fase extrato

x_1 = fração molar do solvente na fase refinado

c) Capacidade

A capacidade é a quantidade de soluto que pode ser transportada pelo solvente, podendo ser conceituada como a solubilidade do soluto extraído preferencialmente na fase extrato. Seu valor depende primariamente do coeficiente de atividade do soluto na fase solvente. A capacidade do solvente aumenta à medida que o coeficiente de atividade do soluto na fase solvente decresce [King, 1980].

Além da seletividade elevada, o solvente deve dissolver quantidades relativamente grandes do soluto extraído senão o seu uso torna-se antieconômico devido às grandes quantidades que devem ser circuladas através do sistema de extração [Treybal, 1963].

Em alguns casos (quando as estruturas químicas entre solvente e diluente são muito próximas) é difícil encontrar um solvente que apresente uma alta solubilidade para o soluto sem simultaneamente mostrar uma alta solubilidade para o diluente, o que diminui a seletividade. Nestes processos pode-se

aumentar a seletividade pelo decréscimo da capacidade do solvente [Treybal, 1963].

Quanto maior o coeficiente de distribuição, menor a relação solvente/alimentação necessária para uma extração efetiva. Esta menor circulação de solvente implica em um menor consumo de energia para a recuperação do solvente. [Munson & King, 1984].

d) Solubilidade do solvente

O solvente deve formar com a alimentação duas fases insolúveis, ou seja, é necessário que a solubilidade do solvente no diluente seja baixa. Esta insolubilidade resulta em uma seletividade elevada e também aumenta o intervalo de concentrações em que o binário soluto-diluente pode ser trabalhado. Além disto, a recuperação de solventes em sistemas altamente insolúveis é mais simples e se a solubilidade do solvente no diluente é próxima de zero, a recuperação do solvente no refinado pode tornar-se desnecessária [Treybal 1963].

e) Densidade

Uma maior diferença de densidades entre as fases saturadas favorece a extração, pois tanto a taxa de separação das fases imiscíveis como a capacidade de equipamento de contato são aumentados.

Nos sistemas do tipo I a diferença de densidades entre as fases saturadas diminui à medida que a concentração do soluto aumenta, tornando-se zero no ponto de solubilidade crítica. Pode ocorrer uma mudança de sinal entre as camadas em equilíbrio. Neste caso não se pode especificar um equipamento de contato contínuo para operar em condições em que a diferença de densidade torna-se zero. Francis [1954] denominou de *isopícnicas* as linhas de amarração que unem soluções de igual densidade. As *isopícnicas* podem ocorrer em qualquer um

dos vários tipos de diagramas de fases e podem em alguns casos, desaparecer em um dado sistema com uma modificação de temperatura.

f) Tensão interfacial

A tensão interfacial afeta primordialmente as características de agitação do sistema.

Uma elevada tensão interfacial entre as fases promove uma rápida coalescência, porém aumenta o consumo energético para a dispersão de um líquido em outro. Uma baixa tensão interfacial pode levar à formação de emulsões estáveis que inviabilizam a extração [Alders, 1954]. Valores menores do que 1 mN/m podem criar emulsões que se sedimentam muito lentamente, praticamente impossíveis de serem separadas. Valores altos, superiores a 50 mN/m, exigem muita energia para criar as gotículas, e estas quando formadas tendem a recoallescer rapidamente [Cusack et alii, 1991]. Considerando-se estes fatos deve-se preferir solventes de tensão interfacial moderada.

As tensões interfaciais para sistemas do tipo I caem a zero no ponto de solubilidade crítica e assumem um valor máximo na ausência de soluto distribuído [Treybal, 1963].

As tensões interfaciais são influenciadas por pequenas quantidades de impurezas particularmente as que se adsorvem na interface líquido-líquido (surfactantes e similares), que tendem (mas nem sempre) a diminuir o seu valor. Consequentemente, os líquidos industriais quase sempre apresentam valores inferiores aos padrões. Na avaliação de solventes deve-se medir as tensões interfaciais do sistema líquido real, usando amostras industriais [Lo Teh et alii, 1984].

g) Reatividade química

O solvente deveria ser quimicamente estável e inerte em relação aos componentes do sistema e aos materiais de

construção [Treybal, 1963].

h) Recuperabilidade

A remoção do solvente é sempre necessária, tanto para evitar a contaminação dos produtos com o solvente como também para a reutilização do solvente, o qual é reciclado para o extrator.

A recuperação do solvente é um dos fatores determinantes do processo global de extração, sendo o método de separação escolhido função das propriedades do solvente.

Se a destilação for utilizada, o solvente não deve formar azeótropo com o soluto a ser extraído e as misturas devem apresentar alta volatilidade relativa e pequeno calor latente de vaporização para que se tenha baixo custo de recuperação.

Se o solvente for recuperado por evaporação, seu calor de vaporização deve ser baixo, para diminuir o consumo de energia [Hanson, 1968; Cusack, 1991, Treybal, 1963].

i) Outras propriedades

Viscosidade, corrosividade, pressão de vapor e ponto de congelamento deveriam ser baixos para facilidade de manuseio e estocagem. Além disto o solvente deveria ser atóxico, não inflamável e de baixo custo. É aconselhável escolher solventes com viscosidades menores do que $0,010 \text{ Ns/m}^2$ (10 cP) para minimizar resistências à transferência de massa [Cusack et alii, 1991].

2.2.4 Solventes Testados

As propriedades físicas dos solventes testadas são apresentadas no Apêndice IV.

2.3. AJUSTE E CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO

O estudo do equilíbrio líquido-líquido e seus fundamentos termodinâmicos tem se ampliado na tecnologia química, por fornecer dados imprescindíveis para o desenvolvimento e projeto de equipamentos para processos de separação.

Segundo Sorensen *et alii* [1980], correlação é a representação (ou reprodução) de dados de equilíbrio usando modelos analíticos, podendo ser considerada como sinônimo de regressão (técnica para ajustar um modelo matemático aos dados observados).

O ajuste é considerado como a construção ou determinação de uma função analítica que se aproxima, segundo um critério pré-estabelecido, de um conjunto de pontos determinados experimentalmente [Bard, 1974]. Esses termos são utilizados como sinônimos embora apresentem diferenças sutis.

Para a correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser usados modelos empíricos ou termodinâmicos.

Os modelos empíricos como os de Hand [1930], descrevem os coeficientes de distribuição em função das composições experimentalmente determinadas e, devido à sua natureza, só podem ser utilizados para armazenamento e interpolação de dados.

Os modelos termodinâmicos são baseados na termodinâmica do equilíbrio de fases e utilizam, em geral, o excesso da energia livre de Gibbs da mistura em função da composição e temperatura. Podem ser usados tanto para interpolação como para extrapolação.

Em geral, deseja-se conhecer a distribuição de um soluto entre dois solventes imiscíveis ou parcialmente miscíveis com um mínimo de dados experimentais, uma vez que as determinações de laboratório são caras, demoradas e, em geral, exigem equipamentos sofisticados.

Os métodos de estimativa envolvem equações baseadas na Termodinâmica (Clássica, Estatística e Molecular), com a

utilização de equações empíricas para as constantes que a teoria incompleta não fornece, bem como em correlações de valores experimentais ou na combinação dos dois métodos [Prausnitz et alii, 1980].

Os modelos para correlação utilizam a teoria das soluções ideais, a função do excesso da energia livre de Gibbs, equações de estado e métodos de contribuição de grupos [Walas, 1985; Prausnitz, 1980b; van Ness, 1987].

2.3.1 Condições para o equilíbrio entre fases

A condição para o equilíbrio entre fases é a igualdade entre os potenciais térmico, mecânico e químico:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots T^{\gamma} \quad (2.3.1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots P^{\gamma} \quad (2.3.2)$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \dots \mu^{\gamma} \quad (2.3.3)$$

onde T = temperatura, P = pressão e μ = potencial químico

O potencial químico é definido como

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (2.3.4)$$

onde G = energia livre de Gibbs definida através da equação termodinâmica:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.3.5)$$

A condição necessária e suficiente para o equilíbrio é que a energia livre de Gibbs de mistura $n_T \Delta G$ seja um mínimo [Modell & Reid, 1974; Bauman, 1972], onde n_T é o número total de moles da mistura.

A atividade é uma medida da diferença de potencial químico entre um dado estado e o estado padrão. O valor numérico da atividade depende entre outros fatores da escolha do estado padrão.

$$\mu - \mu^{\circ} = RT \ln a \quad (2.3.6)$$

Para soluções a atividade é definida do mesmo modo que para substâncias puras:

$$RT \ln a_i = RT \ln (f_i / f^{\circ}) = \mu_i - \mu_i^{\circ} \quad (2.3.7)$$

Os estados padrões mais comumente usados são:

- Para soluções de não eletrólitos, o estado padrão é o da substância pura à temperatura da solução e à pressão do sistema (A pressão tem pequena influência para condições distantes do estado crítico).
- Para soluções de eletrólitos, o estado padrão é o de diluição infinita nas pressões acima indicadas.
- Para uma substância pura, no estado padrão, a atividade é sempre igual a 1.

Para se fazer as correlações o conceito de solução ideal é introduzido como padrão para comparação com as soluções reais e como um limite para o qual a solução real tende em certas circunstâncias (O termo "ideal" significa simplesmente que a substância obedece a uma certa equação, [Bauman, 1972]).

A atividade de um constituinte em uma solução ideal é igual à sua fração molar: $a_i = x_i$

Para uma solução real:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.3.8)$$

onde γ_i = coeficiente de atividade.

Para uma solução ideal $\gamma_i = 1$

A introdução do conceito de coeficiente de atividade tem a vantagem de estender a teoria das soluções ideais para sistemas reais. Ou seja, todos os desvios do comportamento ideal são agrupados em um fator denominado "coeficiente de atividade" [Hala et alii, 1967].

A condição de equilíbrio de fase pode então ser reformulada em termo de "atividades" :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (2.3.9)$$

$$a_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (2.3.10)$$

onde γ_i = coeficiente de atividade do componente i

I, II fases em equilíbrio

Uma propriedade em excesso de uma solução é a diferença entre a propriedade da mistura real e aquela que seria obtida de uma solução ideal à mesma temperatura, pressão e composição.

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.3.11)$$

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (2.3.12)$$

A energia livre de Gibbs molar de mistura para uma única fase pode ser expressa em termos de uma contribuição ideal e de uma contribuição em excesso.

$$\Delta G = RT \sum x_i \ln x_i + G^E \quad (2.3.13)$$

O excesso da energia livre de Gibbs G^E e os coeficientes de atividade γ_i são interligados pelas seguintes relações:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.3.14)$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial n_T G^E}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (2.3.15)$$

onde n_i = n° de moles do componente i

As equações $d(\Delta G^E) = 0$ e (2.3.10) são as mais usadas nos cálculos do equilíbrio líquido-líquido.

Uma das principais vantagens do conceito do excesso de energia livre de Gibbs é que a mesma fornece uma base conveniente para calcular o equilíbrio ternário usando apenas dados experimentais para os três constituintes binários [Prausnitz, 1969]. À temperatura constante a extensão das expressões binárias (como NRTL e UNIQUAC) resulta no excesso de energia livre de Gibbs G^E como uma função da fração molar x . Usando-se apenas algumas hipóteses simplificadoras pode-se calcular G^E para o ternário em função apenas das frações molares e dos coeficientes obtidos a partir de dados binários [Cha & Prausnitz, 1985].

Para se efetuar os cálculos do equilíbrio líquido-líquido precisamos de:

- 1- Um modelo que forneça G^E ou γ_i em função da composição e temperatura
- 2- Um método para calcular as composições de equilíbrio líquido-líquido usando o modelo acima [Sorensen, 1980].

2.3.2 Modelos para o equilíbrio líquido-líquido

Os modelos usados para correlacionar o equilíbrio líquido-líquido, baseados na Termodinâmica Clássica e Molecular, podem ser agrupados em dois tipos:

- 1- Modelos para os coeficientes de atividade em função do excesso de energia livre de Gibbs.
- 2- Métodos de Contribuição de Grupos

Os modelos para os coeficientes de atividades são obtidos a partir das equações (2.3.13), (2.3.14), (2.3.15).

As principais equações usadas para a representação dos coeficientes de atividades são a de Margules [Margules, 1895], a de van Laar [van Laar, 1910], a de Redlich-Kister [1948], a de Wilson [1964], a NRTL [Renon, 1966], a UNIQUAC [Abrams & Prausnitz, 1975].

Os modelos de composição local admitem que a distribuição das moléculas das substâncias 1 e 2 ao redor de qualquer molécula depende das diferenças de tamanho e energia de interação da molécula escolhida com as substâncias 1 e 2. Logo, em torno de cada molécula existe uma composição local que é diferente da composição global [Sandler, 1989].

As equações semi-empíricas para os coeficientes de atividades ternários podem ser deduzidas inteiramente de dados para os três sistemas binários constituintes. Nesse caso, postula-se que as características globais do sistema ternário podem ser preditos sem o conhecimento prévio deste sistema.

Para calcular as composições do equilíbrio líquido-líquido usando modelos como NRTL e UNIQUAC precisa-se determinar os parâmetros do modelo a partir dos dados de equilíbrio de fase.

Os modelos de contribuição de grupos são usados para calcular os coeficientes de atividade na ausência de dados experimentais sobre a mistura estudada.

A hipótese básica destes modelos é que a solução líquida pode ser tratada como um somatório das propriedades dos grupos que formam os componentes da mistura. Os "grupos" são

unidades estruturais convenientes como $-\text{CH}_3$, CH_2O , CH_2NO , H_2O , OH , etc. O tamanho e forma dos grupos e as interações entre os mesmos determinam as propriedades da mistura líquida.

Dentre os modelos de contribuição de grupos citam-se o ASOG ("Analytical Solution of Groups"), formulado por Derr & Deal [1969], UNIFAC ("UNIQUAC Functional Activity Coefficients") proposto por Fredenslund et alii, [1975], os quais são modelos para predição do equilíbrio líquido-vapor, adaptados para predizer o equilíbrio líquido-líquido.

2.3.2.1 A equação UNIQUAC

A equação UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) proposta por Abrams & Prausnitz [1975] é deduzida a partir da análise quasiquímica efetuada por Guggenheim [1952]. Este modelo, baseado na mecânica estatística, supõe que as composições locais resultem tanto das diferenças de tamanho como da energia entre as moléculas da mistura. Esta teoria é generalizada através da introdução da fração de área local como variável de concentração primária, sendo o tamanho molecular e os parâmetros de forma obtidos através dos dados dos componentes puros, obtendo-se assim uma equação semi-teórica para o excesso de energia livre de Gibbs para uma mistura líquida.

A equação UNIQUAC resultante usa apenas dois parâmetros ajustáveis por binário. A extensão a sistemas multicomponente não exige parâmetros ternários ou superiores.

O modelo UNIQUAC fornece uma boa representação tanto do equilíbrio líquido-vapor como do equilíbrio líquido-líquido, para misturas binárias ou multicomponente constituída por não eletrólitos tais como hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, aminas, álcoois, nitrilas, e água, etc, aplicando-se também a soluções de polímeros.

A equação UNIQUAC reduz-se a qualquer uma das equações bem conhecidas para o excesso de energia livre de Gibbs, incluindo as equações de Wilson, Margules, van Laar e NRTL, quando são formuladas hipóteses simplificadoras bem definidas

[Abrams & Prausnitz, 1975; Walas, 1985].

Os efeitos do tamanho e forma molecular são introduzidos através de parâmetros estruturais obtidos de dados dos componentes puros e do uso da entropia combinatorial de Staverman como uma condição limite para misturas atômicas [Abrams & Prausnitz, 1975].

As equações resultantes são:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.2.16)$$

•

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i + q_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \quad (2.3.17)$$

onde :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^m x_j q_j}$$

$$\tau_{ij} = \exp \left[- \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right]$$

com os subíndices invertidos para o componente j.

γ_i = coeficiente de atividade do componente i

r_i = parâmetro de volume para o componente i

q_i = parâmetro de área superficial para o componente i

ϕ_i = segmento ou fração de volume do componente i
 $= x_i r_i / \sum x_j r_j$

e_i = fração de área do componente i = $x_i q_i / \sum x_j q_j$

$$\ln \tau_{ij} = - \frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT}$$

u_{ij} = energia média de interação entre os componentes i e j.

Z = número de coordenação médio, usualmente tomado como 10

q = soma das contribuições de área do grupo

Os parâmetros ajustáveis ($u_{ij} - u_{jj}$) representam a energia de interação entre uma molécula do componente i e outra do componente j.

Os parâmetros dos componentes puros r_i e q_i são, respectivamente, medidas do volume molecular de van der Waals e das áreas de superfície molecular, e são calculadas como a soma dos parâmetros de volume-do-grupo e área-do-grupo R_k e Q_k :

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad \text{e} \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k$$

onde $\nu_k^{(i)}$, sempre um inteiro, é o número de grupos do tipo k na molécula i.

Os parâmetros de grupo R_k e Q_k são obtidos através do volume-de-grupo de van der Waals e das áreas superficiais de grupo V_k e A_k dadas por Bondi [1968]:

$$R_k = \frac{V_k}{15.17} \text{ e} \quad Q_k = \frac{A_k}{2.5 \times 10^8}$$

Z é o número de coordenação do sistema, e, quando os valores dos parâmetros ajustáveis são dependentes de Z, a qualidade da predição final é independente de Z desde que $6 \leq Z \leq 12$ (Abrams recomenda Z = 10).

Os parâmetros UNIQUAC de volume (r) e de área superficial (q) podem ser calculados por um método de contribuição de grupos, considerando que a molécula é formada

por uma reunião de grupos funcionais, e que o volume R_i e a área superficial Q_i do grupo i será aproximadamente o mesmo em qualquer molécula em que o grupo ocorra. Portanto os parâmetros de volume e área superficial r e q de uma molécula são dados pela somatório dos parâmetros R e Q dos grupos funcionais. A vantagem dessa abordagem é que, a partir de um número relativamente pequeno de grupos funcionais, as propriedades de milhões de diferentes moléculas podem ser obtidos [Sandler, 1989].

As equações de composição local apresentam também parâmetros que fornecem a dependência dos coeficientes de atividade com a temperatura.

Como os parâmetros de tamanho e área superficial r_i e q_i podem ser calculados a partir de informações de estrutura molecular, a equação UNIQUAC contém apenas dois parâmetros, τ_{ij} e τ_{ji} , ou de modo equivalente $u_{ij} - u_{jj}$ e $u_{ji} - u_{ii}$ para cada par binário. Portanto, o modelo UNIQUAC é um modelo de coeficiente de atividade de dois parâmetros.

2.3.2.2 A equação NRTL

A equação NRTL (Non Random Two Liquid), desenvolvida por Renon & Prausnitz [1968] introduz o conceito de "concentração molar local", baseado na distribuição não aleatória de moléculas. Esta hipótese é semelhante à de Wilson [1964] em uma generalização do modelo de dois líquidos de Scott [1956], elaborado para misturas binárias. Este modelo molecular considera para uma mistura de n constituintes, n células elementares diferentes segundo a molécula que ocupa o seu centro.

O modelo NRTL é representada pela equação:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{il} G_{il} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2.3.1)$$

onde

α_{ji} = parâmetro de não aleatoriedade

$C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$,

$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$

g_{ji} e g_{ii} são os parâmetros de energia livre para as interações j-i e i-i

α_{ij} e α_{ji} caracterizam a distribuição não aleatória das moléculas j em torno da molécula central i

x_j e x_i são as frações molares globais dos constituintes j e i na mistura.

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

A equação NRTL apresenta entre outras vantagens:

- A flexibilidade conferida pelos seis parâmetros permite representar todos os tipos de coeficientes de atividades em função da composição de uma mistura binária, bem como das variações com a temperatura.
- Representa bem o equilíbrio líquido-líquido.
- Possui apenas parâmetros binários. A validade do modelo é confirmada pela predição os equilíbrios líquido-vapor de misturas ternárias e de multicomponentes à partir de dados binários e também os equilíbrios líquido-líquido de sistemas multicomponente a partir de dados ternários.
- Permite representar as entalpias de mistura [Lo, 1984].

A equação NRTL como a equação de Wilson usa apenas parâmetros binários para predição de misturas de multicomponentes. A equação NRTL envolve três parâmetros por binário, o que melhora a representação de sistemas não ideais.

A lacuna de miscibilidade binária pode ser representada pelo uso de apenas dois dos três parâmetros, sendo o terceiro parâmetro, α , especificado de acordo com as regras ditadas por Renon [1970].

O valor de α , segundo Renon [1970], representa uma medida da não aleatoriedade da mistura, e o seu valor varia

entre 0,2 e 0,5.

Os valores mais baixos de α são indicados para sistemas que apresentam separação de fases. Para valores de α superiores a 0,4428 não ocorre separação de fases [Renon, 1970]. Este valor foi posteriormente modificado para $\alpha = 0,42773$ por Heidemann & Mandhane [1973], que mostraram que, ao invés de eliminar a separação de fases, valores de α superiores a 0,42773 podem conduzir a múltiplas lacunas de miscibilidade e precisam ser tratados com muita cautela. Tassios [1976] efetuou pesquisas detalhadas sobre o valor de α e dos valores associados τ_{12} e τ_{21} que produzem a separação de fases.

2.3.3 Funções objetivas para o equilíbrio líquido-líquido

Na determinação de parâmetros de modelos termodinâmicos três condições devem ser satisfeitas:

1º) O balanço de massa precisa ser obedecido

$$\sum x_i^I = 1 \quad \text{e} \quad \sum x_i^{II} = 1$$

2º) Os potenciais químicos de cada componente nas duas fases líquidas devem ser iguais.

3º) A energia livre de Gibbs deve atingir um mínimo à temperatura e pressão do sistema.

Os parâmetros que resultam na "melhor" representação dos dados experimentais são aqueles que minimizam uma função objetiva, sendo, em geral, usadas as funções objetivas de concentração e as de atividade.

As funções objetivas de atividade são frequentemente utilizadas, sendo baseadas na equação:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$a_i = x_i \gamma_i$$

A função objetiva:

$$F_a(\underline{\tau}) = \sum_i \sum_k W_{ik} (x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}) \quad (2.3.19)$$

$$i = 1, 2, 3 \dots ; \quad k = 1, 2 \dots m$$

onde W_{ik} é um fator de ponderação arbitrariamente positivo e

m é o número de linhas de amarração, é um exemplo.

Os coeficientes de atividades são avaliados com frações molares experimentais.

Outro tipo de função objetiva de atividade é:

$$F_a = \sum_k \sum_i \left[\frac{a_{ik}^I - a_{ik}^{II}}{a_{ik}^I - a_{ik}^{II}} \right]^2 \quad (2.3.20)$$

A função objetiva da atividade é de uso direto, porém trabalha apenas com diferenças entre atividades calculadas. A minimização de $F_a(\underline{\tau})$ não implica necessariamente em pequenas diferenças entre as frações molares experimentais e calculadas, o que é, em geral, o objetivo pretendido.

A função objetiva de concentração $F_x(\underline{\tau})$ estabelece diretamente esta diferença:

$$F_x(\underline{\tau}) = \sum_i \sum_j \sum_k W_{ijk} (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 \quad (2.3.21)$$

onde:

$$i = 1, 2, 3; \quad j = I, II; \quad k = 1, 2, \dots, M$$

x_{ijk} = frações molares experimentais

$\hat{x}_{ijk}$ = frações molares calculadas

Do ponto de vista computacional a função objetiva de concentração é mais complicada do que a função objetiva de atividade, por conter conjuntos calculados de frações molares $\hat{x}_{ijk}$ que satisfazem ao critério de isoatividade ($a_i^I = a_i^{II}$) usando coeficientes de atividades gerados pelo modelo, com a estimativa corrente dos parâmetros $\underline{\tau}$. O conjunto de parâmetros de $\underline{\tau}$ que minimiza $F_x(\underline{\tau})$ é obtido por iteração usando, por exemplo a técnica de Levenberg-Marquart [Marquardt, 1963].

Para uma estimativa inicial dos parâmetros $\underline{\tau}$ é vantajoso usar $F_a(\underline{\tau})$ já que a mesma pode ser calculada explicitamente. Os parâmetros obtidos desta maneira fornecem uma estimativa

inicial adequada que permite fácil convergência nas iterações subsequentes baseadas em $F_x(\tau)$ [Sorensen et alii, 1980].

Para usar $F_x(\tau)$ na estimativa de parâmetros, é necessário dispor-se de um procedimento rápido e confiável para calcular a fração molar de cada componente em cada fase para cada linha de amarração. Isto é, precisamos construir uma curva binodal completa usando a estimativa corrente dos parâmetros do modelo.

2.3.4 Estimativa dos parâmetros

A finalidade básica de expressar dados experimentais através de um modelo termodinâmico é obter uma representação que possa ser usada com segurança para interpolações e extrapolações sistemáticas, especialmente para sistemas multicomponente.

Os modelos para o equilíbrio de fases como UNIQUAC e NRTL são apenas aproximações usadas para cálculo das propriedades de equilíbrio de misturas fluidas densas. Por conseguinte, tais modelos possuem um certo número de parâmetros ajustáveis que só podem ser obtidos através de medidas experimentais [Prausnitz et alii 1980].

A capacidade preditiva destes modelos semi-empíricos do estado líquido depende do método usado para determinar os parâmetros dos modelos a partir dos dados experimentais.

Os parâmetros do modelo têm significado físico e devido à natureza aleatória dos erros de medida, os parâmetros que melhor ajustam uma série de medidas diferem dos que ajustam outra série, mesmo quando as medidas são efetuadas com o mesmo método. A estimativa do modelo permite obter valores dos parâmetros que não apenas ajustam bem os dados mas também que, em média, se aproximem dos valores verdadeiros e não variem excessivamente de um experimento a outro [Bard, 1974].

2.4. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO.

As correlações empíricas das linhas de amarração descrevem os coeficientes de distribuição em função das composições medidas. São muito úteis para interpolar e extrapolar dados experimentais isotérmicos utilizados em cálculos de projeto, em programas de simulação ou na determinação do ponto de solubilidade crítica ("plait point").

As correlações empíricas são a alternativa viável, quando não se dispõe de computadores de grande porte e do "software" necessário para ajustes de modelos termodinâmicos, sendo ainda muito utilizadas. O seu emprego em sistemas de simulação reduz drasticamente o tempo de processamento simplificando os algoritmos utilizados. Entretanto, os métodos empíricos não podem ser generalizados para misturas com mais de quatro componentes, e necessitam de dados experimentais do equilíbrio entre fases. Além disso, como o próprio nome indica, por serem baseados apenas em experiências, falta-lhes uma certa base científica.

Para correlacionar a distribuição de um soluto entre dois solventes parcialmente miscíveis, existem diversas abordagens, que utilizam tanto expressões matemáticas como métodos gráficos para a representação dos dados de equilíbrio, sendo mais conhecidas as correlações de Hand, Othmer & Tobias e de Bachman.

Os principais métodos utilizados para a correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido são descritos a seguir, tendo-se usado nas correlações citadas a seguinte nomenclatura, onde as concentrações podem ser expressas tanto como frações mássicas como molares:

A: diluente S: solvente C: soluto

X_{AA} = concentração do diluente na fase refinado

X_{SS} = concentração do solvente na fase extrato

X_{CA} = concentração do soluto no refinado

X_{CS} = concentração do soluto no extrato

2.4.1 Ajuste de uma curva

Neste caso procura-se um tipo de função matemática que melhor ajuste os dados experimentais, em geral, usando-se o método dos mínimos quadrados para determinação dos parâmetros da função. Para isto, pode-se empregar os diversos tipos de programas disponíveis para ajuste de curvas como SAS, Energraph, Statgraph e outros.

2.4.2 Método de Brancker - Hunter - Nash

Brancker, Hunter, e Nash [1940] sugeriram que o gráfico da concentração do diluente na fase refinado X_{AA} em função da concentração de solvente X_{SS} no extrato, em coordenadas cartesianas, resulta em linhas de correlação com uma curvatura pronunciada. O ponto de solubilidade crítica ("plait point") para o sistema pode ser obtido pela extrapolação desta curva até a interseção com a curva de solubilidade representada no mesmo gráfico.

2.4.3 Método de Bachman

Após uma análise dos resultados de Brancker *et alii* [1940], Bachman [1940] observou que a representação dos dados era linear quando são usadas funções apropriadas das concentrações como variáveis dependentes e independentes. Bachman [1940] sugeriu então a seguinte relação:

$$X_{AA} = a' + b' \left(\frac{X_{AA}}{X_{SS}} \right)$$

O gráfico da razão entre as concentrações do diluente na fase refinado e a concentração do solvente na fase extrato em função da concentração do diluente na fase refinado, resulta em uma reta.

2.4.4 Método de Othmer e Tobias

Othmer e Tobias [1942] modificaram a correlação de

Bachman [1940] através de considerações teóricas que utilizavam a lei de Nernst, e o método de Bancroft [1895] resultando na equação, escrita em termos das concentrações do solvente e diluente:

$$\log \left(\frac{1 - X_{SS}}{X_{SS}} \right) = n \log \left(\frac{1 - X_{AA}}{X_{AA}} \right) + K''$$

Os valores do expoente n e a constante K'' dependem dos sistemas individuais.

2.4.5 Correlação de Campbell

Campbell [1944] sugeriu que a equação $k = (X_{CA})^n / (X_{CS})$ correlaciona os dados de distribuição para a maioria dos sistemas estudados. Quando as concentrações do soluto nas fases conjugadas são representadas em um papel logarítmo, são obtidas retas. Foi observado que, para alguns sistemas, resulta uma ligeira curvatura próxima do ponto de solubilidade crítica, o que mostra a dificuldade de correlação próximo a esta região.

2.4.6 Método de Dryden

Neste método as concentrações do soluto são consideradas em uma base livre do solvente. São obtidas curvas suaves quando a porcentagem do soluto no extrato dividida pela porcentagem do soluto no refinado são locadas contra a porcentagem do soluto na fase refinado.

2.4.7 Método de Bancroft

Bancroft [1942] modificou a lei de Nernst sugerindo a

seguinte relação: $\left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}} \right)^n = \left(\frac{X_{CS}}{X_{SS}} \right)$

onde o expoente n considera o aumento da solubilidade mútua devido à adição do soluto, e a constante k está relacionada com a razão entre as concentrações do soluto nas duas fases em equilíbrio. Este método mostrou-se aplicável para interpolação no intervalo completo de concentrações para a maioria dos sistemas

estudados [Bancroft, 1942; Treybal, 1963]

2.4.8 Método de Hand

Hand [1930] mostrou que a representação em um gráfico logarítmico da relação X_{cs}/X_{ss} em função do logaritmo de X_{ca}/X_{aa} das fases conjugadas resulta geralmente em um gráfico retilíneo, semelhante ao gráfico de Bancroft. A equação de Hand para a correlação das linhas de amarração é dada por:

$$\log \left(\frac{X_{cs}}{X_{ss}} \right) = n \log \left(\frac{X_{ca}}{X_{aa}} \right) + \log K$$

2.4.9 Método de Ishida

Ishida [1960] sugeriu representar o logaritmo da relação $(X_{cs} X_{sa} / X_{ca} X_{ss})$ em função do logaritmo de $(X_{sa} X_{as} / X_{ss} X_{aa})$. As linhas retas obtidas podem ser representadas pela seguinte equação:

$$\left(\frac{X_{cs} X_{sa}}{X_{ca} X_{ss}} \right) = K \left(\frac{X_{as} X_{sa}}{X_{aa} X_{ss}} \right)^n$$

O método de Ishida é adequado para a descrição de sistemas solutrópicos, uma vez que os mesmos não são facilmente correlacionados pelas equações já descritas.

2.5. EFEITO DE ADITIVOS SOBRE O EQUILÍBRIO

A incorporação de um aditivo altera os coeficientes de atividade de todas as substâncias na mistura, podendo aumentar ou decrescer a solubilidade do soluto em um dado solvente. Um aumento de solubilidade é chamado de "salting-in" e um decréscimo de "salting-out". Usualmente estes termos são usados para descrever o decréscimo ou aumento de solubilidade resultante da adição de um sal ou eletrólito em um sistema soluto-solvente [Sandler, 1977].

Uma técnica importante para aumentar a eficiência da extração líquido-líquido consiste no uso de eletrólitos para modificar a solubilidade relativa do sistema ternário. A distribuição de um soluto na fase orgânica pode ser melhorada pela incorporação de sais inorgânicos à fase aquosa, ou pela modificação do pH de uma solução quando o soluto a ser extraído é uma substância ionizável. A alteração deliberada do pH para obter um coeficiente mais elevado ou a adição de um tamponante para manter um pH favorável durante a extração de uma substância ácida ou básica é de uso frequente [Treybal, 1963]. Os efeitos observados são determinados pelas interações entre ions e o solvente presentes no sistema eletrolítico.

Define-se aqui não eletrólitos como compostos cujas moléculas permanecem intactas em solução e eletrólitos como aqueles cujas moléculas se desintegram em partículas submoleculares quando são dissolvidos em água, sendo o seu comportamento explicado pela teoria iônica. Cada ion age como uma "partícula do soluto" contribuindo para as propriedades coligativas da solução como qualquer molécula neutra. A extensão em que as moléculas de um eletrólito são ionizadas em solução aquosa é referida como grau de dissociação ou grau de ionização [Morris, 1972].

Os aditivos provocam a modificação da atividade do ácido láctico em ambas as fases. Weiser & Geankoplis [1955]

examinaram o efeito de adição de sulfato de sódio (5%, de cloreto de sódio (5 ou 20%) sobre o coeficiente de distribuição entre ácido láctico e diversos solventes. Os maiores efeitos foram observados com 20% de cloreto de sódio, sendo que o efeito variava de cerca de 25% a cerca de 80% de aumento nos coeficientes de distribuição.

Leonard *et alii* [1948] encontraram apenas um pequeno efeito de impurezas sobre o coeficiente de distribuição de ácido láctico obtido por fermentação do licor sulfítico. Suas conclusões não podem ser generalizadas uma vez que as impurezas variavam muito com a origem do ácido láctico cru.

Ratchford *et alii* [1951] examinaram a extração de ácido láctico na presença de diversas aminas, concluindo que aminas terciárias de elevado peso molecular aumentam consideravelmente os coeficientes de distribuição. Aminas primárias de peso molecular baixo foram extraídas na fase aquosa e, aminas alifáticas primárias de peso mais elevado, provocaram a formação de emulsões, que não se separavam durante a sedimentação. A tripentilamina foi selecionada como mais adequada. Esta amina foi adicionada em ligeiro excesso à solução de ácido láctico sendo determinada a distribuição para diversos solventes. Clorofórmio e álcoois são especialmente indicados para a extração em conexão com a tripentilamina, tendo-se obtido elevados coeficientes de distribuição.

Krumphanzl *et alii* [1961] efetuaram experimentos semelhantes com ésteres de 2,2',2''-nitrilotriietanol. Estas aminas também aumentaram os coeficientes de distribuição, porém os autores concluíram que estes efeitos não eram suficientes para aplicações práticas.

2.5.1 Efeito de sais sobre o equilíbrio

A separação de uma mistura de um líquido orgânico em água pela adição de um sal é um procedimento comum na química

orgânica. O sal afeta os potenciais químicos dos componentes a serem separados. O termo "salting-out" ou efeito salino designa o que sucede quando um sal adicionado a uma solução aquosa precipita um ou mais solutos orgânicos [Castelan, 1964].

Segundo Bockris & Reddy [1973] o efeito salino é função da solubilidade do não eletrólito (antes e após a adição do sal), do número de solvatação do eletrólito, da constante dielétrica do meio e da polarizabilidade da água e do soluto, bem como do raio de hidratação primário e das concentrações de soluto e eletrólito. Para a teoria do "salting-out", estes autores consideram dois efeitos:

- a- o da solvatação primária, ou como a requisição de água pelos ions provoca o decréscimo de solubilidade do não eletrólito.
- b- o da solvatação secundária, ou seja, consideração das interações fora da camada de solvatação.

O efeito global devido à influência da solvatação primária e secundária sobre a solvatação é representada pela equação

$$\frac{\Delta S}{S_0} = k_1 c_i$$

onde: k_1 = constante de Setchenow. [Bockris & Reddy, 1977].

$$\Delta S = S_0 - S$$

S_0 = solubilidade do não eletrólito antes da adição do sal

S = solubilidade do não eletrólito após a adição do sal

c_i = n° de gramas moles do eletrólito por litro de volume

O efeito salino pode ser considerado como uma diferença de solubilidade entre duas espécies de solventes, o solvente isento de ions e aquele contendo ions [Conway, 1985].

Treybal [1963] cita uma equação para casos onde um não

eletrólito (c) é distribuído, e a adição de um eletrólito altera a razão de distribuição de acordo com a regra de Setschenow

$$\log \frac{m_c^*}{m_c} = k X_s$$

onde:

m_c^* = coeficiente de distribuição na ausência do sal

m_c = coeficiente de distribuição na presença do sal a uma concentração X_s

k = uma constante que permite estimar o efeito de diferentes concentrações do sal

X_s = concentração do sal expressa como fração mássica

Pitsch et alii [1986] consideram que, nas equações de equilíbrio para soluções aquosas, os coeficientes de atividade em ambas as fases apresentam efeitos de "salting-out", dependentes da atividade de água do sistema. O coeficiente de atividade da fase é descrita pela relação: $\bar{y}_i = \bar{y}_{*,i}(a_w)$ onde a_w é a atividade de água. O coeficiente de atividade de qualquer substância i presente na fase aquosa é descrito pela expressão $y_i = \frac{f_i(a_w)}{\sigma}$ onde σ é a concentração total da substância i na fase aquosa. Deste modo, qualquer equilíbrio em uma solução aquosa ou entre duas fases imiscíveis pode ser caracterizado por uma função da atividade de água no sistema, a partir da qual a constante de equilíbrio aparente k no meio pode ser calculada.

Sada [1975] deduziu uma equação que indica as mudanças nos potenciais químicos dos solventes quando um sal é adicionado ao solvente misto. A adição de eletrólitos à misturas líquidas altera a energia livre dos componentes. Como o excesso da energia livre e a solubilidade são interrelacionadas o acréscimo de sal influencia as solubilidades mútuas dos dois componentes. Este efeito pode ser utilizado para uma separação mais efetiva de componentes solúveis, melhorando os processos de separação.

2.5.2 Efeito de ácidos sobre o equilíbrio

Dietzel & Schmitt [1932] e Schmitt [1930] estudaram a influência do pH sobre a extração do ácido láctico, verificando que a adição de ácido sulfúrico provoca um aumento do coeficiente de distribuição do ácido láctico entre éter etílico e água, além de reduzir a dissociação do ácido. A explicação deste fenômeno foi atribuída à formação de moléculas duplas na fase aquosa, tendo sugerido que o efeito da concentração sobre a distribuição estaria ligada ao grau de dissociação do ácido láctico em solução aquosa. No intervalo de concentrações onde a extração por solvente é aplicada, esses efeitos são muito pequenos, uma vez que o grau de dissociação varia apenas de cerca de 1,5% em ácido láctico a uma concentração de 10% em massa e cerca de 3,5% em ácido láctico 1%. (% mássica).

Os solventes testados foram éter etílico e 1-pentanol, sendo os coeficientes de distribuição determinados para água pura e água à qual foi adicionada um excesso de ácido sulfúrico para suprimir a dissociação. Os resultados comprovaram que no caso do éter etílico houve um aumento médio do coeficiente de distribuição de 15% para uma dissociação média do ácido láctico na fase aquosa de 1,80 e no caso do 1-pentanol, o aumento do coeficiente de distribuição foi de 2,5% para uma dissociação média da fase aquosa de 2,07 [Dietzel & Schmitt, 1932].

Os coeficientes de distribuição foram calculados também com correções para a fração dissociada de ácido láctico. No caso de 1-pentanol a dissociação corresponde rigorosamente ao efeito de adição do ácido sulfúrico, mas no caso do éter etílico observa-se um efeito adicional, que corresponde a cerca de 5-27% de aumento do coeficiente de distribuição. Este efeito é mais pronunciado para ácido láctico diluído, de modo

que o efeito usual da concentração sobre o coeficiente de distribuição é invertido.

O efeito do pH e da dissociação foi examinado por Murray [1923], que determinou a distribuição do ácido láctico entre 3-metil-1-butanol e água na presença de menos do que uma quantidade equivalente de hidróxido de sódio.

O coeficiente de distribuição obtido sem a adição de hidróxido de sódio é substancialmente maior do que o valor obtido por Weiser & Geankoplis [1955]; e o coeficiente de distribuição decresce rapidamente com a adição de hidróxido de sódio. No entanto, as concentrações calculadas de ácido láctico não dissociado fornecem coeficientes de distribuição que são essencialmente constantes. Os cálculos foram efetuados supondo-se um valor de $pK = 3,54$, o qual foi medido na amostra real de ácido láctico [Murray, 1923].

2.5.3 Influência do ácido lactoillático sobre a distribuição.

Apesar do ácido lactoillático estar sempre presente no ácido láctico, poucos autores examinaram sua influência sobre a distribuição. A maioria das pesquisas são realizadas com ácido láctico hidrolisado ou com o ácido contendo o ácido lactoillático, provavelmente em equilíbrio.

Experimentos efetuados por Dietzel & Schmitt [1930] com ácido láctico contendo três níveis de ácido lactoillático, 0%, 15,1% e 34,0%, para os solventes éter etílico e 1-pentanol, mostraram que o ácido lactoillático provoca um aumento significativo do coeficiente de distribuição, sendo o aumento substancialmente maior para teores mais elevados de ácido lactoillático. Não foi efetuada nenhuma análise numérica destes efeitos sobre a região de duas fases, e a inclinação das linhas de amarração.

2.5.4 Modelos Termodinâmicos para soluções de eletrólitos

Os modelos usualmente empregados, até o presente momento, para soluções de eletrólitos originam-se de correlações de dados empíricos, em uma faixa limitada, sendo, em geral, baseados nos métodos de cálculo orientados para sistemas de hidrocarbonetos.

O desenvolvimento de modelos para representar os sistemas contendo eletrólitos é dificultado pela diversidade de sistemas de referência e métodos na coleta de dados devido à inexistência de uma estrutura teórica adequada, além do conhecimento incipiente da termodinâmica de eletrólitos e da química da água. Sem este entendimento as equações que descrevem tais sistemas não fornecem resultados consistentes.

Os modelos termodinâmicos comumente usados para sistemas de não eletrólitos (NRTL, UNIQUAC, etc) quando aplicados a sistemas contendo sais apresentam falhas tais como base termodinâmica inconsistente, incapacidade para representar o equilíbrio líquido, e a forte dependência dos parâmetros do modelo com as composições dos sais e do solvente.

As propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos tem sido considerados como a soma de duas contribuições, uma de longo alcance e outra de curto alcance. Os modelos para estes sistemas combinam a teoria eletrostática de Debye e Hückel (que leva em conta as forças eletrostáticas de longo alcance) com modificações dos modelos bem conhecidos como NRTL e UNIQUAC que consideram as concentrações locais e forças de curto alcance.

Como resultado da dissociação de sais em ions na fase líquida, as interações solvente-solvente, ion-solvente, e ion-ion presentes em sistemas eletrolíticos determinam as propriedades do sistema. A dispersão, indução e interações eletrostáticas entre pares solvente-solvente e ion-solvente são de curto alcance, sendo similares em magnitude e natureza

às interações que ocorrem em sistemas de não eletrólitos. As interações eletrostáticas entre ions são de longo alcance, embora os potenciais eletrostáticos diminuam rapidamente com a distância entre dois ions que interagem.

Os modelos para o excesso da energia livre de Gibbs desenvolvidos a partir do conceito de composição local como os modelos de Wilson, NRTL ou UNIQUAC, utilizam as composições locais na vizinhança imediata de uma substância. Estas composições locais são diferentes da composição do sistema e refletem as interações de curto alcance solvente-solvente e solvente-soluto que contribuem para o excesso da energia livre de Gibbs.

Quando se aplica o conceito de composição local a sistemas eletrolíticos, admite-se que estas composições locais sejam governadas pelas interações locais solvente-solvente e ion-solvente de curto alcance e pela interação ion-ion de longo alcance que existem na vizinhança imediata de uma substância central.

Recentemente foram publicados diferentes modelos para soluções eletrolíticas: o modelo de Pitzer [1973], o NRTL de Chen [1982], Chen & Evans [1986], o NRTL de Ball [1985], o modelo UNIQUAC de Sander [1986], e outros. A relação de Pitzer é considerada como uma relação empírica enquanto as outras possuem um fundamento teórico.

Rennotte *et alii* [1989] apresentaram um modelo que expressa o excesso da energia livre de Gibbs como resultado de três contribuições. A primeira explica as interações de curta distância entre moléculas presentes na solução. As outras duas caracterizam as interações de longo alcance devido aos fenômenos elétricos. Cada contribuição é descrita por uma expressão matemática. A primeira é a expressão clássica do modelo UNIQUAC introduzida por Prausnitz [1968]. A segunda origina-se do modelo de Debye-Hückel, generalizado para evitar a definição da constante de Debye-Hückel e a introdução da

molalidade. A terceira expressa a variação da constante dielétrica com a concentração e o excesso da energia livre de Gibbs.

Liu *et alii* [1989] ampliaram o modelo de coeficiente de atividade proposto por Liu & Prausnitz [1989], generalizando-o com duas modificações para representar as não idealidades de sistemas multi-eletrólitos. Baseado apenas em dados binários, a expressão generalizada do modelo, foi aplicada à predição de coeficientes de atividade de sistemas aquosos com dois eletrólitos. O modelo correlaciona e prediz bem os coeficientes de atividade iônicos médios em comparação com o desempenho de outros modelos para eletrólitos.

Chen *et alii* [1982] desenvolveram um modelo para o excesso da energia livre de Gibbs baseado no conceito de dois líquidos não aleatórios para sistemas aquosos de eletrólitos. Este modelo mostrou-se adequado para a representação do equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos aquosos. Mock *et alii* [1986] estenderam o modelo NRTL eletrolítico para representar o equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos mistos.

Como proposto por Chen *et alii* [1982], Chen & Evans [1986], o excesso da energia livre de Gibbs de sistemas eletrolíticos pode ser tratada como a soma de dois termos, um relacionado às interações locais de curto e longo alcance que existem na vizinhança de uma molécula central (que influenciam o excesso da energia livre de Gibbs), e outro relacionado com as interações de longo alcance ion-ion (de natureza eletrostática) que existem em um ponto afastado de uma substância iônica central, que caracterizam os sistemas eletrolíticos. Como estrutura para os sistemas eletrolíticos, o modelo supõe que a distribuição de cations e anions em torno de uma molécula central resulte em uma carga iônica local nula e que a composição local de cations (anions) em torno de um cation (anion) central seja zero.

O modelo propõe que o excesso da energia livre de Gibbs seja a soma de um termo derivado da equação NRTL [Renon & Prausnitz, 1968], resultante das interações de curto e longo alcance que ocorrem entre todas as espécies vizinhas; e de outro originado da equação de Pitzer-Debye-Hückel [Pitzer, 1980], que corresponde às interações eletrostáticas de longo alcance ion-ion, longe da vizinhança imediata de um ion central.

Rousseau *et alii* [1972, 1978] adaptaram os modelos de não eletrólitos para o problema de dois solventes e um sistema eletrolítico solvente-sal, usando o conceito de "pseudo binários". Nesta abordagem considera-se que a fase líquida consista de dois componentes, o componente 1* é o componente "salted-out", e 2* é composto do solvente "salted-in" e o sal. A associação do efeito salino com apenas um solvente é comparável à hipótese de solvatação preferencial na abordagem por solvatação.

Jaques & Furter [1972] propuseram um tratamento semelhante para sistemas saturados com sal. Neste método, o pseudocomponente 1* é o primeiro solvente saturado com o sal, e o pseudocomponente 2* é o segundo solvente saturado com o sal. Um dos modelos de energia livre de Gibbs em excesso é aplicado à mistura de pseudobinários, correlacionando-se os dados de equilíbrio da mesma maneira que para um sistema binário de não eletrólitos.

Na abordagem de pseudobinários as fugacidades de referência para os pseudocomponentes precisam ser calculadas em função da concentração de sais. Em consequência, mudanças na concentração de sais exigem a redefinição dos estados de referência dos pseudocomponentes. O equilíbrio líquido-líquido de sistemas eletrolíticos não é adequadamente representado por este método. As duas fases líquidas possuem diferentes concentrações de sal, acarretando a formação de pseudocomponentes totalmente diferentes, impedindo a expressão

das relações de equilíbrio de fases líquido-líquido.

2.6. SIMULAÇÃO DE UM EXTRATOR EM CONTRACORRENTE USANDO FUNIS DE SEPARAÇÃO

A simulação de um extrator contínuo em contra corrente, usando funis de separação é utilizada para obter dados para projeto e aumento da escala de extratores, para estudos de viabilidade e desenvolvimento de processos. É empregada também na avaliação de solventes, para separar misturas complexas e estabelecer condições para um processo industrial antes de estudos em planta piloto. Extrações em planta-piloto são efetuadas em uma escala maior usualmente em equipamentos semelhantes aos utilizados em uma unidade industrial, e em geral de maneira contínua ou semi-contínua.

A maioria dos processos de simulação experimental foi desenvolvida por Jantzen [1932], aperfeiçoadas por Scheibel [1954, 1957] e descritas detalhadamente por Treybal [1963].

No desenvolvimento de processos de extração os dados de equilíbrio obtidos com materiais puros são insuficientes para o projeto completo do processo. Como a maioria dos sistemas industriais são complexos, formados por muitos componentes e, os solventes industriais contêm, em geral, pequenas concentrações de impurezas, as linhas de amarração não podem ser determinadas precisamente. O efeito dos contaminantes sobre o equilíbrio não pode ser predito a priori, tornando imprescindível a realização de alguns ensaios em condições que simulem o processo industrial [Treybal, 1963]. Nesses casos, é aconselhável efetuar extrações com correntes reais do processo em vez de extrações com materiais puros em equipamentos idealizados [Lo et alii, 1984].

A simulação experimental das condições reais pode ser feita de duas maneiras:

- Usando pequenos extratores contínuos com estágios múltiplos.

Esses equipamentos, embora versáteis, são usualmente caros, trabalhosos e as pequenas vazões envolvidas são de difícil controle.

- Empregando a "simulação de processos contínuos em batelada". Estes procedimentos consistem de injeções repetidas de alimentação e solvente em uma série de funis de separação com a posterior retirada de extrato e refinado. O resultado não é realmente contínuo uma vez que alimentação e solvente são introduzidos e extrato e refinado são removidos intermitentemente. Após um certo número de ciclos de introdução de alimentação e solvente, extração e remoção do produto, os sistemas aproximam-se do estado estacionário. Pela análise das correntes de extrato e refinado de cada estágio de extração são determinados pontos, tanto da curva de equilíbrio como das linhas de operação [Jantzen, 1932].

Estes métodos fornecem um quadro preciso das condições que existem em um processo de extração em estágios múltiplos em contracorrente. Quando se atinge o regime permanente os líquidos nos funis assemelham-se às correntes que existiriam em um extrator contínuo em contra-corrente.

Este método apresenta uma série de vantagens sobre os cálculos teóricos e gráficos:

- usa os materiais reais e elucida problemas sobre emulsificação, separação das fases, presença de impurezas e outros desvios.
- determina as curvas de equilíbrio e operacionais para o sistema real, de um modo tal, impossível de ser obtido a partir dos cálculos do equilíbrio de fases.
- fornece resultados úteis para sistemas que são muito complexos e que não permitem o cálculo direto.

Para obter resultados satisfatórios na simulação é necessário observar-se cuidadosamente os detalhes mecânicos da operação, principalmente no que se refere à agitação, transferência do líquido de um funil a outro e relação entre

as fases contactadas [Scheibel, 1954].

A agitação deve ter intensidade e durações tais que assegurem a obtenção do equilíbrio e que não produzam uma emulsão ou dispersão estáveis, o que exigiria um longo tempo para a separação. A agitação muito violenta pode ocasionar a formação de uma emulsão estável ou a um falso equilíbrio, devido à adsorção do soluto na grande área superficial produzida [Allen & Dowell, 1960]. Quando os valores entre as tensões interfaciais das substâncias que estão sendo misturadas são muito próximas é de se esperar a ocorrência de uma emulsão estável [Shaw, 1975]. A agitação e o tempo de sedimentação apropriados são determinados experimentalmente.

O método supõe que todas as transferências de líquido de um funil para outro sejam completas. A drenagem dos funis deve ser cuidadosa e recomenda-se usar uma quantidade adequada de líquido de modo que pequenas perdas não afetem o procedimento de maneira significativa.

A alimentação e o solvente devem ser introduzidos nas mesmas proporções que as vazões a serem simuladas. Esta proporção deve ser mantida através de todo o processo seguindo-se o esquema pre-estabelecido como por exemplo, o apresentado na figura 3.1, pág. 74. Uma vez que a simulação tenha começado, a mesma não pode ser alterada de maneira alguma. Se o esquema for interrompido, o mesmo deve ser reiniciado, a partir do princípio.

O estado estacionário é alcançado quando o refinado que deixa o sistema apresenta composição constante durante três ou mais ciclos sucessivos. O regime permanente é lentamente aproximado a velocidades diferentes para extrato e refinado. Durante a operação é aconselhável plotar tanto as composições do extrato como do refinado em função do número de ciclos [Treybal, 1963].

Quando se usa o suporte rotatório de Scheibel, a agitação e as separações são feitas nos funis superiores e

estes são drenados nos funis inferiores. Todos os extratos são drenados para a esquerda e todos os refinados são drenados para a direita. Quando a drenagem é completada, e os funis superiores estão vazios, o suporte é girado e os funis cheios da base são levados para cima.

O número de estágios e a razão alimentação/solvente que serão usados na simulação devem ser adequadamente selecionados. A maioria das extrações por solvente apresenta uma boa seletividade e uma separação efetiva é conseguida com 10 estágios ou menos. Como primeira escolha, cinco ou seis estágios são indicados [Jantzen, 1932; Treybal, 1963].

A simulação é, no início, uma operação não estacionária e o regime permanente só é alcançado após alguns ciclos de extração.

O regime permanente é aproximado a uma taxa que depende do número de estágios, do coeficiente de distribuição, da razão alimentação/solvente, da precisão da aproximação do estado estacionário (ou seja, quão perto se quer que a simulação aproxime-se do regime permanente o que é uma função do número de ciclos testados).

A obtenção do regime permanente foi pesquisado por diversos autores que formularam descrições matemáticas, como Compere & Ryland [1954]; Auer & Gardner [1954]; Treybal [1963]; Peppard & Peppard [1954] apresentaram gráficos que mostram o número de ciclos de extração necessários para alcançar 90 ou 99% do equilíbrio para extração em contracorrente com um único solvente ou para extração fracional com um solvente duplo. Estes gráficos são muito úteis e dão uma idéia razoavelmente precisa do número de ciclos que devem ser efetuados antes que se consiga uma aproximação razoável do equilíbrio, ajudando a planejar o trabalho. Para usá-los o coeficiente de distribuição e o número de estágios precisam já ser conhecidos ou estimados.

Para acelerar a obtenção do regime permanente Scheibel

[1984] sugere o uso de uma solução mais concentrada nos ciclos iniciais do esquema.

Além do uso de funis de separação, para conseguir dados básicos de extração em escala de laboratório podem ser utilizados também o extrator de Craig, o sistema AKUFVE, o contactor multiestágio. Para estudar condições contínuas são usados também baterias de misturadores-decantadores ou colunas pulsantes em pequena escala [Lo, 1984].

2.7. SIMULAÇÃO DIGITAL DE EXTRATORES

A simulação pode ser definida como o uso de um modelo matemático para descrever o estado de um sistema [Raman, 1986] podendo ser utilizada na síntese, projeto e análise de processos aplicados nas indústrias químicas, farmacêuticas e petroquímicas, permitindo prever as condições operacionais mais econômicas e os valores limitantes dos diversos parâmetros envolvidos nos processos.

Para uma unidade já em operação a simulação permite que se projete ou melhore efetivamente o sistema de controle da mesma de modo seguro e econômico, possibilitando otimizar o desempenho da unidade dentro das restrições do processo, bem como estudar o efeito da variação dos parâmetros operacionais no projeto e desempenho dos equipamentos [Husain, 1986].

A simulação de um sistema frequentemente resulta da necessidade de:

- efetuar estudos a baixo custo ou para o projeto de sistemas cuja natureza complexa dificulta experimentos de laboratório ou construção de um modelo de escala.
- verificar se as equações usadas para o modelamento matemático são válidas em um sistema de controle.
- prever a resposta de um sistema a controles complexos ou a um plano de ação para avaliar as alternativas de controle ou de direção propostos [Smith, 1977].

A análise de um processo envolve três etapas: a formulação do modelo, o desenvolvimento de um algoritmo para resolvê-lo e a validação do modelo pela comparação com dados conhecidos [Husain, 1986; Franks, 1972].

Segundo Smith [1977] a simulação é composta por quatro etapas, representadas na figura 2.1.

O preparo do modelo matemático para o sistema envolve a seleção do formato, estabelecimento de suas equações e hipóteses envolvidas, bem como sua disposição na forma de um diagrama de blocos ou de um sistema de equações discretas. A terceira etapa consiste em escrever um programa de computador para implementar a simulação. Na quarta etapa são efetuados a verificação e teste da simulação para determinar se o modelo descreve adequadamente o sistema.

O modelo pode ser conceituado como uma representação adequada de um sistema real em todos os aspectos de interesse que estão sendo investigados [Husain, 1986], ou segundo Holland [1976], como o conjunto completo de suposições pertinentes ao comportamento de um processo e as equações correspondentes necessárias para descrevê-lo.

No modelamento matemático, um processo real é reduzido ao seu núcleo essencial sendo então descrito em uma forma matemática adequada. O modelo deve refletir todos os fatores importantes que afetam o processo, e ser isento de fatores secundários que complicam a análise e inviabilizam a sua solução por computação. O modelo matemático é complementar ao físico, sendo mais rápido e econômico do que este [Smith, 1977; Husain, 1976].

A formulação de um modelo envolve a aplicação das leis de conservação de massa e energia e do uso de expressões apropriadas para descrever a transferência de massa e energia através das fronteiras do sistema.

Os processos de separação podem ser modelados pelo uso de estágio de equilíbrio (também chamado estágio ideal, de

prato teórico ou prato perfeito) ou pela consideração de taxas de transferência simultânea de massa e calor.

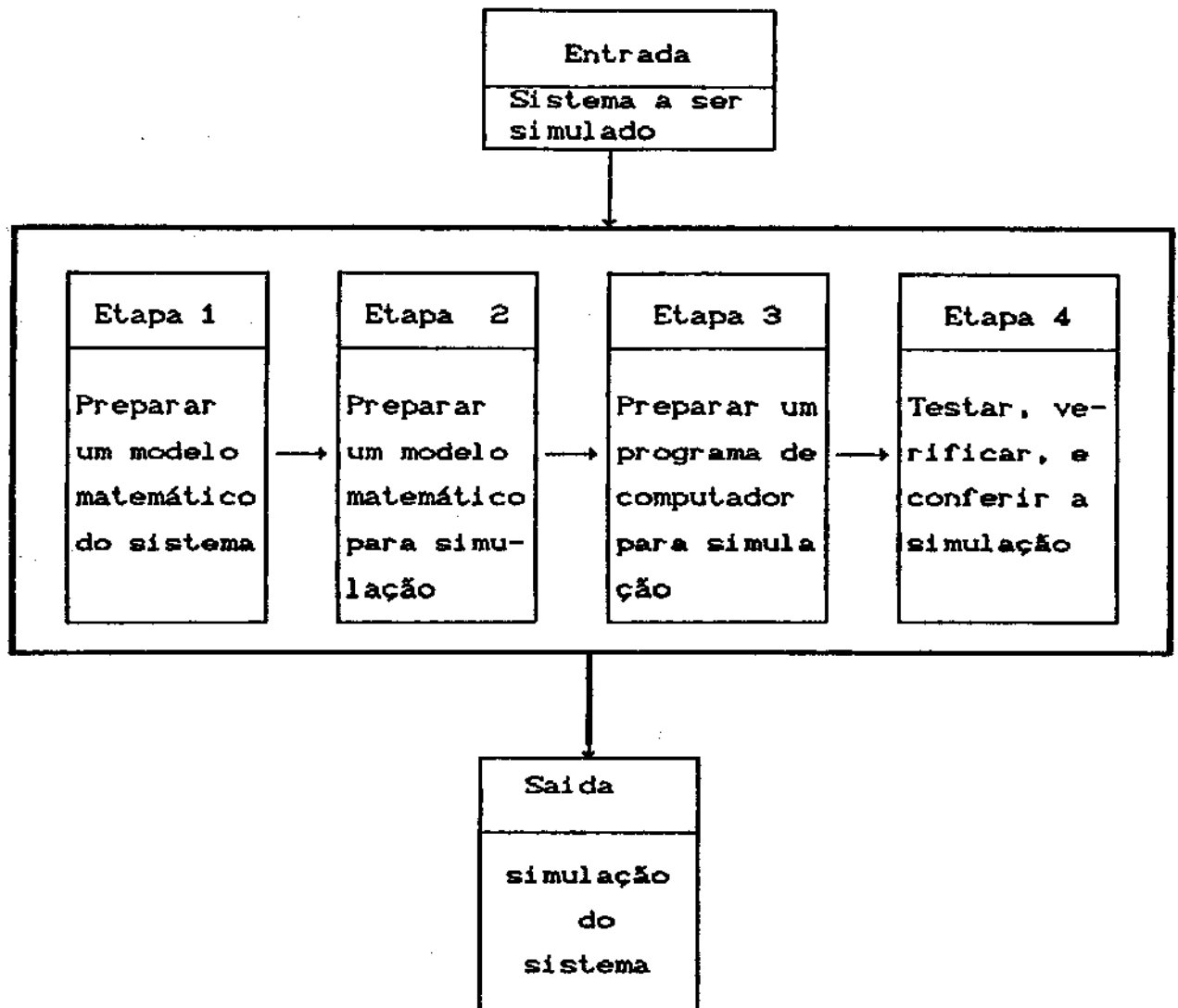


Figura 2.1: Etapas da simulação de um sistema

O modelo escolhido deve ser validado pela comparação com observações efetuadas no processo e com as previsões derivadas do modelo sob condições idênticas.

Existem dois tipos básicos de modelos, os de parâmetros agrupados e os de parâmetros distribuídos. Quando as variáveis do processo dependem apenas do tempo ou uma dimensão espacial, esses processos são representados por modelos de parâmetros agrupados. Quando as variáveis são função tanto do tempo como do espaço ou mais de duas dimensões, tais processos são representados por modelos de parâmetros distribuídos.

Para sistemas homogêneos usa-se o modelo de parâmetros agrupados. Para sistemas heterogêneos pode-se adotar um modelo de parâmetros agrupados se existe uma fase contínua, e um modelo de parâmetros distribuídos se há uma fase dispersa. Cada fase de um sistema heterogêneo pode então ser tratada separadamente.

2.7.1 Cálculos de colunas de extração

Segundo Tsuboka & Katayama [1976] o desenvolvimento incipiente dos métodos para cálculo da extração em colunas complexas pode ser atribuído às diferenças existentes entre a extração líquido-líquido e a destilação:

- A presença de duas fases líquidas na extração requer o cálculo do coeficiente de distribuição entre as fases extrato e refinado. Isto envolve a determinação de dois coeficientes de atividade em vez do cálculo de apenas um para a fase líquida como na destilação. Para isto, composições do refinado em equilíbrio com extrato de composição conhecida, ou o inverso, devem ser calculadas por um método iterativo, o que é muito complicado.
- As solubilidades, em vez de entalpias, controlam as velocidades de transferência entre as fases, e os balanços de entalpia não podem ser usados para calcular os perfis de velocidade.
- Em geral, não existe uma equação para o coeficiente de atividade que expresse com rigor as relações de equilíbrio

líquido-líquido para misturas de multicomponentes.

Para o projeto de um extrator de múltiplos estágios em contracorrente são considerados dois casos principais:

- Todas as correntes que entram no extrator devem ser plenamente descritas juntamente com um critério de desempenho. A partir destas informações determina-se então o número de estágios necessários.
- O número de estágios e as composições das correntes de entrada são especificadas e as vazões volumétricas relativas das duas fases podem ser calculadas.

A resposta a qualquer uma destas questões, permite selecionar o equipamento para uma dada aplicação e então otimizar as condições operacionais, a partir das quais um projeto mais detalhado pode ser elaborado.

Existem duas abordagens para a simulação dos processos de extração. Na primeira, as equações de conservação e de equilíbrio são resolvidos para cada prato, antes de se mover para o próximo. Essa técnica é o método de estágio a estágio ou prato a prato que exige menor capacidade de armazenamento por computador, porém sua convergência é relativamente lenta. Na segunda, todas as equações são resolvidas simultaneamente, a convergência é muito rápida (dependendo da estimativa inicial) porém necessita de maior memória de computador. Em ambos tipos de abordagem a predição do equilíbrio líquido-líquido deve ser considerada [Caminos *et alii*, 1984].

Os métodos gráficos utilizados para o projeto de extratores são baseados nos diagramas de fase dos sistemas envolvidos. São de uso simples, não envolvem hipóteses restritivas em relação à miscibilidade dos solventes. Entretanto, as construções envolvidas são trabalhosas e demoradas, não representam adequadamente os sistemas com mais de quatro componentes e a precisão é limitada pela apresentação gráfica.

Além dos processos gráficos, são utilizados também métodos aproximados ("shortcut methods"), obtidos a partir de balanços de massa para cada componente em cada estágio. Em razão dos cálculos envolvidos serem algébricos ao invés de gráficos, a precisão depende da exatidão dos dados de equilíbrio utilizados e da validade das hipóteses que fundamentam o método. As hipóteses limitantes envolvidas são que as vazões volumétricas globais das duas fases são constantes através da cascata e que a distribuição de equilíbrio do soluto é representada por uma reta [Smith, 1963].

Para sistemas ternários os cálculos de extração podem ser efetuados graficamente, usando-se diagramas triangulares ou de relações de massa [Treybal, 1963, Smith, 1963].

Para sistemas com mais do que quatro componentes é necessário utilizar técnicas analíticas para se obter uma solução válida para os problemas de extração.

2.7.2 Métodos rigorosos de projeto de extratores

A maioria dos métodos rigorosos utilizados para a extração são adaptações de algoritmos desenvolvidos para problemas de destilação.

Friday & Smith [1964] discutiram a formulação e convergência de métodos para problemas de separação de estágios em equilíbrio, recomendando que as relações que devem ser satisfeitas em um problema sejam agrupadas por tipo em vez de por estágios. Este agrupamento de equações por tipo origina a solução por matrizes no lugar de cálculos estágio a estágio usados nos procedimentos de Lewis & Matheson [1932] e de Thiele & Geddes [1933].

Boston & Sullivan [1972] propuseram uma técnica que minimiza os erros de arredondamento na resolução do sistema de matrizes que se originam nos processos de estágios múltiplos.

Smith e Brinkley [1960] deduziram uma equação geral para separações em estágios múltiplos pela combinação dos balanços de massa por componentes com as equações de diferença que descrevem os perfis de concentração dentro da cascata. A equação obtida descreve cascatas com uma alimentação em um estágio intermediário, e na qual são empregados refluxo tanto do refinado como do extrato. Este método é limitado pela necessidade de assumir vazões globais e coeficientes de distribuição constantes através das seções da cascata, requerendo ainda uma solução por tentativas e erros.

Logo a seguir Smith e Brinkley [1960b], propuseram um processo de cálculo prato a prato baseados em balanços de massa e equações de equilíbrio semelhantes ao de Lewis e Matheson [1932] para o cálculo da destilação. Este método arbitra a composição de uma corrente de saída, e então usa cálculos de estágio a estágio para determinar a composição da corrente de entrada. A diferença entre a vazão de entrada calculada e a especificada, é usada para refinar as estimativas iniciais, e o processo é repetido até que esta diferença fique abaixo de um nível especificado.

Posteriormente o método de Smith e Brinkley foi modificado por Hanson *et alii* [1962] e por Smith [1963]. Recentemente Roche [1969, 1971], Holland [1975] e Tierney *et alii* [1967] usaram o método de Newton-Raphson para resolver as equações simultâneas de sistemas de extração. O método de cálculo prato a prato não é facilmente adaptável a colunas complexas. O procedimento com o método de Newton-Raphson exige uma grande capacidade de armazenamento em computador.

Tsuboka & Katayama [1976] apresentaram um método geral de cálculo para estágios múltiplos com várias alimentações e também uma seção para recuperação do solvente. O método proposto usa o algoritmo da matriz tridiagonal para resolver as equações de balanço de massa, o conceito de "pseudo-equilíbrio" para a convergência, e a equação modificada de

Wilson para descrever o equilíbrio. O cálculo é simples, rápido e numericamente estável.

Para evitar o uso de cálculos de estágio a estágio, Roche [1969] propôs um método em que arbitrava um conjunto completo de composições da fase extrato e refinado, juntamente com um conjunto de vazões globais. Em cada iteração, os balanços de massa e as relações de equilíbrio eram usadas para calcular as correções que são então adicionadas aos perfis assumidos. Este processo era repetido usando os perfis corrigidos até que os desvios calculados tornavam-se suficientemente pequenos.

3- MATERIAL E MÉTODOS

Os dados de equilíbrio para o sistema ternário ácido-água-solvente foram estudados a 25°C para os solventes álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), álcool isobutílico (2-metil-1-propanol), 1-hexanol e furfural (2-furaldeído). Todos os reagentes (ácido láctico, solventes, ácidos e sais) usados para a determinação das condições de equilíbrio foram de grau analítico.

3.1 Curva de solubilidade binodal

A curva de solubilidade foi determinada por titulação da mistura água-solvente com o soluto (ácido láctico) até desaparecimento da turbidez. Misturas de água e solvente (em proporções tais de modo a formar duas fases), de composições conhecidas, contidas em balões volumétricos, foram colocadas em um banho a 25°C, e tituladas com ácido láctico puro até desaparecimento da turbidez [Loncin, 1969; Othmer *et alii*, 1941]. O desaparecimento da turbidez foi usado como ponto final, medindo-se então o índice de refração e densidade da mistura. Uma curva de calibração foi construída pela medida do índice de refração ao longo da curva de solubilidade para misturas ternárias (ácido láctico-água-solvente) de composição conhecida. Esta curva foi usada para posterior determinação das linhas de amarração ("tie lines").

As curvas de solubilidade em função dos índices de refração utilizadas para o cálculo das linhas de amarração são apresentados no Apêndice V para os solventes testados.

3.2 Composições de equilíbrio

Para a determinação das composições em equilíbrio, as quais determinam as linhas de amarração ("tie-lines"), iguais volumes de solvente e água (cerca de 20 ml) e volumes crescentes de ácido láctico foram colocados em um funil de

separação, agitados vigorosamente e colocados em um banho a 25°C durante 12 horas para que o equilíbrio fosse atingido. [Othmer *et alii*, 1941; Treybal, 1963]. Considera-se atingido o estado de equilíbrio quando as alterações no sistema não são detectadas por meio dos dispositivos usuais de medida, ou seja quando as composições de cada um dos componentes em cada uma das fases não diferirem entre si, ou no máximo em 0,5% (que é o desvio padrão apresentado pelas medidas do índice de refração) ou de 0,14% quando for utilizada cromatografia. As duas fases são então separadas e o índice de refração é medido. A refratometria é um método simples e rápido de medir as concentrações de multicomponentes, sendo baseada no fato que o índice de refração de uma solução é função da concentração. A determinação do índice de refração de cada fase e a combinação deste com o índice de refração medido ao longo da curva de solubilidade (curva de calibração para o equilíbrio- Apêndice V) permite a determinação das linhas de amarração correspondentes.

Para teste da exatidão das medidas, o ponto representando a mistura inicial foi ligado aos pontos extremos da linha de amarração (composições em equilíbrio). Todos os três pontos deveriam estar sobre a mesma linha reta e as distâncias do ponto inicial aos extremos opostos da linha de amarração precisam estar na razão inversa aos pesos das fases respectivas [Sattler, 1977]. Foram considerados apenas os pontos que satisfaziam esta condição. Além disto, para se ter maior segurança foi efetuado um balanço de massa que envolvia a determinação de todos os constituintes, cujas porcentagens deveriam somar 100%. Os dados que estavam obviamente errados (por exemplo, se a soma das concentrações não se situava em torno de $100 \pm 0,05$) foram excluídos. Estes cuidados tornam-se necessários devido à inexistência de um teste de consistência para os dados de equilíbrio líquido-líquido [Sorensen *et alii*, 1980]

3.3 Influência de aditivos

Para estudar a influência de aditivos (sais minerais), os mesmos foram usados como soluções aquosas, com 2% e 5% em massa dos sais, as quais foram consideradas como um único componente de modo que as coordenadas triangulares ainda pudessem ser utilizadas para a representação dos dados.

3.4 Correlação dos dados de equilíbrio usando modelos termodinâmicos

A correlação ou representação de dados de equilíbrio líquido-líquido foi efetuada usando-se os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, que expressam os coeficientes de atividades (γ) ou o excesso de energia livre de Gibbs (G^E) na fase líquida em função da composição e temperatura do sistema. Estes modelos possuem parâmetros de interação binária que devem ser estimados a partir dos dados experimentais (composições de equilíbrio) previamente determinados. Com os parâmetros calculados os modelos podem ser empregados para o cálculo das curvas de solubilidade binodal e linhas de amarração do sistema, bem como para interpretação de dados de equilíbrio líquido-líquido, permitindo interpolações e extrapolações em condições diferentes daquelas nas quais os dados experimentais foram obtidos.

Para a correlação dos dados de equilíbrio através dos modelos UNIQUAC e NRTL foi usado o programa ESTM, desenvolvido por Sorensen [1980] com algumas modificações para o cálculo dos parâmetros. Este programa, escrito em FORTRAN IV em dupla precisão, correlaciona simultaneamente vários conjuntos de dados experimentais, como por exemplo os sistemas água-ácido láctico-álcool isoamílico e água-ácido láctico-hexanol.

Os parâmetros estimados foram os parâmetros energéticos de interação binária (A_{ij}) cuja unidade é K (Kelvin), representados pela relação $(g_{ji} - g_{ii})/R$, onde os g_{ij} são os

parâmetros energéticos dos modelos NRTL e UNIQUAC, e R a constante universal dos gases.

Para ambos modelos os parâmetros foram calculados usando-se os seguintes procedimentos numéricos:

- a- Estimativa dos parâmetros usando o método de minimização de Nelder-Mead e a função objetiva de atividade.
- b- Minimização de Nelder-Mead e a função objetiva de concentração
- c- Minimização por Marquardt e a função objetiva de atividade
- d- Minimização por Marquardt e a função objetiva de concentração

A estimativa dos parâmetros foi efetuada através da construção das estimativas iniciais e ajuste dos parâmetros sendo analisada a influência da estimativa inicial dos parâmetros, do tipo de função objetiva utilizada e do valor da função limitadora ("função penalty").

No nosso caso, a fase I corresponde ao refinado e fase II ao extrato, o componente superior ao ácido láctico, o direito ao solvente e o esquerdo à água. Para a determinação dos parâmetros foram usadas as seguintes funções objetivas:

a) função objetiva de atividade

$$F_a = \sum_{i=1}^l \sum_{k=1}^k \sum_{j=1}^j \left[(a_{ikl}^I - a_{ikl}^{II}) / (a_{ikl}^I + a_{ikl}^{II}) \right]^2 + Q \sum_{n=1}^{NP} p_n^2 \quad (3.4.1)$$

b) função objetiva de concentração:

$$F_x = \sum_{i=1}^l \sum_{m=1}^k \sum_{n=1}^l \sum_{j=1}^j [x_{ijk} - \tilde{x}_{ijk}]^2 + Q \sum_{n=1}^{NP} p_n^2 + \sum_{i=1}^l \ln(\hat{\gamma}_{ul\omega}^I / \hat{\gamma}_{ul\omega}^{II} \cdot D_{u,l})^2 + \sum_{i=1}^l \ln(\hat{\gamma}_{ul\omega}^I / \hat{\gamma}_{ul\omega}^{II} \cdot D_{u,l})^2 \quad (3.4.2)$$

onde :

a = atividade obtida diretamente do modelo pela inserção das concentrações experimentais = $\gamma_{ik} x_{ik}$

x = concentração experimental

$\tilde{x}$ = concentração da linha de amarração situada o mais próximo possível da linha experimental considerada.

$i = 1, 2, 3$ componentes

$j = I, II$ fases

$k = 1, 2, \dots, M$ linhas de amarração

$l = 1, 2, \dots, ND$ conjunto de dados.

Q = constante

p_n = valor do parâmetro

$n = 1, 2, \dots, NP$ parâmetros

D = quociente desejado entre as concentrações do soluto (U ou L) nas fases I e II à diluição infinita.

$\gamma_{U,l,\infty}, \gamma_{L,l,\infty}$ = coeficiente de atividade predito para o componente superior (U) ou esquerdo (L) em diluição infinita.

A estimativa dos parâmetros foi iniciada com a função objetiva de atividade F_a uma vez que esta função não exige uma estimativa precisa nos parâmetros.

O ajuste foi iniciado usando-se o método de minimização de Nelder-Mead e a função objetiva de atividade conforme recomendado por Sorensen [1980].

Para avaliar a qualidade dos ajustes foi usado o critério de Simonetty *et alii* [1982], em termos da porcentagem média do erro absoluto nos coeficientes de distribuição.

3.5 Simulação de um extrator em contra corrente usando funis de separação

O procedimento seguido para a simulação de extrator em contracorrente usando uma corrente de alimentação e uma corrente de solvente, é mostrado esquematicamente nas figuras 3.1 e 3.2, onde cada retângulo representa um funil de separação. A mistura foi feita manualmente e a sedimentação ocorreu no próprio funil.

Todas as correntes do extrato movem-se para a esquerda e

as do refinado para a direita.

O número de estágios no sistema simulado, é igual ao número de retângulos em uma linha diagonal da esquerda para a direita, ou em linha horizontal com degraus contendo os retângulos numerados. Recomenda-se usar um número de funis igual ao de estágios a serem simulados. O número de ciclos de extração é igual ao número de refinados que são retirados à direita.

O plano de trabalho pode ser assim sumariado:

- 1) As quantidades desejadas de alimentação e solvente são colocadas no primeiro funil. Este funil é então agitado, as camadas são sedimentadas e o extrato é retirado do sistema e o refinado colocado no segundo funil. Quanto à agitação, 50 inversões durante um período de cerca de 1,5 minutos são suficientes para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases [Barry et alii, 1948].
- 2) Ao segundo funil, contendo o refinado da primeira extração, adiciona-se a mesma proporção de solvente usada no estágio 1. Efetua-se outra extração e separação, sendo o extrato da segunda extração colocado em outro funil, e o refinado do segundo funil no terceiro funil, segundo o esquema apresentado na figura 3.1.
- 3) O refinado da etapa 2 é tratado com solvente fresco e o extrato do segundo estágio é contactado com a alimentação inicial. As fases dessas extrações são separadas e contactadas de acordo com a figura 3.1.
- 4) Continua-se com as extrações e separações de acordo com a figura 3.1 até que o refinado tenha sido retirado do enésimo funil que representa o enésimo estágio. Isto marca o final do primeiro ciclo onde todos os funis já foram usados. Durante este primeiro ciclo, o refinado foi

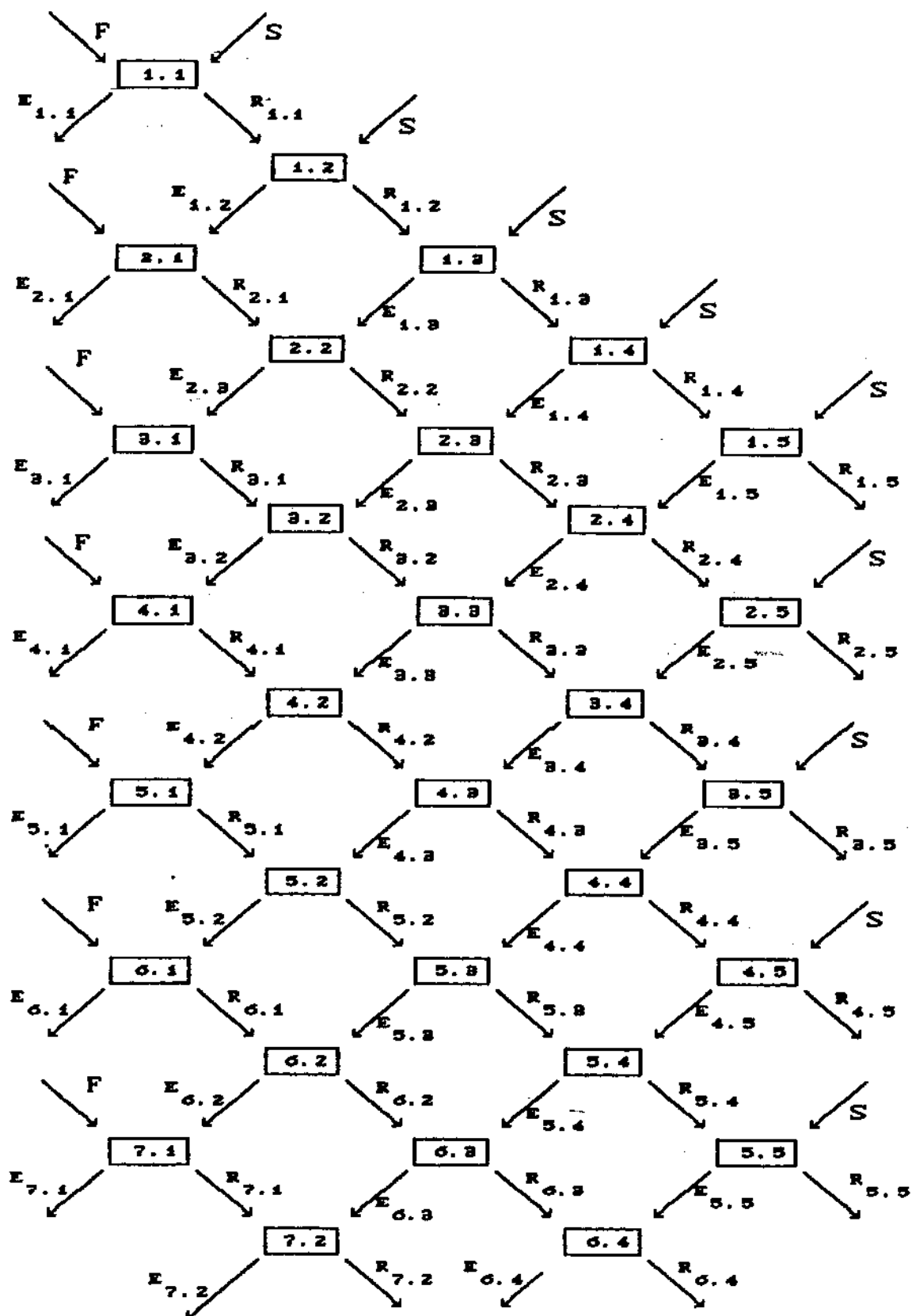


Fig. 3.1 Esquema p/ simulação com funis segundo Scheibel [1954]

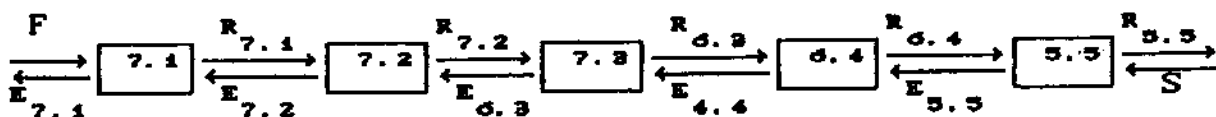


Figura 3.2: Simulação em batelada de cascata contracorrente com 5 estágios

repetidamente extraído com solvente fresco e sua concentração em soluto foi reduzida a um nível bem inferior ao que pode ser alcançado em uma extração em contracorrente. Também o primeiro extrato foi produzido usando solvente puro o que não é típico do extrato obtido em uma operação contracorrente verdadeira. Embora todos os estágios tenham sido utilizados, o sistema está distante do regime permanente muitos ciclos ainda são necessários.

- 5) Na segunda diagonal, as operações começam com os extratos do ciclo anterior, de acordo com a figura 3.1 e são seguidas até outro ciclo. Neste caso, não se usa solvente fresco e as composições do extrato e refinado tornam-se maiores do que as do primeiro ciclo.
- 6) O esquema das extrações, separações e movimento das camadas do extrato e refinado é continuado, ciclo após ciclo, até que as análises de (no mínimo 3) fases refinados sucessivas do final de cada ciclo sejam iguais ou não mostrem nenhuma tendência ou diferença significativa. Quando isto ocorre, pode-se supor que o regime permanente foi alcançado e que outros ciclos de extração, portanto, não teriam mais sentido. No nosso caso consideramos que o regime permanente foi alcançado quando as diferenças entre os refinados finais de cada ciclo fosse menor ou igual a 5%. Esse limite foi adotado considerando-se a precisão dos métodos analíticos empregados.

Neste ponto (quando se alcançou o regime permanente) as

camadas extrato e refinado de cada estágio são analisadas. Pontos E_n e R_n são pontos da curva de equilíbrio e pontos E_n e R_{n-1} são pontos da curva de operação e passa-se a trabalhar conforme o plano esquematizado na Figura 3.2 [Scheibel, 1957].

Foi utilizado um suporte especial para funis, semelhante ao utilizado por Scheibel [1957]. Este suporte facilita o manuseio mecânico dos funis e ajuda a simplificar as operações, permitindo padronizar a agitação dos funis e fazendo com que muitos ciclos de uma operação com vários estágios possam ser feitos em um único dia.

Para o bom desempenho da simulação experimental devem ser consideradas as condições de agitação, sedimentação e transferência (drenagem) das fases bem como relação solvente/alimentação.

Admitiu-se que a transferência de material de um funil a outro fosse completa, não ocorrendo perdas. Considerando-se este fato não foram utilizados volumes muito pequenos, senão as perdas inevitáveis de líquidos quando se drena um funil para outro representariam uma fração significativa do total usado, aumentando os erros experimentais.

A sedimentação das dispersões foi completa, e após drenagem de cada fase, deixava-se o funil em repouso por um certo tempo, drenando-se novamente qualquer acúmulo adicional.

A alimentação (F) e o solvente (S) permaneceram na mesma proporção estudada (F/S). Esta razão não deve ser alterada durante a execução do esquema.

A cromatografia gas-líquido foi utilizada para análise da composição das fases. Embora esse método não seja o mais indicado para análise do ácido láctico (vide Apêndice 2), era o que se encontrava disponível.

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com dectetor de ionização de chama, que não registra a água. Na ausência de pico de água, muito maior do que os demais, os outros componentes podem ser facilmente detectados. Entretanto, para que a concentração dos demais componentes possa ser calculada, necessita-se de um padrão interno, que consiste em se

adicionar uma quantidade conhecida de um composto de baixo peso molecular à amostra a ser analisada. A partir da concentração conhecida do padrão interno, calculam-se as demais, avaliando-se, por diferença, a concentração da água. É necessário a adição do padrão interno apenas para a análise do refinado devido ao elevado teor de água.

O cromatógrafo utilizado apresenta as seguintes características:

- Cromatógrafo.....CG-4739-S-Ionização de chama
- Coluna.....Poropak Q
- Comprimento da coluna.....1,5 m
- Temperatura do Vaporizador....220°C
- Temperatura da Coluna.....210°C
- Temperatura do detetor.....230°C
- Atenuação.....1,249 x 10 E 6
- Quantidade analisada.....1 a 2 ml
- Integração.....Integrador diferencial-CG
- Gás de arraste.....Nitrogênio
- Combustão.....Ar e Hidrogênio, razão 8:1
- Ambiente.....10-20 vezes por amostra

Os reagentes listados na tabela 3.4.1 foram utilizados para a simulação:

Tabela 3.4.1: Reagentes usados na simulação experimental

Reagente	grau	Marca	Pureza
Ácido láctico	PA	Reagen	95%
Ácido propiônico	PA	Heedel	99.5%
Ácido acético	PA	Heedel	99.5%
Álcool Isoamílico	PA	Reagen	98.5%

3.5.1 Determinação das condições iniciais para a simulação em batelada.

As variáveis inicialmente fixadas foram a alimentação,

recuperação do componente de interesse e qualidade do solvente. A composição da alimentação é uma variável pré-fixada pelo processo anterior à extração líquido-líquido. A solução separada do meio de fermentação é concentrada na faixa de 15 a 25% de ácido láctico antes de ser purificada.

Para cálculo do número de estágios a concentração do refinado final foi fixada em 2% em massa de ácido láctico e a quantidade da alimentação em 100g, valor determinado pela capacidade dos funis. A relação solvente/alimentação empregada foi de 1,5 (150g solvente/100g alimentação), relação esta que permite o uso de cinco estágios teóricos para se conseguir a recuperação desejada de ácido láctico. O número de estágios teóricos foi determinado graficamente pelo método de McCabe-Thiele, obtendo-se o valor de 5 (cinco) estágios teóricos, que foram utilizados na simulação.

Foram testadas alimentações com dois níveis de concentração de ácido láctico. As alimentações foram preparadas nos próprios funis de separação pela adição dos reagentes nas proporções indicadas na tabela 3.5.1, às quais foi incorporado o solvente.

Tabela 3.5.1: Alimentações utilizadas na simulação experimental

Alimentação	1	2	3	4	5
Ácido láctico	25,0	25,0	15,0	15,0	25,0
Ácido acético	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Ácido propiônico	0,1	1,0	—	1,0	—
Lactose	—	—	0,5	—	0,5
Água	74,8	73,0	83,5	83,0	73,5

A fase aquosa foi adicionada em primeiro lugar e posteriormente o solvente para evitar a formação de microbolhas nos funil. Os funis foram agitados (mínimo 50

inversões) e deixados em repouso por duas horas, e então as duas fases foram separadas.

3.6 Simulação numérica de um extrator em contra corrente

Nesta etapa a simulação da extração líquido-líquido foi efetuada pelo desenvolvimento do modelo e programa de computador necessários. Em seguida, os resultados da simulação foram comparados com os resultados experimentais obtidos com funis, tendo sido testadas outras condições operacionais, visando otimizar o processo.

O modelo para simulação da extração é similar aos utilizados para descrever a destilação em estágios múltiplos para multicomponentes. No entanto, as relações do equilíbrio líquido-líquido são extremamente não lineares, dificultando a convergência dos programas e requerendo uma adequada escolha dos parâmetros iniciais para que esta convergência seja atingida. Para a descrição do equilíbrio entre fases foram empregadas as equações semi-empíricas NRTL e UNIQUAC.

O programa para simulação da coluna de extração foi desenvolvido em TURBO PASCAL versão 5.0 (Todos os cálculos foram efetuados em microcomputadores tipo PC) constando das seguintes etapas:

- 1) Desenvolvimento de um modelo matemático para uma coluna de extração.
- 2) Solução das equações do modelo
Foram testados diferentes métodos numéricos visando a seleção do mais adequado à resolução do algoritmo de extração. Foram efetuados testes sobre o efeito das estimativas dos valores iniciais das variáveis e das características de convergência e da estabilidade do método numérico empregado.
- 3) Melhoria da eficiência computacional do modelo
- 4) Testes do Programa, comparação com os valores experimentais obtidos a partir da simulação de um extrator em contra-corrente usando funis de separação.

- 5) Empregando-se o algoritmo desenvolvido o sistema de extração do ácido láctico foi simulado usando diferentes solventes.

3.6.1 Modelo Matemático

O modelo matemático utilizado corresponde a um extrator operando em regime permanente, com os estágios agrupados em contracorrente (Figura 3.3), empregando as relações de equilíbrio entre fases e os balanços simultâneos de massa. Este modelo é análogo ao utilizado para destilação, designado comumente como MESH (Material balance, Equilibrium relationship, Summation of mole fractions and Heat balance), introduzido por Wang & Henke [1966].

Admitiu-se que o equilíbrio de fases foi atingido em cada estágio (modelo de estágio de equilíbrio) e que não ocorriam reações químicas. Os estágios foram numerados de cima para baixo. As fases líquidas mais densas (refinados) foram representadas como correntes líquidas e as fases menos densas (extratos) como correntes de vapor [Holland, 1975; Henley & Seader, 1981; King, 1980].

A alimentação entra no estágio j com vazão molar F_j e composição global z_{ij} do componente i , temperatura T_{F_j} , pressão P_{F_j} e entalpia molar global H_{F_j} . Supôs-se que a pressão da alimentação fosse igual ou maior do que a pressão de qualquer estágio P_j (para evitar vaporização no estágio). Entrando no estágio j há o líquido do estágio $j-1$ acima com vazão molar L_{j-1} e composição $x_{i,j-1}$, e do estágio $j+1$ abaixo, líquido menos denso, com vazão molar V_{j+1} e composição $y_{i,j+1}$.

Saindo do estágio j tem-se as correntes de vazão molar L_j e V_j , de composição molar x_j e y_j , respectivamente.

Para cada estágio teórico, para um sistema de C componentes e N estágios, tem-se as seguintes equações:

- 1- Balanços de massa para cada componente (C equações para cada estágio)

Para um estágio j qualquer

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j)x_{i,j} - (V_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

2- Relações de equilíbrio de fases para cada componente
(C equações para cada estágio).

$$y_{ij} - K_{ij}x_{ij} = 0 \quad (3.2)$$

onde K_{ij} é o coeficiente de distribuição entre fases

3- Soma das frações molares (uma para cada estágio)

$$(S_y)_j \longrightarrow \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.3)$$

$$(S_x)_j \longrightarrow \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.4)$$

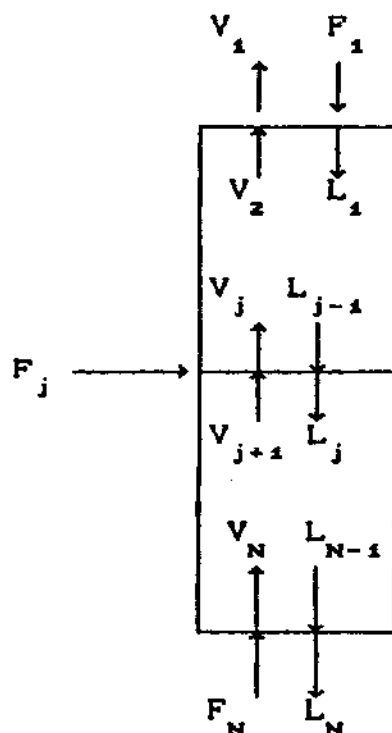


Figura 3.3 Modelo para a simulação matemática de uma coluna de extração líquido - líquido.

Pode-se usar uma equação de balanço material global em

lugar das equações 3.1, 3.3 e 3.4, obtida pela combinação entre estas equações e $\sum_i z_{i,j} = 1.0$ com (3.1) somada em relação aos C componentes e aos estágios entre 1 a j, resultando então a seguinte equação de balanço de massa global:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j F_m - V_1 \quad (3.5)$$

Para o cálculo rigoroso dos estágios em equilíbrio esse conjunto de equações deve ser satisfeito. Dependendo de como as variáveis são escolhidas e como os balanços de massa e energia são escritos, existem diferentes métodos de expressá-las, sendo recomendado o da matriz tridiagonal por ser rápido e numericamente estável.

Para se chegar ao algoritmo da matriz tridiagonal as variáveis são rearranjadas do seguinte modo, para cada estágio ideal:

1) Equações de Soma:

$$\sum_i x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.6)$$

$$\sum_i y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.7)$$

2) Equação de Equilíbrio:

$$x_{i,j} \gamma_{i,j}^L - y_{i,j} \gamma_{i,j}^V = 0$$

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_{i,j}^L}{\gamma_{i,j}^V} \quad (3.8)$$

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (3.9)$$

3) Equação de Balanço de massa para os estágios entre 2 e N-1

$$L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} = 0 \quad (3.10)$$

Substituindo-se a equação 3.9 na equação 3.1 resulta:

$$L_{j-1} x_{i,j-1} - (L_j + V_j K_{i,j}) x_{i,j} + V_{j+1} K_{i,j+1} x_{i,j+1} = -F_j z_{i,j} \quad (3.11)$$

$$2 \leq j \leq N - 1$$

No estágio de topo $j=1$, $L_0 = 0$

$$- (L_1 + V_1 K_{i,1}) x_{i,1} + V_2 K_{i,2} x_{i,2} = -F_1 z_{i,1} \quad (3.12)$$

No estágio da base $j = N$, $V_{N+1} = 0$

$$L_{N-1}x_{iN-1} - (L_N + V_N K_{iN}) x_{iN} = -F_N z_{iN} \quad (3.13)$$

O balanço material do topo ao estágio j é dado por

$$L_j = V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j F_k \quad (3.14)$$

Combinando-se as equações (3.11) a (3.14) obtém-se uma matriz tridiagonal da forma:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & & & \\ A_2 & B_2 & C_2 & & \\ & & & & \\ & & A_j & B_j & C_j \\ & & & & \\ & & & & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ & & & & A_N & B_N & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i1} \\ x_{i2} \\ \\ x_{ij} \\ \\ x_{iN-1} \\ x_{iN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ \\ D_j \\ \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

onde :

$$\begin{aligned} A_j &= L_{j-1} & A_N &= L_{N-1} \\ B_1 &= -(L_1 + V_1 K_{i1}) & B_j &= -(L_j + V_j K_{ij}) & B_N &= -(L_N + V_N K_{iN}) \\ C_1 &= V_2 K_{i2} & C_j &= V_{j+1} K_{i,j+1} \\ D_1 &= -F_1 z_{i1} & D_j &= -F_j z_{ij} & D_N &= -F_N z_{iN} \end{aligned}$$

Para a resolução deste sistema são necessárias as especificações das vazões, composições e localizações de todas as alimentações; das temperaturas dos estágios; das vazões totais para quaisquer correntes laterais, bem como do número total de estágios [Tsuboka & Katayama, 1978].

Os símbolos para a fase líquida e vapor correspondem ao refinado e extrato, respectivamente.

As únicas variáveis de partição são os valores de V_j .

A estimativa inicial é obtida supondo-se uma separação perfeita entre os componentes da alimentação, e desprezando-se a transferência de massa entre solvente e refinado. Obtém-se

com isto valores aproximados para as vazões das fases refinado e extrato que saem do extrator.

Os valores intermediários de V_j são obtidos por interpolação linear entre os N estágios. Esse procedimento deve ser modificado se existem correntes laterais ou alimentações intermediárias.

As variáveis de partição V_j são recompostas para cada ciclo iterativo externo.

A composição das fases afeta os valores dos coeficientes de distribuição na extração líquido-líquido, recomendando-se fornecer estimativas iniciais de x_{ij} e y_{ij} a partir dos quais os valores de K_{ij} possam ser calculados.

Os valores iniciais para x_{ij} são obtidos por interpolação linear entre as composições das correntes de vazões especificadas que entram e saem do extrator.

Os valores correspondentes de y_{ij} são calculados através do balanço material dado pela equação 3.10.

Os valores de γ_{ij}^L e γ_{ij}^V são determinados através de uma correlação apropriada para os coeficientes de atividades, tendo sido utilizado o modelo NRTL. Os valores correspondentes de K_{ij} são obtidos através da equação 3.8.

Em geral, para cada iteração, o conjunto de valores x_{ij} calculados para cada estágio não satisfazem à equação de soma $\sum_{i=1}^c x_{ij} = 1,0$. Deve-se então normalizar o conjunto dos x_{ij} calculados através da relação :

$$(x_{ij})_{\text{normalizados}} = \frac{x_{ij}}{\sum_{i=1}^c x_{ij}} \quad (3.16)$$

Estes valores normalizados são usados para todos os cálculos subsequentes envolvendo x_{ij} durante a iteração.

Um novo conjunto de valores de x_{ij} é obtido pela resolução da equação 3.15 através do algoritmo da matriz tridiagonal.

Esses valores são comparados com os valores arbitrados pelo cálculo de τ_i :

$$\tau_1 = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^C |x_{ij}^{(r-1)} - x_{ij}^{(r)}| \quad (3.17)$$

onde r é o índice do "loop" interior.

Se $\tau_1 > \epsilon_1$, onde por exemplo, o critério de convergência ϵ_1 foi tomado como $0,01 \cdot N \cdot C$ (N = n° de estágios, C = n° de componentes) [Henley & Seader, 1981], o "loop" interior é usado para melhorar os valores de K_{ij} pelo uso de valores normalizados de x_{ij} e y_{ij} , para calcular novos valores de γ_{ij}^L e γ_{ij}^V .

Quando o "loop" interior converge, os valores de x_{ij} são usados para calcular novos valores de y_{ij} através da equação $y_{ij} = Kx_{ij}$.

Um novo conjunto de variáveis de partição V_j é então calculado através da soma das vazões.

$$V_j^{(k+1)} = V_j^{(k)} \sum_{i=1}^C y_{ij} \quad (3.18)$$

onde k é o índice do "loop" externo. Os valores correspondentes de $L_j^{(k+1)}$ são obtidos a partir da equação (3.14)

O "loop" externo converge quando

$$\tau_2 = \sum_j \left[\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k+1)}}{V_j^{(k)}} \right] \leq \epsilon_2 \quad (3.19)$$

onde o critério de convergência ϵ_2 é tomado como $0,001N$, onde N é o número de estágios.

Antes de se começar uma nova iteração k , o valor de V_j deve ser ajustado.

3.6.2 Resolução da matriz tridiagonal pelo algoritmo de Thomas

O algoritmo de Thomas, aplicado à resolução da matriz tridiagonal, consiste em um processo de eliminação gaussiana que envolve a eliminação para diante começando do estágio 1 em direção ao estágio N , para isolar finalmente x_{iN} [Lapidus,

1962]. Os outros valores de $x_{i,N}$ são então obtidos começando com $x_{i,N-1}$ por retro-substituição.

As seguintes equações são usadas no algoritmo de Thomas:

$$A_j x_{i,j-1} + B_j x_{i,j} + C_j x_{i,j+1} = D_j \quad (3.20)$$

Para o estágio 1: $x_{i,0} = 0$

Então

$$B_1 x_{i,1} + C_1 x_{i,2} = D_1 \quad (3.21)$$

pode ser resolvido para $x_{i,1}$ em termos da incógnita $x_{i,2}$

Resulta:

$$x_{i,1} = \frac{D_1 - C_1 x_{i,2}}{B_1} \quad (3.22)$$

Sejam:

$$p_1 = \frac{C_1}{B_1} \quad \text{e} \quad q_1 = \frac{D_1}{B_1} \quad (3.23)$$

$$x_{i,1} = q_1 - p_1 x_{i,2} \quad (3.24)$$

Assim os coeficientes da matriz tornam-se

$$\begin{aligned} B_1 &\longleftarrow 1 \\ C_1 &\longleftarrow p_1 \\ D_1 &\longleftarrow q_1 \end{aligned}$$

onde o símbolo $\longleftarrow$ significa "é trocado por".

Apenas os valores de p_1 e q_1 necessitam ser armazenados.

Para o estágio 2 a equação (3.20) pode ser combinada com a equação (3.22) e resolvida para $x_{i,2}$ resultando:

$$A_2 x_{i,1} + B_2 x_{i,2} + C_2 x_{i,3} = D_2$$

$$A_2 (q_1 - p_1 x_{i,2}) + B_2 x_{i,2} + C_2 x_{i,3} = D_2$$

$$x_{i,2} = \frac{D_2 - A_2 q_1}{B_2 - A_2 p_1} - \frac{C_2}{B_2 - A_2 p_1} x_{i,3} \quad (3.24)$$

Definindo-se:

$$q_2 = \frac{D_2 - A_2 q_1}{B_2 - A_2 p_1} \quad (3.25)$$

e

$$p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2 p_1}$$

Resulta

$$x_{i,2} = q_2 - p_2 x_{i,1} \quad (3.26)$$

Então $A_2 \leftarrow 0$, $B_2 \leftarrow 1$, $C_2 \leftarrow p_2$, $D_2 \leftarrow q_2$
Apenas os valores de p_2 e q_2 são armazenados.

Aplicando-se o mesmo processo ao estágio j chega-se à forma geral:

$$p_j = \frac{C_j}{B_j - A_j p_{j-1}} \quad (3.27)$$

$$q_j = \frac{D_j - A_j q_{j-1}}{B_j - A_j p_{j-1}} \quad (3.28)$$

Então:

$$x_{i,j} = q_j - p_j x_{i,j-1} \quad (3.29)$$

Com $A_j \leftarrow 0$, $B_j \leftarrow 1$, $C_j \leftarrow p_j$, $D_j \leftarrow q_j$
Apenas os valores de p_j e q_j são conservados.

Assim, partindo-se do estágio 1, os valores de p_j e q_j são calculados recursivamente na ordem p_1 , q_1 , p_2 , q_2 , ..., p_{N-1} , q_{N-1} , q_N .

Para o estágio N , a equação 3.29, isola $x_{i,N}$ como $x_{i,N} = q_N$

Valores sucessivos de x_i são calculados recursivamente por retro substituição de 3.29 na forma:

$$x_{i,j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_{i,j} = r_{j-1} \quad (3.30)$$

A equação 3.30 corresponde aos coeficientes da matriz identidade.

O algoritmo de Thomas, quando aplicado aos problemas de cálculo de estágios de equilíbrio evita os erros de truncamento de computador, porque usualmente nenhuma das etapas envolve a subtração de quantidades aproximadamente iguais. Além disto, os valores calculados para $x_{i,j}$ são quase sempre positivos. O algoritmo é muito eficiente, exige um mínimo de capacidade de armazenamento de computador, sendo superior às subrotinas alternativas para inversão de matrizes [Lapidus, 1962; Wang & Henke, 1966; Henley & Seader, 1980; Sridhar & Lucia, 1989, 1990].

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DADOS DE EQUILÍBRIO E SELEÇÃO DE SOLVENTES

A escolha inicial dos solventes foi efetuada a partir de dados de literatura e de considerações sobre a estrutura química, principalmente no que se refere à questão da imiscibilidade, procurando-se minimizar o número de solventes testados e o de análises a serem efetuadas.

Para a seleção exploratória utilizou-se a tabela de interações apresentada por Robbins [1979], Tabela 2.2.1 (pag. 22), baseada no efeito da interação entre solvente e soluto sobre o coeficiente de atividade do soluto. Por definição, no equilíbrio a atividade do soluto é igual em cada fase sendo expressa pela equação 2.3.10 ($\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II}$).

Esta equação mostra que, se o coeficiente de atividade é elevado no refinado, mas baixo no extrato, a fração molar será alta no extrato porém pequena no refinado e, portanto, o coeficiente de distribuição (x_i^{II}/x_i^I) será alto. Por conseguinte, devem ser procurados solventes que baixem o coeficiente de atividade do soluto em relação à solução de alimentação.

Através da tabela 2.2.1 se verifica que, para extrair um ácido da água, os possíveis solventes a serem testados são os do grupo 2 (álcoois, imidas, amidas com H-ativo), 3 (cetonas), 4 (ésteres, aldeídos), 5 (éteres, aminas, amidas). Procurou-se testar um solvente de cada grupo. Entretanto, conforme apontado pela literatura [Leonard et alii, 1948; Weiser & Geankoplis, 1955], como os melhores solventes para o ácido láctico são os álcoois, os testes com este grupo foram enfatizados.

A exigência de imiscibilidade é geralmente satisfeita pela combinação de um solvente orgânico com uma alimentação aquosa, lembrando-se do princípio que "semelhante dissolve semelhante" (que reflete diferenças de estrutura química, principalmente de polaridades), tendo sido examinados também

os parâmetros de solubilidade.

A solubilidade é determinada pelas interações entre as moléculas do solvente e soluto. Quando as moléculas das substâncias A e B entram em contato, o soluto A dissolve-se no solvente B quando as forças intermoleculares de atração A--A e B--B entre os componentes puros é suplantada pelas forças A--B entre as moléculas em solução. Ou seja, se as forças de coesão são semelhantes, as moléculas se ligam indiferentemente umas às outras, a solubilidade é máxima [Hildebrand *et alii*, 1970, Reichardt, 1988].

A relação entre polaridade e solubilidade pode ser resumida na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1: Relação entre polaridade e solubilidade

Soluto A	Soluto B	Interação			Solubilidade de A em B
		A..A	B..B	A..B	
Apolar	Apolar	Fraca	Fraca	Fraca	Pode ser elevada ^(a)
Apolar	Polar	Fraca	Forte	Fraca	Provavelmente baixa ^(b)
Polar	Apolar	Forte	Fraca	Fraca	Provavelmente baixa ^(c)
Polar	Polar	Forte	Forte	Forte	Pode ser elevada ^(a)

a) Não existe muita diferença entre soluto e solvente

b) Díficil de quebrar a ligação B..B

c) Díficil de quebrar a ligação A..A

Os líquidos podem ser caracterizados por três parâmetros de solubilidade, δ_D , δ_P , δ_H , correspondentes às forças de dispersão de London, às forças de atração devido à polaridade das moléculas e às forças devido às ligações de Hidrogênio. Quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade δ_D , δ_P , δ_H entre dois líquidos, maior será a interação entre suas moléculas, e maior será a miscibilidade de um líquido no outro [Hansen, 1969; Barton, 1983], sendo que os parâmetros de solubilidade da ligação de hidrogênio e o da polaridade apresentam uma influência significativamente maior do que o

parâmetro de dispersão.

Os solventes selecionados devem apresentar maior afinidade com o ácido láctico e nenhuma ou pouca afinidade com a água, ou seja as diferenças entre seus parâmetros de solubilidade com a água devem ser grandes.

A tabela 4.1.2 apresenta os parâmetros de solubilidade, da ligação de hidrogênio e momento dipolares para os solventes analisados neste trabalho, a partir de tabelas apresentadas por Barton [1983]. Esta tabela mostra que todos estes solventes apresentam grandes diferenças de solubilidade com a água, e grande afinidade com o ácido láctico, satisfazendo portanto os requisitos de imiscibilidade necessários, devendo-se então testar seu desempenho como solventes.

Tabela 4.1.2: Parâmetros de solubilidade (δ) e momentos dipolares (μ) para os solventes analisados

Nome	δ_D	δ_P	δ_H	δ_T	μ^* 10 Cm ³⁰
	MPa ^{1/2}				
Água	12,2	22,8	40,4	47,9	6,14
Acetato de etila	13,4	8,6	8,9	18,6	6,00
Álcool Isoamílico	15,2	9,3	14,1	20,5	6,07
Éter dietílico	13,4	5,3	5,6	15,1	4,0
Furfural	18,6	14,9	5,1	22,9	
Hexanol	15,0	8,5	13,7	21,9	5,7
Isobutanol	14,4	9,8	15,0	21,9	5,97
Ácido láctico**	13,3	9,6	18,5	24,7	

* 1 Debye (D) = $3,336 \times 10^{-30}$ Cm

**Valores estimados através do método de contribuição de grupos [Barton, 1983]

$$\delta_T = \text{parâmetro de solubilidade total} = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

Para a seleção inicial considerou-se a insolubilidade com a alimentação, seletividade e coeficientes de distribuição do ácido láctico puro entre água e os diferentes solventes.

4.1.1 Dados de solubilidade binodal

Os dados de solubilidade binodal para o sistema ternário água-ácido láctico-solvente foram determinados a 25°C para os solventes álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), álcool isobutílico (2-metil-1-propanol, ou isobutanol), 1-hexanol, e furfural (2-furaldeído), éter etílico (etoxietano) e acetato de etila (etanoato de etila).

Os dados de solubilidade mútua para os sistemas testados são apresentados nas tabelas 4.1.3 a 4.1.8.

A confiabilidade dos resultados obtidos com determinado método analítico depende da especificidade, exatidão, precisão e sensibilidade do método [Anastassiadis & Common, 1968].

A exatidão de um método indica a fidelidade da medida, ou seja, o grau de concordância entre o valor experimental encontrado e o verdadeiro. Pode ser determinada através do uso de amostras padrões de composição conhecida (método absoluto), pela comparação com métodos fidedignos independentes, determinações paralelas e balanços de massa.

Neste trabalho, a exatidão do método refratométrico, determinada pela análise de amostras de composição conhecida foi de cerca de 0,5% e de aproximadamente 2% quando medida pela comparação com determinações do ácido láctico pelo método titulométrico usando-se fenolftaleína como indicador. Os resultados das determinações da exatidão do método são apresentadas no Apêndice II.

A precisão indica a reprodutibilidade do método, isto é, o grau de concordância dos resultados individuais em uma série de medidas, sendo estimada pela dispersão dos resultados individuais (dada pelo desvio padrão). A precisão foi estimada através de uma série de 6 determinações de uma mesma amostra (apresentadas no Apêndice V), calculando-se o desvio padrão de cada determinação e o desvio padrão da média, considerando-se ainda que a precisão absoluta de uma medida não pode ser melhor do que a reprodutibilidade dos instrumentos ou vidrarias utilizadas. Para a determinação da

curva de solubilidade binodal foram empregadas buretas de 5 ml (cujo limite de erro é 0,01 ml), e refratômetro com precisão de $\pm 0,0003$ unidades. A precisão global do método de análise depende da precisão relativa do instrumento menos exato usado na medida, resultado, no caso a bureta ($0,01\text{ml}/5\text{ml}=0,002$). Considerando todos esses fatores a precisão do método foi considerada como $\pm 0,2\%$

Tabela 4.1.3: Dados de solubilidade binodal para o Hexanol a 25°C

Água	Hexanol % mássicas	Ácido láctico
8.06	92.27	0.00
9.59	86.36	4.05
10.00	84.25	8.75
10.71	81.25	8.04
12.24	76.24	11.52
17.95	57.90	24.15
20.50	52.39	27.01
23.77	46.28	29.95
26.52	42.18	31.30
27.34	39.67	32.99
30.60	36.16	33.24
36.01	26.45	37.54
43.45	16.63	39.92
46.86	12.52	40.62
47.33	11.72	40.95
48.76	10.22	41.02
51.10	7.51	41.39
56.00	2.50	41.50
61.61	1.60	36.79
67.32	1.10	31.58
69.87	1.02	29.11
77.72	0.90	21.38
85.99	0.80	13.21
94.35	0.70	4.95
96.80	0.50	2.70
99.67	0.50	0.00

Precisão: $\pm 0,2\%$

Tabela 4.1.4: Dados de solubilidade binodal a 25°C para álcool isobutílico

Água	Álcool isobutílico % mássicas	Ácido lático
93.13	8.21	0.00
59.58	20.54	19.89
51.92	27.83	20.25
44.25	35.58	20.16
36.50	44.01	19.49
28.83	54.26	16.82
21.32	68.59	10.08
12.13	82.86	0.00

Precisão: $\pm 0,2\%$

Tabela 4.1.5: Dados de solubilidade binodal para o Álcool Isoamílico a 25°C

Água	Álcool Isoamílico % mássicas	Ácido lático
93.41	2.52	4.07
87.76	2.69	9.55
84.41	2.73	12.86
81.10	3.01	15.89
78.14	3.17	18.70
75.33	3.38	21.89
72.72	3.58	23.70
71.36	3.84	24.81
68.83	4.25	26.91
66.27	4.94	28.79
73.97	2.98	23.06
61.40	5.48	33.12
52.39	10.61	37.00
46.06	14.77	39.18
39.14	20.62	40.24
33.09	26.54	40.37
28.01	33.63	38.26
22.61	41.47	35.91
18.15	52.73	29.13
10.57	76.53	12.90

Precisão: $\pm 0,2\%$

No caso do éter etílico, do acetato de amila e furfural, as curvas de solubilidade mútua foram determinadas simultaneamente com as linhas de amarração através de análises cromatográficas.

Tabela 4.1.6: Dados de equilíbrio a 25°C para Furfural

Fase refinado % mássicas			Fase extrato % mássicas		
Água	Furfural	ácido lático	água	Furfural	ácido lático
% mássica			% mássica		
85,12	9,51	5,37	4,98	93,77	1,23
74,32	13,39	12,28	7,24	88,61	4,18
63,85	18,27	17,87	10,24	81,75	8,01
51,69	25,87	22,43	12,93	76,44	10,63

Precisão: $\pm 0,05\%$

Tabela 4.1.7: Dados de equilíbrio a 25°C para o acetato de etila

Fase refinado			Fase extrato		
Água	Acetato de etila	Ácido lático	Água	Acetato de etila	Ácido lático
% mássicas			% mássicas		
93.99	6.01	0.00	3.04	96.96	0.00
86.28	8.53	5.19	4.06	93.91	2.03
73.28	10.66	16.06	6.09	85.77	8.14
60.19	15.23	24.58	10.05	73.08	16.87

Precisão: $\pm 0,05\%$

Tabela 4.1.8: Dados de equilíbrio a 25°C para o éter etílico

Fase refinado % mássicas			Fase extrato % mássicas		
Água	éter etílico % massa	ácido lático	água	éter etílico % massa	ácido lático
93.89	6.11	0.00	1.32	98.68	0.00
76.15	7.61	16.24	2.03	94.08	3.89
53.11	12.18	34.71	3.05	86.97	9.98
32.06	24.36	43.58	6.60	73.15	20.25

Precisão: $\pm 0,05\%$

Os dados de solubilidade binodal são plotados em um diagrama ternário, mostrado na figura 4.1.1. As curvas obtidas são todas do tipo I com um par (solvente-diluyente) parcialmente miscível, dois pares completamente miscíveis (soluto-diluyente e soluto-solvente), ou seja, os diagramas ternários apresentam uma região de duas fases líquidas em equilíbrio para pequenas concentrações de ácido láctico.

O incremento da concentração de ácido láctico aumenta a miscibilidade de água e solvente, de modo que os três componentes formam uma fase homogênea, desde que haja uma quantidade suficiente de ácido láctico no sistema. A concentração máxima de ácido láctico na região heterogênea está situada, na faixa de 10 a 40% (18% em massa para o álcool isobutílico, e 43% para o éter etílico). Simultaneamente à extração do ácido láctico, uma quantidade substancial de água é transferida para a fase orgânica. Após a remoção do solvente, esta água permanece com o ácido láctico, o que limita a concentração do produto final, tornando necessária a eliminação da água através de evaporação ou outro meio de concentração.

Uma lacuna de solubilidade elevada é desejável, porque isto se reflete em maior capacidade de separação entre as substâncias permitindo a obtenção de soluções mais concentradas no soluto.

Pela figura 4.1.1 os solventes que apresentam a maior

região de insolubilidade são o éter etílico, 1-hexanol, acetato de etila e álcool isoamílico.

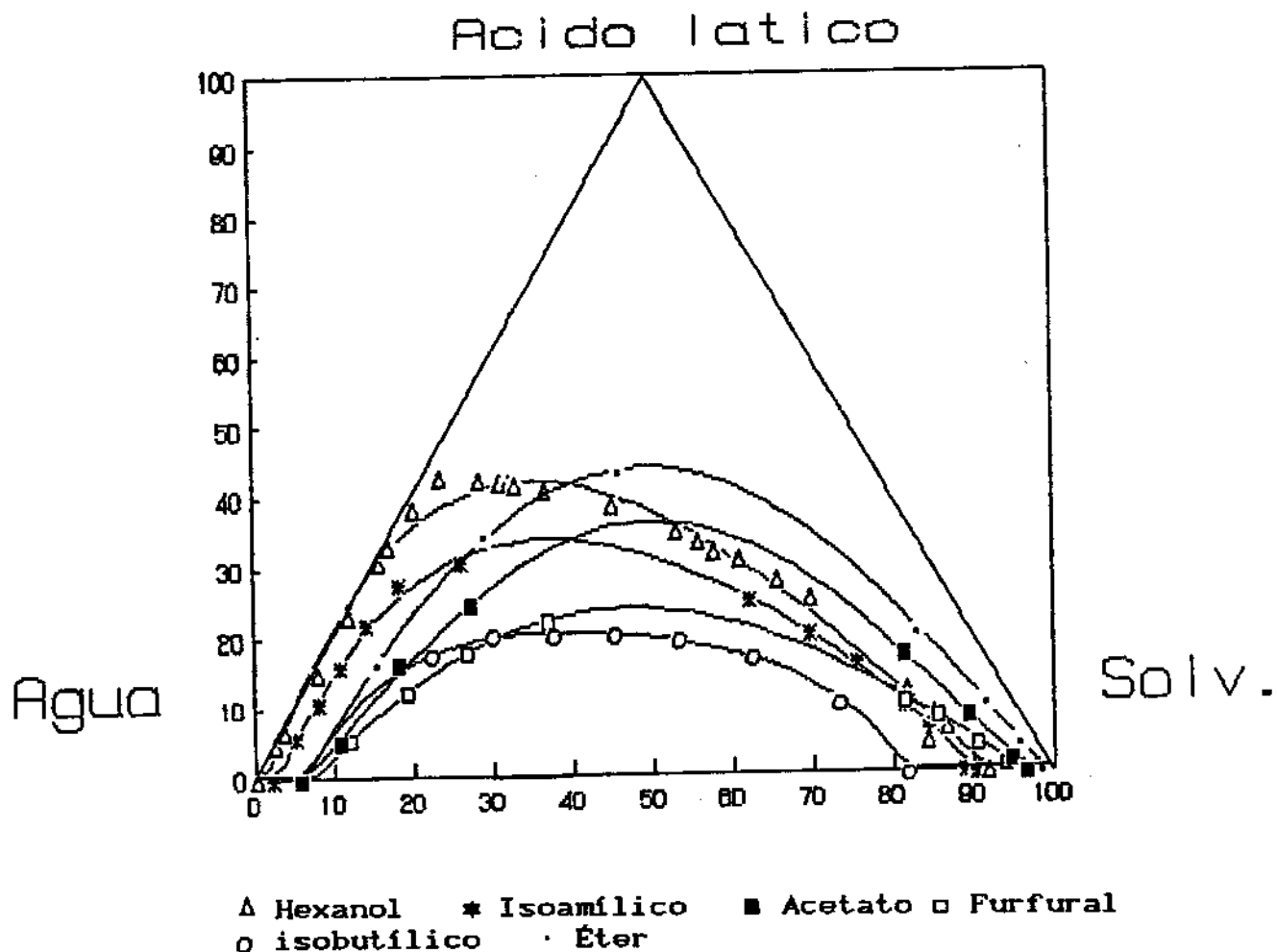


Fig. 4.1.1- Curvas de solubilidade mútua a 25°C
(% mássicas)

A concentração máxima de ácido láctico (na alimentação a ser processada) que pode ser extraída com um determinado solvente é dada pela tangente à curva de solubilidade que passa pelo vértice do triângulo que representa o solvente puro [Treybal 1963]. Essa concentração máxima para os solventes pesquisados alcançou os seguintes valores em porcentagens

mássicas: para o 1-hexanol 59%, álcool isoamílico 54 %, álcool isobutílico 38%, furfural 45%, 63% acetato de etila, e 75% para o éter etílico. Para se separar o ácido láctico através de extração por solvente, a concentração do mesmo no sistema deve ser mantida abaixo dessa concentração limite.

O solvente que permite trabalhar com a alimentação mais concentrada em ácido láctico (75% em massa) é o éter etílico.

Apesar de apresentar uma lacuna de solubilidade elevada o éter etílico foi descartado de início devido aos perigos apresentados pelo seu manuseio. O éter etílico é muito volátil e a inflamabilidade de seus vapores faz com que haja o perigo de explosões e incêndios, a menos que precauções rigorosas sejam tomadas [Mellan, 1970; Brady & Clauser, 1979]. O éter etílico tende a absorver O_2 e reagir com o oxigênio do ar formando peróxidos instáveis que podem detonar com extrema violência quando os mesmos se tornam concentrados por evaporação, destilação ou quando perturbados por aquecimento, choque ou atrito muito intensos [Steere, 1964, 1987].

Considerando sua alta solubilidade com água, o que limita o seu uso a soluções diluídas de ácido láctico, dificuldade de separação das fases, instabilidade química e também devido a sua toxidez o furfural foi excluído dos experimentos posteriores.

No caso do furfural, houve grande dificuldade para separação das fases devido ao tempo de sedimentação prolongado e indefinição da interface entre as fases. A formação de fases turvas é um fator limitante para o processo dado que, se fases razoavelmente nítidas não são obtidas após 5 a 10 minutos de decantação, provavelmente ocorrerão problemas de separação de fases no equipamento industrial, inviabilizando a utilização do solvente [Blaß et alii, 1985; Cusack et alii, 1991; Foust et alii, 1980].

O furfural é quimicamente instável, mudando a coloração de amarelo a marrom quando exposto ao ar e à luz, podendo resinificar-se. Sua toxidez é relativamente elevada, podendo irritar as mucosas e atuar no sistema nervoso central, além de

causar lacrimejamento, inflamação de olhos, irritação da garganta e dores de cabeça [Merck Index, 1980]. No caso do furfural pode ser formado um copolímero misto com ácido láctico, formaldeído e furfural [Trimble, 1941], o que pode ser interessante na fabricação de plásticos, onde o extrato poderia ser diretamente utilizado na fabricação de polímeros, porém para efeitos de purificação o furfural não é um solvente adequado.

O álcool isobutílico também foi descartado devido à sua elevada solubilidade, o que se reflete em uma baixa seletividade, além de reduzir o intervalo de concentrações para tratamento de alimentações de água-ácido láctico, devido à necessidade da existência de duas fases líquidas. Este solvente foi testado porque também está presente no óleo fúsel e pode ser ainda produzido vantajosamente por fermentação de carboidratos presentes em diversos subprodutos.

Apesar dos resultados iniciais com o acetato de etila terem sido muito promissores, os experimentos não prosseguiram devido às reações alérgicas provocadas pelo seu manuseio, impossibilitando uma coleta de dados mais significativos.

Considerando apenas a solubilidade, diferença de densidade, separação nítida de fases, facilidade de manuseio, custo e disponibilidade, foram selecionados dois solventes para os experimentos posteriores: o álcool isoamílico e o hexanol.

A escolha do solvente é determinante para o sucesso do processo. O solvente selecionado deve ser altamente seletivo para o ácido láctico e rejeitar todos os açúcares residuais e outros ácidos orgânicos contaminantes no refinado. A remoção completa dos açúcares através da extração resulta em um ácido láctico termicamente estável.

4.1.2 Dados de equilíbrio

Os dados de equilíbrio, ou seja, as concentrações das fases conjugadas (linhas de amarração) foram determinadas a

25°C para os dois sistemas ternários ácido láctico-água-álcool isoamílico e água-ácido láctico-1-hexanol, pelo método de análise com o uso de uma curva de calibração dos índices de refração das misturas ternárias, apresentada na figura 4.1.2, à título de ilustração, para o álcool isoamílico. Para os outros solventes, as curvas de calibração são apresentadas no apêndice V.

Para determinar as composições das fases a partir do índice de refração, misturas de composições conhecidas foram preparadas e as composições ajustadas como funções do índice de refração através de uma polinomial de 4ª ordem.

Para testar a composição de ácido láctico na fase aquosa (refinado) em equilíbrio com a fase solvente (extrato) algumas amostras do refinado foram diluídas com água e tituladas com uma solução de hidróxido de sódio usando-se fenolftaleína como indicador. A diferença média entre as concentrações de ácido láctico obtida pelos dois métodos foi de cerca de 2%.

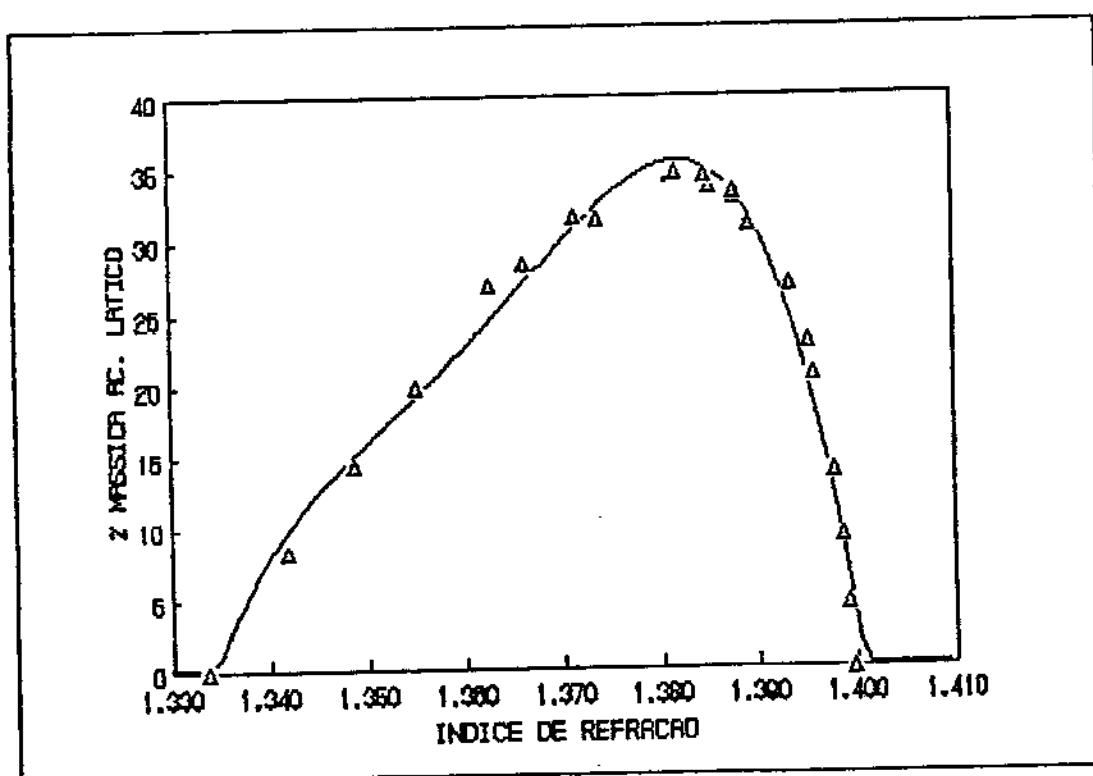


Fig. 4.1.2: Curva de calibração para o índice de refração
Solvente: álcool isoamílico
Precisão: $\pm 0,2\%$

Os dados experimentais de equilíbrio para o 1-hexanol como solvente são apresentados na tabela 4.1.9 e para o álcool isoamílico nas tabelas 4.1.10 e 4.1.11, em % mássicas e molares.

Embora os resultados das tabelas 4.1.9 a 4.11.11 sejam apresentados com quatro casas depois da vírgula, só duas casas são significativas correspondendo à precisão de $\pm 0,2\%$. Porém são mantidas 4 casas porque, para os ajustes posteriores dos modelos termodinâmicos, é conveniente manter o maior número possível de significativos devido aos erros de arredondamento e truncamento gerados durante os cálculos dos parâmetros.

No caso do álcool isoamílico os dados foram divididos em duas partes. Os dados da tabela 4.1.10 foram determinados com o solvente com 99,3% de pureza, correspondente ao grau cromatográfico, e na tabela 4.1.11 ao solvente comercial com 90% de pureza, sendo os 10% restantes compostos de uma mistura de álcoois amílicos.

A precisão na obtenção dos dados de equilíbrio é limitada pelos métodos de análise empregados. No caso da utilização da curva do índice de refração, a exatidão do método foi de cerca de 1% e a precisão de $\pm 0,2\%$.

Para comparar os dados experimentais com os dados de literatura encontrados, os mesmos foram ajustados através do modelo de Hand [1930], e então cotejados. Isto se torna necessário porque, para se comparar as linhas de amarração de diferentes referências é necessário que estas tenham sido determinadas usando as mesmas composições globais de mistura ternária [Alders, 1955; Treybal, 1963; Lo et alii, 1984].

A comparação entre os valores medidos e os de literatura indica a boa qualidade dos dados. A diferença entre os dados experimentais e os reportados pelo Sorensen & Arit [1980] foi de cerca de 1,8% para o hexanol, 2,5% para o álcool isoamílico 90% e 2,0% para o álcool isoamílico de qualidade cromatográfica. Comparando nossos dados experimentais com os obtidos por Weiser & Geankoplis [1955] para o álcool isoamílico, a diferença foi ligeiramente maior situando-se em

torno de 4%. Estes resultados são apresentados no Apêndice V.

TABELA 4.1.9: DADOS DE EQUILÍBRIO A 25°C PARA O SISTEMA
ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - HEXANOL

% mássicas					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		1-HEXANOL	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
95,1848	8,2916	4,2095	1,6998	0,6057	90,0086
88,7003	0,3007	10,6123	4,4005	0,6074	86,2088
85,8872	9,5903	13,4131	6,0009	0,6998	84,4089
81,6850	10,5893	17,5159	8,1011	0,7991	81,3096
80,4817	10,0902	18,6181	8,8013	0,9002	80,2095
75,9808	12,0883	23,0200	11,6017	0,9993	76,3100
69,4752	13,7866	29,5213	16,0017	1,0035	70,2117
68,8768	14,1862	30,1229	16,8025	1,0014	69,0113
66,3747	15,2858	32,5221	19,5030	1,1032	65,2111
64,9733	15,3856	33,9241	20,0032	1,1026	64,6112
63,4737	16,6847	35,3256	22,3048	1,2006	61,0105
61,1748	17,2842	37,3274	23,9049	1,4978	58,8109
60,7742	17,5838	37,6260	24,6045	1,5998	57,8117
moles %					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		1-HEXANOL	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
99,0140	33,8590	0,8750	1,3870	0,1110	64,7540
97,5570	36,8870	2,3080	3,4540	0,1350	59,6590
96,8390	37,3740	3,0220	4,6730	0,1390	57,9530
95,7330	39,9100	4,1020	6,1010	0,1650	53,9890
95,4020	40,8840	4,4100	6,5430	0,1880	52,5730
94,0860	43,4040	5,6960	8,3240	0,2180	48,2720
91,9580	46,9670	7,8080	10,8930	0,2340	42,1400
91,7470	47,7620	8,0180	11,3040	0,2350	40,9340
90,8400	49,8370	8,8940	12,7060	0,2660	37,4570
90,3080	50,0090	9,4220	12,9920	0,2700	36,9990
89,7230	52,3190	9,9780	13,9760	0,2990	33,7050
88,7910	53,3100	10,8260	14,7330	0,3830	31,9570
88,6250	53,7970	10,9640	15,0420	0,4110	31,1610

Precisão: $\pm 0,2\%$

**TABELA 4.1.10: DADOS DE EQUILÍBRIO A 25°C PARA O SISTEMA
ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - ÁLCOOL ISOAMÍLICO***

% MÁSSICAS					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
97,4946	9,4904	0,0000	0,0000	2,5054	90,5096
91,6951	10,7122	5,5210	0,3016	2,6840	88,9863
86,2253	12,1278	10,9333	6,2291	2,8414	81,6431
80,8766	13,5877	16,0120	9,7462	3,1114	76,6660
74,6337	16,2054	21,7864	16,0089	3,5799	67,7857
67,5243	19,1600	27,6173	20,3140	4,8584	59,7319
58,3042	24,9835	30,6187	25,0057	11,0772	50,107
MOLES %					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
99,4780	33,9280	0,0000	0,0000	0,5220	66,0720
96,8930	40,3670	2,4550	4,1430	0,6520	55,4900
95,4730	43,5640	3,7770	6,2440	0,7500	50,1920
93,6220	48,7440	5,4610	9,6220	0,9170	41,6340
91,2060	55,1060	7,4540	11,2100	1,3400	33,6840
87,4330	62,1600	9,1750	12,4320	3,3920	25,4080

* Álcool isoamílico de qualidade cromatográfica (99.2% pureza)
Precisão: $\pm 0.2\%$

TABELA 4.1.11: DADOS DE EQUILÍBRIO A 25°C PARA O SISTEMA
ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - ÁLCOOL ISOAMÍLICO**

% MÁSSICA					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
98,8683	9,2733	0,0000	0,0000	1,1317	90,7267
90,4054	11,0949	8,2689	4,4488	1,3257	84,4564
82,6431	13,3279	14,3832	9,1768	2,9737	77,4953
75,8536	15,8219	19,8328	13,8815	4,3136	70,2966
67,6576	20,5681	26,9475	20,6677	5,3949	58,7642
63,1520	21,9729	28,4266	22,9847	8,4214	55,0424
57,1368	25,6433	31,5430	26,9152	11,3202	47,4415
53,9546	32,6120	31,3756	31,1765	14,6698	36,2116
44,4888	35,2922	34,5034	33,0346	21,0077	31,6732
44,1609	35,3314	34,6222	33,2759	21,2169	31,3927
39,7717	39,0526	34,2195	33,8173	26,0089	27,1301
39,6201	39,6203	34,3943	34,3709	26,9856	26,0088
MOLES %					
ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
99,7668	33,3579	0,0000	0,0000	0,2332	66,6421
97,9172	37,9577	1,7896	3,0143	0,2932	59,0001
95,9770	43,0128	3,3378	5,9179	0,7052	51,0693
93,9881	48,0177	4,9105	8,4183	1,0914	43,5640
91,2517	56,0478	7,2625	11,2538	1,4658	32,6984
89,5114	58,1213	8,0512	12,1487	2,4374	29,7301
86,8983	62,9917	9,5861	13,2115	3,5156	23,7968
85,3436	70,5337	9,9171	13,4738	4,7383	15,9925
79,9108	72,9768	12,8441	13,6496	7,7052	13,3736
79,6937	73,0124	12,4849	13,7407	7,8184	13,2469
76,6012	76,0519	13,1698	13,1596	10,2291	10,7885
76,4881	76,3613	13,2681	13,2591	10,2438	10,3796

** Álcool isoamílico de qualidade analítica (90,4 % pureza)
Precisão: $\pm 0,2\%$

A maioria dos artigos não contém informação sobre a pureza das substâncias usadas no trabalho experimental. Isto frequentemente explica as grandes discrepâncias entre os dados de solubilidade reportados por diferentes autores para o mesmo sistema. Estas diferenças podem ser atribuídas à presença de

pequenas quantidades de impurezas nos componentes dos sistemas estudados e que afetam o equilíbrio.

Os pontos experimentais obtidos neste trabalho não concordam com os da literatura em regiões na proximidade do ponto crítico, devido à dificuldade de se trabalhar nesta região, em decorrência da pequena diferença de densidade entre as duas fases, o que dificulta a separação das mesmas.

Estes dados de equilíbrio foram utilizados para o cálculo das seletividades, dos coeficientes e razões de distribuição dos solventes selecionados (álcool isoamílico e hexanol).

4.1.3 Coeficientes de distribuição e seletividades

O coeficiente de distribuição k é definido como a relação entre as concentrações (mássicas ou molares) dos componentes da fase orgânica (extrato) e da fase aquosa (refinado) em equilíbrio.

A seletividade indica a efetividade de um solvente B para separar uma solução de A e C em seus componentes, isto é, a habilidade de um solvente B em extrair o componente C de uma solução de A e C. Constitui-se em um dos parâmetros mais importantes para a extração por solventes pois determina o número de estágios requeridos para uma dada separação.

Em diversas referências bibliográficas, tanto mais antigas como recentes [Sorensen & Arlt, 1977-1984; Kirk-Othmer, 1949, Othmer & Tobias, 1942], os dados de equilíbrio são representados em função do inverso do coeficiente de distribuição, denominado de razão de distribuição ("distribution ratio"), definida como a relação entre a composição do soluto na fase aquosa (refinado) e da fase orgânica (extrato) aqui representada por k_w . Este parâmetro foi também calculado e apresentado nas tabelas 4.1.12 a 4.1.16 para facilitar comparações com valores encontrados na literatura.

As tabelas 4.1.12, 4.1.13 e 4.1.14 apresentam os

coeficientes e razões de distribuição bem como as seletividades do ácido láctico para os solventes 1-hexanol e álcool isoamílico, respectivamente, em função das concentrações molares e mássicas de ácido láctico na fase refinado.

Um fator relevante que deve ser considerado na análise dos dados de equilíbrio é a maneira de expressar a concentração, ou seja, verificar se os cálculos foram efetuados em termos de porcentagens e frações molares ou se baseados em porcentagens ou frações mássicas.

As tabelas 4.1.12 a 4.1.14 mostram que os coeficientes e razões de distribuição variam com o modo de se expressar a concentração, porém a seletividade permanece inalterada.

Esta variação com a base em que se expressa a concentração é esperada considerando as grandes diferenças de massas moleculares entre o soluto e o diluente, onde a massa molecular do ácido láctico é 5 vezes a massa molecular da água. As massas moleculares do ácido láctico, do hexanol e do álcool isoamílico são da mesma ordem de grandeza. A diferença em massa molecular entre água e ácido láctico faz com que, relativamente à fase aquosa, um número menor de moles de ácido láctico fique dissolvida na fase aquosa, como consequência, o coeficiente de distribuição molar é maior do que o coeficiente de distribuição em termos de massa.

As concentrações molares são usadas nos modelos termodinâmicos e empíricos, enquanto que na maioria dos problemas de aplicação industrial as concentrações são expressas em porcentagens mássicas.

O coeficiente de distribuição pode ser obtido pela inclinação do diagrama de distribuição (Figura 4.1.3), o qual consiste em locar as concentrações do soluto na fase solvente (extrato) contra as concentrações do soluto na fase diluente conjugada (refinado). Se a distribuição favorece a fase rica em solvente (extrato) a curva é localizada acima da diagonal a 45° indicando que o coeficiente de distribuição é maior do que a unidade.

Tabela 4.1.12: Seletividade, Coeficiente e razão de distribuição em função da concentração de ácido láctico na fase refinado (% molares e % mássicas)
Sistema água - ácido láctico - Hexanol

% molar			
Ácido láctico no Refinado moles %	Coeficiente de distribuição k	Razão de distribuição k _w	Seletividade β
0,88	1,59	0,63	4,64
2,31	1,50	0,67	3,96
3,02	1,55	0,65	4,01
4,10	1,49	0,67	3,57
4,41	1,48	0,67	3,46
5,70	1,46	0,68	3,17
7,81	1,39	0,72	2,73
8,02	1,41	0,71	2,71
8,89	1,43	0,70	2,60
9,42	1,38	0,73	2,49
9,98	1,40	0,71	2,40
10,83	1,36	0,74	2,27
10,96	1,37	0,73	2,26

% massa			
Ác. láctico refinado % massa	Coeficiente de distribuição k	Razão de distribuição k _w	Seletividade β
4,21	0,40	2,48	4,64
10,51	0,42	2,39	3,95
13,41	0,45	2,24	4,01
17,52	0,46	2,16	3,57
18,62	0,47	2,12	3,46
23,02	0,50	1,98	3,17
29,52	0,54	1,85	2,73
30,12	0,56	1,79	2,71
32,52	0,60	1,67	2,60
33,92	0,59	1,70	2,49
35,33	0,63	1,58	2,40
37,33	0,64	1,56	2,27
37,63	0,65	1,53	2,26

Precisão: ± 0,2%

Tabela 4.1.13: Seletividade, Coeficiente e razão de distribuição em função da concentração de ácido láctico na fase refinado (% molares)
Sistema água-ácido láctico-Álcool Isoamílico PA

Ácido láctico (Moles %)	Coeficiente de distribuição k	Razão de distribuição k_w	Seletividade β
0	-----	-----	-----
2,46	1,69	0,59	4,05
3,78	1,65	0,61	3,62
5,46	1,76	0,57	3,38
7,45	1,50	0,67	2,49
9,18	1,36	0,74	1,91

Precisão: $\pm 0,2\%$

Quando as concentrações são expressas em base molar para ambos solventes, a curva situou-se acima da diagonal indicando uma distribuição preferencial na fase extrato. Para concentrações menores de ácido láctico no refinado a curva do álcool isoamílico, ocupa uma posição superior à do hexanol, sendo suplantada pela do hexanol para concentrações acima de 9% molar de ácido láctico na fase refinado.

Embora não seja necessário que o coeficiente de distribuição seja maior do que 1, valores elevados são desejáveis uma vez que uma menor quantidade de solvente será então necessária para a extração.

É usual na literatura sobre equilíbrio líquido-líquido usar-se a concentração do soluto na fase refinado como indicador da concentração na solução inicial, uma vez que estes valores são estreitamente relacionados [Sorensen & Arlt, 1977- 1984].

Tabela 4.1.14: Seletividade, Coeficiente e razão de distribuição em função da concentração de ácido láctico na fase refinado (% molares e de massa)

Sistema água-ácido láctico-Álcool Isoamílico 90%

% molares			
Ác. láctico refinado (moles %)	Coeficiente de distribuição k	Razão de distribuição k_w	Seletividade β
1,79	1,70	0,59	4,39
3,34	1,77	0,56	3,96
4,01	1,71	0,58	3,36
7,26	1,55	0,65	2,52
8,05	1,61	0,66	2,32
9,59	1,38	0,76	1,90
9,92	1,36	0,74	1,64
12,38	1,10	0,91	1,21
12,48	1,10	0,91	1,20
13,17	1,00	1,00	1,01
13,27	1,00	1,00	1,00

% massa			
Ác. Láctico refinado % massa	Coeficiente de distribuição k	Razão de distribuição k_w	Seletividade β
8,23	0,54	1,86	4,38
14,38	0,64	1,57	3,96
19,83	0,70	1,43	3,36
26,95	0,77	1,30	2,52
28,43	0,81	1,24	2,32
31,54	0,85	1,17	1,90
31,38	0,99	1,01	1,64
34,50	0,96	1,04	1,21
34,62	0,96	1,04	1,20
34,22	0,99	1,01	1,01
34,39	1,00	1,00	1,00

Precisão: $\pm 0,2\%$

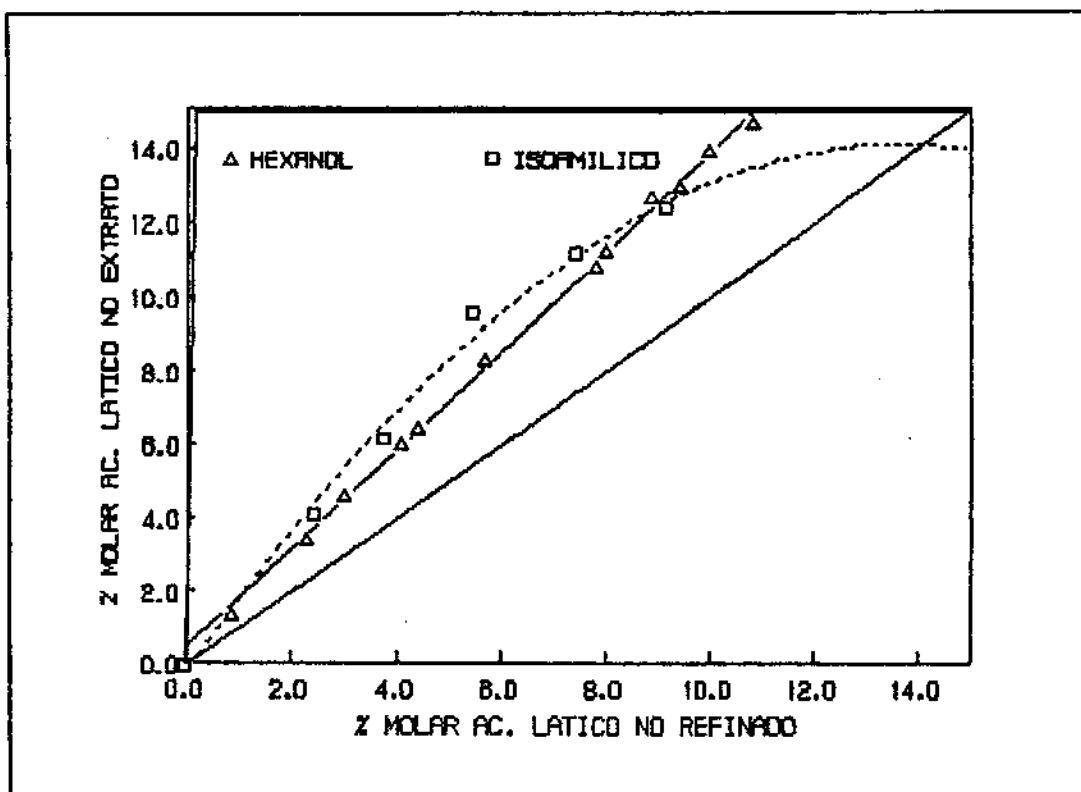


Fig. 4.1.3: Curva de distribuição de ácido láctico entre solvente e água.

A figura 4.1.4 mostra os coeficientes de distribuição em função da concentração molar de ácido láctico, ao passo que a figura 4.1.5 apresenta os coeficientes de distribuição mássicos versus a concentração de ácido láctico no refinado, dados em % de massa.

A lei de distribuição de Nernst [Alberty, 1987] estabelece que o coeficiente de distribuição é constante e independente do valor da concentração total. As tabelas 4.1.12 a 4.1.14, bem como o gráfico 4.1.4, mostram que os nossos sistemas não obedecem à lei de Nernst. Em geral esta lei só é válida para sistemas muito diluídos e não apresenta validade geral porque o soluto exhibe tendências para associação ou dissociação nas fases extrato e refinado, e este efeito não é computado no cálculo das concentrações do soluto que se distribui entre as fases [Laddha & Degaleesan, 1974].

A variação do coeficiente de distribuição pode, em

parte, ser atribuído às alterações da solubilidade mútua da água e solvente com o aumento da concentração de ácido láctico.

Os coeficientes de distribuição apresentados são coeficientes de distribuição aparentes, calculados a partir das concentrações totais nas fases, sem considerar o fato de que parte do ácido láctico em solução aquosa está dissociado em ion hidrogênio e ion lactato. Esta dissociação faz com que o coeficiente de distribuição seja dependente da concentração de ácido láctico e do pH na fase aquosa, embora este efeito seja relativamente pequeno e possa ser desprezado.

A figura 4.1.4 mostra que o coeficiente de distribuição do ácido láctico no hexanol varia linearmente com a concentração molar do ácido láctico no refinado, porém no álcool isoamílico, a distribuição é melhor representada por uma polinomial de segunda ordem.

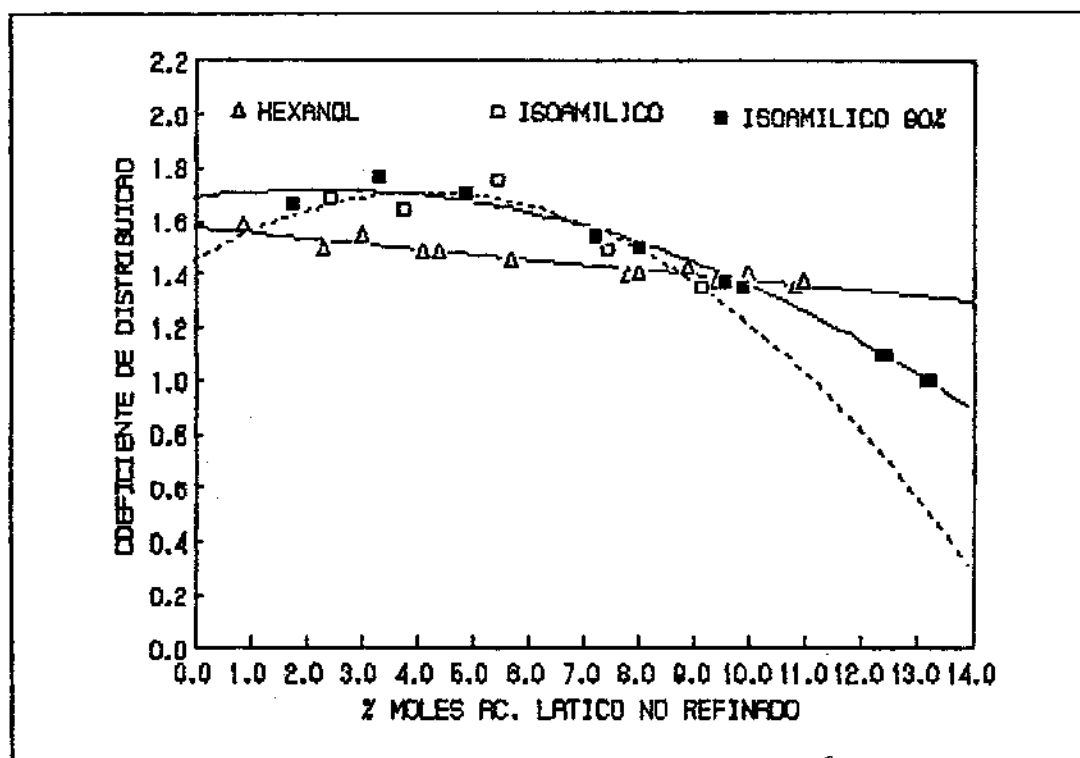


Fig. 4.1.4: Coeficiente de distribuição em função da concentração do ácido láctico no refinado (moles %)

Para soluções diluídas do soluto, o coeficiente de distribuição varia linearmente com a fração molar do soluto,

para a maioria dos sistemas estudados [Laddha & Degaleesan, 1974; Treybal, 1963]. Entretanto, para soluções concentradas do soluto, a relação torna-se não linear e os coeficientes de distribuição variam significativamente com a concentração do soluto, o que pode ser atribuído ao aumento da solubilidade mútua do par não consoluto (água-solvente) com o aumento da concentração ou à ocorrência de associações entre as moléculas do soluto [Othmer *et alii*, 1941].

A distribuição de um ácido carboxílico entre água e um solvente é relativamente simples e pode ser considerada como uma distribuição física desde que se considere a dissociação parcial do ácido na fase aquosa e sua dimerização na fase solvente [Hegazi, 1984].

Através da figura 4.1.5 verificamos que o coeficiente e a razão de distribuição mássicos aumentam com a concentração de ácido láctico na fase refinado, tanto para o hexanol, como para o álcool isoamílico.

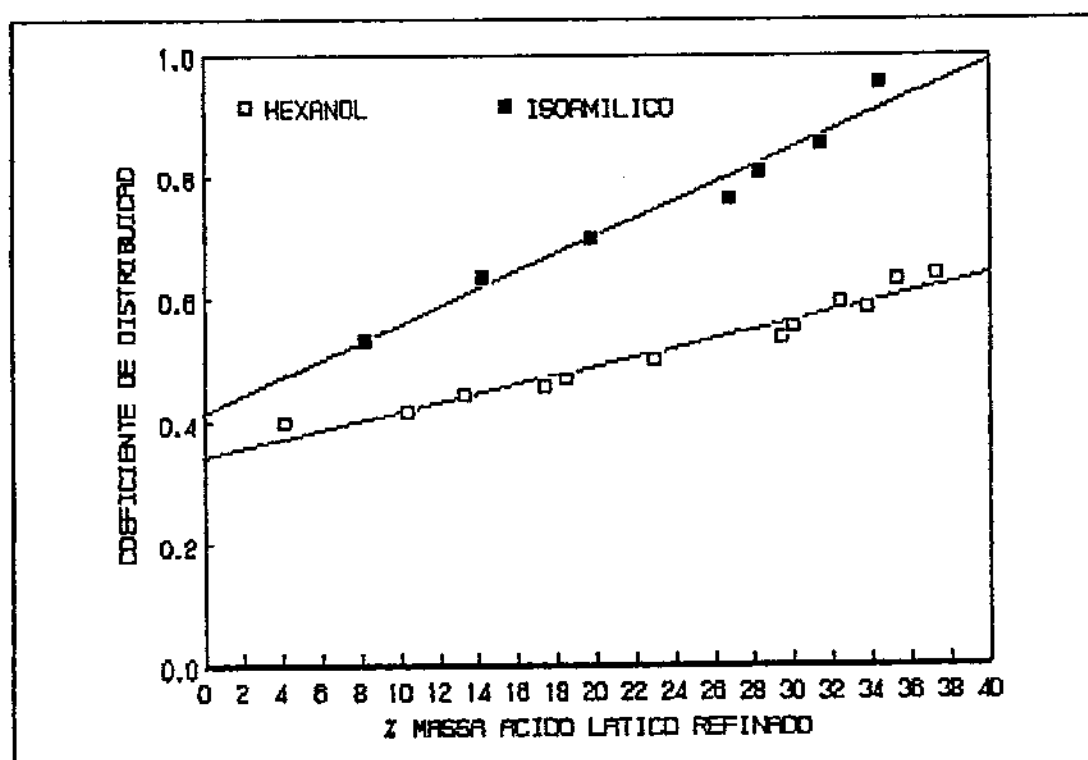


Fig.4.1.5: Coeficiente de distribuição em função da concentração do ácido láctico no refinado (% mássicas)

Enquanto o coeficiente de distribuição expresso em % molares diminui com o aumento da % molar de ácido láctico, o coeficiente de distribuição calculado a partir de % de massa aumenta com o incremento da concentração de ácido láctico. A razão de distribuição molar cresce com o aumento da concentração molar ao passo que a razão de distribuição mássica diminui com o aumento da % mássica de ácido láctico.

Como foi visto na seção 4.4.1 deste trabalho, a diferença de polaridade exerce uma grande influência sobre a solubilidade e o soluto ficará em maior proporção no líquido em que sua polaridade for mais próxima.

Os solventes estudados neste trabalho são todos polares, porém, não apresentam as mesmas características da água quanto à polaridade e capacidade de formação de pontes de hidrogênio, isto faz com que o ácido láctico seja dissolvido preferencialmente na fase aquosa, o que pode ser visto nas tabelas 4.1.12 a 4.1.14 com os coeficientes de distribuição expressos em porcentagens mássicas.

Os dados de seletividade do solvente em função da concentração de ácido láctico no refinado são apresentadas nas tabelas 4.1.12, 4.1.13 e 4.1.14 para o sistema do 1-hexanol e álcool isoamílico, respectivamente, em função das porcentagens molares e mássicas do ácido láctico no refinado.

A concentração do soluto influencia a seletividade como demonstrado nas tabelas 4.1.12, 4.1.13 e 4.1.14, para o sistema 1-hexanol e álcool isoamílico, respectivamente e pela figura 4.1.6 que mostra a seletividade β em função da concentração molar de ácido láctico no refinado, para ambos solventes.

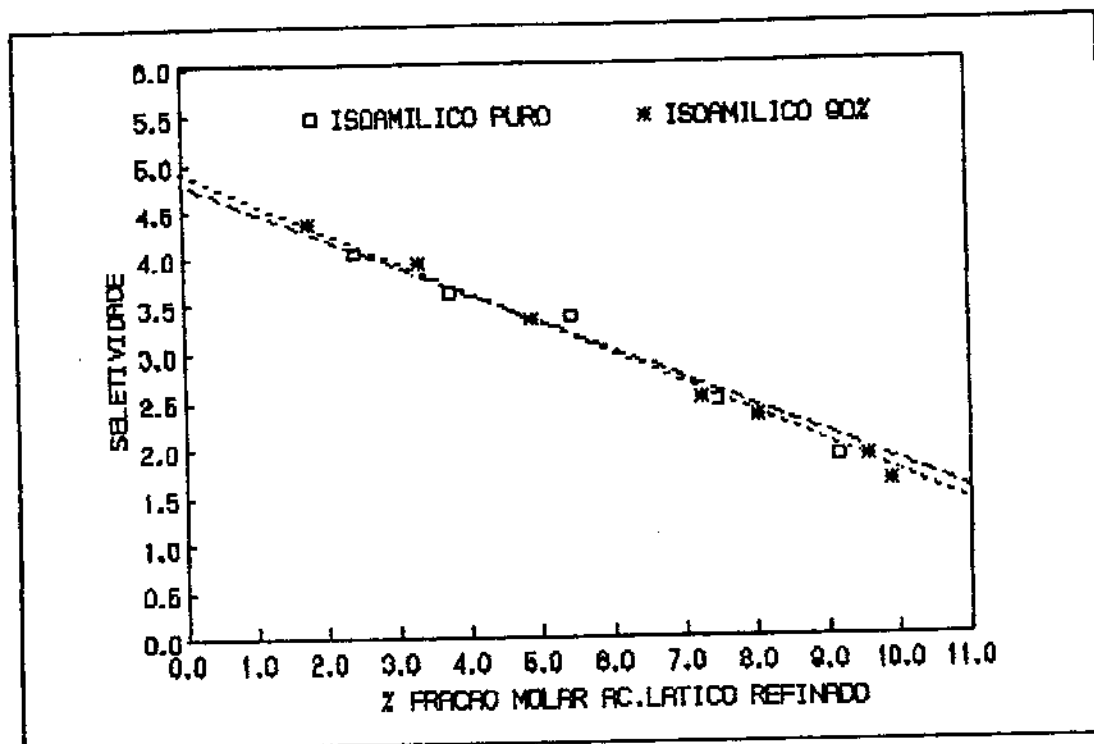


Fig. 4.1.6: Seletividade em função da concentração de ácido láctico na fase refinado (moles %)

Tanto no caso do álcool isoamílico como no do hexanol, a seletividade decresce linearmente com a concentração molar podendo ser representada pelas seguintes equações de correlação entre a seletividade e a concentração de ácido láctico.

- Para o hexanol: $\beta = 4,651 - 0,1654 X$

- Para o álcool isoamílico: $\beta = 4,8983 - 0,3188 X$

onde β = seletividade e

X = concentração do ácido láctico na fase refinado (moles %)

A seletividade é uma função decrescente da concentração de ácido láctico tratada, ou seja, quanto mais concentrada a solução menor a seletividade do solvente, em relação ao soluto a ser extraído. Este fator deve ser considerado no projeto de um extrator para purificação do ácido láctico, devendo-se preferir a purificação de soluções mais diluídas, quando se tira proveito da seletividade mais elevada.

Outra maneira de visualizar a seletividade é através do diagrama de seletividade, obtido plotando-se a curva de distribuição para o ácido láctico em base livre de solvente, figura 4.1.7. Estas curvas são análogas aos diagramas de McCabe-Thiele usados para o equilíbrio líquido-vapor na destilação [Treybal, 1963].

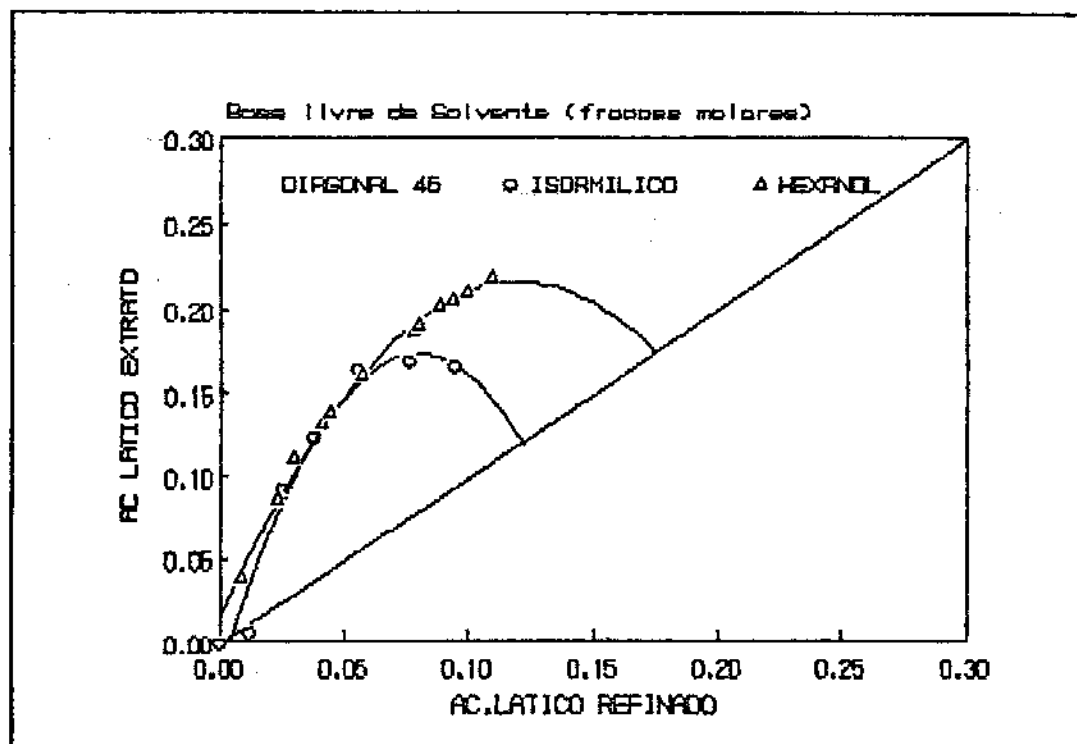


Fig. 4.1.7: Diagrama de seletividade

Quanto mais seletivo o solvente, maior a distância entre a diagonal e a curva de distribuição. Se a curva coincide com a diagonal não é possível qualquer separação.

A figura 4.1.7 mostra que o hexanol apresenta maior afastamento da diagonal, sendo portanto mais seletivo do que o álcool isoamílico.

Comparando-se os coeficientes de distribuição e as seletividades obtidos com o álcool isoamílico puro de qualidade cromatográfica (pureza 98,5%) com o álcool isoamílico PA com 90% de pureza não se observa uma diferença

significativa entre os mesmos (diferença em torno de 3%). Isto fica evidenciado nas figuras 4.1.4 e 4.1.5, onde as curvas para o álcool isoamílico com diferentes graus de pureza são praticamente coincidentes. Isto é compreensível, porque o solvente PA é constituído por cerca de 90% de álcool isoamílico sendo os 10% restantes uma mistura de álcoois amílicos, isômeros, portanto com solubilidades bastante semelhantes. Conforme assinalado por Reichardt [1988], a comparação entre solventes isoméricos é muito difícil, no entanto, os solventes com cadeias de carbono ramificadas tendem a apresentar menores coeficientes de distribuição. Assim os experimentos prosseguiram com o solvente PA, usando-se o solvente de qualidade cromatográfica para a determinação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC.

4.1.4 Comparação entre os solventes testados

Embora os dados de equilíbrio (número de linhas de amarração) medidos para o éter etílico, acetato de etila e furfural, sejam em quantidade muito pequena para que se possa retirar conclusões definitivas, os coeficientes de distribuição e seletividades foram determinados para esses solventes, sendo os valores obtidos apresentados na tabela 4.1.15.

Os resultados da tabela 4.1.15, junto com os das tabelas 4.1.5, 4.1.6 mostram que o éter etílico apresenta a maior seletividade seguida pelo acetato de etila, hexanol, álcool isoamílico e furfural. As figuras 4.1.8 e 4.1.9 permitem uma melhor visualização destes dados.

Considerando os riscos ligados ao seu manuseio, já citados na seção 4.1.1, o éter etílico não é aconselhado como um solvente industrial.

O acetato de etila apresenta um grande potencial de aplicação, e seu desempenho deveria ser melhor averiguado, uma

vez que o seu preço é relativamente baixo e existe grande disponibilidade no Brasil.

Tabela 4.1.15: Seletividades, coeficientes e razões distribuição para os solventes éter etílico, acetato de etila e furfural (% molar)

Ac. láctico refinado (moles %)	Coeficiente de distribuição k	Seletividade β
Éter etílico		
0,00	-----	-----
4,00	0,76	8,99
11,00	0,69	5,01
18,70	0,76	2,26
Acetato de etila		
0,00	-----	-----
1,16	1,47	8,31
4,08	1,58	6,10
7,19	1,65	4,11
Furfural		
0	-----	-----
1,21	0,88	3,91
3,07	1,09	3,47
4,99	1,17	2,80
7,27	0,98	1,89

A diferença de seletividades entre o hexanol e o álcool isoamílico não é muito significativa, de modo que, considerando o menor custo e a maior disponibilidade do álcool isoamílico este solvente foi selecionado para a purificação do ácido láctico.

A disponibilidade de um solvente no mercado é um fator decisivo. No caso do hexanol, uma consulta ao Guia da Indústria Brasileira da ABIQUIM [1985] e ao Guia Geral de Produtos Químicos da QUÍMICA e DERIVADOS [1990] não apontou

nenhum fornecedor para o hexanol industrial. Considerando este fator, optou-se por continuar os experimentos com o álcool isoamílico, uma vez que o hexanol não é produzido em grande escala no país.

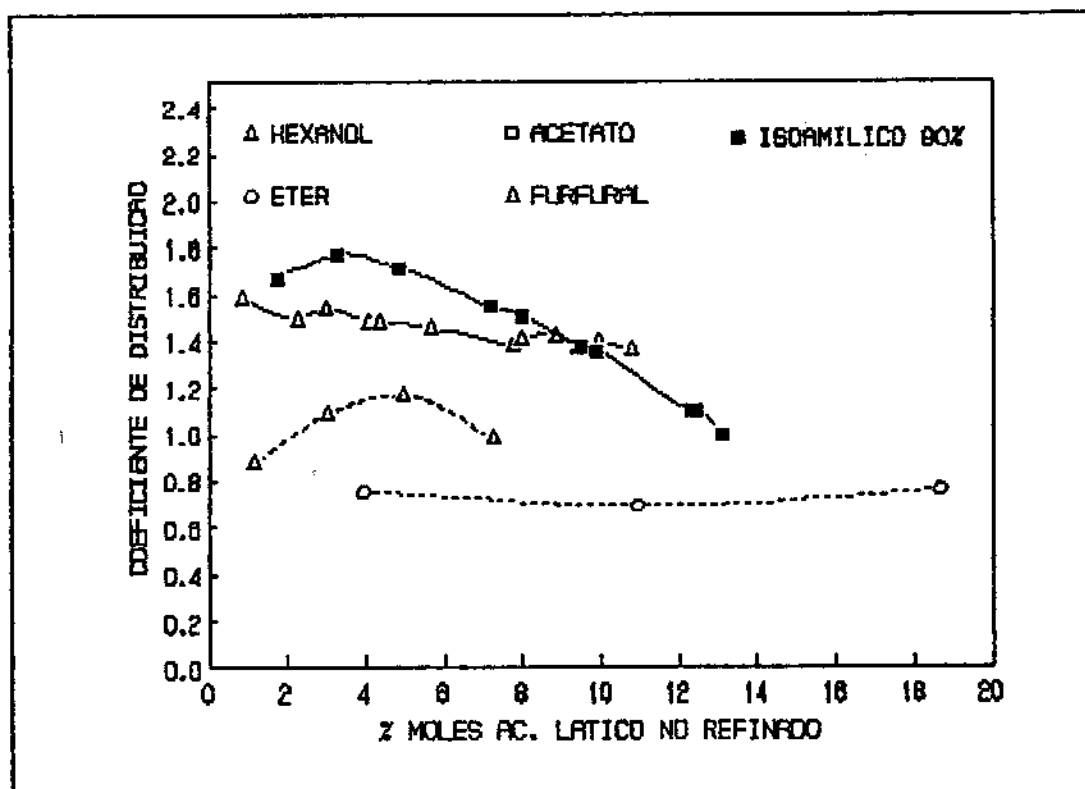


Fig. 4.1.8: Comparação entre os coeficientes de distribuição do álcool isoamílico e os outros solventes testados. (dados experimentais)

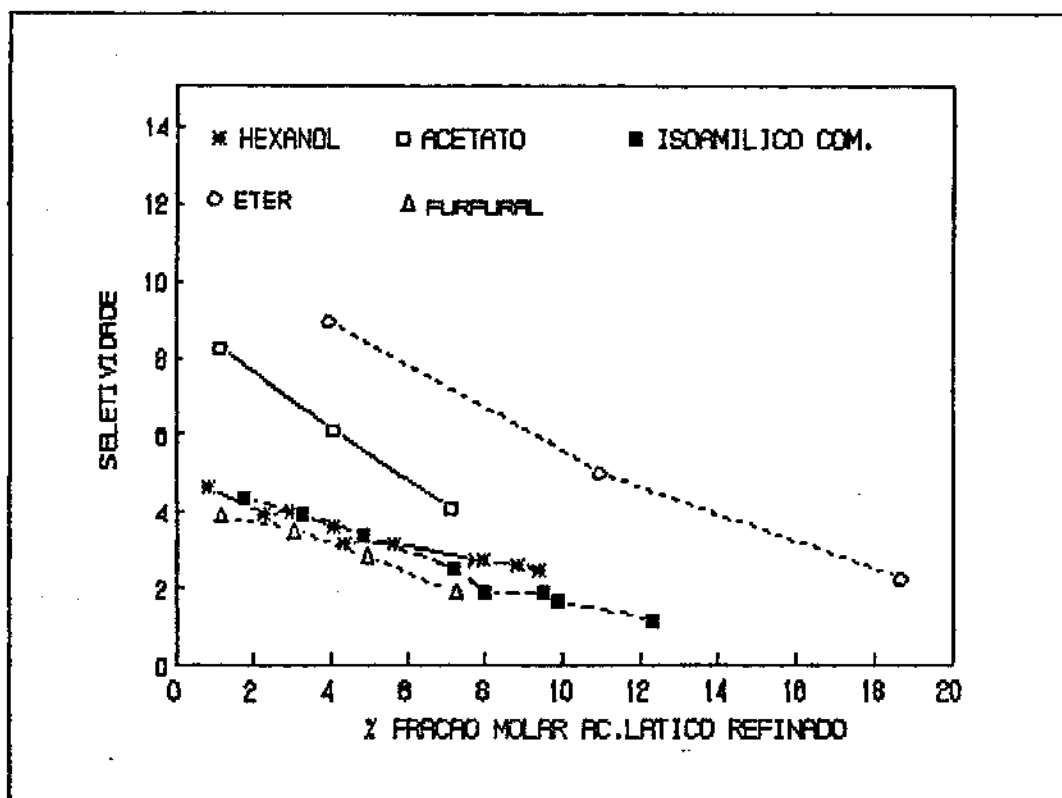


Fig. 4.1.9: Comparação da seletividade do álcool isoamílico com a dos outros solventes testados.
(dados experimentais)

4.1.5 Comparação entre o álcool isoamílico e outros solventes apresentados na literatura

A tabela 4.1.16 apresenta os coeficientes de distribuição e seletividades para os solventes octanol, butanol, butanol, butanona, ciclohexanona, respectivamente, calculados a partir de dados compilados de Sorensen & Arlt [1980].

A tabela 4.1.16 e as figuras 4.1.10 e 4.1.11 mostram que o octanol apresenta os maiores coeficientes de distribuição e seletividade entre os solventes citados. Embora a ciclohexanona apresente coeficientes de distribuição superiores aos do álcool isoamílico, sua seletividade é menor na faixa de concentração de interesse para purificação do

ácido láctico. A butanona e o butanol possuem coeficientes de distribuição e seletividades menores do que o álcool isoamílico.

Bailey *et alii* [1987] recomendam o uso de cetonas alifáticas com um mínimo de 8 átomos de carbono, particularmente isobutil-heptil-cetona e 2-octanona, como solventes adequados para a extração do ácido láctico, porém não fornecem dados de equilíbrio que permitissem uma comparação mais criteriosa quanto à capacidade de separação. Segundo estes autores, as cetonas são solventes apropriados devido ao elevado coeficiente de distribuição e ao efeito sinérgico entre a cetona e as aminas terciárias acrescentadas para melhorar os coeficientes de distribuição e seletividades do solvente.

Ratchford *et alii* [1951] sugerem a extração do ácido láctico do mosto de fermentação através da neutralização do ácido láctico com uma amina orgânica terciária (como triamilamina ou triocilamina), e a seguir extraindo o sal de ácido láctico-amina com um solvente orgânico (como clorofórmio ou um álcool). Neste método a recuperação do ácido láctico da fase solvente é um tanto complicada, envolvendo uma destilação com arraste de vapor, o que aumenta os gastos energéticos.

No apêndice III são listados diversos solventes que poderiam ser utilizados para extração do ácido láctico, porém os autores citados só fornecem os coeficiente de distribuição, e não fornecem os dados de equilíbrio necessários para uma análise comparativa de desempenho.

Tabela 4.1.16 Coeficientes de distribuição e seletividades para os solventes octanol, butanol, 2-butanona e ciclohexanona (% molar)

Ác. láctico refinado (moles %)	Coeficiente de distribuição k	Seletividade β
Octanol		
9,04	4,029	10,061
10,39	3,608	8,625
12,47	3,269	7,020
14,91	2,904	5,707
16,39	2,749	5,092
18,08	2,639	4,521
18,93	2,559	4,271
Butanol		
0,11	1,936	3,612
0,54	1,900	3,353
1,59	1,777	2,787
1,96	1,730	2,612
2,06	1,700	2,543
2,24	1,677	2,453
2,43	1,633	2,321
3,15	1,392	1,736
2-Butanona		
0,57	2,058	4,845
0,62	1,756	4,043
0,69	1,552	3,227
1,19	1,444	2,579
1,34	1,423	2,359
1,56	1,368	2,074
1,61	1,332	2,006
1,80	1,272	1,743
Ciclohexanona		
0,92	2,111	6,515
1,11	2,090	6,256
1,59	2,048	5,692
2,03	2,022	5,298
2,49	1,968	4,698
2,68	1,966	4,569
3,07	1,902	4,176
3,38	1,859	3,789
4,29	1,686	2,953
4,59	1,628	2,737

Fonte: Sorensen & Arlt (1980)

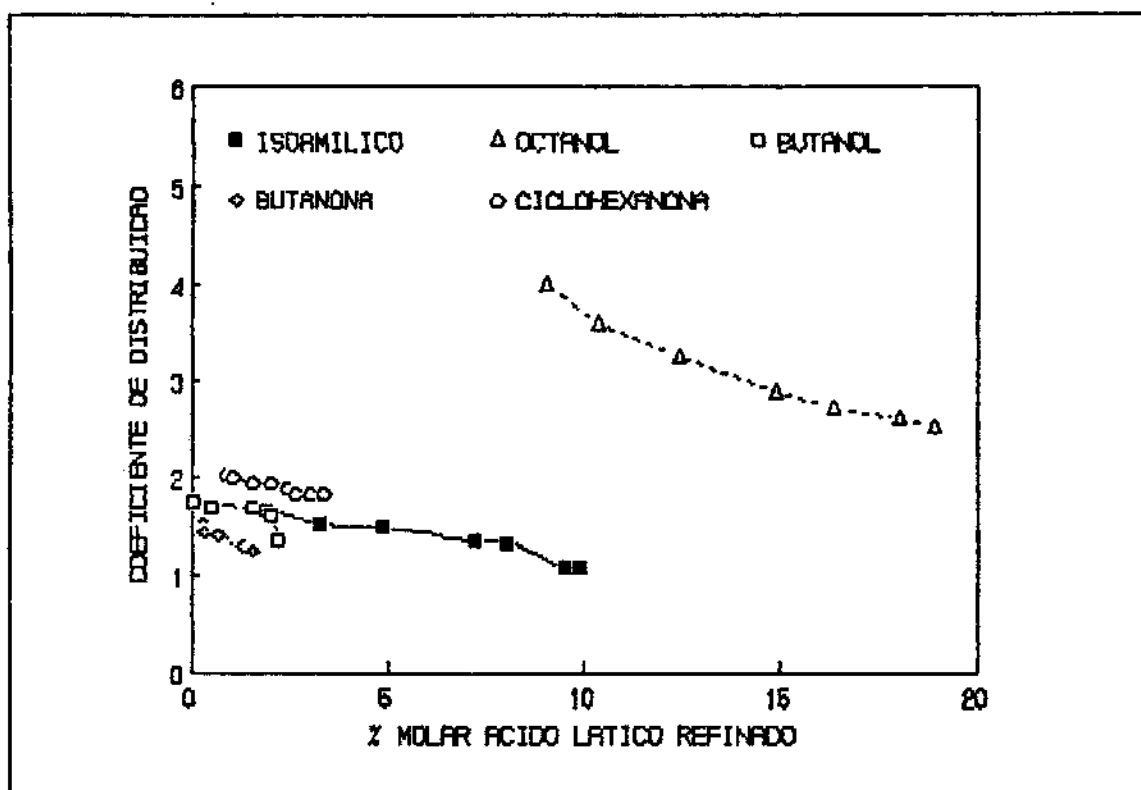


Fig. 4.1.10: Comparação dos coeficiente de distribuição molar do álcool isoamílico (experimental) com outros solventes apresentados na literatura Sorensen & Arlt [1980]

Os maiores coeficientes de distribuição foram encontrados com álcoois, cetonas e ésteres, e os menores com éteres, aminas e nitrometano. Os coeficientes de distribuição com hidrocarbonetos, compostos halogenados e outros compostos nitrosos são tão desvantajosos que a extração com tais solventes torna-se industrialmente inviável.

Em uma série de solventes homólogos, os coeficientes de distribuição geralmente decrescem com o aumento do peso molecular. Poder-se-ia então supor que solventes de baixo peso molecular fossem mais adequados do que os de alto peso

molecular. Porém a miscibilidade com a água é maior para solventes de baixo peso molecular, de modo que, comparativamente, apenas alguns solventes de baixo peso molecular poderiam ser usados no processo de extração. Resulta então que os solventes de peso molecular intermediário são geralmente os mais convenientes [Leonard *et alii*, 1948].

Deve-se considerar ainda que a utilização de muitos solventes é protegida por patentes, por conseguinte uma cuidadosa pesquisa de patentes deve ser feita antes que a escolha final do solvente possa ser considerada completa.

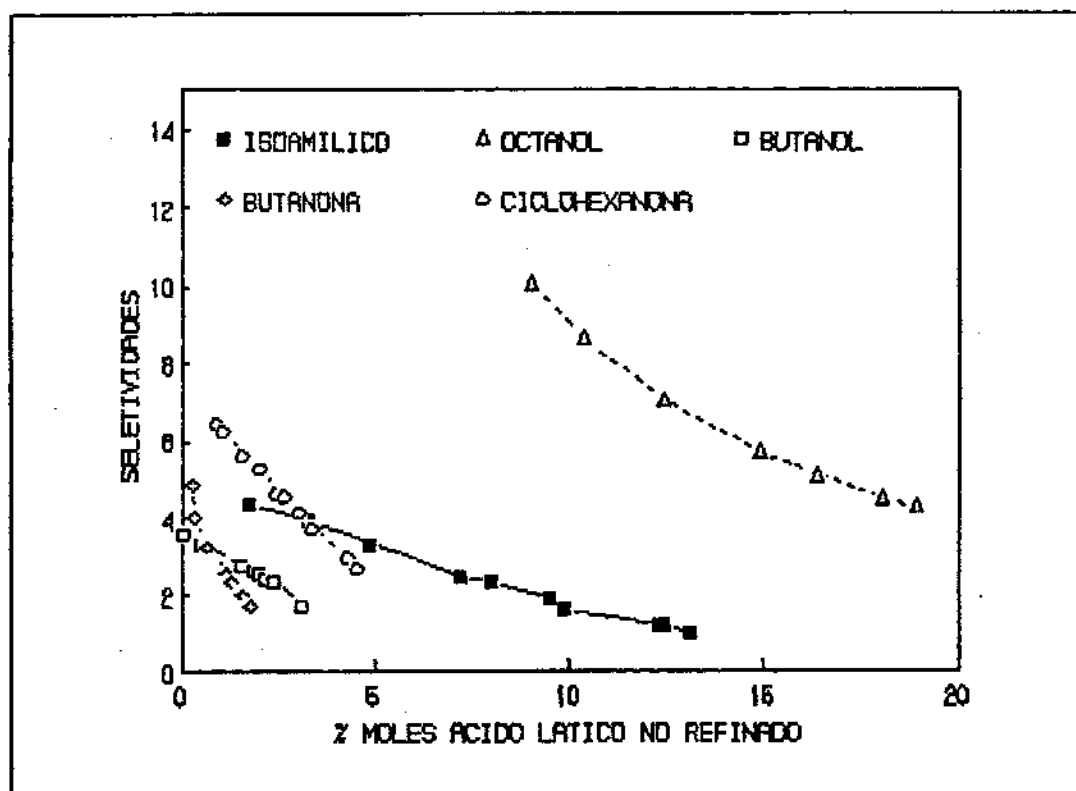


Fig. 4.1.11: Comparação da seletividade (experimental) do álcool isoamílico com a de outros solventes apresentados na literatura [Sorensen & Arlt, 1980]

Dos problemas ligados à purificação do ácido láctico por extração ressaltam-se a influência de impurezas sobre os coeficientes de distribuição e a migração de impurezas para o

solvente.

Solventes que deixam a maioria das impurezas na fase aquosa são mais adequados para a extração. Weiser & Geankoplis [1955] recomendaram o álcool isoamílico (3-metil-1-butanol) e Jenemann [1933] o éter isopropílico pelas razões citadas.

A escolha final do solvente apropriado é um balanço racional entre seletividade favorável, pequena solubilidade entre as fases, características de separação, viscosidade, densidade, custo, disponibilidade e outros fatores pertinentes.

O álcool isoamílico é um solvente adequado para a extração do ácido láctico pelas seguintes razões:

- Apresenta coeficiente de distribuição e seletividade que permitem que a extração seja efetuada com equipamentos com um número de estágios relativamente baixo (menor do que 10, dependendo da concentração da alimentação e recuperação do produto no refinado final).
- Possui baixa viscosidade ($3,86 \text{ mN.s/m}^2$) e tensão superficial moderada ($23,8 \text{ mN/m}$), o que facilita a mistura do solvente orgânico com a fase aquosa, e minimiza o consumo energético necessário para as várias operações de mistura e bombeamento, utilizadas em um processo industrial contínuo.
- Apresenta baixa solubilidade com a água, o que facilita a sua recuperação no extrato, através de uma reextração com água. Para isto pode ser utilizado um decantador horizontal de lamelas (DHL) empregando água como solvente extrator ou um decantador vertical convencional, usando uma solução salina como agente de separação à semelhança dos processos utilizados para recuperação do óleo fúsel [COPERSUCAR, 1983 e 1987].
- É quimicamente estável, não reagindo com ácido láctico à temperatura ambiente
- É aceitável quanto ao aspecto ambiental para o uso em escala industrial, porque sua toxidez é moderada, é de fácil recuperação e facilmente detetável. Embora hidrocarbonetos halogenados, como cloreto de metileno [Bailey et alii,

1987], pudessem também ser utilizados para purificação do ácido láctico, os mesmos não são aconselháveis, do ponto de vista de saúde e de impacto ambiental.

- O seu preço é relativamente baixo.

Considerando as características até agora analisadas e também o fato da grande disponibilidade do álcool isoamílico no Brasil, dado que o mesmo pode ser considerado como um subproduto da indústria alcooleira [COPERSUCAR, 1983 e 1987], o álcool isoamílico foi o solvente selecionado para os estudos da purificação do ácido láctico por extração com solventes.

4.2 CORRELAÇÕES EMPÍRICAS DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO.

Os dados das linhas de amarração foram ajustados pelos métodos empíricos comuns, disponíveis na literatura, para relacionar a distribuição de um soluto entre dois solventes parcialmente miscíveis.

Estes métodos tentam sistematizar a relação existente entre as concentrações dos componentes nas várias fases de um sistema em equilíbrio por meio de uma relação linear, a qual pode ser obtida através de uma representação ou manipulação adequada das concentrações de equilíbrio.

A hipótese de uma distribuição de equilíbrio linear nas análises de desempenho de extratores resulta em expressões simples e evita a matemática complicada envolvida quando relações não lineares são consideradas.

Em projetos preliminares, o uso de equações linearizadas permite a obtenção de respostas rápidas e economia de tempo de computador, que pode ser então empregado para cálculos mais detalhados.

Tanto expressões matemáticas como métodos gráficos foram utilizados para a representação dos dados de equilíbrio.

Os parâmetros para as diferentes equações juntamente com os coeficientes de correlação e os erros padrões da variável dependente (y) são apresentados a seguir, nas tabelas 4.2.1 e 4.2.2 para o hexanol e álcool isoamílico, respectivamente. Todos estes métodos procuram, através de uma combinação adequada das concentrações dos componentes dissolvidos, conseguir uma relação linear para descrever a distribuição. Assim a adequação de um modelo pode ser medida através do coeficiente de correlação linear.

O coeficiente de correlação (r) mede a eficiência com que uma equação de regressão ajusta os dados experimentais, e apresenta um valor elevado quando as variáveis que descrevem o processo são estreitamente relacionadas [Daniel & Wood, 1971]. Adicionalmente, indica a qualidade do ajuste de dados ao modelo considerado. Um valor de r próximo a ± 1 indica que a função de regressão é linear [Spiegel, 1967].

O erro padrão da estimativa da variável dependente y, definida pela equação 4.0, apresenta propriedades análogas às do desvio padrão e também pode ser usado para medir a qualidade de ajuste de um modelo. Quanto menor o valor relativo de s_{yx} , melhor a qualidade do ajuste [Spiegel, 1967].

$$s_{yx} = \sqrt{\frac{(y - y_{est})^2}{N}} \quad (4.0)$$

onde y_{est} = valor calculado de y correspondente a valores medidos de x

N = número de observações

Os gráficos de resíduos e o teste F são métodos alternativos usados para testar a qualidade do ajuste.

Os resíduos de um ajuste, ou seja as diferenças entre valores estimados e medidos, devem variar aleatoriamente em torno da média zero, sem apresentar nenhuma tendência. O exame dos gráficos dos resíduos versus as variáveis estimadas ou de interesse permite determinar a adequabilidade do modelo [Box

et alii, 1978; Nester *et alii*, 1978).

O teste F, onde F é definido como sendo a relação entre a variância explicada e a não explicada, é apropriado para testar o grau de ajuste de uma função de regressão. Um valor de F próximo de 1 indica uma regressão linear. Valores elevados de F indicam que a regressão não é linear [Nester *et alii*, 1985].

Os resultados dos ajustes empíricos são apresentados a seguir, e os cálculos e gráficos de resíduos são apresentados no Apêndice VI.

Em todos os cálculos das correlações empíricas das linhas de amarração foram utilizadas frações molares.

Tabela 4.2.1: Parâmetros dos modelos empíricos linearizados para ajuste de dados de equilíbrio ($y = ax + b$) Sistema água - ácido láctico - hexanol

Método	a	b	r	s_{yx}
Ajuste linear	1,3390	0,5016	0,9992	0,1904
Brancker <i>et alii</i>	3,2366	-255,9040	0,9992	0,4620
Bancroft	4,0064	-0,0486	0,9897	0,0237
Bachman	110,3787	-8,0353	0,9995	0,3278
Othmer-Tobias	0,5888	0,7953	0,9108	0,0636
Campbell	0,9399	0,0841	0,9997	0,0075
Dryden	-22,4884	4,2951	0,9775	0,1740
Hand	1,1928	0,7206	0,9986	0,0349
Ishida	0,1991	1,0058	0,9835	0,0139

Obs: Parâmetros calculados com os dados expressos em % molares

Pela tabela 4.2.1 e figuras apresentadas a seguir verifica-se que o hexanol pode ser adequadamente representado por qualquer uma das equações empíricas propostas, com exceção

dos métodos de Othmer-Tobias, Dryden e Ishida, onde a qualidade dos ajustes foi inferior à apresentada pelos outros métodos.

O álcool isoamílico foi bem ajustado por todos os modelos com exceção dos métodos de Othmer-Tobias, Brancker-Hunter-Nash e de Ishida, para os quais os parâmetros que avaliam o ajuste (coeficientes de correlação e gráficos de resíduos) foram muito baixos quando comparados com os dos outros modelos analisados.

Tabela 4.2.2: Parâmetros dos modelos empíricos linearizados para ajuste de dados de equilíbrio ($y = ax + b$) Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

Método	a	b	r	s_{yx}
Ajuste linear	1,4853	0,0056	0,9774	0,0355
Brancker et alii	3,4374	-277,7540	0,9812	2,2739
Bachman	108,3378	-6,3581	0,9997	0,3683
Bancroft	1,3274	-0,0331	0,9898	0,0288
Othmer-Tobias	0,5022	0,7666	0,9316	0,1113
Campbell	0,8540	0,3034	0,9877	0,0358
Dryden	-28,5658	4,4566	0,9958	0,0849
Hand	1,3274	0,9812	0,9983	0,0219
Ishida	0,1502	0,8407	0,9287	0,0355

Obs: Parâmetros calculados com os dados expressos em % molares

Embora as coordenadas gerais (x,y) dos modelos tenham sido designadas simplesmente por x e y para facilitar a apresentação dos dados, as mesmas possuem expressões próprias, cujo significado é apresentado a seguir na seção 4.2.1.

Para todos os modelos foi usada a seguinte nomenclatura:

A: diluente

S: solvente

C: soluto

X_{AA} = concentração do diluente na fase refinado
 X_{AB} = concentração do diluente na fase extrato
 X_{SS} = concentração do solvente na fase extrato
 X_{SA} = concentração do solvente na fase refinado
 X_{CA} = concentração do soluto na fase refinado
 X_{CS} = concentração do soluto na fase extrato

4.2.1 Representação dos dados de equilíbrio em diferentes sistemas de coordenadas.

4.2.1.1 Ajuste de uma curva

Como primeira aproximação foi procurada uma função matemática que representasse melhor os dados experimentais, usando-se o método dos mínimos quadrados para ajuste. Através do diagrama de distribuição (Figura 4.1.3), onde se representa a concentração do soluto no extrato versus sua concentração no refinado, pode-se ter uma idéia de qual função analítica descreve melhor os dados de equilíbrio.

O sistema água-ácido láctico-hexanol foi melhor ajustado pela reta de equação:

$$Y = 1,339 X + 0,5016 \quad (4.1)$$

Já o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico foi melhor ajustado por um polinômio de terceira ordem, o qual resultou em um coeficiente de correlação igual a 0,996.

$$Y = - 2,106 \times 10^{-2} + 30,58 X + 40,6 X^2 - 104,6 X^3 \quad (4.2)$$

onde:

Y = concentração do ácido láctico na fase extrato (fração molar)

X = concentração do ácido láctico na fase refinado (fração molar)

Quando se ajusta uma reta ao sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico obtém-se a equação 4.3, com coeficiente de

correlação igual a 0,98. O ajuste linear não foi adequado para este sistema como pode ser verificado pela figura 4.1.3, e pela análise de resíduos apresentados na figura 1, Apêndice VI.

$$Y = 0,7306 + 1,3865 X \quad (4.3)$$

4.2.1.2 Método de Brancker - Hunter - Nash

A representação dos dados de equilíbrio nas coordenadas de Brancker, Hunter e Nash [1940] resulta nas retas apresentadas na figura 4.2.1.

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol a equação de correlação é dada por:

$$Y = -255,904 + 3,2366 X \quad (4.4)$$

- Para sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico a equação da reta representativa do sistema é:

$$Y = -277,759 + 3,4373 X \quad (4.5)$$

Onde: $X = X_{AA}$ = concentração do diluente na fase refinado

$Y = X_{SS}$ = concentração do solvente na fase extrato

A correlação de Brancker-Hunter-Nash ajusta bem os dados do sistema água-ácido láctico-hexanol como mostrado na figura 4.2.1, nos parâmetros da tabela 4.2.1 e também pela distribuição aleatória dos resíduos apresentada na figura --, Apêndice VI.

Quanto ao sistema água- ácido láctico-álcool isoamílico o ajuste não foi muito bom como pode ser constatado na figura 4.2.1 e análise dos resíduos, mostrada na figura 1, Apêndice VI.

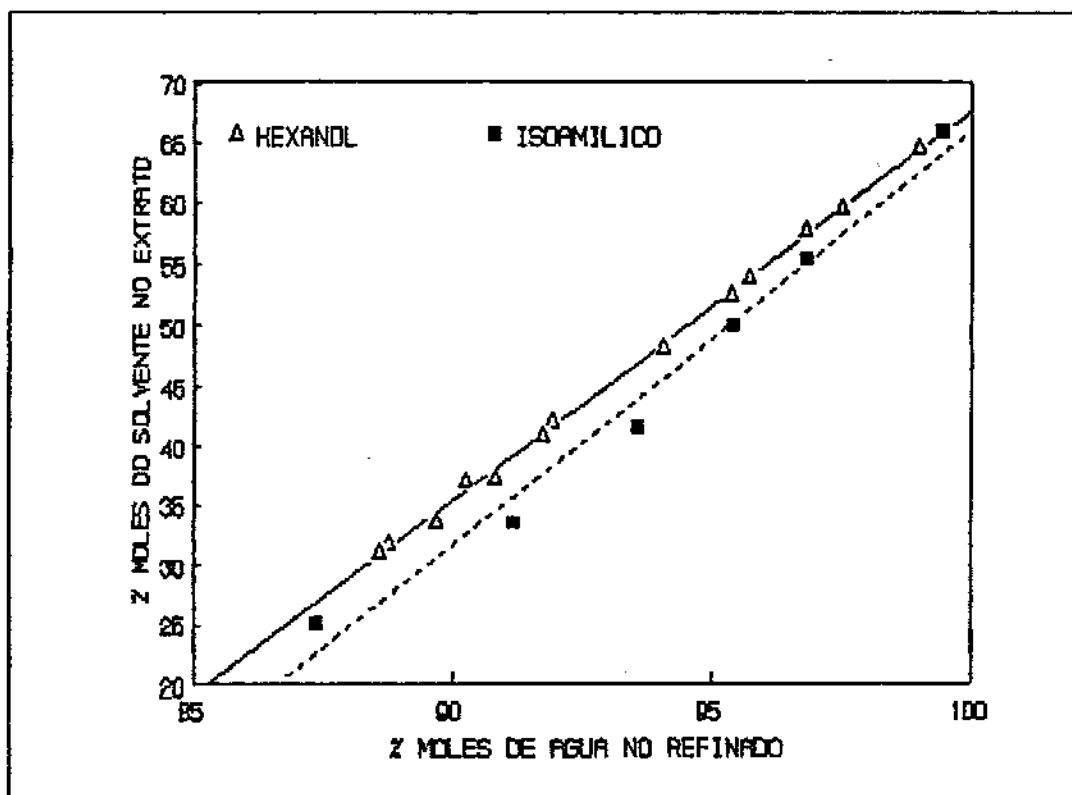


Fig. 4.2.1: Correlação de Brancker - Hunter - Nash

4.2.1.3 Método de Bachman

A representação dos sistemas testados pela equação de Bachman, resulta nas retas apresentadas na figura 4.2.2 descritas pelas equações:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = -8,0353 + 110,3387 X \quad (4.6)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = -6,3581 + 108,3378 X \quad (4.7)$$

onde: $Y = X_{AA}$ = concentração do diluente na fase refinado

$$X = \frac{X_{ss}}{X_{AA}}$$

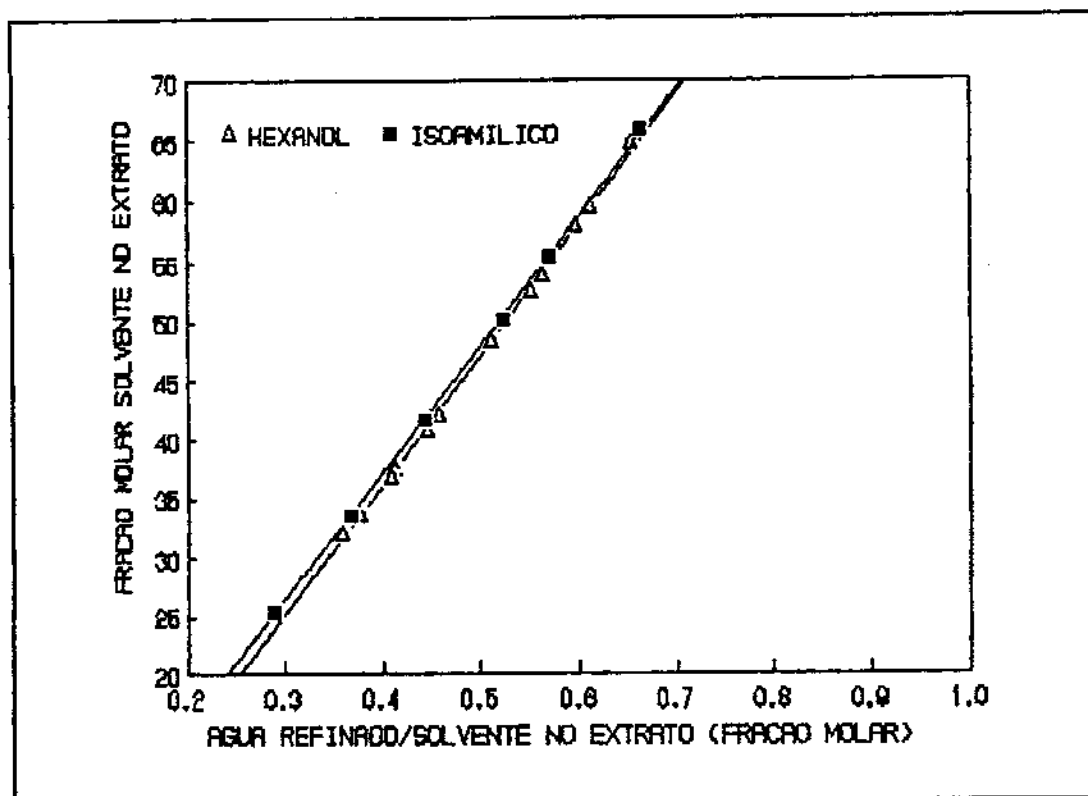


Fig. 4.2.2: Coordenadas de Bachman

Os sistemas água-ácido láctico-hexanol e água-ácido láctico-álcool isoamílico foram bem correlacionados por este método como pode ser verificado na figura 4.2.2 e pelos gráficos de resíduos mostrados na figura 1. Apêndice VI.

4.2.1.4 Método de Othmer e Tobias

Utilizando as coordenadas de Othmer & Tobias escritas em termos das concentrações do solvente e diluente, foram obtidas as curvas mostradas na figura 4.2.3 onde se pode perceber que este método não se ajusta convenientemente aos dois sistemas testados, visto que se o ajuste fosse adequado as linhas resultantes seriam retas e os coeficientes de correlação próximos de 1.

Também quando se analisa a distribuição de resíduos

(Figura 2, Apêndice VI), verifica-se que os resíduos não se encontram aleatoriamente distribuídos, o que indica que o modelo de Othmer-Tobias não ajusta bem os sistemas analisados.

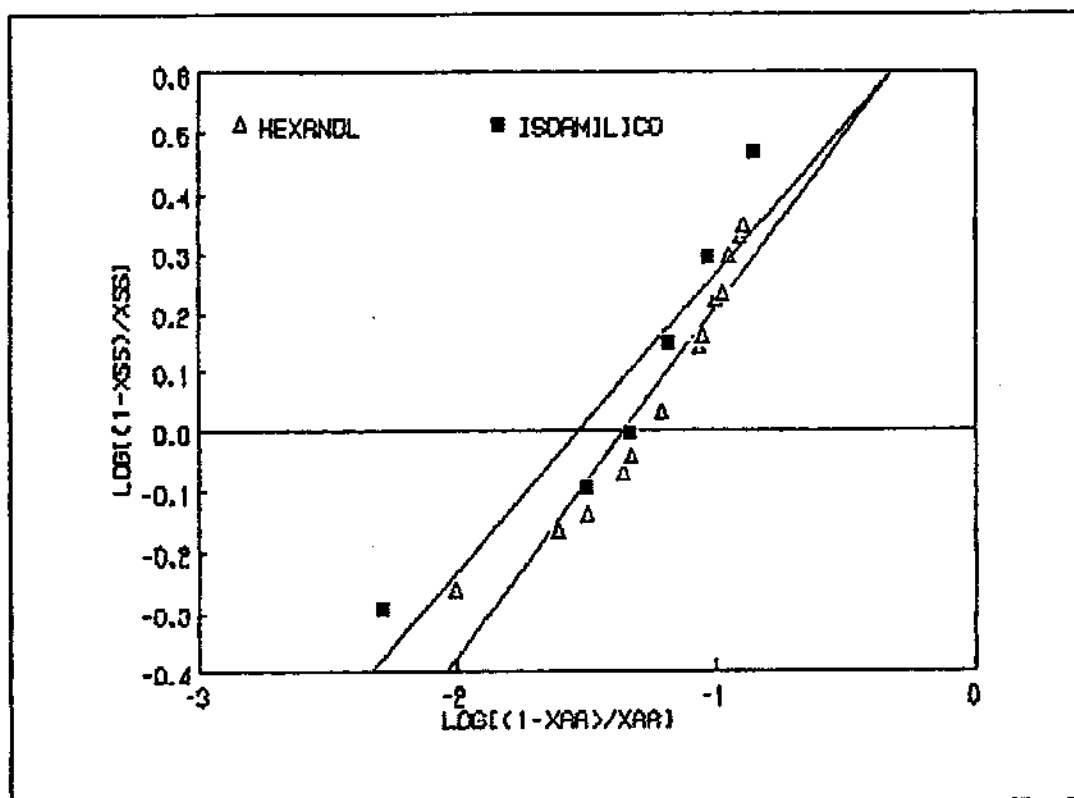


Fig. 4.2.3: Correlação de Othmer-Tobias

Quando se procura linearizar as linhas da figura 4.2.3 resultam as retas representadas pelas equações:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = 0,7953 + 0,5888 X \quad (4.8)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = 0,7665 + 0,5022 X \quad (4.9)$$

onde: $X = \log \left(\frac{1 - X_{AA}}{X_{AA}} \right)$

$$Y = \log \left(\frac{1 - X_{ss}}{X_{ss}} \right)$$

4.2.1.5 Correlação de Campbell

Quando as coordenadas de Campbell são utilizadas obtém-se as seguintes retas para correlacionar os dados:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = 0,0841 + 0,9399 X \quad (4.10)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = 0,3034 + 0,8540 X \quad (4.11)$$

onde: $Y = \log (X_{cs})$

$X = \log (X_{ca})$

A correlação de Campbell ajusta bem os dois sistemas (álcool isoamílico e hexanol), sendo o ajuste mais preciso para o sistema água-ácido láctico-hexanol, que apresenta maior coeficiente de correlação (Tabelas 4.2.1 e 4.2.2). Além disto, os resíduos estão aleatoriamente distribuídos como pode ser verificado na figura 2, Apêndice VI.

Em geral o método de Campbell não se ajusta bem a um sistema se ocorre uma grande dissociação do soluto no sistema ou se ocorrem reações químicas entre soluto e solvente em extensão considerável.

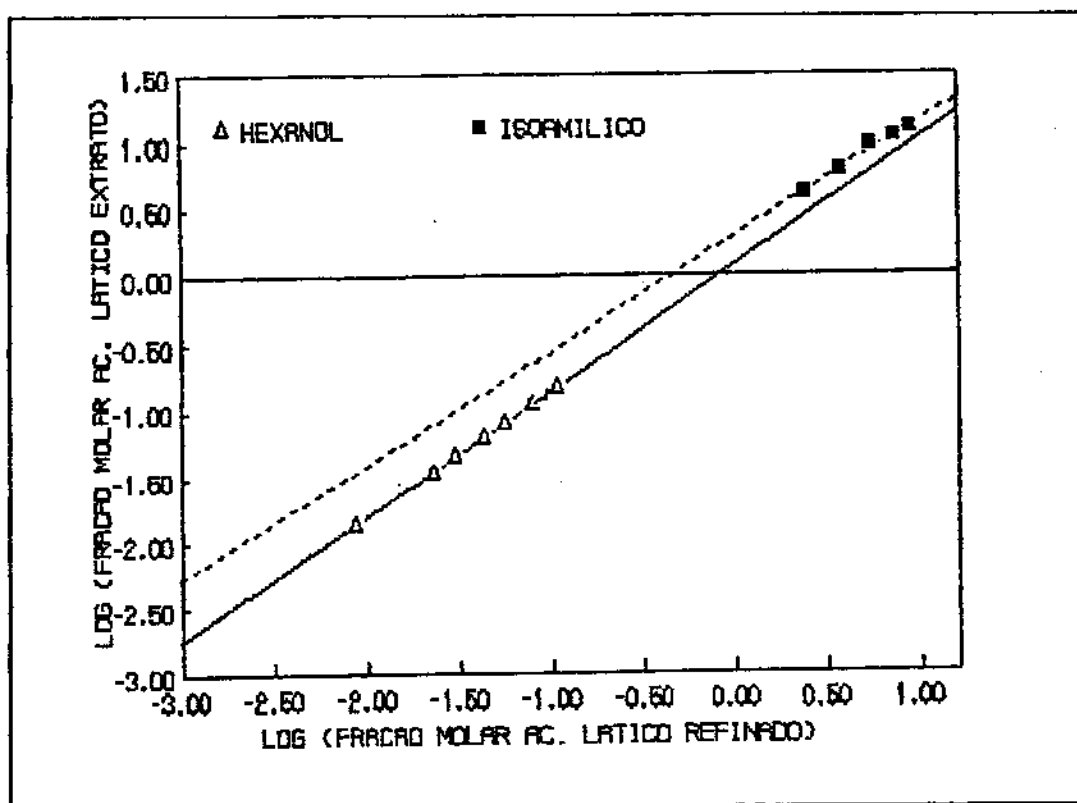


Fig. 4.2.4: Correlação de Campbell

4.2.1.6 Método de Dryden

Neste método as concentrações do soluto são consideradas em uma base livre do solvente, sendo representadas na figura 4.2.5, para os solventes hexanol e álcool isoamílico, tendo-se obtido as seguintes equações:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = 4,2951 - 22,4884 X \quad (4.12)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = 4,4566 - 28,5658 X \quad (4.13)$$

onde: $X = \log \left(\frac{X_{CA}}{X_{CA} + X_{AA}} \right)$

$$Y = \left(\frac{X_{CS}}{X_{CS} + X_{AS}} \right) - \left(\frac{X_{CA}}{X_{CA} + X_{AA}} \right)$$

Este método ajustou bem o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, porém o ajuste não foi muito bom para o sistema água-ácido láctico-hexanol, conforme pode ser constatado pela figura 4.2.5, tabela 4.2.1 onde o coeficiente de correlação apresenta um valor relativamente baixo, e também pela figura 2, Apêndice VI, onde os resíduos não estão aleatoriamente distribuídos, notando-se uma certa tendência.

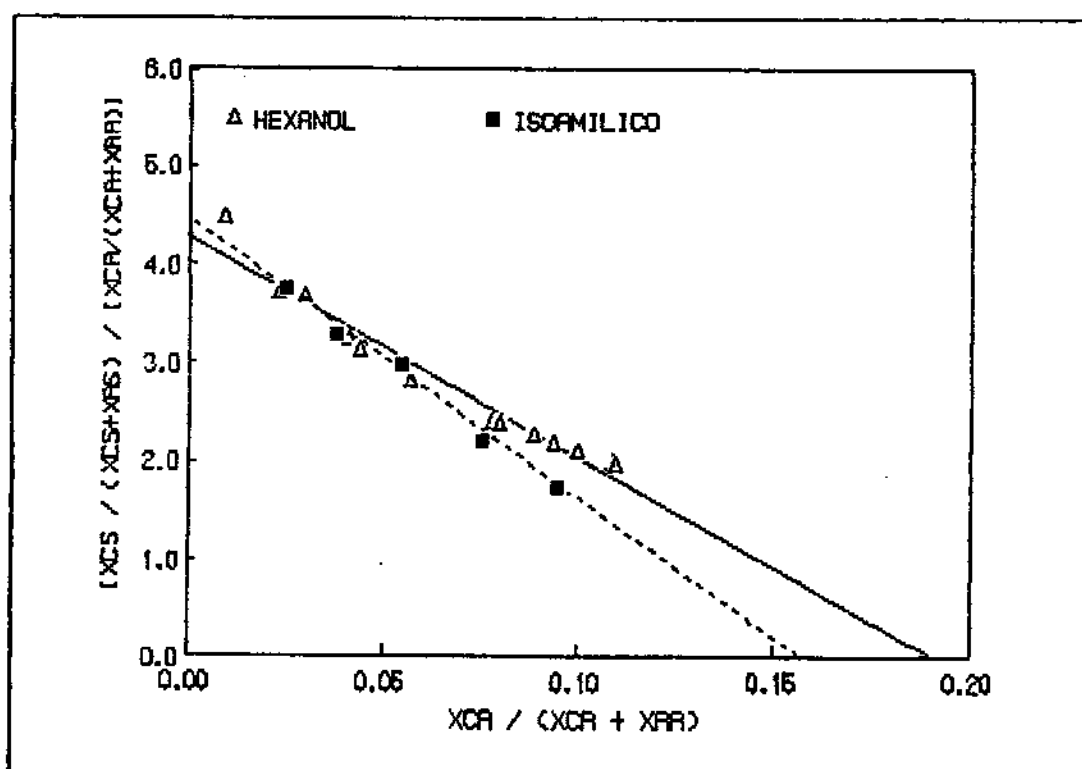


Fig. 4.2.5: Correlação de Dryden

4.2.1.7 Correlação de Bancroft

Os dados experimentais dos dois sistemas estudados ajustaram-se muito bem ao modelo de Bancroft [1942], tendo-se obtido as seguintes equações representativas:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = -0,0486 + 4,0064 X \quad (4.14)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = -0,0331 + 4,6826 X \quad (4.15)$$

onde: $Y = \left(\frac{X_{CS}}{X_{SS}} \right)$ e $X = \left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}} \right)$

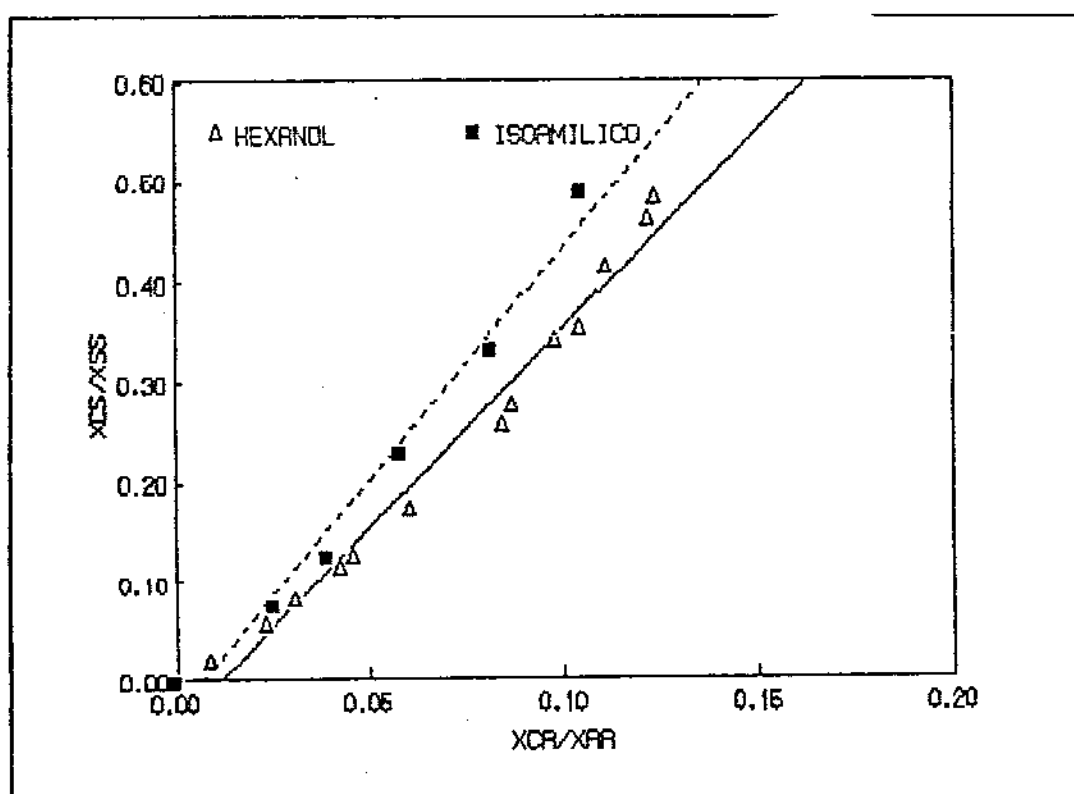


Fig 4.2.6: Correlação de Bancroft

4.2.1.8 Correlação de Hand

O modelo empírico de Hand [1930] para a correlação das linhas de amarração aplicado aos sistemas estudados resultou em um gráfico retilíneo, tendo-se obtido as seguintes equações de regressão:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = 0,7205 + 1,1928 X \quad (4.16)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = 0,98122 + 1,3274 X \quad (4.17)$$

onde: $Y = \log \left(\frac{X_{CS}}{X_{SS}} \right)$ e $X = \log \left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}} \right)$

Os sistemas testados ajustaram-se muito bem ao modelo de Hand, conforme evidenciado pela figura 4.2.7 e também pela análise de resíduos apresentados na figura 3 do Apêndice VI.

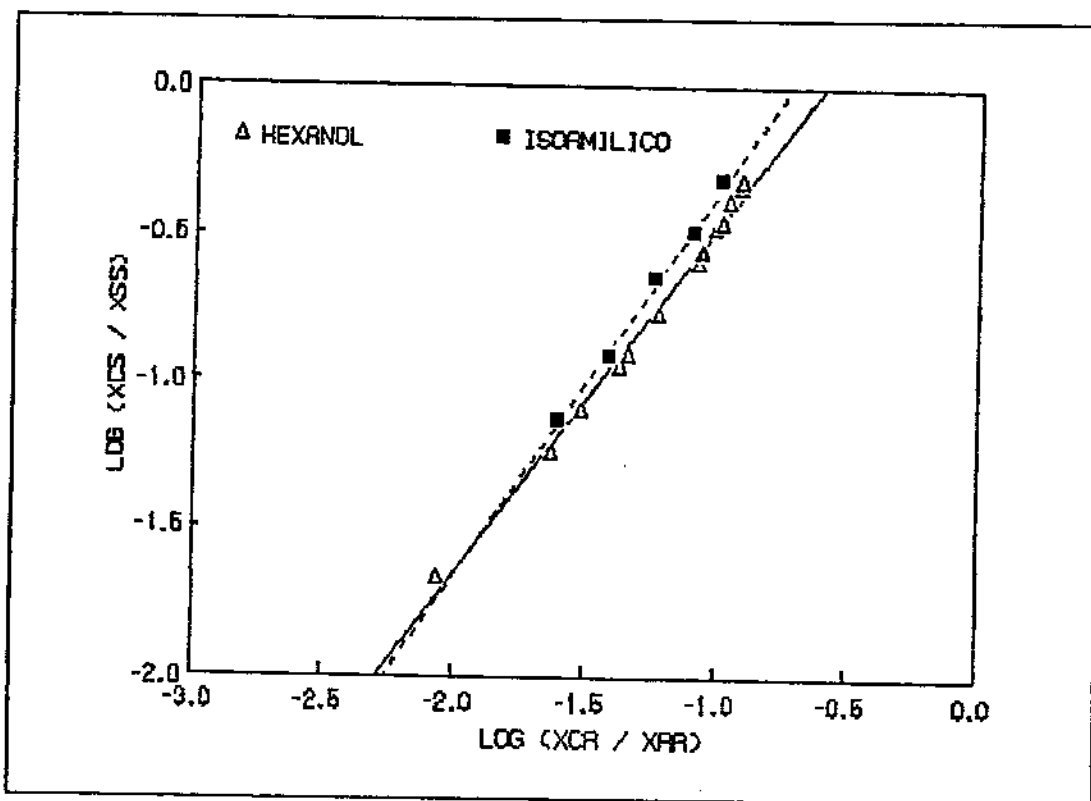


Fig. 4.2.7: Correlação de Hand

4.2.1.9 Correlação de Ishida

Os sistemas estudados foram razoavelmente correlacionados pelo método de Ishida [1980], tendo sido

obtidas as seguintes equações:

- Para o sistema água - ácido láctico - hexanol

$$Y = 1,0057 + 0,1990 X \quad (4.18)$$

- Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

$$Y = 0,8407 + 0,1502 X \quad (4.19)$$

onde $Y = \log \left(\frac{X_{CS} X_{SA}}{X_{CA} X_{SS}} \right)$ e $X = \log \left(\frac{X_{AS} X_{SA}}{X_{AA} X_{SS}} \right)$

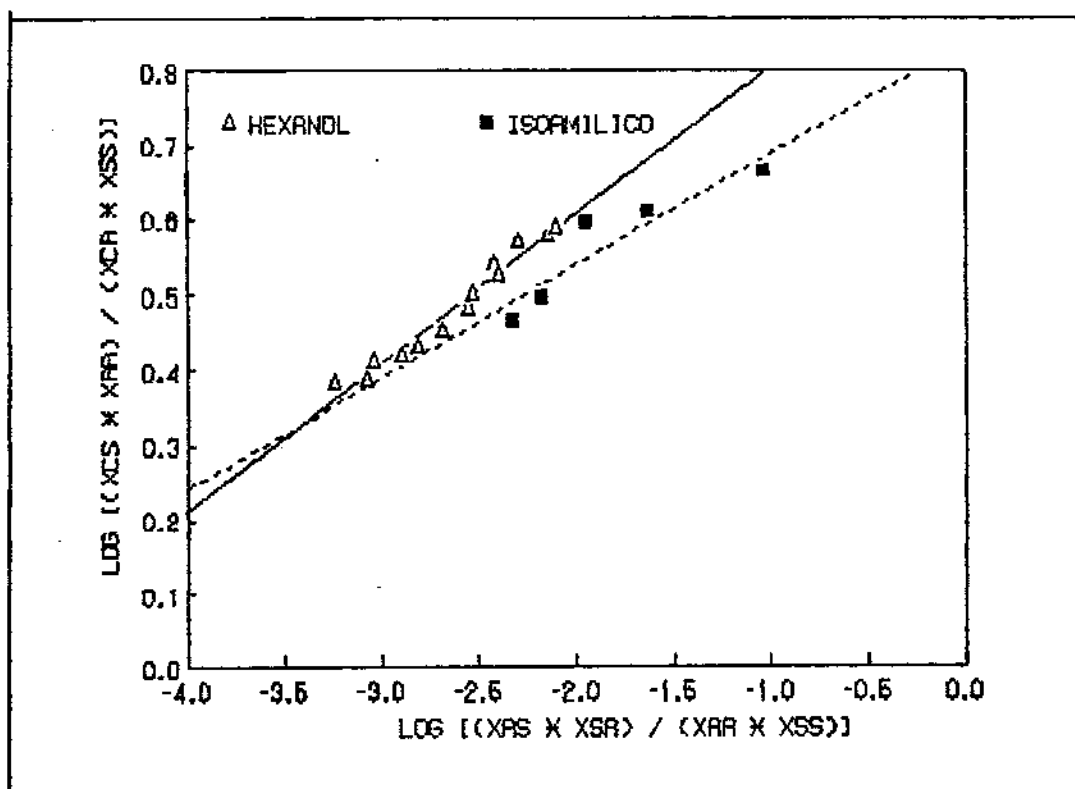


Fig. 4.2.8: Correlação de Ishida

4.2.3 Análise sucinta dos métodos empíricos

Os métodos empíricos de correlação, embora sejam quase inteiramente gráficos, representam as primeiras tentativas para sistematizar os dados de equilíbrio e são muito úteis para interpolação dos dados de equilíbrio. A extrapolação pode

ser efetuada em uma faixa limitada.

A equação de Bachman [1940] é de uso limitado porque é baseada em sistemas ternários formados por componentes consolutos praticamente imiscíveis na ausência de soluto.

A correlação de Othmer-Tobias, apesar de ser muito utilizada, não representa bem os sistemas em que ocorre associação ou dissociação do soluto em escala apreciável e também não inclui diretamente a concentração do soluto em suas coordenadas.

O método de Campbell é deduzido a partir da equação de Freundlich e quando colocada sob a forma $k = [X_{CS}]^s / X_{CA}$, o valor do parâmetro s pode ser usado para indicar se ocorreu associação ou dissociação das moléculas do soluto nas fases extrato e refinado.

Se $s=1$ não há modificação na estrutura molecular do soluto em ambas as fases, ou seja, não ocorre associação ou dissociação do soluto. Se $s=0,5$ as moléculas do soluto encontram-se dimerizadas na fase extrato. Os desvios destes valores são devidos a associações entre as moléculas do soluto nas duas fases em equilíbrio [Campbell, 1944]. Este método falha se ocorre uma dissociação extrema do soluto no sistema ou se ocorrem reações químicas entre soluto e solvente em grande extensão.

Para os solventes estudados $s=0,9399$ para o hexanol e $s=0,8540$ para o álcool isoamílico, o que nos leva a concluir que não ocorre uma associação apreciável do ácido láctico no extrato para ambos solventes, dado que o valor de s encontra-se relativamente próximo de 1. A este respeito Ksiazczak & Kosinski [1990] asseguram que a maior parte dos ácidos carboxílicos existem na fase solvente principalmente como dímeros.

O método mais citado na literatura e de uso mais frequente é o de Hand por ser relativamente simples, ajustar uma grande variedade de sistemas, e considerar explicitamente a concentração do soluto nas duas fases conjugadas.

4.3 AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS USANDO MODELOS TERMODINÂMICOS

Os dados de equilíbrio para o sistema ternário ácido láctico-água-solvente, determinados a 25°C para os solventes álcool isoamílico e 1-hexanol, e apresentados nas tabelas 4.1.10 e 4.1.11, foram ajustados pelos modelos NRTL [Renon & Prausnitz, 1968] e UNIQUAC [Abrams & Prausnitz, 1975], utilizando-se o programa ESTM desenvolvido por Sorensen [1980], com algumas modificações para o cálculo dos parâmetros.

O ajuste foi iniciado com a função objetiva de atividade já que não se dispunha de nenhuma estimativa adequada dos parâmetros. Após convergência mudou-se para a função objetiva de concentração, a qual está mais próxima do objetivo pretendido que é o de ajustar as concentrações experimentais.

Considerando que os parâmetros de interação podem possuir tanto valores positivos como negativos, achou-se conveniente começar com o valor zero como estimativa inicial dos parâmetros de ambos os modelos (NRTL e UNIQUAC) e $\alpha = 0,2$ para o modelo NRTL.

Para correlacionar os dados experimentais através do modelo UNIQUAC são necessários os parâmetros dos componentes puros r e q , os quais foram obtidos de Reid *et alii* [1987]. Anderson & Prausnitz [1978 a,b] modificaram ligeiramente a equação UNIQUAC visando obter uma melhor concordância para sistemas contendo água e álcoois. O parâmetro de área molecular geométrica (q_i) para o componente i foi substituído na parte residual da equação UNIQUAC por um parâmetro empírico q'_i , que é menor do que a superfície geométrica externa q_i , indicando que, para álcoois, a atração intermolecular é determinada primariamente pelo grupo OH [Anderson & Prausnitz, 1978a]. Os valores dos parâmetros r e q para os componentes usados neste trabalho são apresentados na tabela 4.3.1, tendo sido utilizados para todos os ajustes envolvendo o modelo

UNIQUAC.

Tabela 4.3.1: Constantes r e q para o modelo UNIQUAC

Componente		r	q
1	água	0,9200	1,400
2	ácido láctico	3,1793	2,884
3	hexanol	4,8031	4,132
4	álcool isoamílico	4,1279	3,589

Os resultados intermediários dos ajustes e os procedimentos empregados são apresentados no Apêndice VII.

Após um grande número de tentativas, nas quais os parâmetros obtidos em um ajuste anterior eram usados como estimativas nos ajustes subsequentes, chegamos aos conjuntos de parâmetros, que proporcionaram ajustes muito bons, com desvios quadráticos médios entre os coeficientes de distribuição e linhas de amarração menores ou comparáveis aos encontrados na literatura [Sorensen & Arlt, 1980; Sorensen, 1980; Prausnitz, 1983].

Os procedimentos e estimativas de parâmetros empregados para o ajuste final de dados encontram-se descritos no Apêndice VII.

Em geral, a subrotina de minimização de Marquardt [1959] é usada para determinação dos parâmetros de preferência à de Nelder-Mead [1965] (que utiliza o método SIMPLEX para minimização da função objetiva), por ser consideravelmente mais rápida. A subrotina de Nelder-Mead foi usada apenas quando a de Marquardt não convergiu satisfatoriamente. Nenhuma das duas subrotinas garante quanto à ocorrência de mínimos locais.

A subrotina de Marquardt utiliza o método modificado de Levenberg-Marquardt (uma alteração do método de Gauss-Newton), o qual é muito mais rápido e confiável, fornecendo menores resíduos. Optou-se também pelo emprego da função objetiva de concentração, visto que a mesma fornece resultados mais

precisos.

Se o resultado de uma estimativa de parâmetros não é adequada, deve-se tentar novamente, usando-se nova estimativa inicial para os parâmetros.

As linhas de amarração preditas pelo programa satisfazem ao seguinte critério:

$$\sum_i \sum_j (x_{ijkl} - \tilde{x}_{ijkl})^2 \text{ é mínimo} \quad (4.20)$$

onde:

x = concentração experimental

$\tilde{x}$ = concentração predita (interpolada)

$i = 1, 2, 3$ (componentes)

$j = I, II$ (fases)

k = número da linha de amarração

l = número do conjunto de dados

4.3.1 Ajuste para o sistema

ÁGUA - ÁCIDO LÁCTICO - ÁLCOOL ISOAMÍLICO

4.3.1.1 Modelo NRTL

Foi utilizada a estimativa inicial dos parâmetros apresentados na tabela 3 (Apêndice VII).

Utilizando-se os parâmetros da tabela 3 (Apêndice VII) foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 4.3.2, os quais resultaram nas linhas de amarração apresentadas na tabela 4.3.3.

Os resultados da tabela 4.3.3 foram plotados em um diagrama ternário, onde também foram locadas as linhas de amarração experimentais para efeito de comparação, resultando na figura 4.3.1 (plotada em % mássicas para maior clareza entre as curvas), onde se vê que a diferença entre as curvas de solubilidade experimental e a estimada pelo modelo NRTL são muito pequenas, indicando uma boa qualidade de ajuste.

TABELA 4.3.2: Parâmetros estimados para o modelo NRTL (α constante, função objetiva de concentração)
Sistema Água - Ácido láctico - Alcool isoamílico

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI,J) (KELVIN)	ACJ,I) (KELVIN)	ALFA
água	ac.lático	- 232,73	- 315,50	0,2
água	isoamílico	1931,70	- 172,10	0,2
ác.lático	isoamílico	- 477,66	384,83	0,2

Tabela 4.3.3 Linhas de amarração calculadas para o sistema
Água - Ácido láctico - Alcool isoamílico para o
modelo NRTL

Nº de Itera- ções	Linhas de amarração calculadas em moles %					
	ÁGUA		ÁC. LÁTICO		ÁLC. ISOAMÍLICO	
	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2
4	99,7764	33,3668	0,0000	0,0000	0,2236	66,6332
3	97,9106	38,0000	1,6833	3,0204	0,4060	58,9796
2	95,9770	43,0000	3,3377	5,9177	0,6853	51,0823
2	93,9982	48,0000	4,9205	8,4287	1,0813	43,5713
2	91,8724	53,0000	6,4841	10,5238	1,6435	36,4762
2	89,5031	58,0000	8,0495	12,1596	2,4474	29,8404
2	86,7833	63,0000	9,6094	13,2826	3,6074	23,7174
2	83,5768	68,0000	11,1212	13,8316	5,3000	18,1684
3	79,7085	73,0000	12,4881	13,7396	7,8034	13,2604
0	76,4881	76,4881	13,2681	13,2590	10,2438	10,2529

Obs: Fase 1: refinado Fase 2: extrato
Precisão $\pm 0,2\%$

O termo "resíduos" é usado para indicar as diferenças entre os valores experimentais e estimados das variáveis, podendo ser analisados pelos métodos estatísticos padrões, fornecendo informações sobre a qualidade do ajuste.

Se o modelo é adequado os resíduos devem variar aleatoriamente [Box et alii, 1978] e um gráfico dos resíduos

versus o valor ajustado apresenta pontos aleatoriamente distribuídos em torno da média zero, indicando que o modelo é apropriado e que não existem erros sistemáticos [Prausnitz et alii, 1980].

Os resíduos das frações molares obtidos nas diversas estimativas de parâmetros foram plotados versus a fração molar estimada para os sistemas estudados.

O gráfico de resíduos das frações molares em função das frações molares estimadas (Figura 1, apêndice VI) não mostra nenhuma tendência e estão bem distribuídos indicando que o modelo NRTL representa o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico de modo apropriado.

**Tabela 4.3.4: Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC, usando a função objetiva de concentração
Sistema Água - Ácido láctico- Álcool isoamílico**

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI,J) (KELVIN)	ACJ,I) (KELVIN)
água	ac.lático	- 69,986	-141,200
água	isoamílico	395,910	20,876
ác.lático	isoamílico	- 233,350	319,300

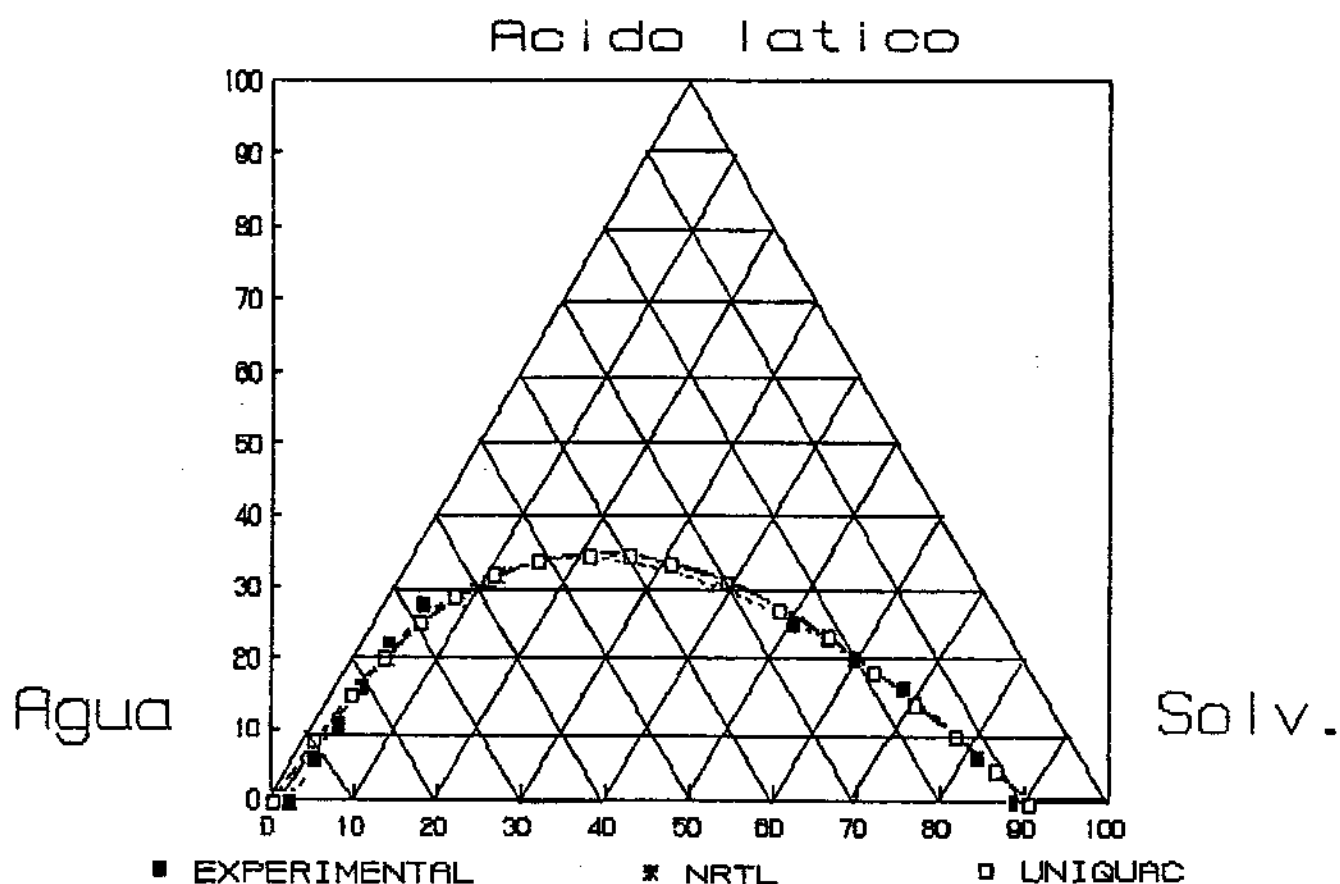


Fig. 4.3.1: Comparação entre as curvas de solubilidade experimentais e as estimadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC.
Água - ácido láctico - álcool isoamílico
(% Mássicas)

4.3.1.2 Modelo UNIQUAC

Usando-se a estimativa inicial dos parâmetros dados na tabela 5 (Apêndice VII) foi obtido o conjunto de parâmetros da tabela 4.3.4.

Os parâmetros estimados da tabela 4.3.4 originaram as linhas de amarração dadas na tabela 4.3.5. Os desvios entre os coeficientes de distribuição experimentais e calculados, apresentados na tabela 6 (Apêndice VII) são bastantes pequenos (Raiz quadrática média = 4,6 %) o que demonstra a boa qualidade dos ajustes. Também o exame dos resíduos (Figura 2, apêndice VI) mostram que os mesmos encontram-se aleatoriamente distribuídos em torno da média permitindo concluir que o modelo é adequado e que não existem erros sistemáticos.

Os desvios entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais são apresentados na tabela 6 (Apêndice VII).

Os dados de equilíbrio preditos pelos modelos NRTL e UNIQUAC foram locados em um gráfico ternário, juntamente com os valores experimentais (Figura 4.3.1). As curvas obtidas foram praticamente coincidentes indicando um ajuste muito bom.

Também quando se faz a representação do coeficiente de distribuição versus concentração de ácido láctico no refinado (Figura 4.3.2), não se nota uma diferença significativa entre os valores experimentais e os estimados pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

A diferença entre os coeficientes de distribuição proporciona uma melhor visão da qualidade dos dados preditos quando comparada com as representações gráficas triangulares. Pequenas diferenças em composição não são visíveis quando representadas em um gráfico de coordenadas triangulares, porém podem conduzir a grandes erros nos valores de k na parte inferior da curva binodal [Simonetty et alii, 1982]. Para avaliar a qualidade dos ajustes foi usado o critério de Simonetty et alii [1982], em termos da porcentagem média do erro absoluto nos coeficientes de distribuição k . Esta abordagem proporciona uma melhor visão da qualidade dos dados preditos quando comparada com as representações gráficas triangulares.

Tabela 4.3.5: Linhas de amarração calculadas para o sistema Água - Ácido láctico - Alcool isoamílico usando o modelo UNIQUAC,

Nº de Itera- ções	Linhas de amarração calculadas em moles %					
	ÁGUA		ÁC. LÁCTICO		Álc. Isoamílico	
	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2
4	99,8786	33,4376	0,0000	0,0000	0,1214	66,5624
3	97,9172	38,0000	1,7900	3,0308	0,2928	58,9692
2	95,9495	43,0000	3,4785	5,9488	0,5720	51,0512
2	93,9841	48,0000	5,0433	8,4492	0,9727	43,5508
2	91,8938	53,0000	6,5647	10,5160	1,5415	36,4840
2	89,5699	58,0000	8,0780	12,1178	2,3520	29,8822
2	86,8983	63,0000	9,5851	13,2115	3,5166	23,7885
2	83,7403	68,0000	11,0508	13,7443	5,2089	18,2557
3	79,9108	73,0000	12,3860	13,6556	7,7032	13,3444
0	76,6008	76,6008	13,1794	13,1697	10,2198	10,2295

Obs: Fase 1: refinado Fase 2: extrato

Precisão: $\pm 0,2\%$

Na tabela 4.3.10, onde é apresentado um resumo dos dados referentes aos ajustes dos modelos termodinâmicos, vemos que sempre a diferença quadrática média dos coeficientes de distribuição é significativamente maior do que a entre as linhas de amarração, confirmando que o critério de Simonetty *et alii* [1982] avalia melhor o desempenho do modelo.

O exame da raiz quadrática média dos desvios entre os coeficientes de distribuição experimental e calculados mostra que o modelo UNIQUAC apresenta uma ligeira superioridade em relação ao NRTL para o ajuste do sistema ácido láctico-água-álcool isoamílico.

Os fatos até agora analisados permitem concluir que o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico é correlacionado bem por ambos os modelos, não se notando uma vantagem significativa de um relativamente ao outro.

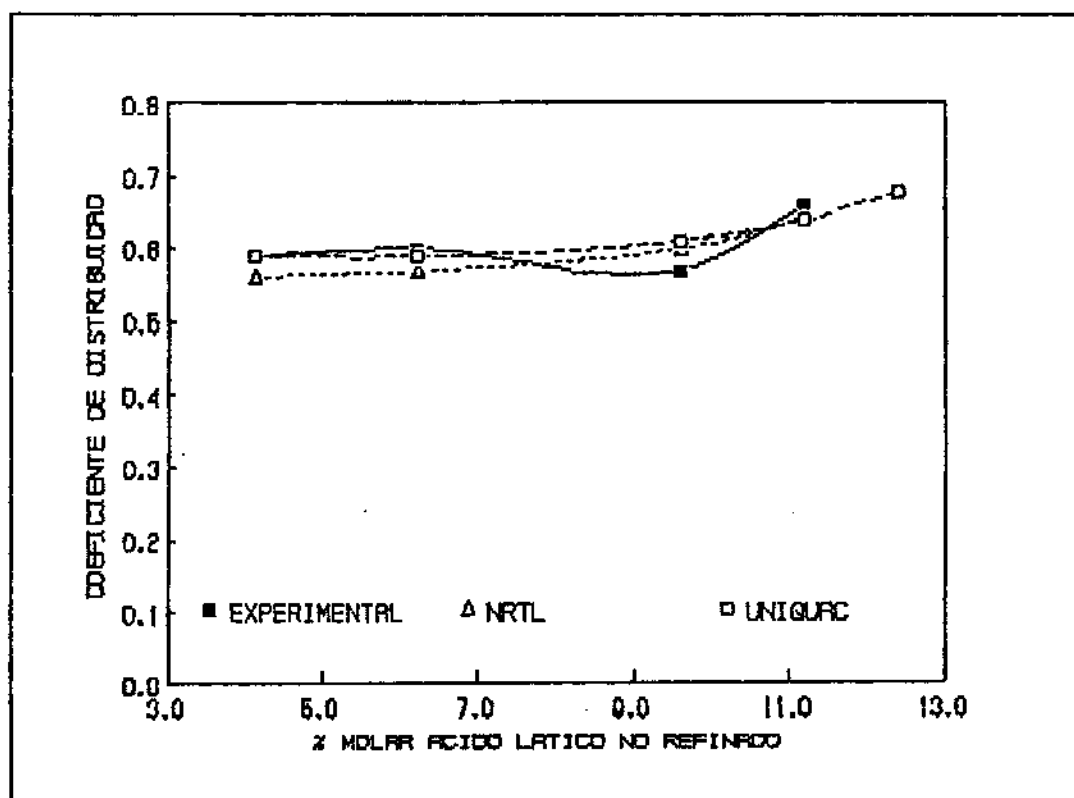


Fig. 4.3.2: Coeficientes de distribuição experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC) em função da concentração molar de ácido láctico na fase refinada. água - ácido láctico - álcool isoamílico

4.3.2 AJUSTE PARA O SISTEMA ÁGUA - ÁCIDO LÁCTICO - HEXANOL

4.3.2.1 Ajuste NRTL

Com uma estimativa inicial dos parâmetros dada na tabela 7 (Apêndice VII), usando-se o modelo NRTL, função objetiva de concentração e subrotina de minimização com o método Marquardt, foram obtidos os parâmetros dados na tabela 4.3.6.

Utilizando os resíduos das frações molares experimentais e preditas pelo modelo NRTL foi construída a figura 3 (Apêndice VII), que mostra que os resíduos encontram-se aleatoriamente distribuídos, o que comprova que o modelo ajusta bem os dados experimentais.

TABELA 4.3.6: PARÂMETROS ESTIMADOS PARA O MODELO NRTL
SISTEMA ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - HEXANOL
NRTL - MARQUARDT CONCENTRAÇÃO (α constante)

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI, J) (KELVIN)	AC J, I) (KELVIN)	ALFA
água	ac.lático	-769,69	182,31	0,2
água	hexanol	2674,20	-101,01	0,2
ac.lático	hexanol	-229,18	154,33	0,2

Com os parâmetros da tabela 4.3.6 foram obtidos as linhas de amarração dadas na tabela 4.3.7.

Tabela 4.3.7: Linhas de amarração calculadas para o sistema
Água - Ácido lático - Hexanol usando o modelo
NRTL, função objetiva de concentração

Nº de itera- ções	Linhas de amarração calculadas em Moles %					
	ÁGUA		AC. LÁTICO		HEXANOL	
	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2
4	99,9873	32,7344	0,0000	0,0000	0,0127	67,2656
3	96,9741	37,5000	2,9591	4,0808	0,0668	58,4192
2	94,3028	42,5000	5,5000	7,9872	0,1972	49,5128
2	91,7759	47,5000	7,7853	11,4484	0,4388	41,0516
2	89,1834	52,5000	9,9672	14,3658	0,8493	33,1342
2	86,3731	57,5000	12,1048	16,6232	1,5221	25,8768
2	83,2085	62,5000	14,1864	18,1035	2,6051	19,3965
3	79,5447	67,5000	16,1244	18,7027	4,3309	13,7973
4	75,2072	72,5000	17,7276	19,3415	7,0652	9,1585
0	73,8717	73,8717	18,0687	18,0674	8,0596	8,0609

Obs: Fase 1: refinado Fase 2: extrato

4.3.2.2 Ajuste UNIQUAC

Com a estimativa inicial dos parâmetros da tabela 9 (Apêndice VII), foram obtidos os parâmetros apresentados na

tabela 4.3.8, os quais resultaram nas linhas de amarração dados na tabela 4.3.9.

**TABELA 4.3.8: Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC
Sistema ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - HEXANOL
usando a função objetiva de concentração**

COMPONENTE I	COMPONENTE J	AC I ,J KELVIN	AC J ,I KELVIN
água	ác.lático	- 546,29	171,520
água	hexanol	731,32	-35,717
ác.lático	hexanol	- 116,06	-41,312

**Tabela 4.3.9: Linhas de amarração calculadas para o sistema
Água - Ácido láctico - Hexanol, para o modelo
UNIQUAC**

Nº de itera- ções	LINHAS DE AMARRAÇÃO CALCULADAS EM MOLES %					
	ÁGUA		ÁCIDO LÁTICO		HEXANOL	
	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2	FASE 1	FASE 2
4	99,9990	32,7482	0,0000	0,0000	0,0010	67,2518
3	97,0891	37,5000	2,8928	4,2173	0,0181	58,2827
2	94,3127	42,5000	5,5977	8,0957	0,0896	49,4043
2	91,7661	47,5000	7,9806	11,4377	0,2533	41,0623
2	89,3099	52,5000	10,1401	14,2430	0,5500	33,2570
2	86,7878	57,5000	12,1681	16,4702	1,0441	26,0298
2	84,0233	62,5000	14,1225	18,0348	1,8542	19,4652
3	80,8013	67,5000	15,9961	18,8131	3,2026	13,6869
4	76,8392	72,5000	17,6576	18,6571	5,5032	8,8429
0	74,7341	74,7341	18,2540	18,2469	7,0119	7,0190

Obs: Fase 1: refinado Fase 2: extrato

Com os dados de equilíbrio calculados (NRTL e UNIQUAC) são construídas as curvas de solubilidade apresentadas na figura 4.3.3 (plotadas em % mássicas para maior nitidez entre curvas). Esta figura indica que as áreas de insolubilidade estimadas são ligeiramente maiores do que a experimental, sendo que a lacuna de solubilidade estimada pelo modelo UNIQUAC é maior do que a obtida pelo modelo NRTL.

Quando se loca o coeficiente de distribuição versus concentração de ácido láctico no refinado, estas diferenças tornam-se mais evidentes. A figura 4.3.4 mostra que, em média, os coeficientes de distribuição calculados pelo modelo UNIQUAC são ligeiramente maiores, embora para concentrações mais baixas de ácido láctico no refinado, os coeficientes de distribuição sejam menores do que os estimados pelo modelo NRTL.

O exame da tabela 8 (Apêndice VII) mostra que os maiores desvios são encontrados para pequenas concentrações de ácido láctico, o que pode ser atribuído às dificuldades analíticas neste intervalo (pequena diferença entre os índices de refração).

Para a avaliação mais completa do ajuste foi feito também um gráfico de resíduos (Figura 4, apêndice VI), os quais se mostram aleatoriamente distribuídos.

O sistema água-ácido láctico-hexanol foi adequadamente representado pelos modelos NRTL e UNIQUAC, notando-se uma ligeira superioridade do modelo UNIQUAC (comprovado pelos menores desvios dos coeficientes de distribuição apresentados na tabela 11, apêndice VI) para este sistema.

Segundo Walas [1985] a equação NRTL é mais adequada para sistemas aquosos, e com a utilização do parâmetro $\alpha_{ij}=0,2$ representa bem a maioria dos sistemas, apresentando a vantagem adicional de ser computacionalmente mais simples e utilizar apenas parâmetros binários para correlacionar a maioria dos sistemas multicomponentes.

O modelo UNIQUAC considera as interações binárias entre as moléculas em solução, podendo predizer o comportamento de misturas multicomponentes a partir de dados de misturas binárias. O modelo pode extrapolar a informação de uma temperatura para outra em limites razoáveis (cerca de 100 K), fornecendo também uma representação superior para misturas de componentes que diferem muito em tamanho molecular. Além disso este modelo constitui a base do método de contribuição de grupos UNIFAC, o qual procura predizer os coeficientes de

atividade a partir das propriedades dos componentes puros [Van Ness, 1987; Walas, 1985; Fredenslung et alii, 1977].

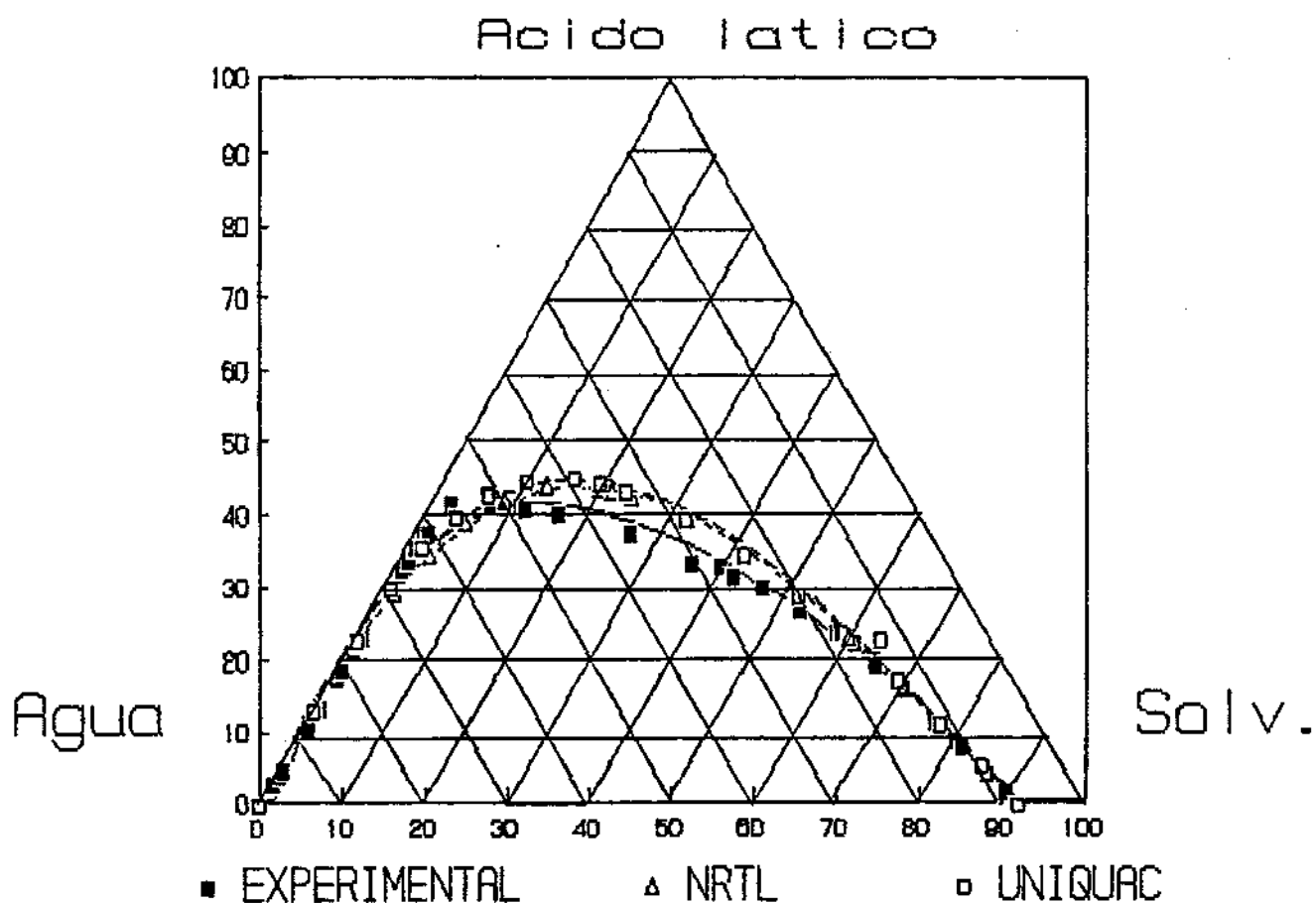


Fig. 4.3.3: Comparação entre as curvas de solubilidade experimentais e as estimadas pelos modelos NRTL e UNIQUAC.
Água - ácido láctico - hexanol
(% Mássicas)

As principais desvantagens do modelo UNIQUAC são sua maior complexidade algébrica e o fato que a representação dos dados é algumas vezes inferior à fornecida por alguns modelos

mais simples como van Laar e Margules [Walas, 1985].

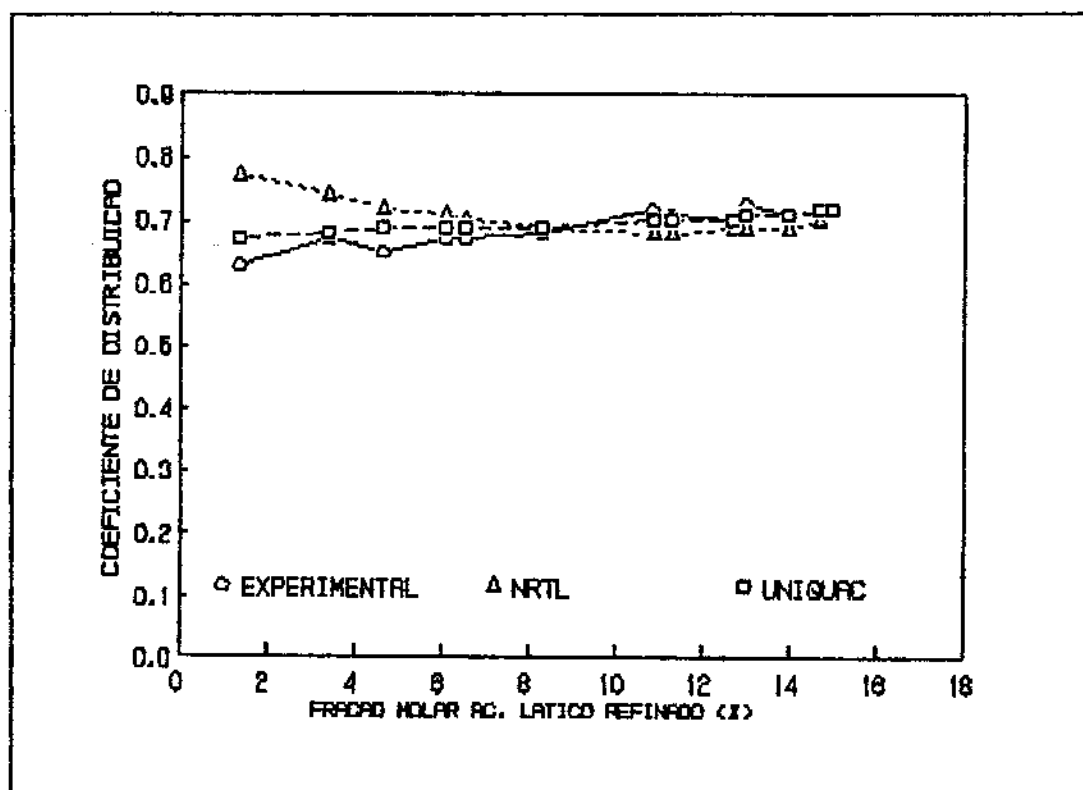


Fig. 4.3.4: Coeficientes de distribuição experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC).

Sistema: água - ácido láctico - hexanol
(base molar)

As equações NRTL e UNIQUAC possuem dois parâmetros ajustáveis para cada binário, uma vez que ao terceiro parâmetro NRTL, que representa a não aleatoriedade da mistura líquida (α_{ij}), foi atribuído o valor 0,2.

A tabela 4.3.10 apresenta um resumo das principais variáveis consideradas no ajuste dos modelos termodinâmicos aos dados de equilíbrio.

Esta tabela mostra que o modelo UNIQUAC ajustou melhor os dados uma vez que os desvios quadráticos médios tanto dos coeficientes de distribuição como entre as composições das fases em equilíbrio foram menores para este modelo, no entanto

a diferença não é significativamente elevada, para que se possa estabelecer com certeza a superioridade do modelo UNIQUAC, para o mesmo número de parâmetros.

Tabela 4.3.10: Resumo de dados dos ajustes de modelos termodinâmicos.

Modelo	Subrotina	Função objetiva	Penalty	Sistema	Rms k	Rms linhas amarração
UNIQUAC	MARQUARDT	CONCENT.	10^{-10}	HEXANOL	0,031	0,0014
NRTL	MARQUARDT	CONCENT.	10^{-10}	HEXANOL	0,072	0,0019
UNIQUAC	MARQUARDT	CONCENT.	10^{-10}	ISOAMIL	0,046	0,0023
NRTL	MARQUARDT	CONCENT	10^{-10}	ISOAMIL	0,050	0,0024

rms : raiz quadrática média

Face aos fatos apresentados concluímos que as equações NRTL e UNIQUAC representam corretamente as curvas binodais e as linhas de amarração.

4.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO para o SISTEMA ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - ÁLCOOL ISOAMÍLICO NA PRESENÇA DE SAIS INORGÂNICOS DISSOLVIDOS

Na purificação do ácido láctico por extração líquido-líquido o efeito de sais apresenta uma importância relevante devido à existência de impurezas salinas, presentes em grande quantidade nos mostos de fermentação. As impurezas modificam

o equilíbrio de extração, tornando necessário quantificar a sua influência para o projeto eficiente do processo.

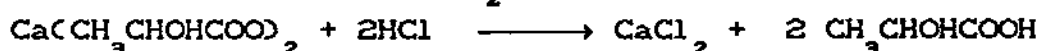
O efeito da adição de quatro sais, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, sulfato de sódio e sulfato de cálcio sobre os dados de equilíbrio líquido - líquido do sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico foi pesquisado a 25°C, tendo sido determinadas as curvas de solubilidade binodal e as linhas de amarração para duas concentrações dos sais mencionados.

Estes sais foram escolhidos em virtude de estarem presentes no sistema, de acordo com o método de recuperação do ácido láctico do mosto de fermentação. O processo de separação clássico baseia-se na precipitação do lactato de cálcio após adição de hidróxido de cálcio ou óxido de cálcio ao meio de fermentação. O lactato é filtrado e depois tratado com ácido sulfúrico, o que provoca a precipitação preferencial do CaSO_4 [Prescott & Dunn, 1959; Gutcho, 1973; Atkison & Mavituna, 1983]. Outras alternativas seriam neutralização do mosto com NaOH e recuperação do ácido láctico com HCl [Pereira *et alii*, 1985]. Desta maneira tem-se:

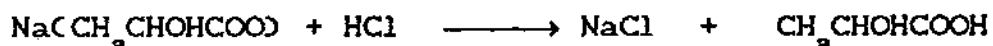
a- Para a neutralização do mosto com Ca(OH)_2 e liberação do ácido com H_2SO_4 , obtém-se CaSO_4 de acordo com a equação:



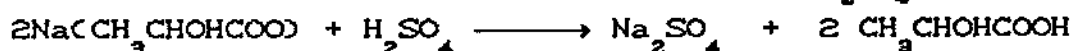
b- Neutralização com Ca(OH)_2 e liberação com HCl



c- Neutralização com NaOH e liberação com HCl



d- Neutralização com NaOH e liberação com H_2SO_4



A presença de impurezas depende do tipo de matéria prima a partir da qual o ácido láctico foi obtido. No caso do soro de queijo é de se esperar a presença de NaCl, devido ao costume de se adicionar sal comum (NaCl) para evitar contaminação ou para salga durante a fabricação de queijo, e a de CaCl_2

adicionado para repor os íons de cálcio insolubilizados durante a pasteurização do leite destinado à fabricação de queijos.

O procedimento experimental para a obtenção de dados de equilíbrio líquido - líquido na presença de sais foi similar ao utilizado no estudo do sistema das substâncias puras, exceto que, em vez de água pura, uma solução aquosa foi usada para determinar a curva binodal e os dados das linhas de amarração. O teor de sal nas duas fases foi obtido pela evaporação dos solventes até a secagem completa, ou seja, até se obter pesos constantes.

Os dados de solubilidade para construção da curva binodal são apresentados nas tabelas 5.6 a 5.9 do apêndice V e as linhas de amarração para o sistema, água - ácido láctico - álcool isoamílico na presença de cloreto de sódio, cloreto de cálcio, sulfato de sódio, em dois níveis de concentração, são apresentados nas tabelas 4.4.1 a 4.4.6. Os experimentos com CaSO_4 foram abandonados de início, devido à elevada insolubilidade deste sal que se precipitava já na faixa de 2% em massa, dificultando a obtenção dos dados de equilíbrio.

Tabela 4.4.1: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de NaCl

moles %							
Água		NaCl		Ácido láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
85,63	57,28	0,73	0,49	11,06	14,93	2,58	27,30
88,71	41,00	0,76	0,35	9,04	14,59	1,49	44,06
91,69	39,90	0,78	0,34	6,29	12,08	1,23	47,68
94,23	34,05	0,80	0,29	4,58	9,31	0,38	56,35
95,61	31,71	0,82	0,27	3,31	6,67	0,27	61,35
96,66	30,23	0,83	0,26	2,28	2,24	0,23	67,27

Precisão: $\pm 0,2 \%$

Tabela 4.4.2: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de Na_2SO_4

moles %							
Água		Na_2SO_4		Ác. láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
85,21	58,46	1,38	0,95	10,07	14,28	3,34	26,31
89,03	51,40	1,44	0,83	8,18	12,43	1,34	35,33
91,62	45,05	1,48	0,73	5,99	10,55	0,91	43,67
93,65	40,33	1,52	0,65	4,09	6,77	0,74	52,24
95,17	37,48	1,54	0,61	2,66	4,46	0,63	57,45
96,56	33,84	1,56	0,55	1,29	2,31	0,59	63,31
97,98	19,61	1,59	0,32	0,00	0,00	0,43	80,07

Precisão: $\pm 0,2 \%$

Tabela 4.4.3: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de CaCl_2

moles %							
Água		CaCl_2		Ác. láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
85,76	45,13	0,56	0,29	10,13	17,72	3,56	36,86
88,45	39,43	0,57	0,26	8,86	14,83	2,11	45,48
91,87	38,82	0,60	0,25	6,71	12,25	0,82	48,68
94,09	34,07	0,61	0,22	4,76	9,32	0,54	56,39
95,54	31,73	0,62	0,21	3,35	6,67	0,49	61,39
97,10	30,25	0,63	0,20	2,04	2,25	0,23	67,31

Precisão: $\pm 0,2 \%$

Os dados de solubilidade binodal são plotados nas figuras 4.4.1 e 4.4.2, para o acréscimo de 2 e 5% (% mássicas) dos sais, respectivamente. Os dados para este sistema sem adição de sais são apresentados nestas mesmas figuras para efeito de comparação.

Como pode ser observado nas figuras 4.5.1 e 4.5.2 a região de duas fases aumenta pela adição destes sais, tendo-se

observado também um discreto deslocamento da curva para a direita.

Tabela 4.4.4: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de NaCl

Água		moles% NaCl		Ác. láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
99,22	22,27	0,62	0,14	00,00	00,00	0,15	77,59
97,36	27,06	0,61	0,17	1,77	3,83	0,25	68,94
95,39	32,51	0,60	0,20	3,30	7,47	0,70	59,82
93,42	38,04	0,59	0,24	4,86	10,63	1,13	51,09
92,01	47,27	0,58	0,30	6,91	14,18	0,50	38,25
90,31	49,61	0,57	0,31	7,66	15,30	1,46	34,78
87,74	55,34	0,55	0,35	9,13	16,58	2,57	27,73
86,22	64,43	0,54	0,40	9,45	16,73	3,79	18,44
80,87	67,31	0,51	0,42	11,82	16,89	6,80	15,37
80,66	67,34	0,51	0,42	11,92	17,01	6,91	15,23
77,60	71,05	0,49	0,45	12,59	16,18	9,32	12,32
77,49	71,55	0,49	0,45	12,68	16,30	9,34	11,70

Precisão: $\pm 0,2 \%$

Tabela 4.4.5: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de Na_2SO_4

Água		moles% Na_2SO_4		Ácido láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
99,49	28,13	0,33	0,09	00,00	00,00	0,19	71,78
97,86	32,65	0,32	0,11	1,77	3,45	0,05	63,79
96,14	37,75	0,32	0,12	3,27	6,74	0,27	56,39
94,18	42,88	0,31	0,14	4,82	9,61	0,70	47,36
91,43	51,37	0,30	0,17	7,12	12,86	1,15	35,60
89,69	53,54	0,30	0,18	7,90	13,90	2,12	32,39
87,08	58,79	0,29	0,19	9,40	15,10	3,24	25,91
85,53	67,09	0,28	0,22	9,73	15,34	4,47	17,34
80,09	69,75	0,27	0,23	12,15	15,53	7,50	14,49
78,88	69,78	0,26	0,23	12,25	15,63	7,62	14,35
76,78	73,18	0,25	0,24	12,92	14,93	10,05	11,65
76,67	73,64	0,25	0,24	13,02	15,04	10,07	11,07

Precisão: $\pm 0,2 \%$

Tabela 4.4.6: Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de CaCl_2

moles %							
Água		CaCl_2		Ácido láctico		Álc. isoamílico	
R	E	R	E	R	E	R	E
99,54	25,44	0,25	0,06	00,00	00,00	0,21	74,50
97,79	30,13	0,25	0,08	1,73	3,61	0,23	66,18
96,10	35,44	0,24	0,09	3,24	7,05	0,42	57,42
94,13	40,80	0,24	0,10	4,77	10,04	0,66	49,06
91,38	49,66	0,23	0,12	7,06	13,42	1,34	36,80
89,63	51,92	0,23	0,13	7,82	14,49	2,32	33,47
87,01	57,41	0,22	0,14	9,31	15,72	3,46	26,73
85,45	66,07	0,21	0,17	9,64	15,92	4,70	17,84
80,0	68,84	0,20	0,17	12,03	16,10	7,77	14,89

Precisão: $\pm 0,2 \%$

A teoria da hidratação explica parcialmente o efeito salino pela ação dos íons sobre as moléculas do solvente. Os íons em solução são solvatados, especialmente em solventes polares como a água. A adição de eletrólitos diminui a solubilidade de não eletrólitos, porque parte das moléculas do solvente tornam-se tão firmemente unidas aos íons que não são capazes de participarem da dissolução de solutos neutros [Moore, 1968].

O fenômeno do "salting-out" ainda não está plenamente esclarecido. De acordo com Long & McDevit [1952] apenas a teoria da hidratação não pode explicá-lo. A teoria eletrostática (que relaciona o efeito salino à influência do não eletrólito sobre a constante dielétrica do solvente), a teoria das forças de van der Waals (que incorpora a interação eletrostática de curto alcance entre um íon e uma molécula neutra), além do conceito de pressão interna devem também ser consideradas.

O efeito seletivo de um sal sobre a solubilidades dos componentes líquidos resulta da ação exercida pelos íons do

sal e/ou moléculas sobre a estrutura da fase líquida. Provavelmente o sal induz a formação de complexos associados ou agrupamentos de moléculas do solvente em torno de seus íons. Acredita-se também que o efeito salino seja uma função complexa da interação sal-solvente e da interação mútua entre todos os componentes do sistema, além do aumento da densidade de energia coesiva ou pressão interna (ou seja, o grau de "salting-out" é determinado pela extensão com que o solvente é "comprimido" na presença de íons) [Long & McDevit, 1952].

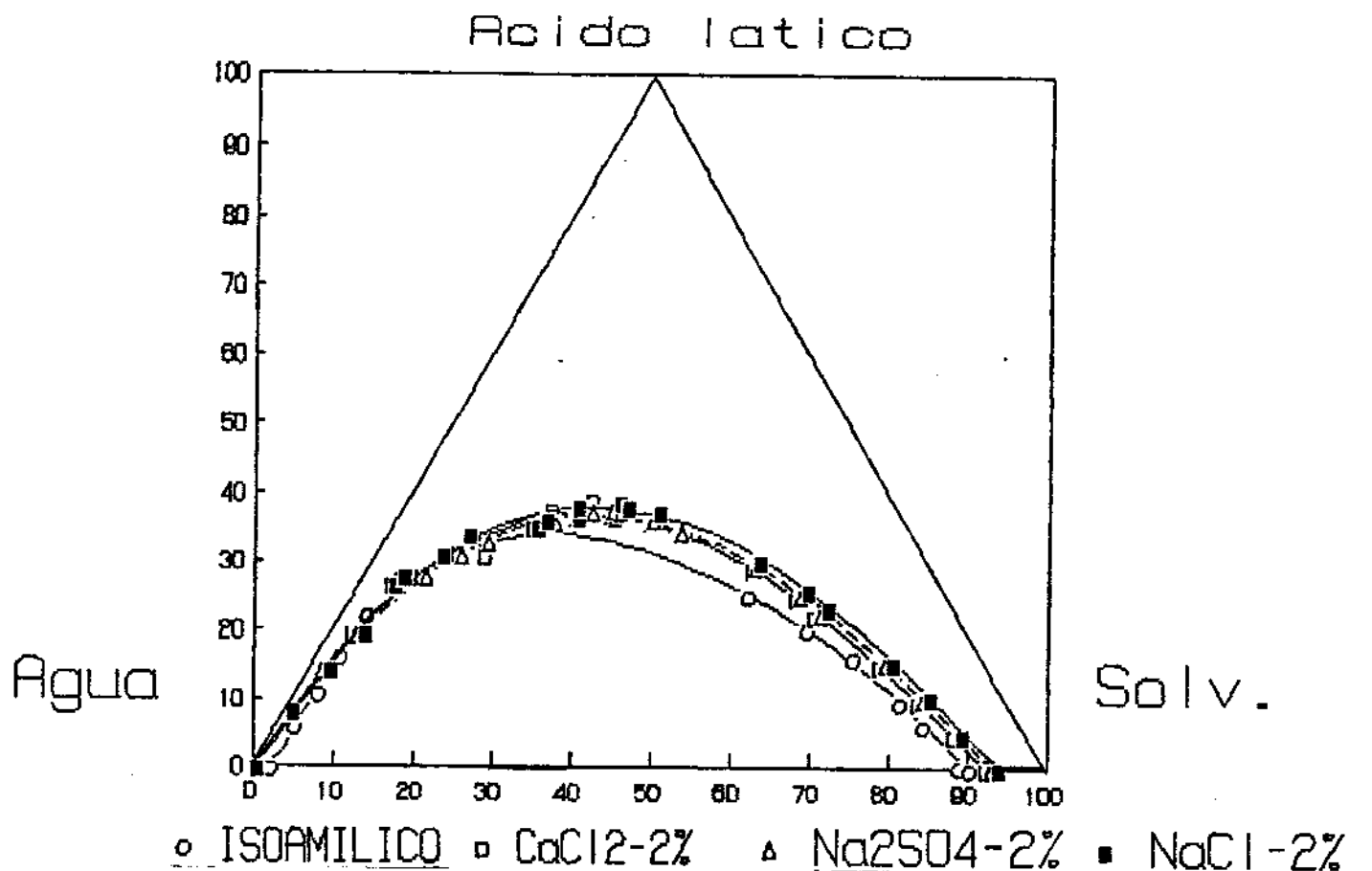


Fig. 4.4.1: Curvas de solubilidade binodal para o sistema água- ácido láctico - álcool isoamílico com e sem a adição de 2% (% mássica) de sais. (% mássicas)

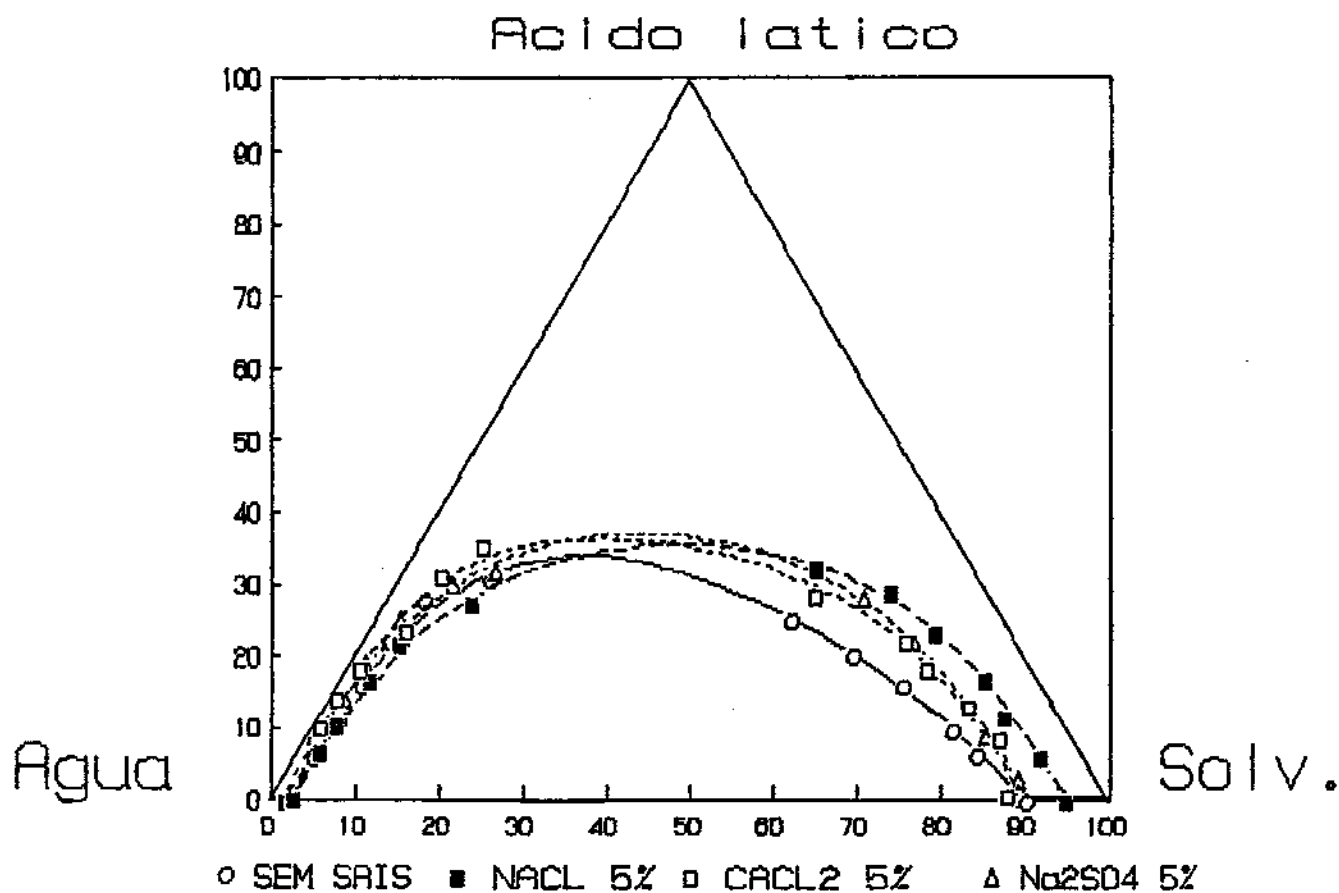


Fig. 4.4.2: Curvas de solubilidade binodal para o sistema água- ácido láctico - álcool isoamílico com e sem a adição de 5% (% mássica) de sais. (% mássicas)

Uma explanação mais completa sobre o "salting-out" é apresentado por Bockris & Reddy [1973], relacionando-o aos efeitos da teoria eletrostática e da solvatação, e então deduzindo uma relação quantitativa para descrição do fenômeno. Quando se adicionam íons a uma solução saturada de não eletrólitos, existe uma menor quantidade de água livre para dissolver o não eletrólito, porque parte da água será

utilizada para solvatar o ion. Esta diminuição da água livre para dissolução do não eletrólito provoca a reassociação de suas moléculas, que podem se precipitar, formando nova fase, daí a origem do termo "salting-out".

Com os dados das tabelas 4.4.1 a 4.4.6 foram construídos os diagramas de distribuição, que consistem em locar nas ordenadas as concentrações de ácido láctico no extrato versus sua concentração no refinado, resultando nas figuras 4.4.3 e 4.4.4.

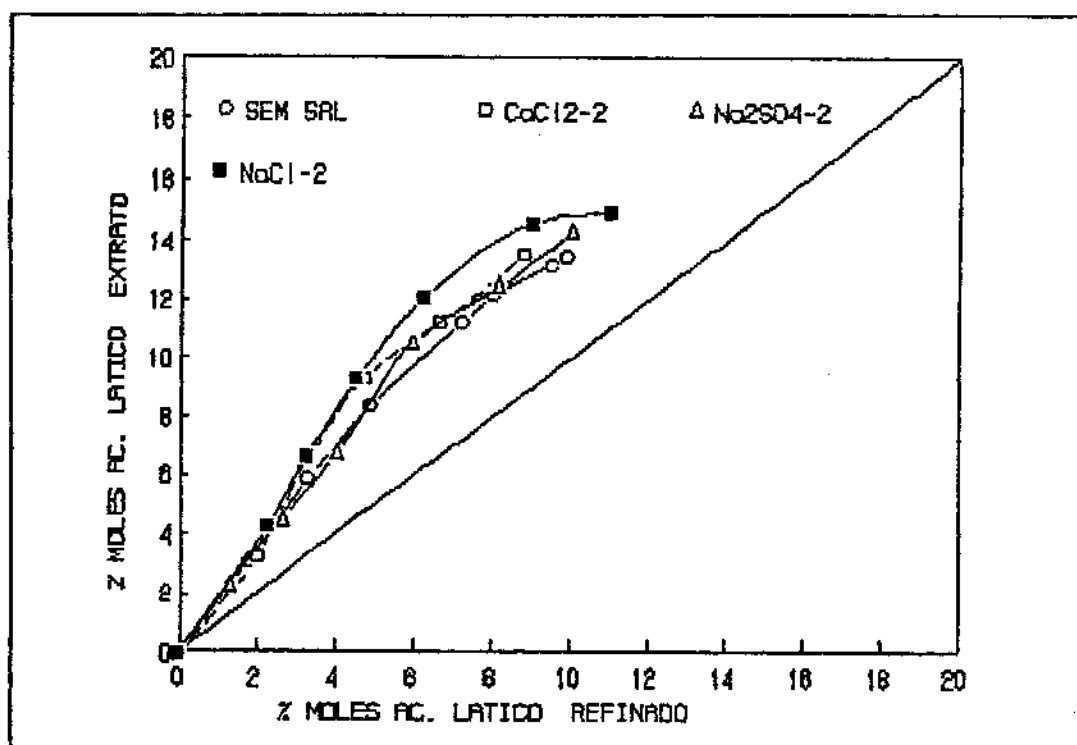


Fig. 4.4.3: Distribuição do ácido láctico entre álcool isoamílico e água a 25°C, sem sal e com 2% (em massa) de sais

As figuras 4.4.3 e 4.4.4 mostram que a incorporação dos sais resulta na distribuição preferencial do ácido láctico na camada orgânica, mesmo em baixas concentrações, sendo o efeito

mais pronunciado para o NaCl nos dois níveis de concentração de sais testados. Isto pode ser atribuído ao fato que mais ácido láctico é liberado para a fase orgânica na presença do sal, resultando em um maior coeficiente de distribuição.

Para quantificar a influência dos sais sobre a distribuição do ácido láctico entre a solução aquosa e o solvente, os coeficientes de distribuição e a seletividade foram calculados.

As tabelas 4.4.7 a 4.4.12 apresentam os coeficientes de distribuição e as seletividades em função da concentração do ácido láctico no refinado.

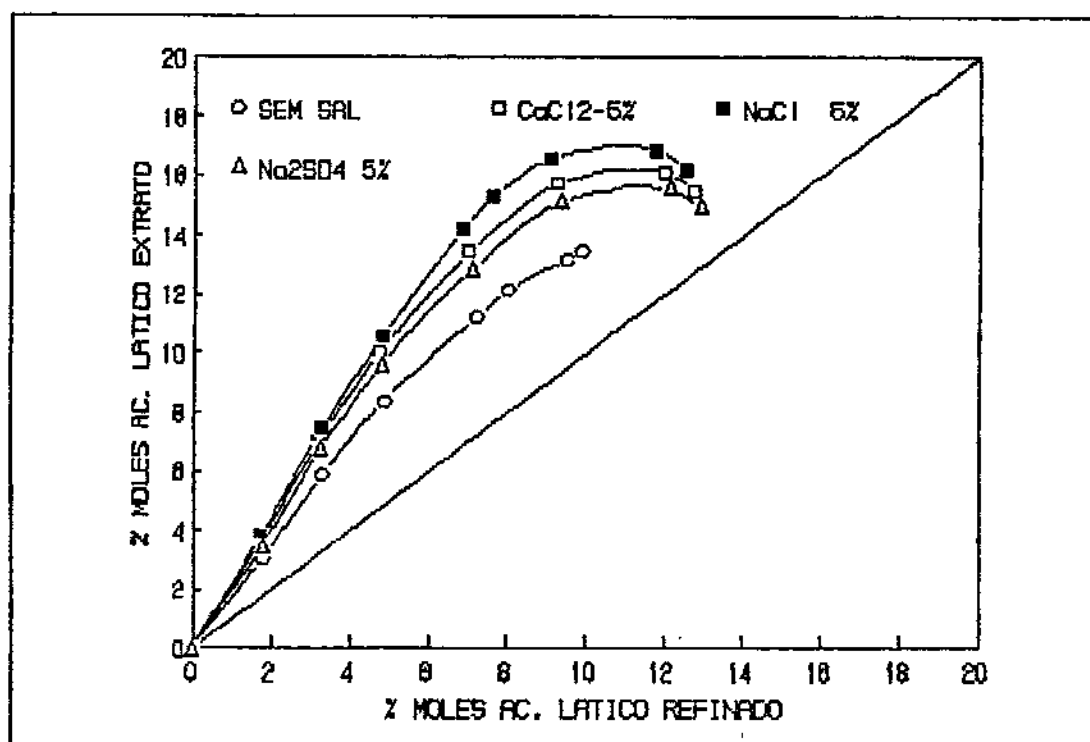


Fig. 4.4.4: Distribuição do ácido láctico entre álcool isoamílico e água a 25°C sem e com 5% (em massa) de sais.

Tabela 4.4.7: Coeficientes de distribuição e seletividades p/ o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de NaCl.

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
11,06	1,35	2,02
9,04	1,62	3,49
6,29	1,92	4,41
4,58	2,03	5,62
3,31	2,01	6,07
2,28	2,18	6,14

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Tabela 4.4.8: Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de Na₂SO₄

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
1,29	1,79	5,12
2,66	1,68	4,26
4,09	1,65	3,84
5,99	1,76	3,58
8,18	1,52	2,63
10,11	1,42	2,07

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Tabela 4.4.9: Coeficientes de distribuição e seletividades para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 2% (em massa) de CaCl₂

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
10,13	1,75	3,33
8,86	1,67	3,76
6,71	1,83	4,32
4,76	1,96	5,41
3,35	1,99	6,00
2,04	1,90	3,53

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Tabela 4.4.10: Coeficientes de distribuição e seletividades p/ o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de NaCl.

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
1,77	2,16	7,77
3,30	2,26	6,63
4,86	2,19	5,37
6,91	2,05	3,99
7,66	2,00	3,64
9,13	1,82	2,88
9,45	1,77	2,37
11,82	1,43	1,72
11,92	1,43	1,71
12,59	1,29	1,40
12,68	1,29	1,39

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Tabela 4.4.11: Coeficientes de distribuição e seletividades p/ o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de Na₂SO₄

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
1,77	1,95	5,85
3,27	2,06	5,25
4,82	2,00	4,38
7,12	1,81	3,22
7,90	1,76	2,95
9,40	1,61	2,38
9,73	1,58	2,01
12,15	1,28	1,47
12,25	1,28	1,46
12,92	1,16	1,21
13,02	1,15	1,20

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Tabela 4.4.12: Coeficientes de distribuição e seletividades p/ o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico com adição de 5% (em massa) de CaCl_2 .

Ácido láctico no refinado moles %	Coeficientes de distribuição k	Seletividades β
1,73	2,08	6,76
3,24	2,17	5,89
4,77	2,10	4,86
7,06	1,90	3,50
7,82	1,85	3,20
9,31	1,69	2,56
9,64	1,65	2,14
12,03	1,34	1,56
12,13	1,34	1,55
12,79	1,21	1,28
12,89	1,21	1,27

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

Na análise das variações dos coeficientes de distribuição com várias concentrações de sais observou-se que o coeficiente é ligeiramente maior para o NaCl do que para os outros sais para a mesma concentração de sal na alimentação.

O efeito foi mais pronunciado para o NaCl , podendo-se verificar que a ordem de aumento do coeficiente de distribuição foi $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$.

O maior aumento do coeficiente de distribuição ocorreu para o nível de concentração de sais de 2% (em massa), sendo que para 5% (em massa) a variação não foi muito distinta da obtida com a solução de 2% em massa dos sais.

O aumento do coeficiente de distribuição, em relação ao sistema sem sal, para a incorporação de 2% de sal, foi de cerca de 25,91% para o NaCl , 21,02% para o CaCl_2 e 15,45% para o Na_2SO_4 . Para a adição de 5% de sais, esse aumento médio foi de 26,05% para o NaCl , 22,22% para o CaCl_2 e 16,07% para o Na_2SO_4 .

A tabela 4.4.13 fornece os valores médios, calculados como média aritmética simples, para os coeficientes de distribuição e seletividades no intervalo de concentrações testadas.

Tabela 4.4.13: Coeficientes de distribuição e seletividades médios para o sistema água- ácido láctico - álcool isoamílico sem e com adição de sais. *

Sistema	$\bar{k}$	$\bar{\beta}$
Sem sais	1,4184	2,3502
NaCl 2%	1,7859	4,3234
NaCl 5%	1,7879	3,5335
CaCl ₂ 2%	1,7165	4,3060
CaCl ₂ 5%	1,7336	3,3581
Na ₂ SO ₄ 2%	1,6376	3,5838
Na ₂ SO ₄ 5%	1,6464	3,0167

* = média aritmética simples

Embora tenha havido um aumento significativo do coeficiente de distribuição para a adição de 2% de sal, a elevação da concentração de sal de 2% para 5% não provocou uma diferença significativa nos coeficientes de distribuição.

Para o NaCl o aumento do coeficiente de distribuição quando se passa de 2% em massa para 5% foi apenas de 0,11%. Para o CaCl₂ este aumento foi de 0,99% e para o Na₂SO₄ de 0,54%.

Quando os valores médios são calculados em termos de uma média ponderada em que se adota a concentração do ácido láctico na fase refinado como fator de ponderação, através da relação $\bar{X} = \sum wX / \sum w$, onde w = fração molar do ácido láctico no refinado e X = coeficiente de distribuição ou seletividades, obtemos os valores dados na tabela 4.4.14.

Tabela 4.4.14: Coeficientes de distribuição e seletividades médios para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico sem e com adição de sais. **

Sistema	$\bar{k}$	$\bar{\beta}$
Sem sais	1,2611	1,7216
NaCl 2%	1,6360	3,6837
NaCl 5%	1,6405	2,6265
CaCl ₂ 2%	1,7585	4,1556
CaCl ₂ 5%	1,5368	2,3369
Na ₂ SO ₄ 2%	1,5740	3,0187
Na ₂ SO ₄ 5%	1,4641	2,1597

** = média ponderada em relação a fração molar do ácido láctico no refinado

Considerando a média calculada desta maneira, o maior incremento do coeficiente de distribuição e da seletividade ocorreu para uma solução de NaCl 2%.

Para se entender a diferença no desempenho dos diferentes sais pode-se recorrer à equação apresentada por Bockris & Reddy [1973], $\Delta S/S^* = k_1 c_1$, onde vemos que o efeito global da solvatação é proporcional à concentração molar do eletrólito. Considerando os pesos moleculares dos sais empregados, NaCl = 58,45, CaCl₂ = 110,99 e Na₂SO₄ = 146,02, constatamos que, para a mesma porcentagem mássica adicionada a concentração molar é maior para o NaCl, seguida pelo CaCl₂ e pelo Na₂SO₄, o que corresponde à mesma ordem de "salting-out" observada.

As figuras 4.4.5 e 4.4.6, onde estão plotados os coeficientes de distribuição em função da concentração do ácido láctico, retratam bem os resultados obtidos.

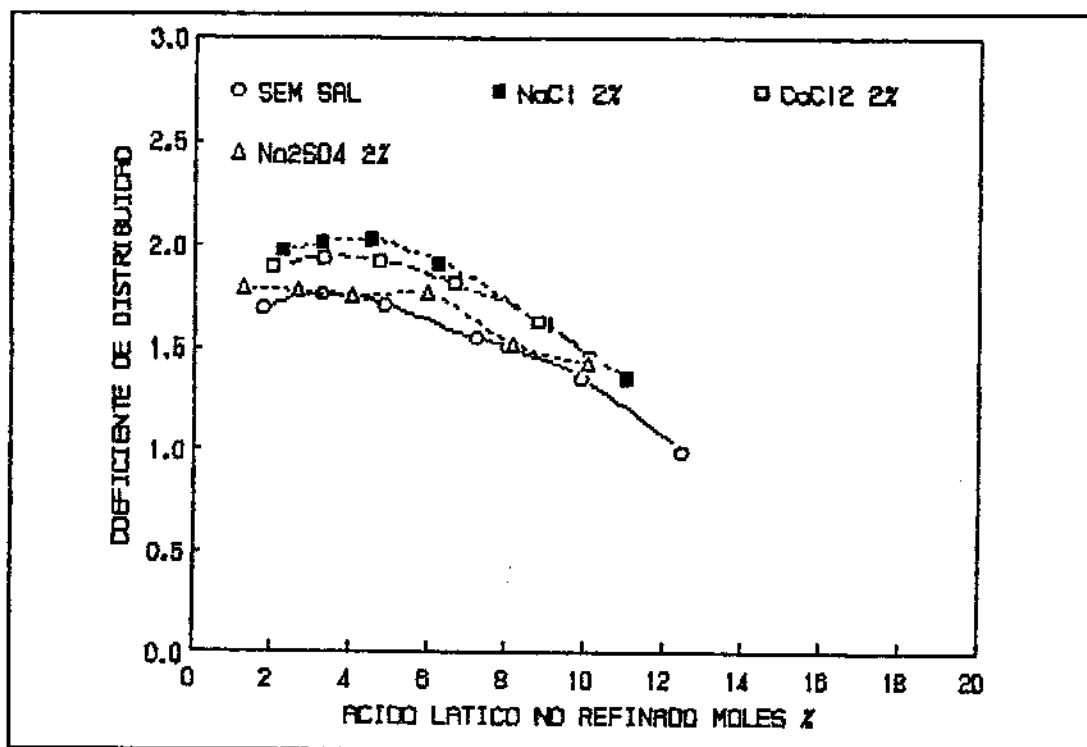


Fig. 4.4.5: Coeficientes de distribuição do ácido láctico em função da concentração do ácido láctico no refinado sem sal e com a adição de 2% (em massa) de sal.

Para comparar os desempenhos relativos dos diferentes sais, as seletividades dos sistemas contendo sais são plotadas para os dois níveis de concentração salina, figuras 4.4.7 e 4.4.8. Essas figuras mostram que o NaCl exerce o efeito mais pronunciado seguido pelo CaCl_2 e Na_2SO_4 .

As seletividades calculadas para diferentes concentrações de sal, apresentadas nas tabelas 4.4.7 a 4.4.12, são plotadas em função da concentração de ácido láctico no refinado, uma vez que são função da concentração do soluto. As figuras 4.4.7 e 4.4.8 mostram que a presença do sal dissolvido exerce uma influência pronunciada sobre a seletividade e que, quanto maior a concentração do sal mais pronunciado é o efeito.

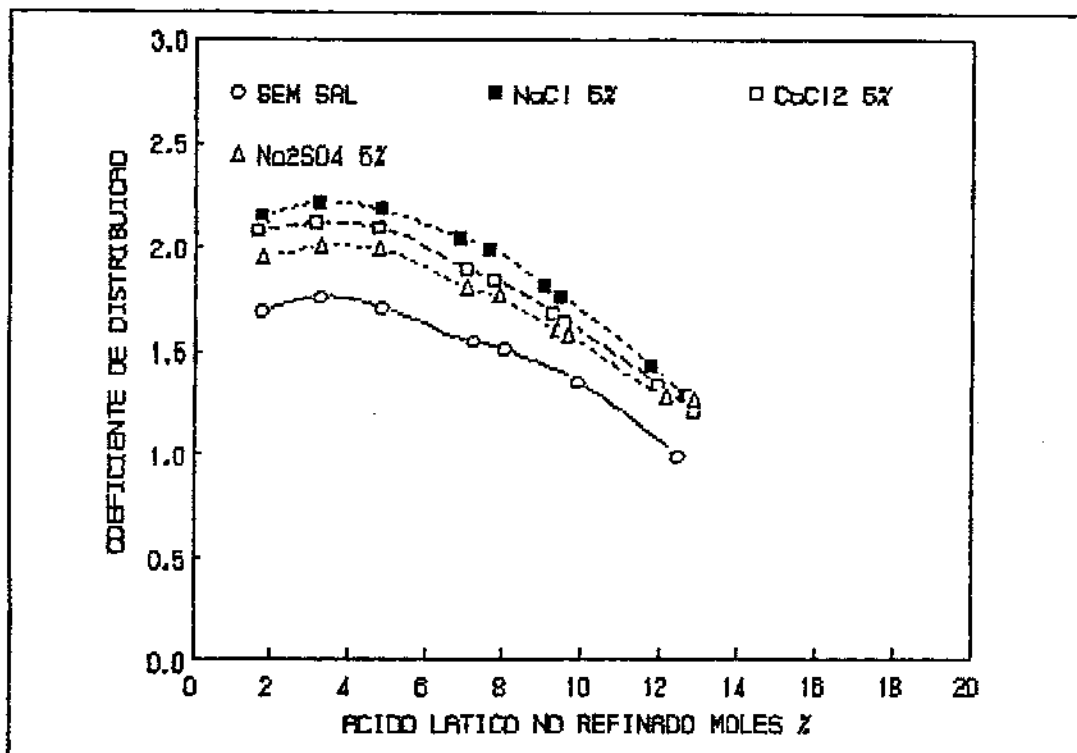


Fig. 4.4.6: Coeficientes de distribuição do ácido láctico em função da concentração do ácido láctico no refinado sem sal e com a adição de 5% (em massa) de sal.

O efeito dos sais sobre a distribuição pode ser melhor visualizado através do diagrama de seletividade, figuras 4.4.9 e 4.4.10, que também mostram um aumento mais acentuado no caso do sistema com NaCl.

Quando se analisa o efeito dos sais sobre os coeficientes de distribuição e seletividades em termos da concentração de sal na fase refinado temos um retrato mais fiel do que realmente acontece, como nas figuras 4.4.11 a 4.4.14.

As figuras 4.4.11 a 4.4.14 mostram que tanto os coeficientes de distribuição como as seletividades aumentam linearmente com a concentração do sal no refinado podendo ser representados pelas retas de equações dadas na tabela 4.4.15.

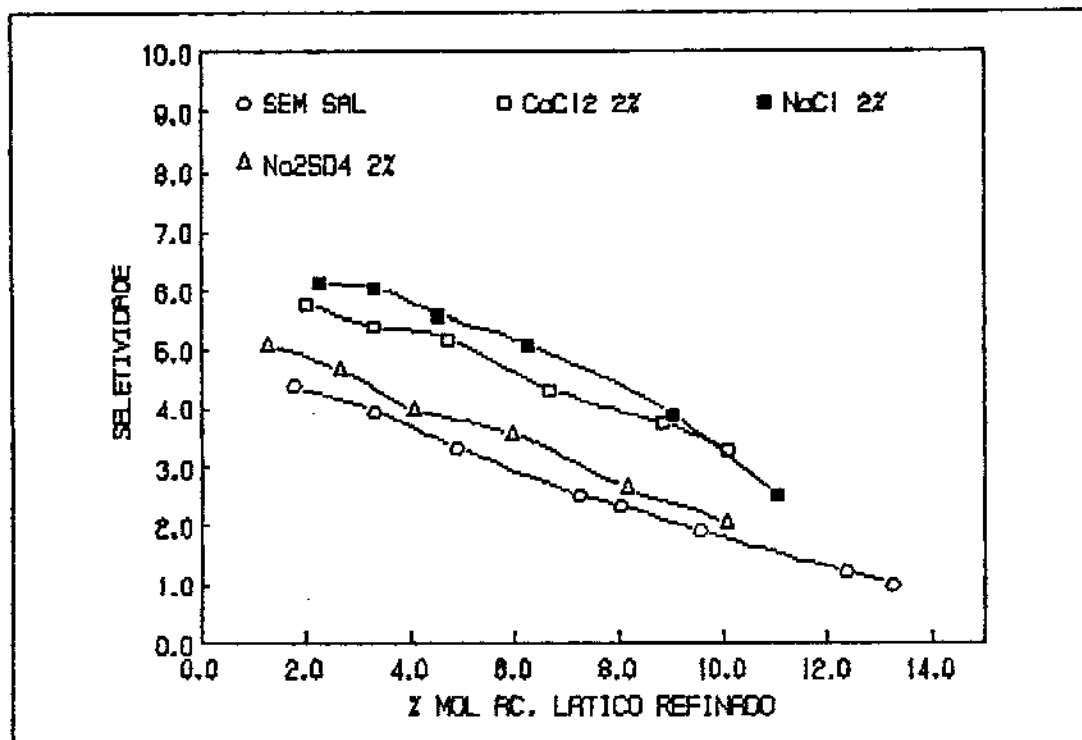


Fig. 4.4.7: Seletividade em função da concentração do ácido láctico no refinado, sem e com a adição de 2% (em massa) de sais.

Os elevados coeficientes de correlação obtidos indicam que o modelo linear é realmente o que melhor descreve a dependência do coeficiente de distribuição e da seletividade com a concentração de sal na fase refinado.

As linhas de amarração obtidas com a incorporação de sais foram correlacionadas pelo modelo empírico de Hand, o que se mostra muito útil para a comparação do efeito de sais devido à dificuldade de ajustar os modelos termodinâmicos a soluções eletrolíticas.

As correlações das linhas de amarração servem ao duplo propósito de ajudar a interpolação e extrapolação dos dados próximos ao ponto de solubilidade crítica ("plait point") e diminuir o tempo de processamento em programas de simulação de extratores.

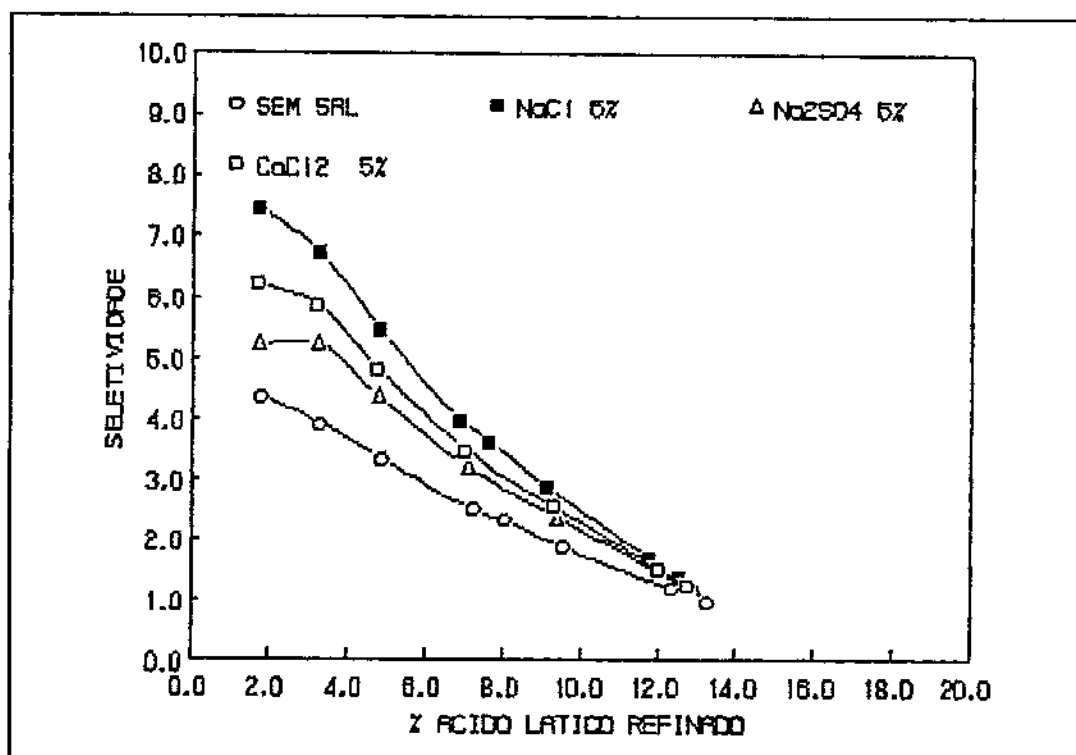


Fig. 4.4.8: Seletividade em função da concentração molar do ácido láctico no refinado, sem e com a adição de 5% (em massa) de sais.

Tabela 4.4.15: Coeficientes de regressão das retas representativas da dependência entre coeficientes de distribuição, seletividades e fração molar de sal na fase refinado: $y = ax + b$

Sistema	Coeficientes de distribuição			Seletividades		
	a	b	r	a	b	r
Sem sal						
2% NaCl	827,8	-4,66	0,97	4714,4	-32,37	0,99
2% CaCl ₂	461,3	-0,89	0,89	4154,2	-20,04	0,97
2% Na ₂ SO ₄	185,3	-1,12	0,88	1581,7	-19,97	0,98
5% NaCl	819,9	-2,71	0,98	4714,4	-21,62	0,93
5% CaCl ₂	1873,5	-2,40	0,99	9424,6	-17,43	0,95
5% Na ₂ SO ₄	1323,1	-2,21	0,98	6218,2	-15,02	0,96

r = coeficiente de correlação

Obs: parâmetros calculados c/ os dados expressos em % molar

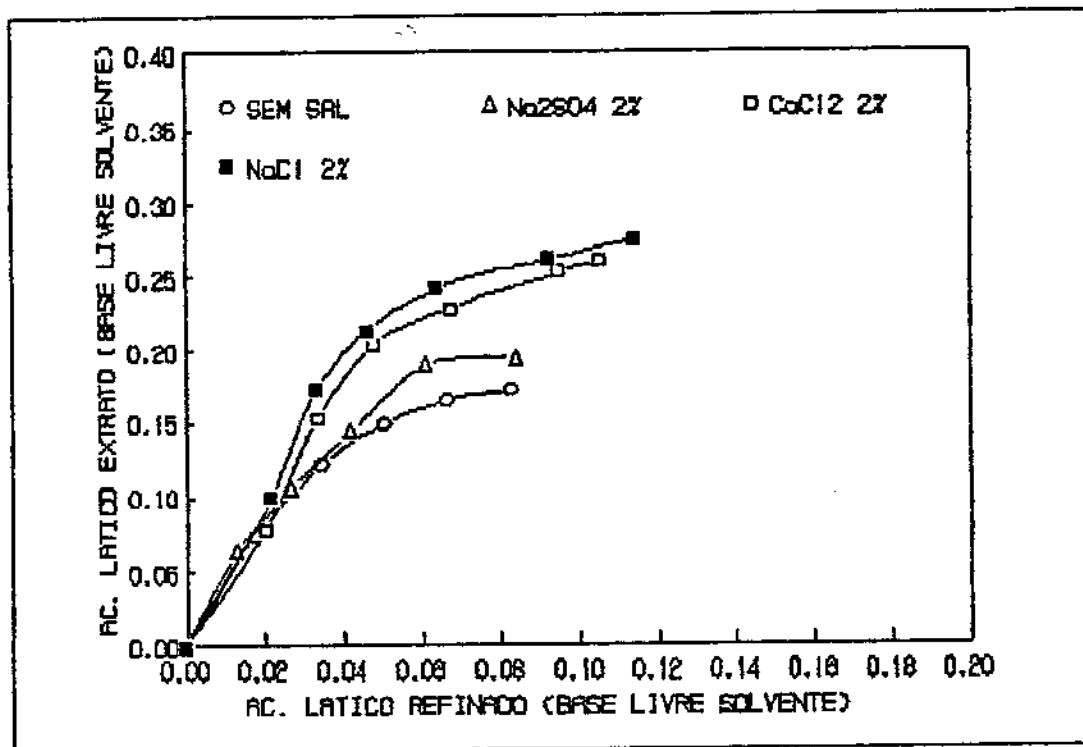


Fig. 4.4.9: Diagrama de seletividade para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, sem e com a adição de 2% (em massa) de sais.

Os dados foram bem correlacionados pelo método de Hand indicando sua consistência de acordo com este método gráfico. Os resultados destes ajustes são apresentados nas figuras 4.4.11 e 4.4.12, tendo-se obtido as equações de ajuste, cujos parâmetros foram apresentadas na tabela 4.4.15.

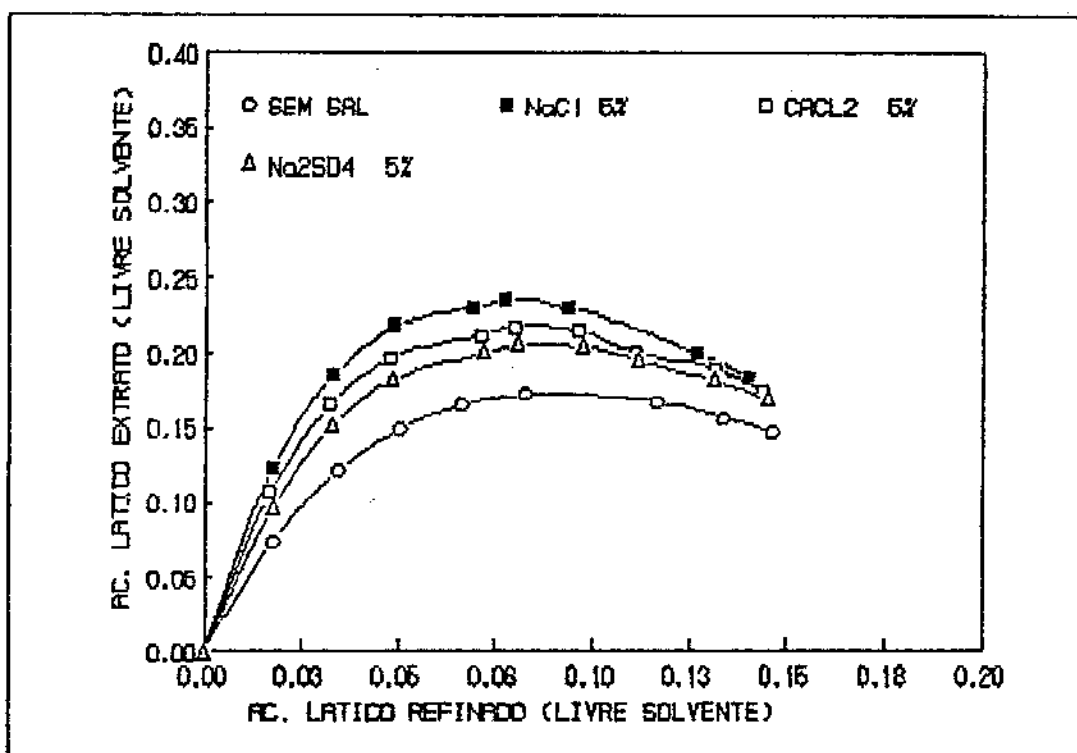


Fig. 4.4.10: Diagrama de seletividade para o sistema água - ácido láctico-álcool isoamílico, sem e com a adição de 5% (em massa) de sais.

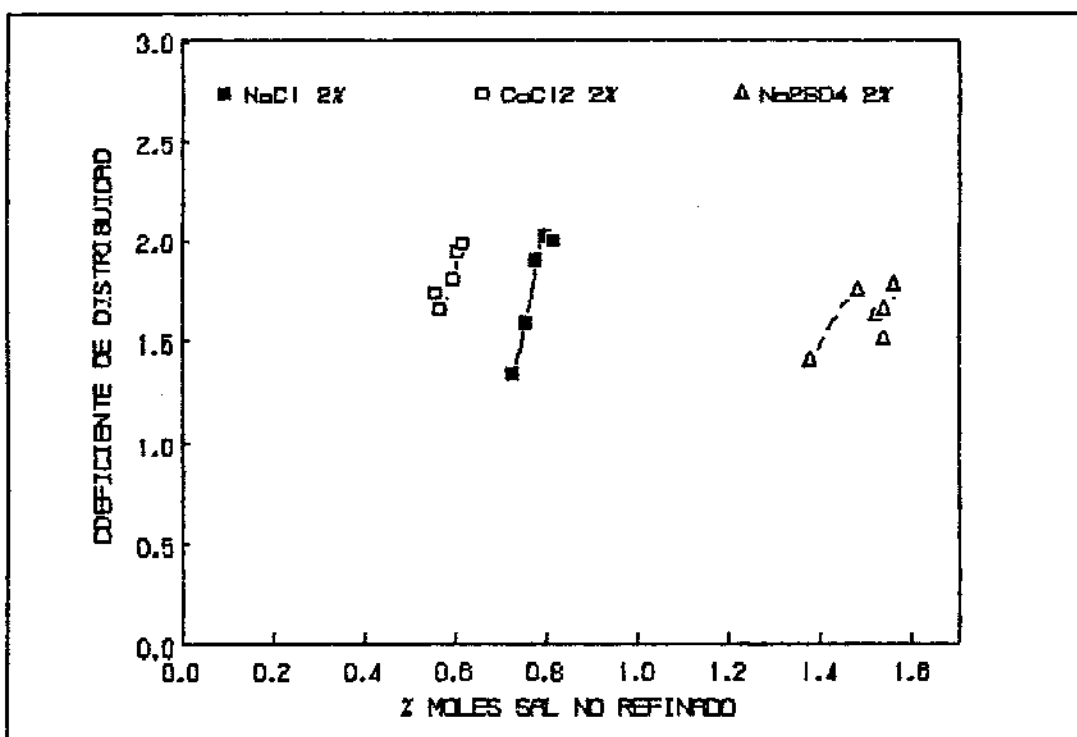


Fig. 4.4.11: Coeficiente de distribuição em função da % molar de sal no refinado, 2% (em massa) de sal

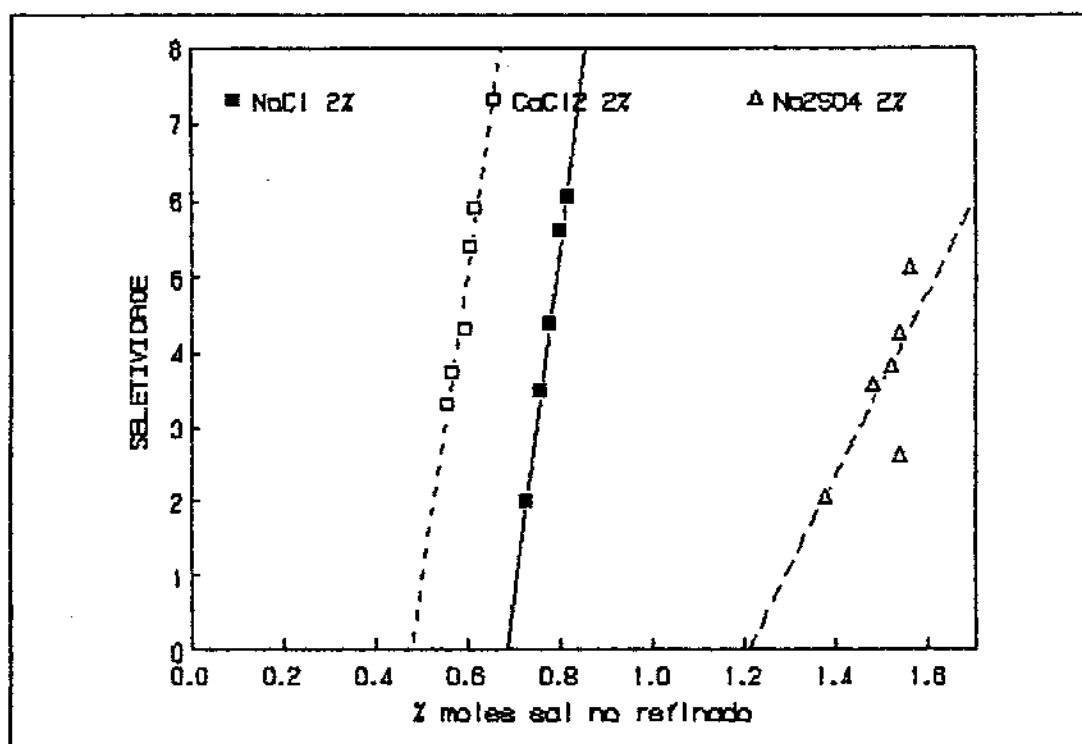


Fig. 4.4.12: Seletividade em função da % molar de sal no refinado, 2% (em massa) de sal

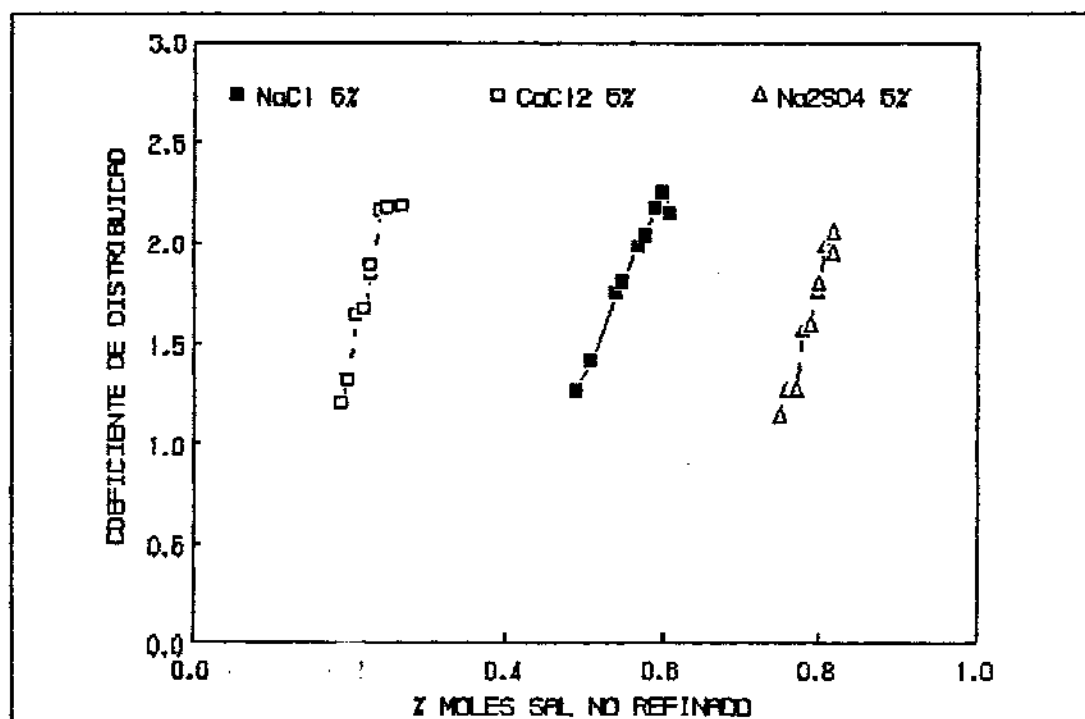


Fig. 4.4.13: Coeficiente de distribuição em função da % molar de sal no refinado, 5% (em massa) de sal

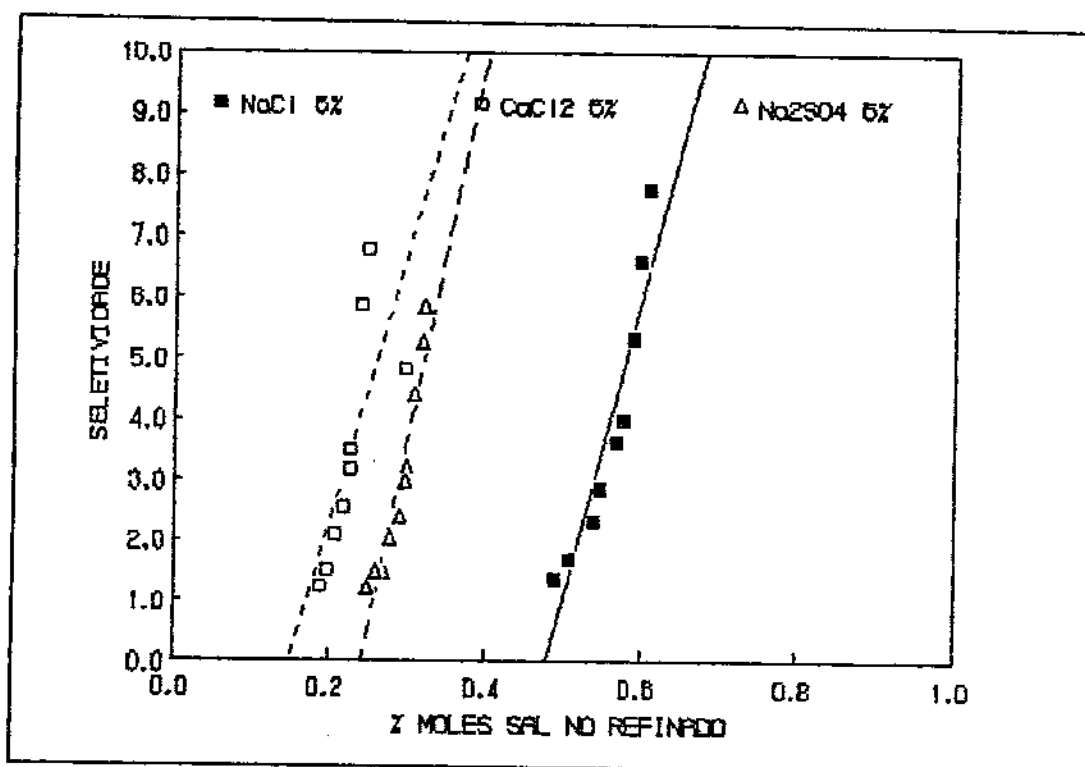


Fig. 4.4.14: Seletividade em função da % molar de sal no refinado, 5% de sal

Tabela 4.5.16: Constantes de regressão para a correlação de Hand

Sistema	a	b	r
Sem sal			
NaCl 2%	1,4731	1,0676	0,97
CaCl ₂ 2%	1,4235	1,0064	0,98
Na ₂ SO ₄ 2%	1,2364	0,8405	0,99
NaCl 5%	1,4935	1,2685	0,99
CaCl ₂ 5%	1,4479	1,2240	0,99
Na ₂ SO ₄ 5%	1,4515	1,9484	0,99

r = coeficiente de correlação

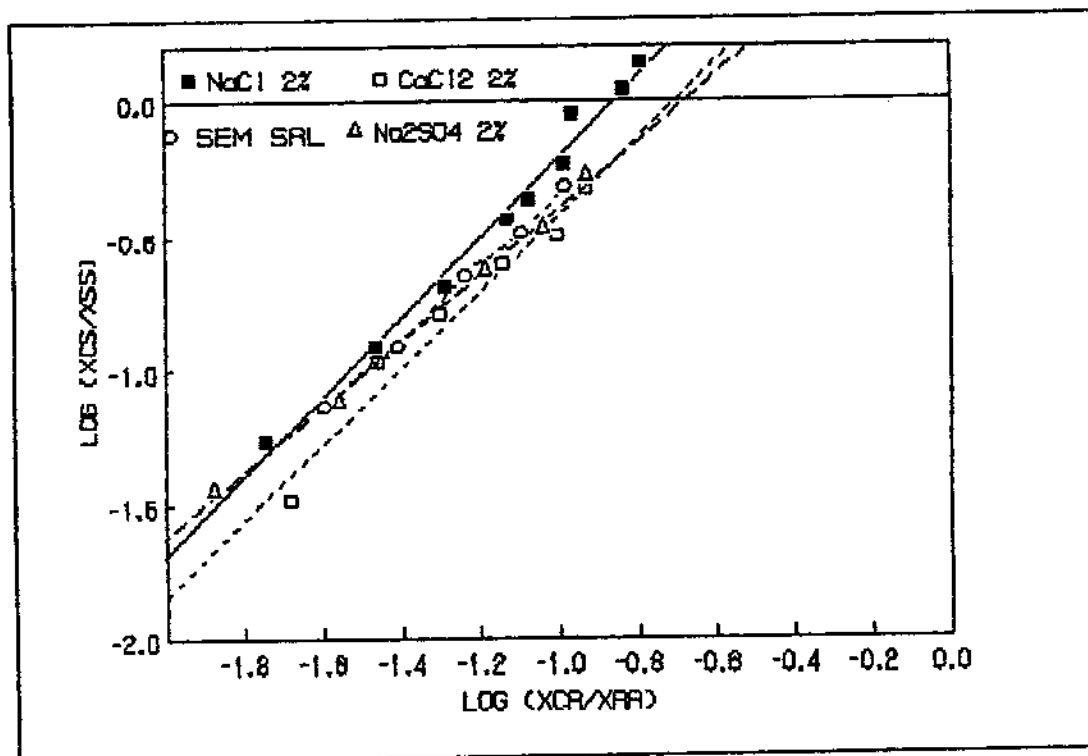


Fig. 4.4.15: Diagrama de Hand sem e com adição de 2% de sais

Tentou-se fazer a correlação dos dados de equilíbrio com sais usando um modelo termodinâmico, porém ao tentar-se adaptar o modelo NRTL eletrolítico de Chen [1982] ocorreram problemas com o programa computacional. Para este ajuste foram usadas as subrotinas para minimização das funções objetivas de atividade (Marquardt e Nelder-Mead) do programa desenvolvido por Sorensen [1980], e as funções objetivas de atividade e concentração para o modelo NRTL de Chen [1986] porém não conseguimos uma convergência satisfatória, porque o programa tendia sempre para a solução trivial.

A este respeito é oportuno tecer-se algumas considerações. Enquanto existe uma multiplicidade de modelos para sistemas de não eletrólitos, foram desenvolvidos poucos para misturas de eletrólitos, provavelmente porque ainda persistem

várias questões não resolvidas sobre este tema tais como: Qual é a natureza das interações entre íons e moléculas neutras em meio aquoso? Quantas moléculas de solvente estão presentes na camada que circunda cada íon? Qual é o tamanho do íon em solução?

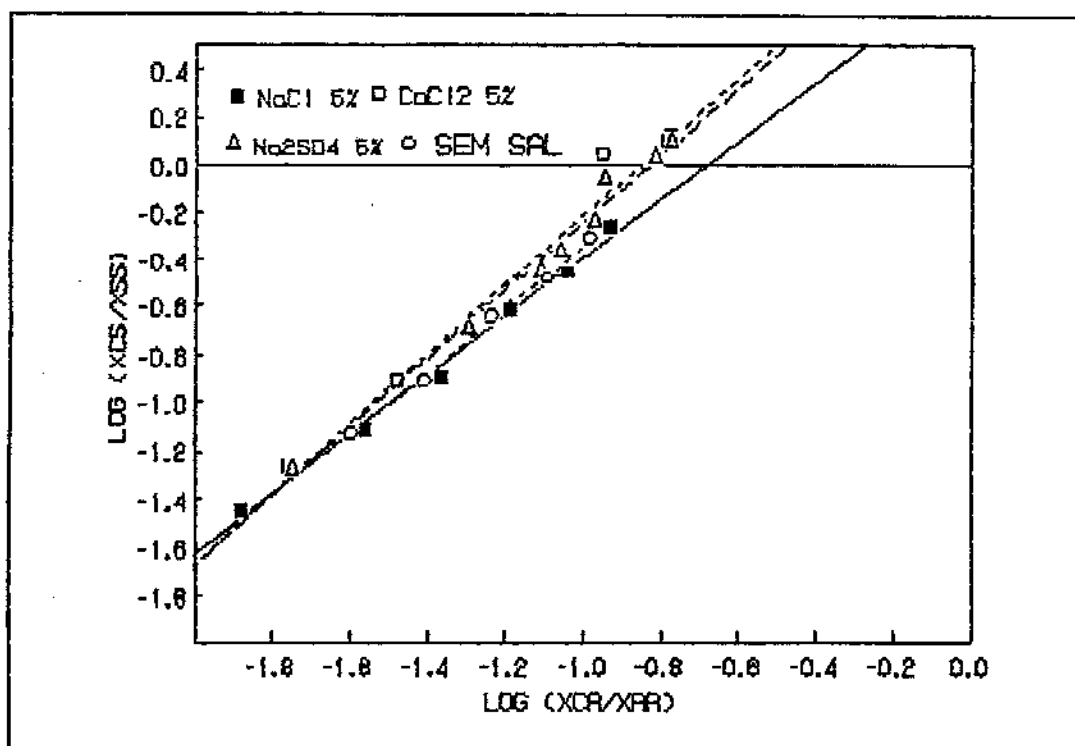


Fig. 4.4.16: Diagrama de Hand sem e com adição de 5% de sais

Segundo Jin & Donahue [1991] os modelos existentes para soluções eletrolíticas como os de Debye-Hückel, a adaptação de modelos desenvolvidos para não eletrólitos como o NRTL de Chen *et alii* [1982], o NRTL de Chen & Evans [1986], o UNIQUAC de Sander [1986], ainda não conseguem descrever adequadamente a complexidade das interações existentes nas soluções contendo eletrólitos, sendo este um assunto ainda não totalmente desvendado.

Considerando as dificuldades teóricas, os dados foram correlacionados apenas através de modelos empíricos, tendo-se

escolhido o de Hand por ser de uso mais geral.

Em resumo:

O equilíbrio líquido-líquido, solubilidade mútua e os dados das linhas de amarração foram estudados a 25°C para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico na presença de três sais. A adição de sais aumenta o coeficiente de distribuição e a seletividade. Os resultados quantitativos indicam o efeito de "salting-out" devido à presença dos sais em solução aquosa.

Em todos os casos estudados, a adição de sal melhora a distribuição do ácido láctico no extrato e a região de heterogeneidade aumenta em comparação com o mesmo sistema sem acréscimo de sal. A seletividade também aumenta como resultado da incorporação dos sais. Este efeito pode ser parcialmente explicado através da teoria do "salting-out" (hidratação), admitindo-se que a incorporação de sais diminua a água livre para a dissolução do ácido láctico, porque parte da mesma é utilizada para a hidratação dos íons do sal. A diminuição de água livre para dissolução do ácido láctico faz com que aumente a sua solubilidade no álcool isoamílico, provocando o aumento de sua concentração no extrato e conseqüentemente do coeficiente de distribuição e seletividade.

As linhas de amarração obtidas foram bem correlacionadas com o modelo de Hand.

A ordem do efeito de "salting-out" foi $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Parece haver uma relação entre o peso molecular do sal e o efeito de "salting out".

A influência dos sais sobre o sistema estudado foi mostrado através da distribuição e curvas de seletividade construídas para sistemas com adição de sais e sistemas sem adição dos mesmos.

4.5 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DE UM EXTRATOR USANDO FUNIS DE SEPARAÇÃO

Com o intuito de verificar o comportamento dos contaminantes durante a extração e coletar dados para comparar com o programa numérico desenvolvido, foi efetuada a simulação de um extrator contínuo em contracorrente usando funis de separação, seguindo o esquema proposto por Scheibel [1954] e apresentado na figura 3.1.

Os níveis de contaminantes utilizados na alimentação foram escolhidos de acordo com informações obtidas na literatura [Prescott & Dunn, 1959; Baralle, 1985; Weiser & Geankoplis, 1955], sendo similares às encontradas em um processo industrial para purificação do ácido láctico.

Dois níveis de concentração do ácido láctico e dos dois principais ácidos orgânicos contaminantes (ácidos acético e propiônico), bem como um nível de lactose, foram testados na alimentação. Esses ácidos são originados durante o processo de fermentação, sendo considerados como os que oferecem maiores dificuldades para separação. A lactose eventualmente presente resulta de um processo de fermentação incompleto, com baixo rendimento.

O ácido butírico não foi considerado problema porque o butirato de cálcio é muito solúvel e não se precipita nas condições de separação do ácido láctico do mosto de fermentação [Rehm, 1980], sendo então eliminado com os outros componentes do mosto.

A razão solvente/alimentação escolhida foi determinada de modo que a recuperação desejada de ácido láctico fosse conseguida em 5 estágios.

4.5.1 Resultados da alimentação 1

Os resultados para uma alimentação constituída por 25% de ácido láctico, 74,90% de água, 0,10% de ácido acético e 0,10% de ácido propiônico são apresentados na tabela 4.5.1.

As concentrações da alimentação utilizadas nesse experimento correspondem a uma solução em que foi efetuada uma purificação prévia do ácido láctico através de cristalização e lavagem do lactato de cálcio, liberação do ácido através de ácido sulfúrico, seguido por uma concentração até 25%.

Tabela 4.5.1: Perfil de concentração dos componentes
Simulação com funis. Alimentação 1

Está gio	Água	Álcool Isoamílico % Mássicas	Ácido Lático	Ácido Acético	Ácido Propiônico
Refinado					
1	79,93	3,44	16,28	0,19	0,16
2	84,71	2,55	12,42	0,18	0,14
3	89,95	2,71	7,50	0,16	0,13
4	93,14	2,33	4,29	0,12	0,12
5	94,77	1,91	3,10	0,10	0,11
Extrato					
1	23,12	67,25	9,51	0,092	0,034
2	23,03	69,70	7,15	0,084	0,027
3	22,84	72,86	4,19	0,078	0,026
4	22,33	75,01	2,58	0,059	0,025
5	21,86	76,19	1,88	0,050	0,023

Alimentação 1: 25% ácido láctico, 0,10% ác. propiônico
0,10% ác. acético

Com os dados da tabela 4.5.1 foram determinados os parâmetros que medem a partição entre solvente e solutos, a

saber os coeficientes de distribuição, seletividades, fator de extração, fração extraída e fração não extraída de cada componente da solução original. Esses resultados são apresentados na tabela 4.5.2.

Nas condições testadas verifica-se pela tabela 4.5.2 e figura 4.5.1 que a seletividade do álcool isoamílico em relação ao ácido láctico é superior a dos ácidos propiônico e acético. Isto significa que o ácido láctico é preferencialmente extraído deixando os contaminantes em fase aquosa. Isto também é confirmado quando se calcula o fator de extração dos diversos componentes.

O fator de extração (ϵ) é definido como a relação entre a massa (ou volume) de um componente na fase extrato e sua massa (ou volume) na fase refinado.

Fisicamente o fator de extração indica a distribuição de um componente entre as duas fases, podendo ser entendido como uma medida do grau de separação do soluto da mistura original.

O fator de extração é relacionado ao coeficiente de distribuição k , e à massa (ou volume) das fases extrato e refinado, E e R , respectivamente, através da relação:

$$\epsilon = k \frac{E}{R}.$$

onde: k = coeficiente de distribuição

E = massa (ou volume) da fase extrato

R = massa (ou volume) da fase refinado

Um fator de extração igual a zero significa que o componente não ocorre na fase extrato, ou seja nada foi extraído. ϵ igual a 1 indica que o componente se distribui igualmente entre as duas fases ou seja, metade do componente da mistura original encontra-se no extrato e a outra metade no refinado. Se o componente é completamente extraído $\epsilon = \infty$.

O fator de extração do ácido láctico é superior ao do ácidos acético e propiônico, o que permite a recuperação seletiva do ácido láctico pelo álcool isoamílico, contribuindo

para a purificação do produto.

Tabela 4.5.2: Parâmetros de Partição - Alimentação 1

Ácido láctico					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,584	2,019	1,137	0,526	0,474
2	0,576	2,119	1,288	0,563	0,437
3	0,595	2,343	1,489	0,598	0,402
4	0,601	2,507	1,549	0,608	0,392
5	0,605	2,624	1,559	0,609	0,391

Ácido acético					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,484	1,674	0,919	0,479	0,521
2	0,467	1,717	1,043	0,511	0,489
3	0,476	1,873	1,190	0,543	0,457
4	0,492	2,051	1,267	0,569	0,441
5	0,476	2,065	1,226	0,551	0,449

Ácido Propiônico					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,123	0,735	0,403	0,287	0,713
2	0,193	0,709	0,431	0,301	0,699
3	0,200	0,788	0,500	0,334	0,666
4	0,208	0,869	0,537	0,349	0,651
5	0,209	0,907	0,538	0,350	0,650

k = coeficiente de distribuição, β = seletividade, ε = fator de extração, ψ = fração extraída, φ = fração não extraída

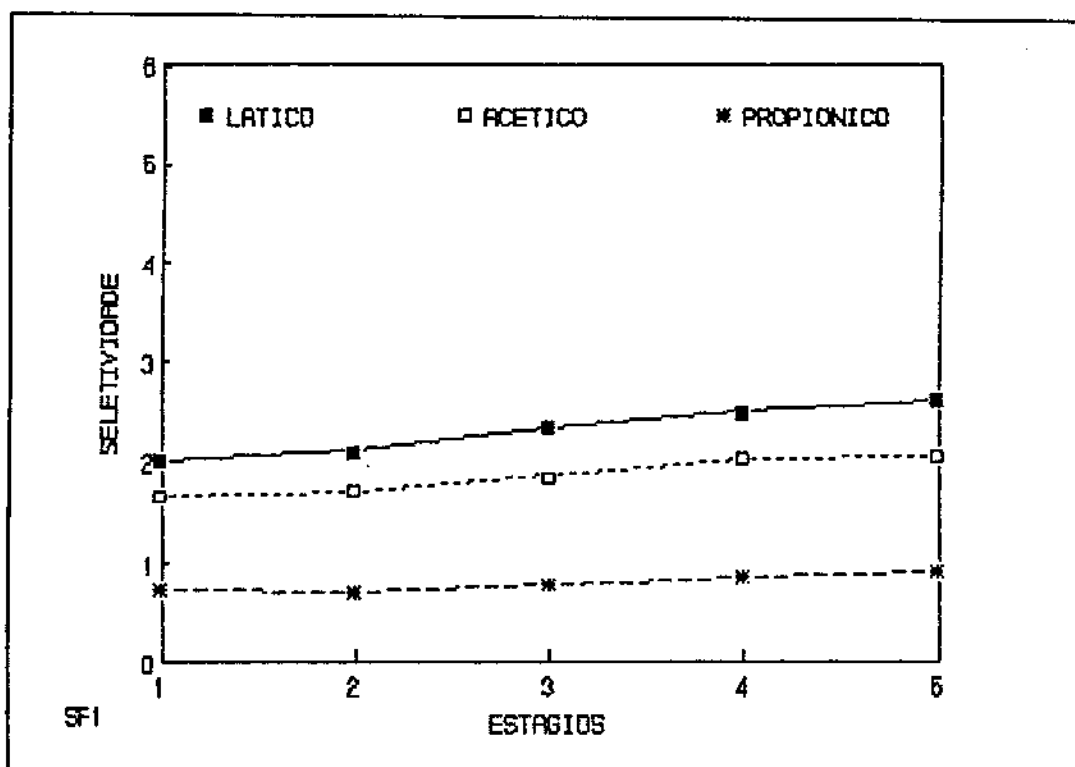


Fig. 4.5.1: Perfil de Seletividades Alimentação 1

O gráfico do perfil do fator de extração (Fig 4.5.2) mostra que para todos os estágios há uma transferência maior do ácido lático para a fase extrato do que a verificada para os outros ácidos.

Os cálculos da fração extraída também confirmam esses dados.

A fração de um dado componente dissolvido no extrato, ou a fração extraída, ψ , é igual a

$$\psi = \text{fração extraída} = \frac{\epsilon}{1 + \epsilon}$$

onde ϵ = fator de extração.

A figura 4.5.3 mostra que para todos os estágios a fração extraída de ácido lático é substancialmente maior do que a dos ácidos acético e propiônico.

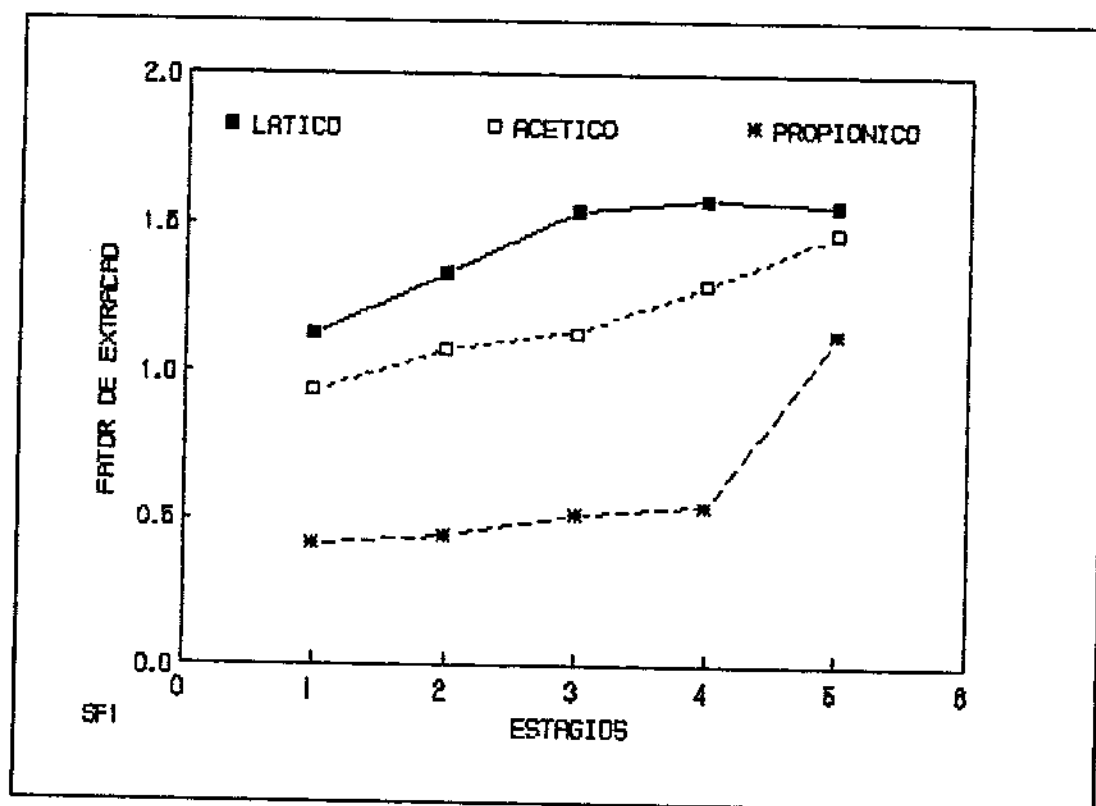


Fig. 4.5.2: Perfil do Fator de Extração Alimentação 1

Quanto à facilidade de purificação, verifica-se pelas figuras 4.5.1, 4.5.2, 4.5.3 que o ácido acético oferece maior dificuldade de eliminação que o ácido propiônico, principalmente porque a seletividade do álcool isoamílico em relação ao ácido acético é maior do que para o ácido propiônico porém inferior à do ácido láctico.

O cálculo da fração não extraída, ou seja da fração de um dado componente da mistura original que permanece no refinado, vem confirmar esse dado.

A fração não extraída, é dada por $\varphi = \frac{1}{1 + \epsilon}$ onde ϵ = fator de extração.

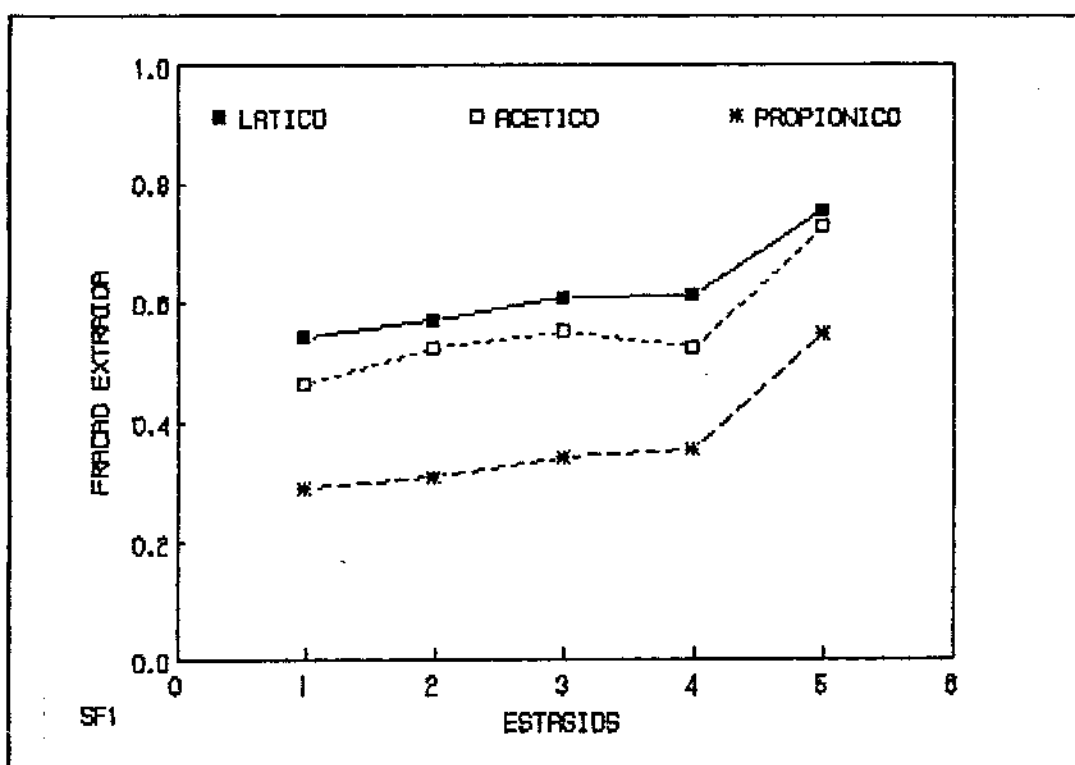


Fig. 4.5.3: Perfil da fração extraída ψ Alimentação 1

A figura 4.5.4 mostra que a fração não extraída do ácido propiônico é superior a dos ácidos acético e láctico, indicando que o ácido propiônico é mais facilmente eliminado, ou seja a maior parte permanece no refinado, permitindo a obtenção de um extrato com ácido láctico mais puro.

O soluto não extraído é dado pela quantidade do mesmo que sai com o refinado final R_n , ou seja pelo produto $R_n x_n$, onde x_n é a concentração do soluto no refinado final.

O soluto extraído é determinado pela diferença entre o soluto que entra com a alimentação e o soluto que sai no refinado, ou seja, $Fx_F - R_n x_n$, (o qual deveria ser igual ao soluto efetivamente extraído, dado por $E_1 y_{1i}$).

A tabela 4.5.3 sumariza os resultados para o ensaio com a alimentação número 1.

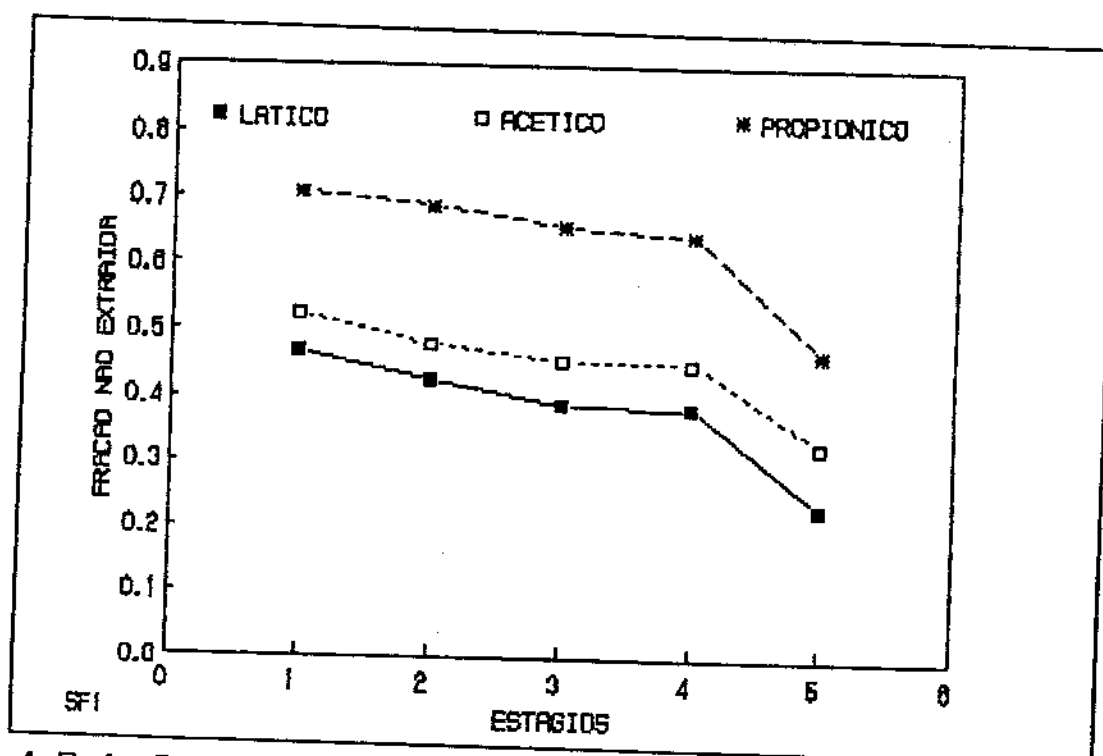


Fig. 4.5.4: Perfil da fração não extraída φ Alimentação 1

A eficiência da extração em termos da remoção dos contaminantes (ou purificação) do ácido láctico, pode ser expressa em relação a porcentagem do soluto não extraído.

No experimento 1, 76% do ácido acético e 79% do ácido propiônico foram removidos (permaneceram no refinado), tendo sido arrastados no extrato 24% e 21% do ácido acético e do ácido propiônico, respectivamente.

Tabela 4.5.3: % de Recuperação dos solutos da Alimentação 1

Soluto	soluto não extraído	Soluto extraído	Recuperação %	Purificação %
Ácido láctico	2,223	22,767	91	
Ácido acético	0,076	0,024	24	76
Ácido propiônico	0,079	0,021	21	79

4.5.2 Resultados da alimentação 2

A tabela 4.5.4 apresenta os resultados para a simulação realizada com uma alimentação constituída por 25% de ácido láctico, 1% de ácido acético, 1% ácido propiônico.

Tabela 4.5.4: Perfil de concentração dos Componentes Alimentação 2

Está- gio	Água	Alcool Isoamílico % Mássicas	Acido Lático % Mássicas	Acido Acético	Acido Propiônico
Refinado					
1	81,58	2,50	14,11	0,92	0,91
2	83,22	1,89	13,21	0,81	0,87
3	85,35	1,76	11,34	0,79	0,76
4	86,45	1,58	9,52	0,71	0,75
5	88,17	1,26	8,24	0,62	0,70
Extrato					
1	12,10	79,43	7,92	0,41	0,14
2	11,43	81,37	6,67	0,37	0,15
3	11,25	81,95	6,25	0,38	0,16
4	10,70	83,46	5,33	0,32	0,18
5	9,95	84,58	4,98	0,28	0,19

Alimentação 2: 25% de ácido láctico, 1% de ácido acético e 1% de ácido propiônico

A tabela 4.5.5 sumariza os valores dos coeficientes de distribuição, seletividade, fator de extração, frações extraída e não extraída, calculados com os dados da tabela 4.5.4.

Tabela 4.5.5 Parâmetros de distribuição Alimentação 2

Ácido láctico					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,562	3,787	1,267	0,559	0,441
2	0,505	3,679	1,088	0,521	0,479
3	0,551	4,181	1,224	0,550	0,450
4	0,507	4,093	1,143	0,533	0,467
5	0,540	4,781	1,639	0,621	0,379

Ácido acético					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,442	2,979	0,997	0,499	0,501
2	0,464	3,381	0,999	0,500	0,500
3	0,486	3,687	1,080	0,519	0,481
4	0,462	3,735	1,043	0,510	0,490
5	0,458	4,055	1,391	0,582	0,418

Ácido propiônico					
Estágio	k	β	ε	ψ	φ
1	0,162	1,089	0,364	0,267	0,733
2	0,174	1,268	0,375	0,273	0,727
3	0,213	1,619	0,474	0,322	0,678
4	0,242	1,952	0,545	0,353	0,647
5	0,283	2,508	0,860	0,462	0,538

k = coeficiente de distribuição, β = seletividade, ε = fator de extração, ψ = fração extraída, φ = fração não extraída

Os parâmetros dados na tabela 4.5.5 foram plotados em função do número de estágios, resultando nas figuras 4.5.5, 4.5.6, 4.5.7 e 4.5.8.

Para facilitar a comparação com as simulações efetuadas com outras alimentações os gráficos dos perfis de seletividades, fator de extração, fração extraída e não extraída são agrupados em um mesmo gráfico, resultando nas figuras 4.5.5 a 4.5.8.

Os dados da tabela 4.5.5 e os gráficos 4.5.5 a 4.5.8 confirmam os dados obtidos no primeiro experimento, ou seja, o ácido láctico é preferencialmente extraído em relação aos ácidos acético e propiônico, sendo que o ácido propiônico é mais facilmente eliminado do que o ácido acético.

A tabela 4.5.6 sumariza os resultados da porcentagem de recuperação para esta alimentação.

Tabela 4.5.6: Porcentagem de Recuperação Alimentação 2

Soluto	soluto não extraído	Soluto extraído	Recuperação %	Purificação %
Ácido láctico	4,631	20,369	81,5	
Ácido acético	0,351	0,649	64,9	35,1
Ácido propiônico	0,395	0,605	60,49	39,5

Comparando-se esses resultados com os obtidos na primeira simulação concluímos que, embora tenha havido uma pequena divergência entre os valores numéricos para os parâmetros de partição calculados (k , β , ψ , ϕ) a tendência mostrada nos dois experimentos foi a mesma.

Neste experimento, apenas 35% do ácido acético e 39,5% de ácido propiônico foram removidos, tendo permanecido no extrato 65% e 60,5% do ácido acético e do ácido propiônico, respectivamente. Estas porcentagens de purificação são substancialmente menores do que as obtidas no experimento 1.

Neste ponto, torna-se oportuno mencionar algumas fontes

de erros experimentais.

A exatidão das simulações efetuadas depende da precisão das medidas de concentração.

No que concerne aos métodos analíticos utilizados observamos que, a determinação da concentração de ácido láctico através de cromatografia gasosa não fornece resultados muito reprodutíveis (os coeficientes de variação médios obtidos em 5 amostragens realizadas foram da ordem de 6 a 15%, respectivamente para os valores de concentração do ácido láctico ao redor de 5% e 20%).

Essas concentrações foram determinadas através de análise cromatográfica, utilizando-se 30% de padrão interno para a fase refinado, devido à pequena quantidade de amostras (o ideal seria 1% de padrão interno). A utilização de grandes quantidades de padrão interno diminui a precisão dos resultados, porém em um nível que não chega a invalidar os testes. Para a determinação das concentrações dos extratos foi utilizada 1% de padrão interno.

Conforme enfatizado por diversos autores [Horii *et alii*, 1965; Quin & Hobbs, 1958; Langner, 1965, 1966] a cromatografia direta do ácido láctico é impossível, devido a reações de polimerização e desidratação não reprodutíveis que podem ocorrer na coluna e no local de injeção.

Antes da cromatografia é necessário transformar o ácido láctico em um derivado adequado, tornando possível a realização da cromatografia.

Rumsey & Noller [1966] recomendaram a conversão de ácido láctico e dos ácidos acompanhantes em ésteres metílicos com metanol e ácido clorídrico concentrado e então a análise cromatográfica.

Devido às dificuldades envolvidas, adotamos a recomendação de David [1989] e Ciolla [1981] de emprego da análise cromatográfica com utilização de um padrão interno para efetuar medidas comparativas da concentração dos ácidos

orgânicos envolvidos. Embora a precisão obtida seja pequena, este tipo de análise satisfazia aos nossos objetivos de traçar um perfil de concentração dos ácidos extraídos. Vale ressaltar que este tipo de análise é válido apenas para fornecer resultados comparativos, devendo ser olhado com certa cautela.

Outra possível fonte de erro é o controle da temperatura dos experimentos.

A simulação experimental em escala de laboratório é efetuada em funis de separação que são colocados em banhos termostatizados. Para a remoção da fase extrato o funil de separação deve ser retirado do banho. Isto também ocorre quando o funil é agitado para estabelecer o equilíbrio entre fases.

Como resultado, a menos que a separação de fases seja rapidamente efetuada, as fases permanecem em uma temperatura diferente da do banho e portanto um equilíbrio diferente é estabelecido, o que pode ocasionar desvios grandes.

Os funis devem ser rapidamente drenados para minimizar o efeito da diferença de temperaturas entre as fases e alteração do equilíbrio.

Outro problema sério é a determinação do ponto onde o sistema atingiu o regime permanente.

O estado estacionário é estabelecido quando as composições dos refinados do final de dois ou mais ciclos consecutivos alcançam um valor constante.

Um critério confiável que indica quando a condição de estado permanente foi alcançado é mostrado pela constância de uma propriedade física apropriada do extrato e refinado [Alders, 1954]. Para isto, o índice de refração foi determinado, porque pode ser rápida e precisamente medido. Quando os índices de refração do extrato e refinado tornavam-se constantes, considerava-se que o sistema estava operando em regime permanente.

4.5.3 Resultados da alimentação 3

Para verificar a influência da presença de açúcar residual foi realizado uma simulação com a adição de lactose e ácido acético.

A tabela 4.5.7 apresenta os resultados para uma alimentação constituída por 15% de ácido láctico, 1% de ácido acético, 0,5% de lactose.

Tabela 4.5.7: Perfil de Concentração dos Componentes Alimentação 3

Está- gio	Água	Alcool Isoamílico % Mássicas	Acido Lático % Mássicas	Acido Acético	Lactose
Refinado					
1	85,57	3,21	18,32	0,98	0,94
2	85,47	1,60	11,20	0,85	0,88
3	88,99	1,20	8,82	0,79	0,82
4	92,28	0,81	5,40	0,74	0,77
5	94,84	0,60	3,10	0,72	0,74
Extrato					
1	15,01	71,89	12,52	0,57	0,017
2	12,92	79,47	7,15	0,47	0,013
3	11,20	83,51	4,86	0,41	0,011
4	9,61	87,17	2,84	0,38	0,011
5	9,32	88,75	1,59	0,35	0,008

Alimentação 3: 15% ác. láctico, 1% ác. acético, 0,5% lactose

A lactose, tanto do extrato como do refinado, foi analisada pela evaporação cuidadosa da amostra e secagem até peso constante em estufa regulada entre 75 e 80°C. Este método de análise foi testado com soluções de composição conhecida, indicando um erro menor do que 3%. Neste método todos os sólidos não voláteis são englobados como lactose.

Os parâmetros de distribuição calculados a partir dos resultados da tabela 4.5.7 são apresentados na tabela 4.5.9.

A seletividade do álcool isoamílico em relação ao ácido láctico é, em média, aproximadamente 42 vezes superior ao da lactose, significando que o ácido láctico é preferencialmente extraído deixando praticamente toda a lactose na fase aquosa.

Os fatores de extração também são muito favoráveis ao ácido láctico, indicando que o álcool isoamílico pode separar efetivamente o ácido láctico da lactose.

A tabela 4.5.8 resume as porcentagens de ácido acético e lactose extraídos e mostra que cerca de 98% da lactose inicialmente presente na alimentação é removida (permanece no refinado), permitindo-se que obtenha um extrato praticamente isento de lactose.

As figuras 4.5.5 a 4.5.8 também comprovam a eficácia do álcool isoamílico na separação da lactose residual.

Tabela 4.5.8: % de Recuperação dos solutos da alimentação 3

Soluto	soluto não extraído	Soluto extraído	Recuperação %	Purificação %
Ácido láctico	2,079	12,961	86,41	
Ácido acético	0,483	0,517	51,70	48,30
Lactose	0,493	0,007	1,40	98,60

Este é um resultado muito importante uma vez que a lactose é a impureza mais perturbadora, porque diminui a estabilidade térmica do ácido láctico. A lactose intervém também na fabricação de resinas, diminuindo sua transparência, devido a ocorrência de reações de caramelização durante o processamento.

A presença dos ácidos acético e propiônico não constitui problema grave para aplicações na indústria de alimentos,

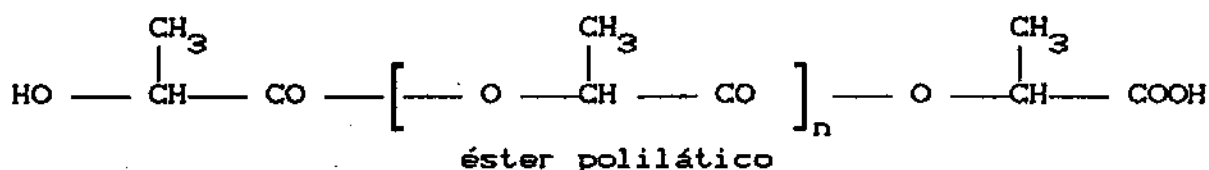
Tabela 4.5.9 - Parâmetros de distribuição - Alimentação 3

Ácido láctico					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,684	3,493	1,396	0,583	0,417
2	0,688	4,230	1,332	0,571	0,429
3	0,593	4,710	1,259	0,557	0,443
4	0,526	5,056	1,102	0,524	0,476
5	0,513	5,231	1,356	0,576	0,424
Ácido acético					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,578	2,950	1,179	0,541	0,459
2	0,556	3,685	1,161	0,537	0,463
3	0,527	4,185	1,119	0,528	0,472
4	0,526	4,897	1,067	0,516	0,484
5	0,513	4,908	1,272	0,560	0,440
Lactose					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,018	0,092	0,037	0,035	0,965
2	0,015	0,098	0,031	0,030	0,970
3	0,013	0,107	0,029	0,028	0,972
4	0,013	0,124	0,027	0,026	0,974
5	0,011	0,111	0,029	0,028	0,972

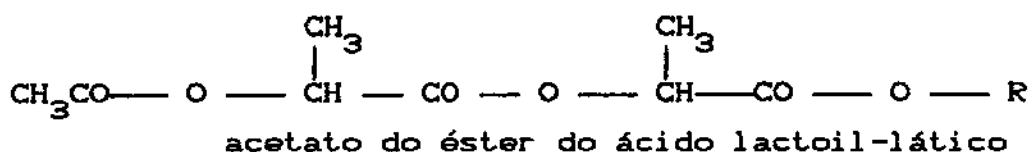
k = coeficiente de distribuição, β = seletividade, ϵ = fator de extração, ψ = fração extraída, φ = fração não extraída

porém na produção de resinas acrílicas e plásticos biodegradáveis, esses ácidos podem interferir nas reações de polimerização.

O ácido láctico, por possuir as funções álcool (OH) e ácido (COOH), pode formar um éster entre duas moléculas, resultando no ácido lactoil-lático, o qual pode prosseguir na formação de ésteres, resultando em polímeros de alto peso molecular:



Quando os ácidos acético ou propiônico estão presentes, pode ocorrer a formação de acetatos ou propionatos de ésteres de ácido lactoil-lático que interferem na polimerização [Fein & Fisher, 1946; Rehberg & Fisher, 1945; Rehberg *et alii*, 1945; Lipinsky & Sinclair, 1986].



4.5.4 Resultados da alimentação 4

Para uma alimentação constituída por 15% de ácido láctico, 1% de ácido acético, 1% de ácido propiônico, os resultados são apresentados na tabela 4.5.10.

Com os dados da tabela 4.5.10 foram calculados os parâmetros de distribuição apresentados na tabela 4.5.11

Os parâmetros de distribuição apresentados na tabela 4.5.11 são plotados em função do número de estágios resultando nos gráficos 4.5.5 a 4.5.8. Esses gráficos confirmam a eficiência do álcool isoamílico na remoção de impurezas.

Os cálculos das porcentagens de recuperação são apresentados na tabela 4.5.12.

Tabela 4.5.10 Perfil de Concentração dos Componentes Alimentação 4

Está- gio	Água	Alcool Isoamílico % Mássicas	Ácido Lático	Ácido Acético	Ácido Propiônico
Refinado					
1	83,92	0,32	12,11	2,01	1,64
2	85,69	1,23	10,01	1,69	1,38
3	87,84	2,23	7,02	1,68	1,23
4	90,03	2,58	4,76	1,47	1,16
5	92,54	2,72	2,53	1,13	1,08
Extrato					
1	22,31	89,51	7,15	0,74	0,37
2	12,84	91,69	6,04	0,69	0,29
3	13,82	93,09	4,63	0,65	0,26
4	22,15	93,88	3,15	0,55	0,21
5	31,92	94,31	1,98	0,36	0,16

4.5.5 Resultados da alimentação 5

Os resultados para a alimentação constituída por 25% de ácido láctico, 1% de ácido acético e 0,5% de lactose são resumidos na tabela 4.5.13.

Os parâmetros de distribuição para os solutos da alimentação 4 são calculados com os dados da tabela 4.5.13 e apresentados na tabela 4.5.14 e plotados nas figuras 4.5.5 a 4.5.8.

Tabela 4.5.11: Parâmetros de distribuição Alimentação 4

Ácido láctico					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,590	2,229	1,186	0,543	0,457
2	0,603	2,430	1,214	0,548	0,452
3	0,660	2,710	1,322	0,569	0,431
4	0,662	2,683	1,326	0,570	0,430
5	0,786	3,137	1,741	0,635	0,365

Ácido acético					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,369	1,394	0,742	0,426	0,574
2	0,603	1,640	0,819	0,450	0,550
3	0,660	1,577	0,770	0,435	0,565
4	0,662	1,519	0,751	0,429	0,571
5	0,786	1,257	0,698	0,411	0,589

Ácido propiônico					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,226	0,854	0,454	0,312	0,688
2	0,217	0,872	0,436	0,304	0,696
3	0,208	0,855	0,417	0,294	0,706
4	0,178	0,720	0,366	0,262	0,738
5	0,146	0,584	0,324	0,245	0,755

k = coeficiente de distribuição, β = seletividade, ϵ = fator de extração, ψ = fração extraída, φ = fração não extraída

Tabela 4.5.12 % de Recuperação da alimentação 4

Soluto	soluto não extraído	Soluto extraído	Recuperação %	Purificação %
Ácido láctico	2,151	12,849	85,7	
Ácido acético	0,961	0,039	3,9	98,1
Ácido propiônico	0,918	0,082	8,2	91,8

Os resultados desta simulação também mostram a eficiência do álcool isoamílico na remoção da lactose tendo-se conseguido uma remoção de 82% da lactose originalmente presente. Não obstante esta purificação foi substancialmente menor do que a conseguida na alimentação 3 onde se conseguiu uma separação de 98,6% da lactose inicial.

4.5.6 Comparação entre as simulações realizadas

A diferença entre as simulações pode, em parte, ser também atribuída às hipóteses muito restritivas da teoria da simulação de processos contínuos através de experimentos em batelada. Segundo Compere & Ryland [1954] este método é baseado nas seguintes condições:

- 1) Os coeficientes de distribuição dos solutos são constantes
- 2) O equilíbrio é estabelecido entre as duas fases líquidas em cada contato (estágio ideal)
- 3) Em cada estágio de operação ocorre uma separação completa das fases.
- 4) As fases líquidas são imiscíveis ou possuem uma solubilidade constante, que não é afetada pela presença de solutos.

- 5) Se dois ou mais solutos são utilizados, os mesmos não interagem porque os seus coeficientes de distribuição devem ser independentes.
- 6) Não ocorre perda do solvente no sistema através de evaporação, vazamentos ou processos semelhantes.
- 7) A alimentação não contém solvente, e o solvente introduzido no outro extremo é puro.

Tabela 4.5.13: Perfil de concentração dos Componentes Alimentação 5

Está- gio	Água	Alcool Isoamílico %	Ácido Lático Mássicas	Ácido Acético	Lactose
Refinado					
1	85,08	1,61	11,81	0,59	0,93
2	87,59	1,40	9,51	0,62	0,89
3	89,72	1,30	7,40	0,71	0,86
4	92,32	0,88	5,20	0,86	0,82
5	94,48	0,72	2,93	0,93	0,64
Extrato					
1	12,34	80,83	6,60	0,19	0,032
2	11,32	83,19	5,20	0,27	0,027
3	10,95	84,89	3,88	0,33	0,025
4	10,55	86,43	2,60	0,41	0,013
5	10,02	88,06	1,58	0,42	0,010

A maioria destes pressupostos não são verificados nos experimentos por exemplo, a condição 1 não é satisfeita porque, como apresentado na parte 4.1 deste trabalho, os coeficientes de distribuição variam com a concentração do ácido láctico na mistura.

Em relação às condições 2 e 3 procurou-se aproximá-las

através de uma agitação vigorosa, tempo de sedimentação prolongado (4h) e uma cuidadosa separação de fases.

Tabela 4.5.14 Parâmetros de distribuição Alimentação 5

Ácido láctico					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,559	3,856	1,094	0,522	0,478
2	0,547	4,235	1,089	0,521	0,479
3	0,514	4,208	1,038	0,509	0,491
4	0,500	4,375	1,037	0,509	0,491
5	0,484	4,563	1,287	0,563	0,437

Ácido acético					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,320	2,205	0,625	0,385	0,615
2	0,426	3,300	0,849	0,459	0,541
3	0,459	3,760	0,927	0,481	0,519
4	0,472	4,131	0,979	0,495	0,505
5	0,484	4,563	1,188	0,543	0,457

Lactose					
Estágio	k	β	ϵ	ψ	φ
1	0,034	0,237	0,067	0,063	0,937
2	0,030	0,234	0,060	0,057	0,943
3	0,029	0,239	0,059	0,056	0,944
4	0,016	0,139	0,033	0,032	0,968
5	0,013	0,120	0,034	0,033	0,967

k = coeficiente de distribuição, β = seletividade, ϵ = fator de extração, ψ = fração extraída, φ = fração não extraída

Tabela 4.5.15: % Recuperação Alimentação 5

Soluto	soluto não extraído	Soluto extraído	Recuperação %	Purificação %
Ácido láctico	1,857	13,143	87,6	
Ácido acético	0,594	0,406	40,6	59,4
Lactose	0,410	0,090	18	82,0

Quanto à condições 4 e 5 a solubilidade do sistema é afetada pelas interações entre seus componentes.

Não obstante o fundamento da simulação com funis corresponder a uma situação ideal, que é apenas aproximada nas condições reais, este método é bastante útil para dar uma idéia do comportamento prático do sistema.

Embora o método de análise empregado não permita chegar a conclusões definitivas, pela comparação dos resultados apresentados observamos que:

- A seletividade, fator de extração para a alimentação com 25% de ácido láctico foi ligeiramente superior à da alimentação com 15% de ácido láctico (comparação entre as alimentações (2 e 4) e (3 e 5). Assim sendo compensa concentrar a solução de ácido láctico até 25% em massa e então efetuar a purificação da solução mais concentrada, o que também implica em menor gasto com o solvente.
- Para todos os casos estudados o álcool isoamílico mostrou-se um solvente altamente seletivo para o ácido láctico, eliminando efetivamente a lactose residual e grande parte dos ácidos acético e propiônico contaminantes. O ácido acético é mais difícil de ser eliminado do que o ácido propiônico em virtude da maior seletividade do álcool isoamílico em relação ao mesmo.

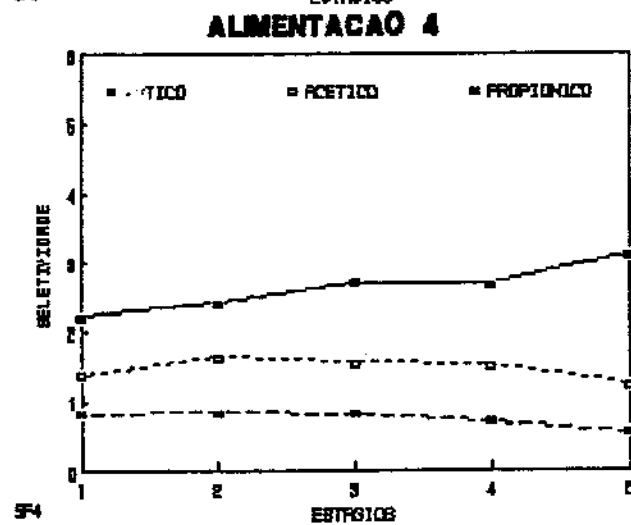
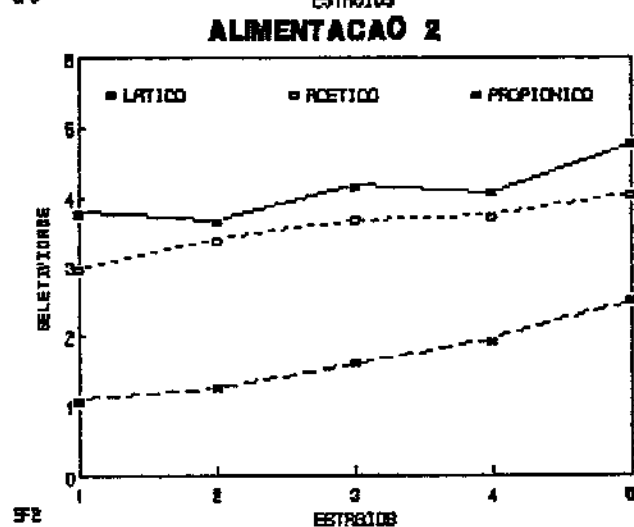
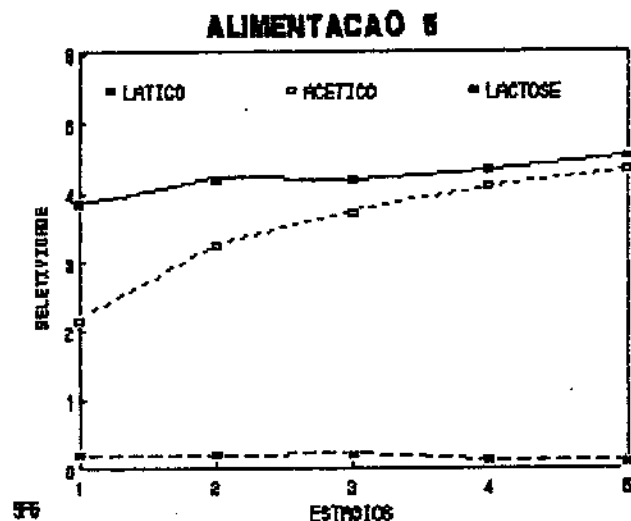
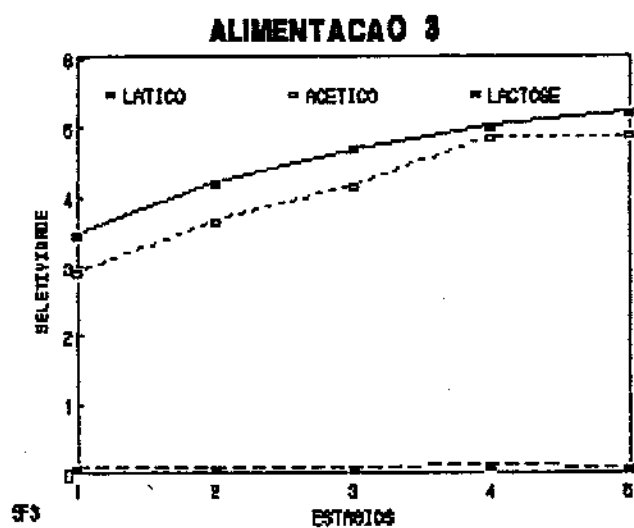


Fig 4.5.5: Perfil de Seletividades: Alimentações 2, 3, 4, 5

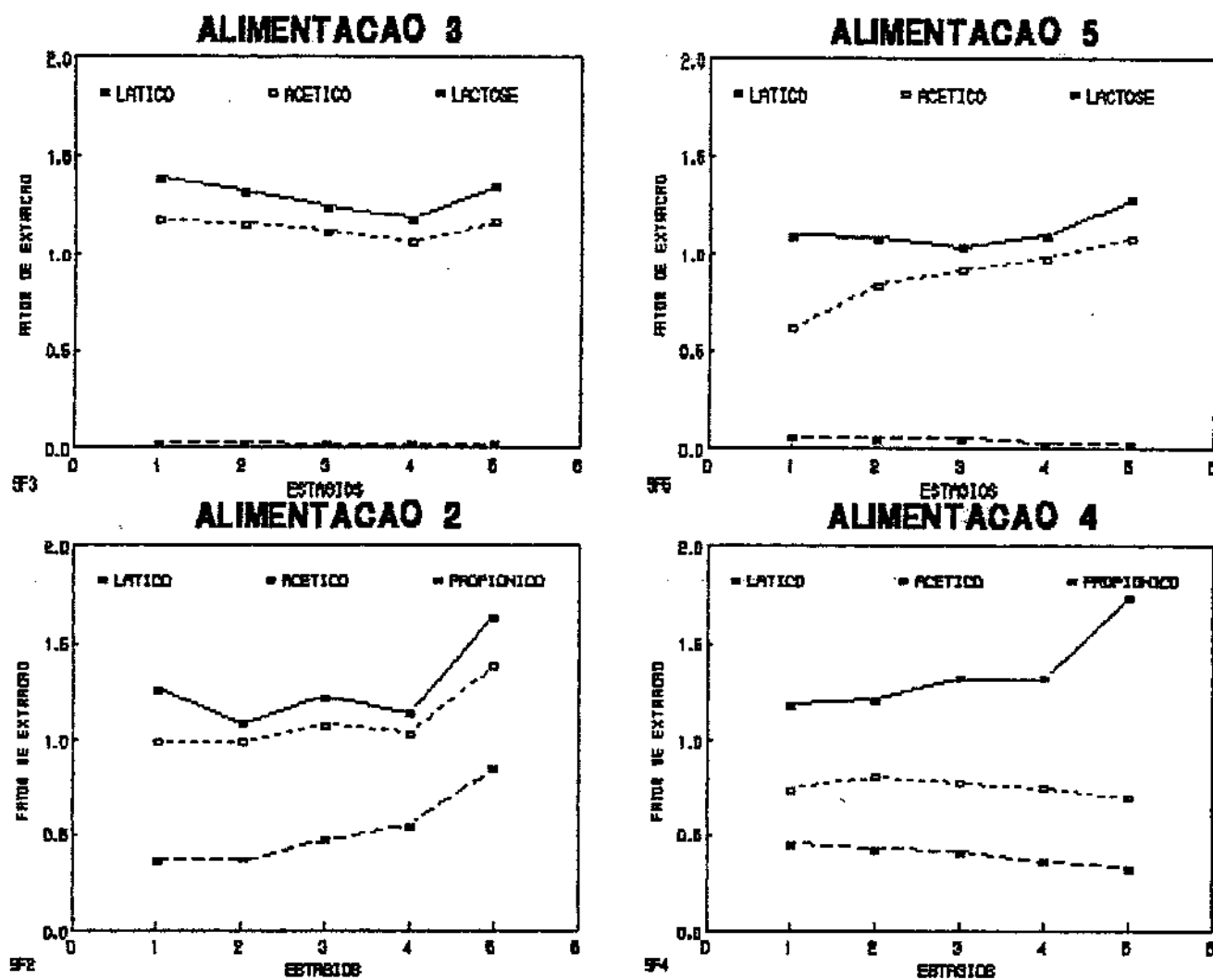


Fig 4.5.6: Perfil do Fator de Extração: Alimentações 2, 3, 4, 5

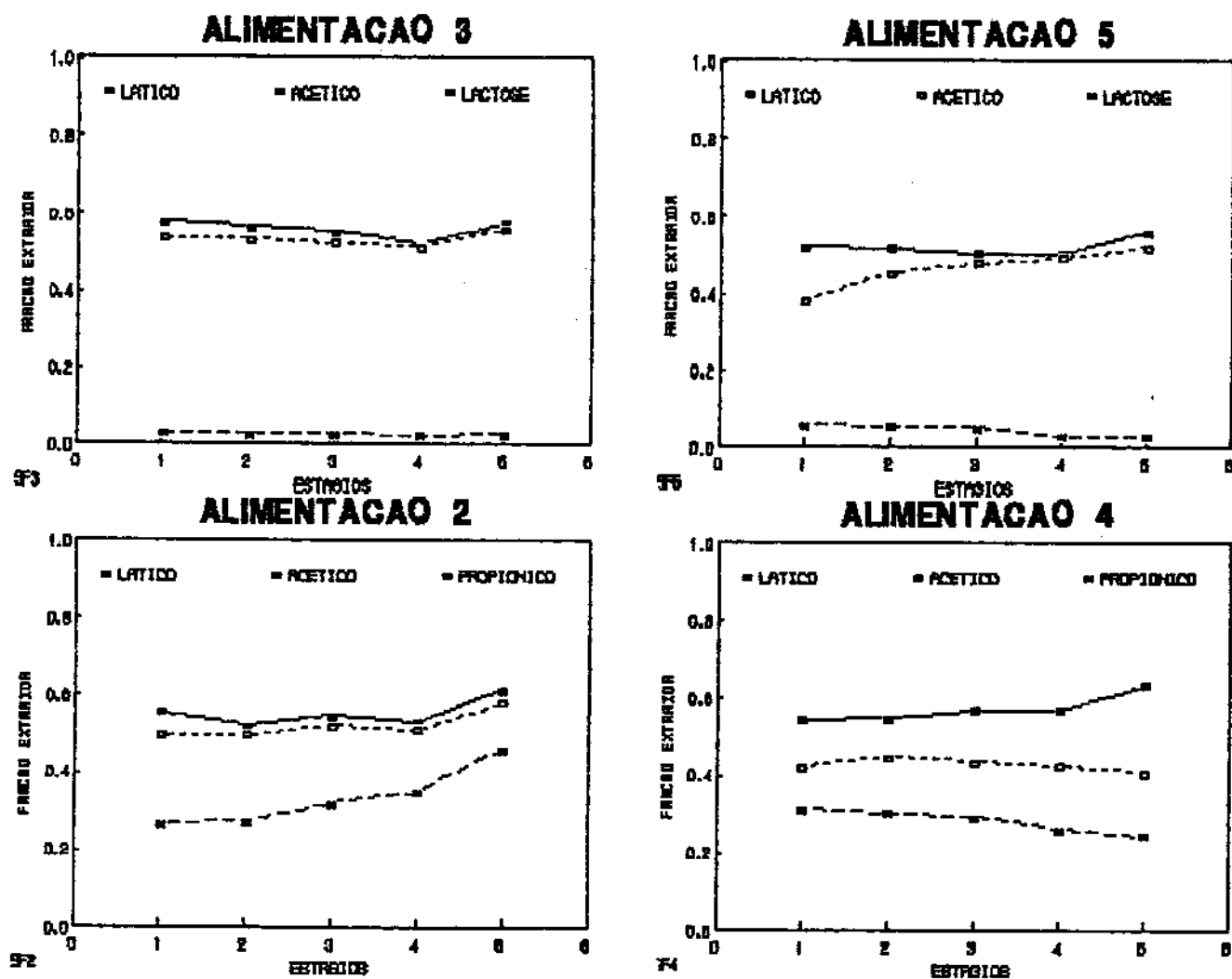


Fig. 4.5.7: Perfil da Fração Extraída: Alimentações 2, 3, 4, 5

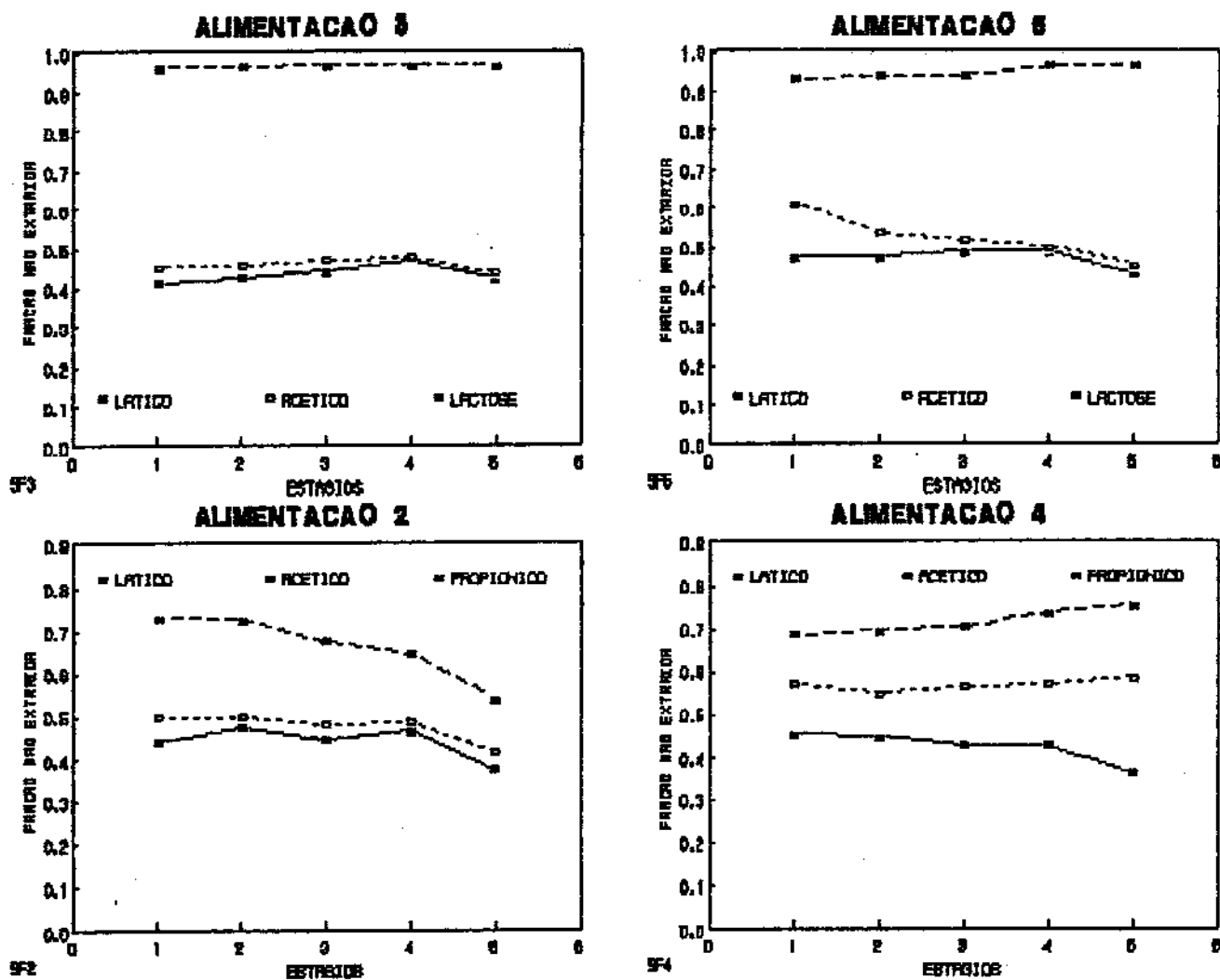


Fig 4.5.8: Perfil da Fração não Extraída: Alimentações 2,3,4,5

4.6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UM EXTRATOR EM CONTRACORRENTE

Nesta seção são descritos o teste de desempenho do programa e os resultados obtidos com a simulação do sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico bem como sua comparação com a simulação experimental.

O modelo para simulação da coluna de extração foi programado em Pascal versão 5.0, baseado no algoritmo proposto por Tsuboka & Katayama [1976] conforme descrito na seção 3.6 e representado na figura 4.6.1.

Nesse algoritmo os modelos semi-empíricos NRTL e UNIQUAC, que fornecem as relações de equilíbrio de fases para cada componente, foram usados nas subrotinas para estimativa dos valores de k (coeficiente de distribuição), os quais são necessários para resolver as equações de balanço de massa em regime permanente, no modelo de estágios ideais.

O algoritmo utilizado caracteriza-se pelo uso do método de soma das vazões ("sum-rates") e pela resolução do balanço de massa por componentes através da matriz tridiagonal.

O programa foi desenvolvido através do uso de módulos (subrotinas) que lhe conferem grande flexibilidade. Para melhor organização foram utilizadas unidades computacionais conforme preconizado por Hergert [1989].

As expressões dos modelos termodinâmicos (NRTL e UNIQUAC) foram mantidas como procedimentos e não anexadas ao sistema global de equações, aumentando a flexibilidade do programa, cuja listagem é apresentada no Apêndice VII.

Para desenvolver o modelo matemático da unidade de extração partiu-se do método convencional de estágio ideal (de equilíbrio), tendo sido deduzidas as equações que descrevem o processo de extração em função do equilíbrio de fases e de balanços simultâneos de massa, resultando em um sistema de equações algébricas não lineares.

No modelo de estágio de equilíbrio supõe-se que a transferência de massa entre extrato e refinado seja muito rápida (a eficiência de Murphree é unitária) ou que as

correntes de refinado e extrato escoem lentamente de modo que o equilíbrio neste contato seja alcançado e as fases que deixam o estágio estejam em equilíbrio [Cussler, 1984].

Segundo Holland [1975], na solução de um conjunto de equações não lineares por técnicas iterativas, a convergência ou divergência de um dado procedimento computacional depende não apenas da escolha inicial das variáveis independentes mas também do ordenamento e disposição de cada equação no conjunto. Uma das melhores combinações é a proposta por Wang & Henke [1966]; Holland [1975]; Tsuboka & Katayama [1976], a qual consiste no reordenamento dos balanços materiais e relações de equilíbrio na forma de uma matriz tridiagonal.

As diferenças mais importantes entre as várias abordagens para simulação são como as equações do modelo são resolvidas.

A principal dificuldade não reside no número de equações mas no fato de que o sistema é não linear, em decorrência das equações dos modelos termodinâmicos.

As estratégias possíveis para a resolução das equações algébricas não lineares incluem o emprego de variáveis de partição ("equation tearing variables") e os procedimentos de correção simultânea (como o de Newton-Raphson).

Pela partição de variáveis cada variável é modificada em uma iteração, sem considerar os efeitos sobre as outras variáveis.

Nos métodos de correção simultânea todas as variáveis são modificadas simultaneamente em uma iteração, levando-se em conta as interações entre as mesmas. A convergência pode ser muito rápida, porém para sistemas altamente não lineares, como os envolvidos na extração líquido-líquido, podem ocorrer problemas de convergência [Friday & Smith, 1964; King, 1980; Sridhar & Lucia; 1989; Sridhar & Lucia, 1990].

O algoritmo utilizado emprega o método de partição de variáveis, sendo a vazão de extrato V_j a variável modificada em cada ciclo iterativo.

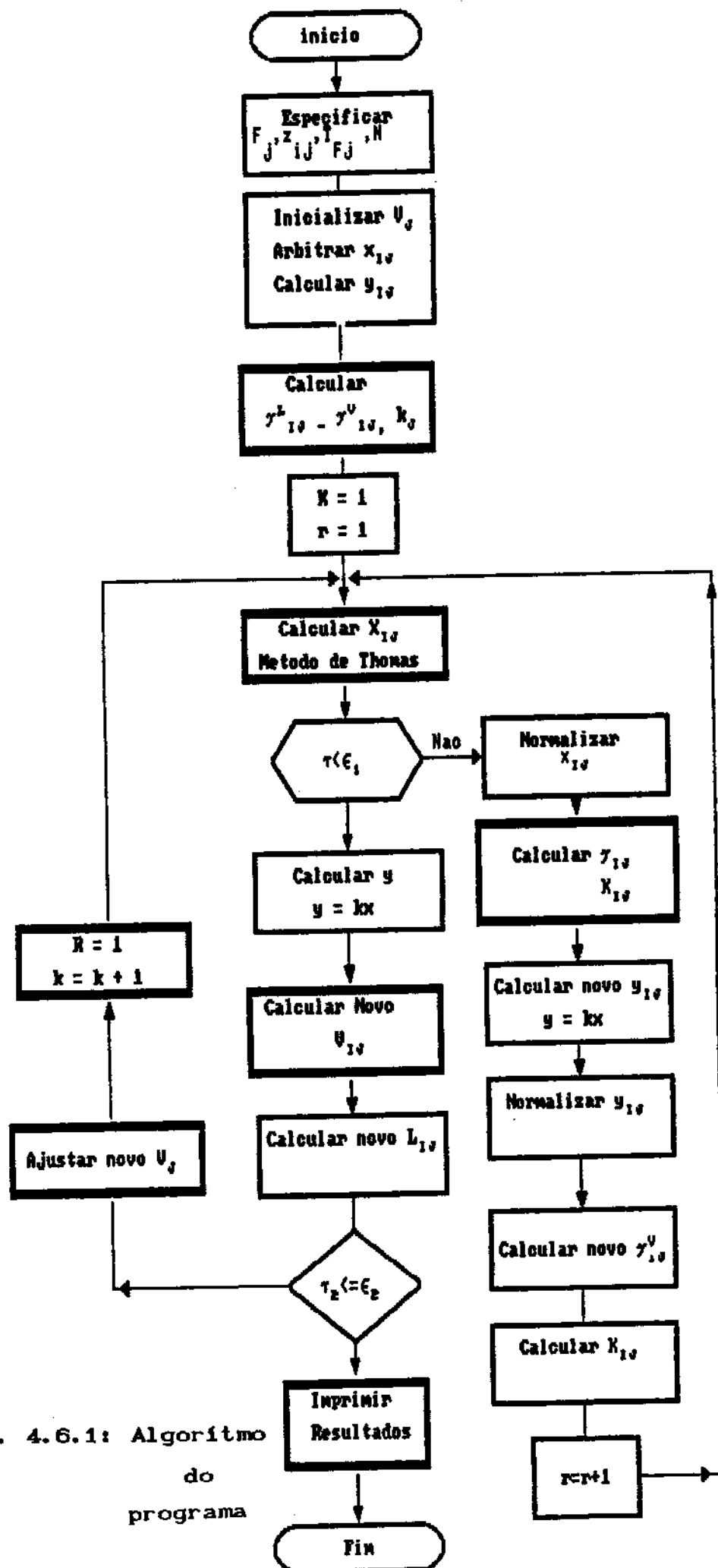


Fig. 4.6.1: Algoritmo
do
programa

As vazões são corrigidas por substituição sucessiva, sendo os valores do final de cada iteração usados para começar uma nova iteração.

O método de "sum-rates" pertence à classe dos métodos de partição de equações ("equation-tearing algorithms"), sendo muito utilizado para simular processos de separação em estágios múltiplos. Este método foi originalmente proposto por Sujata [1961] para absorvedores e cálculos de destilação para compostos com amplos intervalos de pontos de ebulição, sendo caracterizado pelo fato que, no processo iterativo em que a vazão é a variável corrigida, os novos perfis de vazão resultam da soma das vazões obtidas pela solução das equações de balanço de massa por componentes ($V_j^{k+1} = V_j^k \sum y_{ij}$ onde k é o número da iteração e y_{ij} a fração molar do componente i no estágio j).

Embora existam muitas semelhanças com o algoritmo descrito por Tsuboka & Katayama [1976] o algoritmo utilizado diferencia-se quanto à resolução das relações de equilíbrio. No algoritmo de Tsuboka & Katayama os cálculos de equilíbrio são baseados no conceito de "pseudo-equilíbrio", sem resolver as equações simultâneas de equilíbrio por algum método de otimização. No algoritmo do presente trabalho o equilíbrio é diretamente calculado usando-se um modelo termodinâmico (NRTL ou UNIQUAC).

Os resíduos da equação anterior são considerados como uma medida do erro no procedimento iterativo. Diversas medidas de erro são encontradas na prática, devendo-se tomar um indicador cujo valor determina se uma nova interação será necessária ou se o cálculo está concluído. Neste programa adotou-se os critérios recomendados por Henley & Seader [1981].

Uma característica deste modelo é que os balanços de massa por componente são resolvidos simultaneamente com o balanço de vazões e equações de equilíbrio entre fases. Todas as equações do modelo são agrupadas formando um sistema não

linear de equações, o qual é resolvido numericamente obtendo-se os valores das variáveis procuradas, através do reordenamento de equações discutidas na seção 3.6, onde se chega a uma matriz tridiagonal.

As variáveis de entrada do programa, incluem o número de estágios, todas as alimentações e respectivas composições, os parâmetros do modelo que permitam os cálculos de equilíbrio, o perfil inicial das vazões das fases em cada estágio e o perfil inicial das composições em cada estágio.

Como resultados são fornecidos o perfil das vazões e frações molares médias das fases ao longo da coluna.

4.6.1 Teste do desempenho do programa

Para testar o desempenho do programa, foi analisado o sistema apresentado por Cohen & Renon [1970], sendo os resultados obtidos com o programa comparados com a simulação efetuada por Henley & Seader [1981] para o mesmo sistema, obtendo-se resultados satisfatórios, com um desvio médio da ordem de 7% em relação ao perfil das vazões de extrato e refinado, bem como das composições dos constituintes em cada uma destas fases.

O problema usado como teste, baseado em dados de Cohen & Renon (1970), consiste na separação do benzeno (B) do n-heptano (H) através de extração líquido-líquido usando uma mistura de dimetilformamida (DMF) e água. O solvente é muito mais seletivo para benzeno do que para o n-heptano a 20°C. Nesse caso procurou-se calcular as vazões e composições entre estágios para uma cascata em contracorrente com cinco estágios de equilíbrio.

Os dados de equilíbrio para o sistema quaternário foram ajustados pela equação NRTL por Cohen & Renon [1970] obtendo-se os parâmetros binários apresentados na tabela 4.6.1.

As estimativas iniciais de V_j (fase extrato), x_i e y_i são baseados em uma separação perfeita e interpolação linear por

estágio.

Para a simulação do sistema foram especificadas as correntes de entrada, compreendendo as frações molares dos componentes e a vazão total, bem como uma estimativa do perfil de vazões e composições do extrato. A alimentação de 400 kgmol/h era constituída por uma mistura de 300 kgmol/h de H e 100 kgmol/h de B. A vazão do solvente de 1000 kgmol/h, era composta por 750 kgmol/h de DMF e 250 kgmol/h de água.

Os resultados obtidos com o uso do programa desenvolvido são apresentados na tabela 4.6.2.

Os resultados da simulação apresentados na tabela 4.6.2 comparam-se bem com os apresentados por Henley & Seader [1981] para o mesmo sistema.

Tabela 4.6.1: Parâmetros NRTL para o sistema teste

Par binário				
i	j	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
DMF	H	2,038	1,010	0,250
ÁGUA	H	7,038	4,808	0,150
B	H	1,196	-0,355	0,300
ÁGUA	DMF	2,506	-2,128	0,253
B	DMF	-0,240	0,676	0,425
B	ÁGUA	3,639	5,750	0,203

DMF: Dimetilformamida H: n-Heptano B: benzeno

Adicionalmente outros sistemas encontrados na literatura foram simulados. O programa não convergiu quando as estimativas iniciais estavam distantes da solução para todos os casos testados.

4.6.2 Resultados numéricos da simulação digital

As composições de saída, vazões, e perfis de composição determinados através da simulação são comparados com os resultados da simulação experimental com funis, sendo

discutidas as dificuldades numéricas com as simulações e as discrepâncias entre as predições do modelo e os resultados experimentais, bem como as possíveis fontes de erro.

Existe uma concordância regular entre os dois métodos, porém os desvios são superiores à ordem de grandeza dos erros experimentais.

A tabela 4.6.3 apresenta os resultados da simulação digital conseguida quando se usa a mesma alimentação apresentada na seção 4.5.1 para a simulação experimental com funis.

Os dados da simulação 1 (seção 4.5.1) foram convertidos em frações molares, uma vez que, em decorrência da utilização dos modelos termodinâmicos, o programa trabalha com as vazões expressas em kgmol e as composições em frações molares.

Os resultados da simulação numérica realizados com a mesma condição da alimentação 1, a saber, relação solvente/alimentação igual a 1,5, concentração molar de ácido láctico na alimentação igual a 0,0556 (correspondentes à 25% em massa de ácido láctico).

Para facilitar a comparação são construídas as tabelas 4.6.4 e 4.6.5 onde são apresentados, respectivamente, os perfis para as concentrações expressas em frações molares e os parâmetros de partição (coeficientes de distribuição e seletividades) para a alimentação 1.

Comparando-se os perfis de concentração dos componentes através da figura 4.6.2 (construída com os dados das tabelas 4.6.3 e 4.6.4), verifica-se que a concentração de ácido láctico obtida pela simulação numérica é significativamente maior ao da simulação experimental em ambas as fases, o que pode ser atribuído aos problemas para análise dos componentes, já discutidos na seção 4.5.

Entretanto, quando são comparados os perfis dos coeficientes de distribuição através da figura 4.6.3 (construída com os dados das tabelas 4.6.3 e 4.6.4) essas diferenças não são muito grandes, o que foi interpretado como tendo ocorrido um erro na análise de ácido láctico, que

Tabela 4.6.2 Resultados da simulação para o problema usado como teste do desempenho do programa

Sistema Computacional para simulação de uma coluna de extração para sistemas multicomponentes versão 1.0						
K ij	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.0302	0.5773	7.9901	343.0504	F1	400.00
estagio: 2	0.0242	0.6016	9.7591	451.3594	F2	0.00
estagio: 3	0.0205	0.6178	11.5631	581.6617	F3	0.00
estagio: 4	0.0185	0.6282	12.8701	682.9880	F4	0.00
estagio: 5	0.0174	0.6255	13.3101	722.2017	F5	1000.00
X ij	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.7637	0.1535	0.0829	0.0007	V1	1107.36
estagio: 2	0.8411	0.0876	0.0716	0.0005	V2	1096.27
estagio: 3	0.8940	0.0439	0.0621	0.0004	V3	1056.96
estagio: 4	0.9241	0.0192	0.0567	0.0004	V4	1034.29
estagio: 5	0.9383	0.0065	0.0552	0.0003	V5	1022.50
Y ij	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.0230	0.0886	0.6626	0.2257	L1	388.91
estagio: 2	0.0203	0.0527	0.6989	0.2282	L2	349.60
estagio: 3	0.0183	0.0271	0.7181	0.2366	L3	326.93
estagio: 4	0.0171	0.0121	0.7292	0.2418	L4	315.15
estagio: 5	0.0163	0.0041	0.7352	0.2445	L5	292.64
c ij	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.0859	1.6438	22.7523	976.8641	F1	400.00
estagio: 2	0.0759	1.8862	30.5965	1415.0856	F2	0.00
estagio: 3	0.0661	1.9971	37.3779	1880.2250	F3	0.00
estagio: 4	0.0606	2.0616	42.2369	2241.4131	F4	0.00
estagio: 5	0.0607	2.1853	46.5058	2523.3850	F5	1000.00
ψ_i	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.9209	0.3782	0.0421	0.0010	V1	1107.35
estagio: 2	0.9295	0.3465	0.0316	0.0007	V2	1096.26
estagio: 3	0.9380	0.3337	0.0261	0.0005	V3	1056.96
estagio: 4	0.9428	0.3266	0.0231	0.0004	V4	1034.28
estagio: 5	0.9428	0.3139	0.0211	0.0004	V5	1022.50
ϕ_{ij}	Componentes				Vazões	
	1	2	3	4		
estagio: 1	0.0791	0.6218	0.9579	0.9990	L1	388.91
estagio: 2	0.0705	0.6535	0.9684	0.9993	L2	349.60
estagio: 3	0.0620	0.6663	0.9739	0.9995	L3	326.92
estagio: 4	0.0572	0.6734	0.9769	0.9996	L4	315.14
estagio: 5	0.0572	0.6861	0.9789	0.9996	L5	292.64

Compon 1: n-heptano, 2: benzeno, 3: DMF, 4: água

resultou na concentração de ácido láctico diminuída de um fator constante em ambas as fases.

Como já mencionado na seção 4.5.2, o método de cromatografia gasosa direta não é adequada para a determinação do ácido láctico, em virtude das reações de polimerização e desidratação não controláveis que podem ocorrer na coluna e no local de injeção da amostra no cromatógrafo. O ideal seria esterificar a amostra e então submetê-la à cromatografia. No entanto, a esterificação é um processo demorado, que exige reagentes especiais. Foi então usado um padrão interno que permitiu a obtenção de resultados relativos. Seria conveniente também fazer-se a determinação da água pelo método de Karl Fischer, e testar a consistência da análise através de um balanço de massa, o que não foi possível de ser realizado pela não disponibilidade do equipamento. Fez-se então a determinação cromatográfica do ácido láctico e do álcool isoamílico, determinando-se a água por diferença. Apesar de todos estes inconvenientes o método permitiu a obtenção de resultados comparativos que permitiram seguir a simulação experimental por funis.

A figura 4.6.4 mostra, no entanto, que as seletividades fornecidas pela simulação foram bem maiores do que as experimentais.

Não obstante o programa desenvolvido comparar-se bem com os resultados fornecidos por programas citados na literatura [Henley & Seader, 1981; Kehat & Ghittis, 1981], o mesmo apresenta problemas de convergência, dependendo da estimativa inicial e conforme o valor da mesma pode tender para a solução trivial, ou seja para a igualdade entre as concentrações dos diversos componentes nas fases extrato e refinado.

Uma série de cuidados são usualmente preconizados com vistas a evitar a ocorrência da solução trivial como a utilização de uma função penalizadora ou de restrição ("penalty function") ou ainda amortecimento ("damping") das variáveis [Byrne, 1973; Ortega & Rheinboldt, 1970; Ortega, 1972].

Tabela 4.6.3: Resultados da simulação numérica

Simulação numérica de uma coluna de extração para sistemas de multicomponentes versão 1.0					
K_{ij}	Componentes			Vazões	
	1	2	3		
estagio: 1	0.4744	1.4744	118.8125	F1	100.000
estagio: 2	0.4665	1.3684	125.0938	F2	0.000
estagio: 3	0.4339	1.3790	128.2500	F3	0.000
estagio: 4	0.4169	1.4098	142.3226	F4	0.000
estagio: 5	0.3810	1.4610	166.2268	F5	150.000
X_{ij}	1	2	3		
estagio : 1	0.8473	0.1495	0.0032	V1	152.725
estagio : 2	0.8476	0.1493	0.0032	V2	153.043
estagio : 3	0.8485	0.1483	0.0032	V3	153.015
estagio : 4	0.8527	0.1442	0.0031	V4	152.898
estagio : 5	0.8712	0.1258	0.0031	V5	152.414
Y_{ij}	1	2	3		
estagio: 1	0.4162	0.2036	0.3802	L1	100.317
estagio: 2	0.3954	0.2043	0.4003	L2	100.289
estagio: 3	0.3851	0.2045	0.4104	L3	100.173
estagio: 4	0.3656	0.2033	0.4412	L4	99.690
estagio: 5	0.3319	0.1838	0.4843	L5	97.275
z_{ij}	1	2	3		
estagio: 1	0.7223	2.0733	180.8830	F1	100.000
estagio: 2	0.7119	2.0882	190.8955	F2	0.000
estagio: 3	0.6933	2.1064	195.9028	F3	0.000
estagio: 4	0.6394	2.1623	218.2851	F4	0.000
estagio: 5	0.5969	2.2892	244.7803	F5	150.000
ψ_{ij}	1	2	3		
estagio: 1	0.4194	0.6746	0.9945	V1	152.725
estagio: 2	0.4158	0.6762	0.9948	V2	153.043
estagio: 3	0.4094	0.6781	0.9949	V3	153.015
estagio: 4	0.3900	0.6838	0.9954	V4	152.898
estagio: 5	0.3738	0.6960	0.9959	V5	152.414
ρ_{ij}	1	2	3		
estagio: 1	0.5806	0.3254	0.0055	L1	100.317
estagio: 2	0.5842	0.3238	0.0052	L2	100.289
estagio: 3	0.5906	0.3219	0.0051	L3	100.173
estagio: 4	0.6100	0.3162	0.0046	L4	99.690
estagio: 5	0.6262	0.3040	0.0041	L5	97.275

Tabela 4.6.4: Perfil de Concentração para a simulação experimental efetuada com funis de separação
Frações molares

Está- gio	Água		Ácido láctico		Álc. Isoamílico	
	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato	Refinado	Extrato
1	0,9517	0,5961	0,0387	0,0490	0,0084	0,3540
2	0,9648	0,5947	0,0283	0,0369	0,0059	0,3676
3	0,9778	0,5919	0,0153	0,0217	0,0060	0,3856
4	0,9852	0,5848	0,0091	0,0135	0,0050	0,4011
5	0,9889	0,5781	0,0065	0,0099	0,0041	0,4114

Tabela 4.6.5: Coeficientes de distribuição e seletividades para o ácido láctico na Alimentação 1
(fração molar)

Estágio	Coeficientes de distribuição	Seletividades
1	1,2657	2,0209
2	1,3072	2,1206
3	1,4198	2,3454
4	1,4891	2,5088
5	1,5352	2,6260

O programa desenvolvido converge muito rapidamente próximo à solução porém diverge se é dada uma estimativa inicial afastada da solução real. Isto limita a aplicabilidade do programa e dificulta o seu uso.

O ideal seria que o mesmo convergisse rapidamente, sem necessitar de estimativas precisas de vazões e composições de extrato e refinado e que estes valores pudessem ser variados em intervalo amplo sem afetar a convergência.

Como alternativa para melhorar o desempenho do programa pensou-se no uso de uma subrotina para gerar os dados iniciais, o que permitiria a obtenção de simulações mais realísticas sem grande aumento da complexidade do algoritmo.

próxima da solução, para facilitar os cálculos.

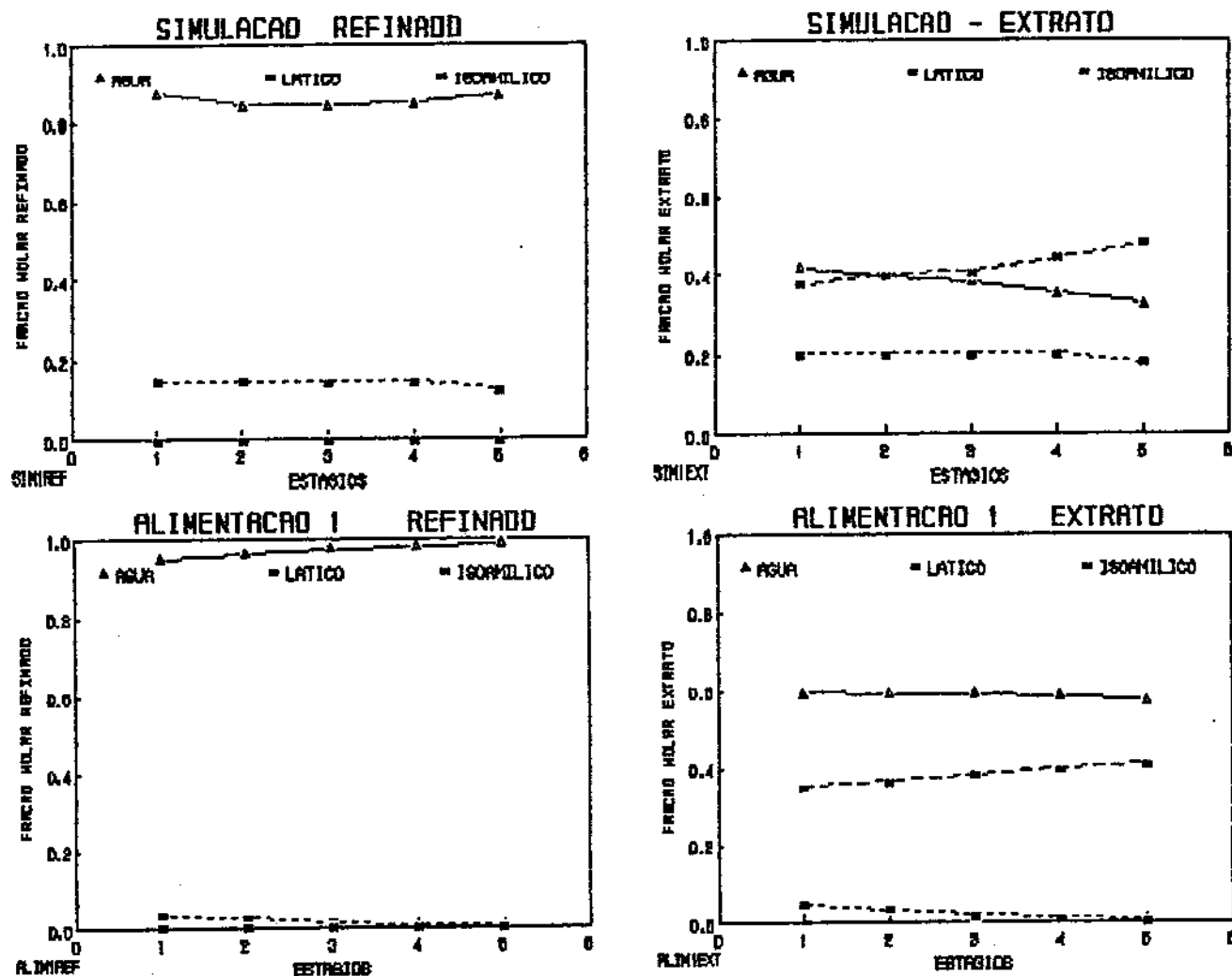


Fig. 4.6.2: Comparação entre os perfis de concentração obtidos pela simulação numérica e a simulação experimental (Alimentação 1) (concentrações expressas em frações molares)

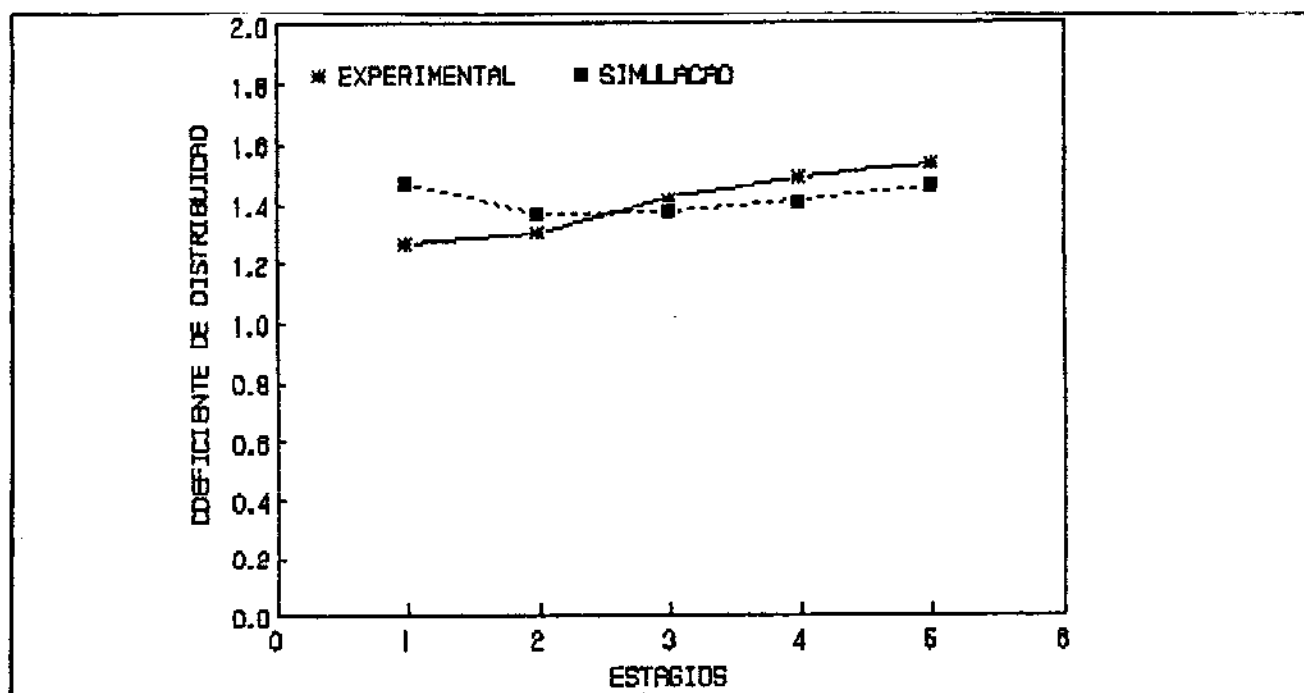


Fig. 4.6.3: Comparação entre os coeficientes de distribuição do ácido láctico obtidos pelas simulações numérica e experimental
(concentrações expressas em frações molares)

Concluindo, foi observado que:

- O algoritmo simula colunas de extração rapidamente desde que sejam fornecidas boas estimativas iniciais para as condições da coluna, devendo-se especificar os perfis das vazões e composições ao longo da coluna. Se estes valores estão distantes dos valores reais não se consegue a convergência para o sistema.

A comparação do programa com resultados publicados mostram que o mesmo converge rapidamente desde que fornecida uma estimativa adequada para as vazões e composições dos estágios.

- Para testar a convergência é necessário testar a coluna para variações máximas de vazões. Mesmo quando as composições e vazões aparentem ter convergido para a maior parte dos estágios, o perfil de concentração pode ser drasticamente

diferente da solução final.

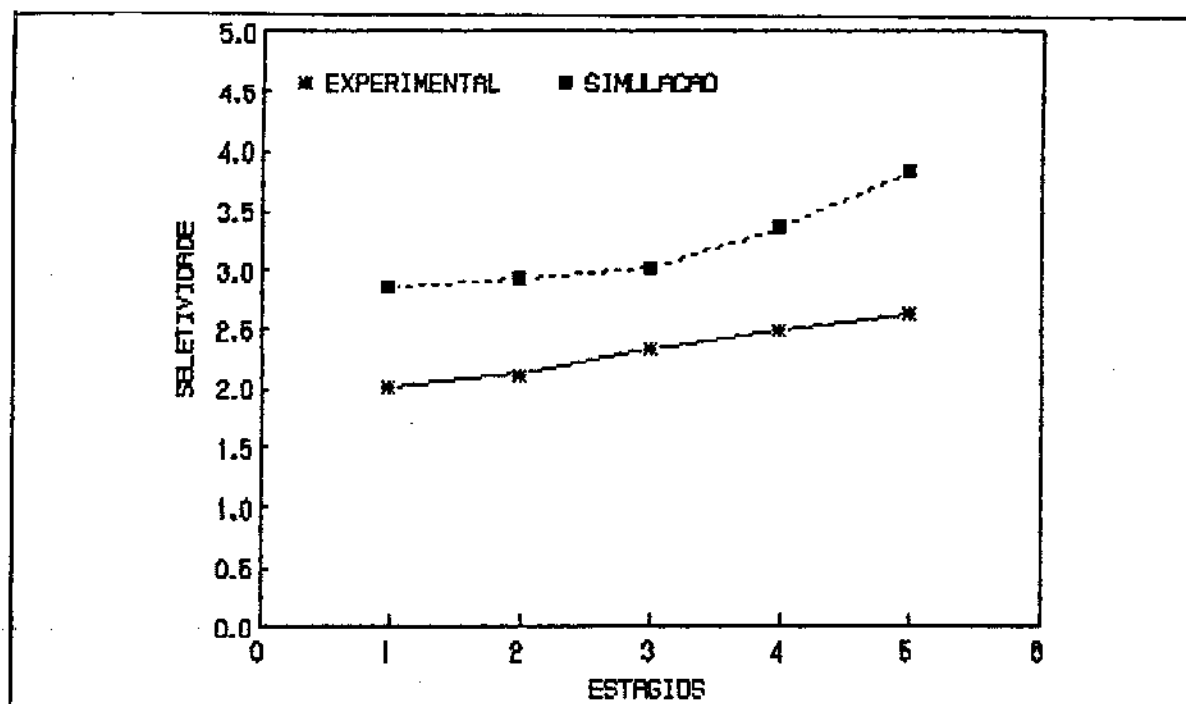


Fig. 4.6.4: Comparação entre as seletividades do ácido láctico obtidos pelas simulações numérica e experimental (concentrações expressas em frações molares)

5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A extração líquido-líquido, como uma alternativa para purificação do ácido láctico, foi estudada tendo-se dirigido o trabalho para seleção, teste de desempenho, obtenção de dados de equilíbrio e efeito de aditivos sobre a seletividade de solventes que poderiam ser empregados, bem como simulação experimental e numérica deste processo.

Considerando apenas a solubilidade com a alimentação, diferença de densidade, separação nítida de fases, facilidade de manuseio, toxidez, dentre os seis solventes testados, a saber, álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), álcool isobutílico (2- metil-1-propanol, ou isobutanol), 1-hexanol, e furfural (2- furaldeído), éter etílico (etoxietano) e acetato de etila (etanoato de etila), foram selecionados o hexanol e o álcool isoamílico para estudos mais detalhados.

Os dados de equilíbrio para os sistemas água-ácido láctico- hexanol e água - ácido láctico - álcool isoamílico foram correlacionados por métodos empíricos e termodinâmicos (UNIQUAC e NRTL).

Verificou-se que o sistema água-ácido láctico-hexanol pode ser adequadamente representado por qualquer uma das equações empíricas propostas, com exceção do método de Othmer-Tobias onde o coeficiente de correlação apresentou um valor relativamente baixo. O sistema contendo álcool isoamílico foi bem ajustado por todos os modelos com exceção dos métodos de Othmer-Tobias e de Ishida, para os quais os coeficientes de correlação obtidos foram muito baixos quando comparados com os dos outros modelos analisados.

Quanto aos modelos termodinâmicos, as equações NRTL e UNIQUAC representam corretamente as curvas binodais e as linhas de amarração, para ambos os sistemas, notando-se uma

ligeira superioridade do modelo UNIQUAC sobre o NRTL para o mesmo número de parâmetros.

Quando se fez o ajuste de uma curva aos dados de equilíbrio, constatou-se que o sistema água-ácido láctico-hexanol foi melhor ajustado pela reta de equação:

$$Y = 1,339 X + 0,5016$$

enquanto que para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico o melhor ajuste foi um polinômio de terceira ordem, o qual resultou em um coeficiente de correlação igual a 0,996.

$$Y = - 2,106 \times 10^{-2} + 30,58 X + 40,6 X^2 - 104,6 X^3$$

onde:

Y = concentração do ácido láctico na fase extrato (fração molar)

X = concentração do ácido láctico na fase refinado (fração molar)

Em relação ao comportamento dos parâmetros que caracterizam a separação para os solventes selecionados verificou-se que:

- os coeficientes e razões de distribuição variam com o modo de se expressar a concentração (frações molares ou mássicas), porém a seletividade permanece inalterada.
- A variação do coeficiente de distribuição pode, em parte, ser atribuído às alterações da solubilidade mútua da água e solvente com o aumento da concentração de ácido láctico.
- O coeficiente e a razão de distribuição mássicos aumentam com a concentração de ácido láctico na fase refinado, tanto para o hexanol, como para o álcool isoamílico.
- Enquanto o coeficiente de distribuição expresso em % molares diminui com o aumento da % molar de ácido láctico, o coeficiente de distribuição calculado a partir de % de massa aumenta com o incremento da concentração de ácido láctico, tanto para o sistema contendo hexanol como para o de álcool isoamílico.

- A seletividade é uma função decrescente da concentração de ácido láctico tratada, ou seja, quanto mais concentrada a solução menor a seletividade do solvente, em relação ao soluto a ser extraído. Este fator deve ser considerado no projeto de um extrator para purificação do ácido láctico, devendo-se preferir a purificação de soluções mais diluídas quando se tira proveito da seletividade mais elevada.

A escolha final do solvente apropriado é um balanço racional entre seletividade favorável, pequena solubilidade e facilidade de separação entre as fases, viscosidade, densidade, toxidez, inflamabilidade, custo, disponibilidade e outros fatores pertinentes. Em decorrência da análise favorável destes parâmetros o álcool isoamílico foi o solvente selecionado para a purificação do ácido láctico através da extração com solventes.

O equilíbrio líquido-líquido, solubilidade mútua e os dados das linhas de amarração foram estudados a 25°C para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico na presença de três sais. A adição de sais aumenta o coeficiente de distribuição e a seletividade. Os resultados quantitativos indicam o efeito de "salting-out", devido a presença dos sais em solução aquosa.

Em todos os casos estudados, a adição de sal melhora a distribuição do ácido láctico no extrato e a região de heterogeneidade aumenta em comparação com o mesmo sistema sem acréscimo de sal. A seletividade também aumenta como resultado da incorporação dos sais.

Estes efeitos podem ser parcialmente explicados através da teoria do "salting-out" (hidratação), admitindo-se que a incorporação de sais diminua a água livre para a dissolução do ácido láctico, porque parte da mesma é utilizada para a hidratação dos íons do sal. A diminuição de água livre para

dissolução do ácido láctico eleva sua solubilidade no álcool isoamílico, provocando o aumento de sua concentração no extrato, e consequentemente do coeficiente de distribuição e seletividade.

As linhas de amarração obtidas para o sistema com adição de sais foram bem correlacionadas com o modelo de Hand.

A ordem do efeito de "salting-out" foi $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Parece haver uma relação entre o peso molecular do sal e o efeito de "salting out".

A influência dos sais sobre o sistema estudado foi mostrado através da distribuição e curvas de seletividade construídas para sistemas com adição de sais e sistemas sem adição dos mesmos.

Objetivando verificar o comportamento dos contaminantes durante a extração e coletar dados para comparar com o programa numérico desenvolvido, foi efetuada a simulação de um extrator contínuo em contracorrente usando funis de separação, seguindo o esquema proposto por Scheibel [1954]. Chegou-se aos seguintes resultados:

- A seletividade e o fator de extração para a alimentação com 25% de ácido láctico foi ligeiramente superior à da alimentação com 15% de ácido láctico. Assim sendo, compensa concentrar a solução de ácido láctico até 25% em massa e então efetuar a purificação da solução mais concentrada, o que também implica em menor gasto com o solvente.
- Para todos os casos estudados o álcool isoamílico mostrou-se um solvente altamente seletivo para o ácido láctico, eliminando efetivamente a lactose residual e grande parte dos ácidos acético e propiônico contaminantes. O ácido acético é mais difícil de ser eliminado do que o ácido propiônico em virtude da maior seletividade do álcool isoamílico em relação ao mesmo.

Foi desenvolvido um programa para simulação de uma coluna de extração em contracorrente, em Pascal versão 5.0, baseado no algoritmo proposto por Tsuboka & Katayama [1976], utilizando os modelos semi-empíricos NRTL e UNIQUAC, para cálculo dos valores dos coeficientes de distribuição.

O algoritmo utilizado caracteriza-se pelo uso do método de soma das vazões ("sum-rates") e pela resolução do balanço de massa por componentes pelo uso da matriz tridiagonal. O programa não convergiu quando as estimativas iniciais estavam distantes da solução para todos os casos testados.

Não obstante o programa desenvolvido comparar-se bem com os resultados fornecidos por programas citados na literatura, o mesmo apresenta problemas de convergência; dependendo da estimativa inicial e conforme o valor da mesma pode tender para a solução trivial (a igualdade entre as concentrações dos diversos componentes nas fases extrato e refinado), ou divergir.

A estimativa inicial consiste em especificar os perfis de vazões e composições ao longo da coluna.

Existe uma concordância regular entre a simulação digital e a experimental realizada com o uso de funis, porém os desvios são superiores à ordem de grandeza dos erros experimentais.

A comparação do programa com resultados publicados mostram que o mesmo converge rapidamente desde que fornecida uma estimativa adequada para as vazões e composições dos estágios, porém diverge se é dada uma estimativa inicial afastada da solução real. Isto limita a aplicabilidade do programa e dificulta o seu uso.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar testes mais aprofundados com outros solventes como o acetato de etila, o qual apresenta um grande potencial de

aplicação, e seu desempenho deveria ser melhor averiguado, uma vez que o seu preço é relativamente baixo e existe grande disponibilidade no Brasil.

- Testar solventes tais como compostos organofosforados e aminas alifáticas que permitam a extração direta do ácido láctico do mosto durante a fermentação. Tais solventes deveriam remover efetivamente o ácido láctico sem inibir a fermentação.
- Para melhorar a eficiência do programa recomenda-se o uso de uma subrotina, baseada em um método de cálculo aproximado de extração como o de Kremser, para gerar uma estimativa inicial para o perfil de composições e vazões da coluna.
- Recomenda-se usar modelos empíricos para resolver as equações de balanço no "loop" interior e cálculos rigorosos de equilíbrio líquido-líquido no "loop" exterior e atualização dos parâmetros nos modelos de propriedade física. Através do uso de modelos aproximados no "loop" interior, o tempo de cálculo seria drasticamente reduzido.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABABI, V. & POPA, A., Lactic Acid, Iasi, Sect. I, 6, 929-942, 1960
- ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química e Produtos Derivados), Guia da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM, SP, 1985.
- ABRAMS, D.S. & PRAUSNITZ, J.M., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, AIChE J., 21:116, 1975.
- AHLGREN, R. M., Electromembrane Processing of Cheese Whey in LACEY, R.E. & LOEBE, S., Industrial Processing with Membranes, Wiley Interscience, 1972
- ALBERTY, R. A.; Physical Chemistry, 7^a ed., John Wiley & Sons, 1987
- ALDERS, L., Liquid-Liquid Extraction, New York, Elsevier, 1955
- ALLEN, K. A. & McDOWELL, W. J., J. Phys. Chem., 64, 877, 1960
- ANASTASSIADIS, P.A & COMMON, R.H.; Some Aspects of the Reliability of Chemical Analysis, Anal. Biochem. 22, 409-423, 1968
- ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D.S.; GRENS II, E.A., Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models, AIChE Journal 24 (1) 20-24, 1978
- ANDERSON, T.F. & PRAUSNITZ, J.M., Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev. 17 (4), 561, 1978
- ANGELESCU, E., Équilibre entre Deux Phases Liquides IV: Le système o-toluidine-acide lactique-eau, Bul. Soc. Chim. Romenia 9, 119-25, 1927
- ANÔNIMO, Continuous Solvent Extraction Process for Lactic Acid purification, Chem & Ind. 859, 1242 (sup), 1959
- ANÔNIMO, High Strength Lactic Acid, Food Development 15 (10) 26, 1981

- ASHTON, N.F.; McDERMOTT, C.; BRENCH, A., Chemistry of Extraction of Nonreacting Solutes, In Lo The, C.; Baird, M.H.I.; Hanson, C., Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, NY, 1983
- ATKISON, B & MAVITUNA, F., Lactic Acid, Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook, Mcmillan Publ. Ltd., Londres, 1983
- AUER, P. L. & GARDNER, C. S., Countercurrent Contactors, Ind. Eng. Chem. 46(1), 39-44, 1954
- BACHMAN, I., Tie Lines Systems, Ind. Eng. Chem. Analytical Ed. 12, 38-39, 1940
- BALL, F. X.; FURST, W.; RENON, H., An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1983), AIChE J., 31(3), 392-399, 1985
- BANCROFT, W. D. & HUBARD, S.S., Jl Am. Chem. Soc., 64, 347, 1942
- BARALLE, S. B., Contribuição ao Estudo da Fermentação de Soro de Leite por Lactobacillus bulgaricus em Processo Descontínuo, Tese de Doutorado, Escola Paulista de Medicina, 1985
- BARD, Y., Nonlinear Parameter Estimation, Academic Press, USA, 1974
- BARKER, S. B. & SUMMERSON, W. H., The Colorimetric Determination of Lactic Acid in Biological Material, J. Biol. Chem. 133B, 535-554, 1941
- BARRY, G.T, SATO, Y., CRAIG,, L. C., Laboratory Extraction and Countercurrent Distribution; J. BIOL. CHEM., 174, 209, 1948
- BARTON, A. E. M., Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, CRC Press, 1983
- BAUMAN, R. P., Introdução ao Equilíbrio Termodinâmico, Editora Edgar Blücher Ltda, 1972
- BAILEY, B. B.; JOSHI, D.K.; MICHAELS, S.P; WISDOM, R.; Production of Lactic Acid by Continuous Fermentation using an Inexpensive Raw Material and a Simplified Method of Lactic

- Acid Purification, US Patent, 4 598 303, 1987
- BEZZI, S; RICCOBONI, L.; SULLAM, S.; I Prodotti di Anidrazione dell' Acido Lattico, Reale Accad. d' Italia, Mem. Cl. Sci. Fis. Mat., 8, 127-2133, 1937
- BLACK, C., Phase Equilibria in Binary and Multicomponent Systems, Ind. and Eng. Chemistry 50 (3) 403-412, 1958
- BLANCKS, R. F. & PRAUSNITZ, J. M., Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems, Ind. Eng. Chem. Fund. 3, 1, 1964.
- BLAB, E.; GOLDMANN, G.; HIRSCHMANN, K.; MIHAILOWITSCH, P.; PIETZSCH, W., Fortschritte auf dem Gebiet der Flüssig Flüssig Extraktion, Chem.-Ing. Tech. 57(7), 565-581, 1985.
- BOCKRIS, J.O'M & REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Publishing Corporation, NY, 1973
- BORSOOK, H. HOFFMANN, H.M.; LIU, Y.P; The Preparation of Crystalline Lactic Acid, J. Biol. Chem. 102, 449-460, 1933
- BOSTON, J. F. & SULLIVAN, S.L., An Improved Algorithm for Solving the Mass Balance Equations in Multistage Separation Processes, The Canadian J. of Chem. Eng., 50, 663, 1972
- BOX, E.P; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., Statistics for Experimenters, John Wiley & Sons, 1978
- BRADY, G.S & CLAUSER, H.R.; Materials Handbook, 11^o ed., McGraw Hill Book Co, 1979
- BRANCKER, A. V.; HUNTER, T.G.; NASH, A. W., Tie Lines in Two Liquid Phase System, Ind. Eng. Chem. Analytical Ed. 12, 35-37, 1940
- BRAUN, G., U. S. Patent 2 024 565, 1936
- BRIGNOLE, E.A.; BOTTINI, S.; GANI, R., A Strategy for The Design and Selection of Solvents for Separation Processes, Fluid Phase Equilibria, 29, 125-132, Holanda, 1986
- BRIN, M., Lactic Acid- some Definitions, Ann. N.Y. Acad. Sci. 119, 1084-1090, 1965
- BROMLEY, L. A., Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions, AIChE J. 19(2) 313-320, 1973

- BRÜMMER, J. M. & KLEMPIN, U., Vergleichend Milchsäurebestimmung in Backwaren., Deutsch Lebensmittel-Rdsch. 64, 1-19, 1968
- BURREL, H., Solubility Parameters, Am. Chem. Soc. Org. Coat. Plast. Chem. 28(1), 682, 1968
- BURTON, L.V., Byproducts of Milk (Conversion of calcium lactate to lactic acid and production of whey powder), Food Industry, 634-636, 1937
- BÜYÜKGÜNGÖR, H.; BÜSCHELBERGER, H-G.; LONCIN, M., Vergärung von Lactose zu Milchsäure durch Lactobacillus, Wissenschaftliche Abschlussberichte 20. Internationales Seminar-Universität Karlsruhe- Alemanha Ocidental-julho 1985
- BYRNE, G. D. & HALL, C. H. (ed), Numerical Solution of Systems of Nonlinear Algebraic Equations, Academic Press, N.Y., 1973
- CAMINOS, A. A.; GANI, R.; BRIGNOLE, E. A., A Liquid-Liquid Extractor Model Based on UNIFAC, Computers & Chemical Eng. 8 (2) 127-136, Holanda, 1984
- CAMPBELL, J. A., Distribution Equation, Ind. Eng. Chem. 36(12), 1158-1161, 1944.
- CASIDA, L. E. Industrial Microbiology, 304-314, John Wiley & Sons, Inc, EUA, 1968
- CASTELLAN, G. W., Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co, Inc, 1964
- CHA, T. H. & PRAUSNITZ, J.M.; Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24(3) 551-555, 1985
- CHEN, C-C. & EVANS, L. B., A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, AIChE J., 32(3) 444-454, 1986
- CHEN, C-C; BOSTON, J.F.; EVANS, L.B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, AIChE J., 28(4), 588-596, 1982
- CHERBULIEZ, E. & WENIGER, H., Phosphorylations par les acides polyphosphoriques, Helv. Chim. Acta 29, 2006-2017, 1946

- CIOLLA, R., Introdução à Cromatografia na Fase Gasosa, 2ª ed., Ed. Edgar Blücher Ltda, 1981
- COHEN, G. & RENON, H, Can J. Chem. Eng. 48(3), 291-298, 1970
in RENON, H.; ASSELINEAU, L.; COHEN, G.; RAIMBULT, C.; Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquide Vapeur et Liquide-liquide, Éditions Technip, Paris, 1971
- COMPERE, E. L. & RYLAND, A. L., Double Withdrawal and the Gambler's Ruin, Ind. Eng. Chem. 46(1), 24-34, 1954
- CONWAY, B.E., Local Changes of Solubility Induced by Electrolytes: Salting-out and Ionic Hidration, Pure & Appl. Chem., 57(2), 263-272, 1985
- COPERSUCAR, I Seminário de Tecnologia Industrial (15 a 17/8/1983), Centro de Tecnologia COPERSUCAR, Piracicaba-SP, 1983
- COPERSUCAR, III Seminário de Tecnologia Industrial (setembro 1987), Centro de Tecnologia COPERSUCAR, Piracicaba-SP, 1987
- COWAN, R.M. & HO, S. C., Separating Lactic Acid from Fermentation Media with Liquid Surfactant Membranes, Ap. 194 th National ACS Meeting, New Orleans, Louisiana, 1987
- CUSSLER, E.L., Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, 1984
- CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P.; GLATZ, D.; Liquid-liquid Extraction, Chem. Eng., 98(2) 66-76, 1991
- DANIEL, C. & WOOD, F.S., Fitting Equations to Data, John Wiley & Sons, EUA, 1971.
- DAVID, T., Gas Chromatography of Some Organic Acids, Clinical Chem., 8, 1-10, 1989
- DERR, E. L. & DEAL, C. H., Analytical Solutions of Group: Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters, Ind. Chem. Enggg. Symposium Series 32 (3), 40-43, 50, 1969
- DIETZEL, R. & SCHIMITT, Beitrage zur Kenntnis der Milchsäure, Z. Untersuch. Lebensmittel 63, 369-391, 1932
- DHAR, N. R. & GHOSH, G.P. Studies in Phosphorylation. Proc. Natl. Acad. Sci. (India) 25 A, 526-528, 1956.

- DRUCKER, A.B.; Analysis of Lactic Acid by Gas Chromatography, J. Chromatogr. Sci., 8, 489, 1970
- DYR, J. & KRUMPHANZL, V., Purification of Lactic Acid by Karboraffin and Decolorizing Ion Exchangers, Kvasny Prumysl. 4, suppl. No 1,9-14, 1958
- EDER, R. & KUTTER, F., Über acidimetrische Titration und Zusammensetzung der Handelsmilchsäure, Helv. Chim. Acta 9, 557-578, 1926
- EWELL, R.H., HARRISON, J. M., BERG, L., Azeotropic Distillation, Ind. Eng. Chem., 36, 871-875, 1944
- FAITH, W. L., KEYES, D. B., CLARK, R.L., Industrial Chemicals, John Wiley & Sons Inc; NY, 1975
- FEIN, M.L. & FISCHER, C.H.; Esters of Lactyllatic Acid; J. Am. Chem. Soc., 68, 2631-2632, 1946
- FETZER, W. R. & JONES, R. C., Determination of Free and Total Acidity in Comercial Lactic Acid, Anal. Chem. 24, 835-837, 1952
- FLICK, E. W., Industrial Solvents Handbook, 3^o ed., Noyes Data Corporation, 1985.
- FOUST, A.S; WENZEL,, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSON, L.B.; Princípios das Operações Unitárias, 2^o ed, Ed. Guanabara Dois, 1980
- FRANCIS, A. W., Ind. Eng. Chem. 36, 764, 1944
- FRANCIS, A. W., Liquid-Liquid Equilibrium, Interscience, NY, 1963
- FRANKE, W. & BUCHTA, K., Die Milchsäuregärung, in Ruhland, W., Handbuch der Pflanzenphysiologie, XII 1, 844-1008, Springer-Verlag, Berlin, 1960
- FRANKS, R.G.E., Modelling and Simulation in Chemical Engineering, Wiley- Interscience, John Wiley & Sons, 1972
- FREDENSLUND, Aa; JONES, R.; PRAUSNITZ, J.M.; Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC - A Group Contribution Method, AIChE J. 21(6),1086-1099, 1975
- FREDENSLUND, A. & RASMUSSEN, P., Separations from Dilute Solutions: GROUP-CONTRIBUTION METHODS, Fluid Phase Equilibria, 27, 347-372, Holanda, 1986

- FRIDAY, J.R. & SMITH, B.D., An analysis of the equilibrium stage separations problem- formulation and convergence, AIChE J., 698-706, 1964
- GILMONT, R., ZUDKEVICH, D., OTHMER, D.F., Correlation and Prediction of Binary Vapor- Liquid Equilibria, Ind. Eng. Chem. 53, 223-228, 1961
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; GRENZHEUSER, P.; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol I, parts 1-8, DECHEMA, Frankfurt -Main, 1977-1984
- GODFREY, N. B., Solvent Selection via Miscibility Number, Chem Technol. 2, 359-363, 1972
- GROLLMAN, A., The vapour pressure of aqueous solutions with special reference to the problem of the state of water in biological fluids, J. Gener. Physiol. 14, 661-683, 1931
- GUGGENHEIM, E.A, Thermodynamics, North-Holland Publishing Co, 1952
- GUTCHO, S., Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation, 1973.
- HAAGE, I. L., U.S. Patent 2 013 096, 1935
- HAAGE, I. L. & VANA, C. A., U.S. Patent, 2 101 998, 1938
- HÁLA, E.; PICK, J.; FRIEND, V.; VILIM, O., Vapour- Liquid Equilibrium, 2ed, Pergamon Press, 1967
- HAND, D. B., Dimeric Distribution, I. The Distribution of a Consolute Liquid between Two Immiscible Liquids, J. Phys. Chem., vol 34, 1961-2000, 1930
- HANSEN, C. M., The Universality of the Solubility Parameter, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 8, 2, 1969
- HANSEN, C.M., Solubility Parameters, Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Supplement Vol., 2^o ed, 889-910, 1971
- HANSON, C., Solvent Extraction: Theory, Equipment, Commercial Operations and Economics", Chem. Eng., 75(18), 76-142, 1968
- HANSON, C., Recent Research in Solvent Extraction, Chem. Eng., 75(19), 135, 1968
- HANSON, C., Recent Advances in Liquid-liquid Extraction,

- Pergamon Press, 1971
- HARNED, H.S. & OWEN, B.B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, American Chemical Society, Monograph 95, Reinhold, NY, 1950
- HEGAZI, M. F.; Influence of Hydrogen Bonding Acceptor Basicities of Esters and Ketones on the Extraction of Acetic and Butyric Acides from Aqueous Solutions, J. Chem. Tech. Biotechnol., 34A, 251-256, 1984
- HEIDEMANN, R.A. & MANDHANE, J.M, Chem. Eng. Sci., 28, 1213, 1973
- HENLEY, E. J. & SEADER, J.D., Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, 1981
- HERGERT, D., Dominando o Turbo Pascal 5, Editora Ciência Moderna Ltda, RJ, 1989
- HILDEBRAND, J.H. & SCOTT, R. L., Regular Solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962
- HILDEBRAND, J.H.; Prausnitz, J.M.; SCOTT, R. L., Regular and Related Solutions, Van Nostrand Reinhold Co, 1970
- HLAVACEK, V. & ROMPAY, P., Simulation of Countercurrent Separation Processes via Global Approach, Computers and Chem. Eng. 9(4) 343-350, Inglaterra, 1985
- HOFFMAN, N.E.; BARBORIAK, J. J.; HARDMAN, H. F., A Sensitive Gas Chromatographic Method for the Determination of Lactic Acid, Anal. Biochem. 9, 175-179, 1964
- HÖRST, H.J., Enzymatische Bestimmung der L(+) Milchsäure, Biochem. Z., 328, 500-521, 1987
- HOLLAND, C.D., Fundamentals and Modeling of Separation Processes, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1975
- HOLMEN, R., Production of Acrylates by Catalytic Dehydration of Lactic Acid and Alkyl Lactates, United States Patent Office, 2, 859,240, 1958
- HORII, Z; MAKITA, M.; TAMURA, Y.; Gas-Liquid Chromatographic Separation of Acids of Krebs Cycle as Trimethylsilyl Derivatives, Chem. Ind., 1944, 1965

- HORNG, J.S. & MAA, J-R., A semiempirical equilibrium model for the extraction of metals in acid media by neutral, acidic and basic solvents, The Chem. Eng. J., 38, 137-141, 1988
- HORVATH, M. & HARTLAND, S., Mixer-Settler-Extraction Column: Mass Transfer Efficiency and Entrainment, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 1220-1225, EUA, 1985
- HOY, K. L., New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data, J. Paint Technology 42, 541, 76, 1970
- HUNTER, T. G. & NASH, A. W., The Application of Physico - Chemical Principles to the Design of Liquid-Liquid Contact Equipment, Part II. Application of Phase Rule Graphical Methods, J. Soc. Chem. Ind., 53, p.95T, 1934
- HUSAIN, A., Chemical Process Simulation, John Wiley & Sons, India, 1986
- ISELIN, B. & ZELLER, E. A., Über den enzymatischen Abbau von 1- α -Oxysauren, Helv. Chim. Acta 29, 1508-1520, 1946
- ISHIDA, K., Tie Line Correlation, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 693, 1960
- JACQUES, D. & FURTER, W.F; Prediction of Vapor Composition in Isobaric Vapor-Liquid Systems Containing Salts at Saturation, Advances in Chem. Ser., 115,159, 1972
- JANTZEN, E., Das fractionierte Destillieren und das fractionierte Verteilen, Dechema Monographien V, n° 48, Verlag Chemie, 1932
- JENEMANN, P., Lactic Acid. U.S. Patente 1, 906,068, 1933
- JIN, G. & DONOHUE, M.D., An Equation of State for Electrolyte Solutions. 3. Aqueous Solutions Containing Multiple Salts, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 240-248, 1991
- KEHAT, E. & GHITIS, B., Simulation of an Extraction Column, Computers and Chem. Eng., 5(3), 171-180, Inglaterra, 1981
- KENDALL, J.; BOOGE, J.E.; ANDREWS, J.C., Addition compound formation in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc. 39, 2303-2323, 1917
- KING, C.J., Separation Processes, 2° ed., McGraw-Hill Book Co, 1980
- KISAALITA, W. S., PINDER, K. L., LO, K. V., Acidogenic

- Fermentation of Lactose. Biotechn. & Bioeng. vol. XXX, 88-95, 1987
- KOPACZEWSKI, W., Caracteres Physiques de l'Acide Lactique au cours de son Vieillissement, Bull. Sci. Pharmacol. 42, 87-89, 1935
- KREMSER, A., Theoretical Analysis of Absorption Process, National Petroleum News, 22(21), 43, 1930
- KRUMPHANZL, V. & DYR, V., Production of Lactic Acid from Sucrose, Potray. Technol. 6 No 1, 111-124, 1962
- KSIAZCZAK, A & KOSINSKI, J.; Liquid-liquid Equilibrium in Binary Polar Aromatic + Hydrocarbon Systems, Fluid Phase Equilibria, 59, 291-308, 1990
- KUMER, R. & PRAUSNITZ, J. M., Techniques of Chemistry, in Weissberger, A. (ed.), Wiley-Interscience, vol III, Part 1, p.259, 1975
- LADDHA, G.S. & DEGALEESAN, T.E., Transport Phenomena in Liquid Extraction, Tata McGraw-Hill Publishing Co Ltd, 1974
- LANDOLT, H., Über den Einfluß der atomischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichtes., Ann. Physik 112, 545-563 1864
- LANGNER, H.J., Gaschromatographische Trennung und Bestimmung der Milchsäure als Methylester, Z. Lebensmittel Unters. und Forchung, 129, 25-27, 1965
- LANGNER, H.J., Vergleichende photometrische und gaschromatographische Milchsäurebestimmungen in Bakterien-nährboden, Z. Lebensmittel Unters. und Forchung, 131, 218-221, 1966
- LAPIDUS, L., Digital Computation for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book Co, 1962
- LEONARD, R. H., PETERSON, W.H.; JOHNSON, M.J.; Lactic Acid from Fermentation of Sulfite Waste Liquor, Ind. Eng. Chem. 40 (1), 57-67, 1948
- LEWIS, W. K. & MATHESON, G.L., Studies in Distillation- Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline, Ind. Eng. Chem., 24, 494, 1932
- LI, M.C. & FROST, R.J., A flexible solution method for generalize equilibrium stage colums, The Can. J. of Chem.

- Eng. 59, 388-394, 1981
- LIPINSKY, E.S. & SINCLAIR, R.G., Is Lactic Acid a Commodity Chemical?, Chem. Eng. Progress 26-32, agosto 1986
- LIU, Y.; WIMBY, M; GRÉN, U., An Activity-Coefficient Model for Electrolyte Systems, Computers Chem. Engng. 13(4/5), 405-410, 1989
- LIU, Y. & PRAUSNITZ, J.M., Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Solutions, Chem. Eng. Comm., 1990
- LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C., Handbook of Solvent Extraction, John Wiley & Sons, 1983
- LONCIN, M., Die Grundlagen der Verfahrenstechnik in der Lebensmittel Industrie, Sauerland, Aarau, 1969
- LONCIN, M., Comunicação pessoal, 1984
- LONG, F. A. & McDEVIT, W. F., Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions, Chemical Rev., 51, 119-169, 1952
- LOSSE, G. & BACHMANN, G., Synthese von Dipeptiden, Chem. Ber. 97, 2671-2680, 1964
- LUYBEN, W.L., Process Modelling, Simulation and Control for Chemical Engineers, McGraw Hill Int. Book Co, 1974
- MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUNG, A., UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 331-339, 1981
- MALONEY, J .O. & SCHUBERT, A. E., The Application of Rectangular Coordinate Methods to Solvent Extraction Design, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 36, 741, 1940
- MARQUARDT, D. W., An Introduction for Least-Squares Estimation of Non Linear Parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math., 11(2), 431-441, 1963
- MARQUARDT, D.W., Solution of Nonlinear Chemical Engineering Models, Chem. Eng. Progress, 55(6) 65-70, 1959
- MARTH, E H., Fermentation Products from Whey, In Webb, B.H & Whittier, E.O.: Byproducts from Milk, Westport, AVI, 1970
- MARTIN, A. W. & TARTAR, H.V., The ionization constant of lactic acid, 0-50 °C, from conductance measurements, J. Am.

- Chem. Soc. 59, 2672-2675, 1937
- MARTIN, M., Extraction from Viscous Polymer Solutions, Chem. Eng. Progress, 54-59, agosto 1987
- MAYER, K. & PAUSE, G., Äpfelsäure-Milchsäure und Zitronensäure gehalt in Schweizer Weinen, VITIS, 8, 38-49, 1969
- McDEVIT, W. F. & LONG, A., The Activity Coefficient of Benzene in Aqueous Salt Solutions, J. Am. Chem. Soc., 74, 1773-1777, 1952
- MELLAN, I., Industrial Solvents Handbook, Noyes Corporation, N. Jersey, EUA, 1970
- MERCK, The Merck Index of Chemicals and Drugs, 6^o ed., Merck & Co Inc., 1980
- MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN, C-C., Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-Solvent Electrolyte Systems; AIChE Journal 32(10) 1655-1664, 1986
- MODELL, M. & REID, R.C., Thermodynamics and its Applications, 2 ed, Prentice-Hall Inc, 1974
- MOORE, W.J.; Físico-Química; Ao Livro Técnico - Editora da Universidade de São Paulo - RJ, 1968
- MORRIS, J. G., Físico-química para Biólogos, Editora da Universidade de São Paulo, 1972
- MUNSON, C.L. & King, C.J., Factors Influencing Solvent Selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 109-115, 1984
- MURRAY, C. D., The Acid-Base Equilibrium in Two-Phase Systems, J. Biol. Chem., 56, 569-591, 1923
- NELDER, J.A. & MEAD, R., A simplex method for function minimization, The Computer J., 7, 308-313, 1965.
- NETER, J.; WASSERMAN, W.; KUTNER, M.H.; Applied Linear Statistical Models, 2^o ed., Richard D. Irwin, Inc., 1985
- NIELSEN, J. I. & VEIBEL, S., The Reactivity of Lactic Acid and some of its Simple Derivatives, Acta Politechn. Scand. Chem. Met. Ser. n^o 63, 1967
- NOMURA, Y., IWAHARA, M., HONGO, M., Lactic Acid Production by Electrodialysis Fermentation Using Immobilized Growing

- Cells, Biotechn. & Bioeng. 30, 788-793, 1987
- NULL, H. R., Phase Equilibrium in Process Design, Wiley-Interscience, EUA, 1970
- OLIVE, T.R., Waste Lactose is Raw Material for a New Lactic Acid Process, Chem. Met. Eng. 43(9), 480-483, 1936
- ORTEGA, J. M. & RHEINBOLDT, W. C., Numerical Solutions of Nonlinear Problems, Soc. for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, Pens., 1970
- OTHMER, D.F.; WHITE, R.E.; TRUEGER, E., Liquid-Liquid Extraction Data, Ind. Eng. Chem. 33(10): 1240-1248, 1941
- OTHMER, D.F. & TOBIAS, P.E., Tie Line Correlation, Ind. Eng. Chem. 34(6), 693-696, 1942
- PARTHEIL, A. & HUBNER, W., Beitrage zur Kenntnis des Vorkommens und der Bestimmung der fluchtigen organischer Sauren im Wein, II., Die Milchsäure, Arch. Pharm. 241, 421-435, 1903
- PEPPARD, D. F. & PEPPARD, M. A., Holdup and Approach to Steady State, Ind. Eng. Chem. 46(1), 34-39, 1954
- PEREIRA, A. J. G., ANBARCI, A., LONCIN, M., Untersuchungen zur Reinigung der Milchsäure durch Extraktion- Gleichgewichtsbedingungen, Wissenschaftliche Abschlußberichte 20. Internationales Seminar-Universität Karlsruhe-Alemanha Ocidental, 1985
- PEREIRA, A.J.G., ANBARCI, A., LONCIN, M., Liquid-Liquid Extraction for the Production of Lactic Acid from Cheese Whey Permeate- no prelo
- PFLEIDERER, G. & DOSE, K., Eine enzymatische Bestimmung der L(+) Milchsäure mit Milchsäuredehydrogenase, Biochem. Z. 326, 436-441, 1955
- PITSCH, H., Modelling of Salting Out Effects and Solvent Extraction Equilibria, ISEC (Int. Solvent Extraction Conference), Vol I, 483-489, 1986
- PITZER, K. S., Thermodynamics of Electrolytes: 1. Theoretical Basis and General Equations, J. Phys. Chem., 77(2), 268-277, 1973
- POWERS, J. E., Extraction Design- A Graphical Method for Four-

- Component Processes, Chem. Eng. Progress, 50 (6), 291, 1954
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.M.; AZEVEDO, E.G.; Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2 ed, Prentice-Hall Inc., 1986
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T.F.; GRENS, E.A.; ECKERT, C.A.; HSIEH, R.; O'CONNEL, J.P.; Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-liquid Equilibria, Prentice Hall Inc, 1980
- PRESCOTT, S.C & DUNN, C., Industrial Microbiology, 3 ed. McGraw Hill Book Co, N Y, 1959
- PRIGENT, Y. & FRANCO, A., Etude d'un Fermenteur Lactique Membranes, Le Lait 64, 217-238, 1984
- QUÍMICA & DERIVADOS, Guia Geral de Produtos Químicos, Ed. QD Ltda, SP, 1990
- QUIN, L.D.; HOBBS, M.E.; Analysis of Non-volatile Acids in Cigarette Smoke by Gas Chromatography of their Methyl Esters, Anal. Chem., 30, 1400-1405, 1958
- RAMAN, R., Chemical Process Computations, Elsevier Applied Science Publishers, 1985
- RANDALL, M. & LONGTIN, B., Separations Processes: -General Methods of Analysis, Ind. Eng. Chem., 30, 1063, 1938
- RANDALL, M. & LONGTIN, B., Separations Processes: - Analysis of Unit Sections, Ind. Eng. Chem., 30, 1188, 1938
- RANDALL, M. & LONGTIN, B., Separations Processes: - Correlation between the y vs x and the molal Heat Content vs Mole Fraction Diagrams, Ind. Eng. Chem., 30, 1311, 1938
- RATCHFORD, W.P.; HARRIS, E.H.; FISCHER, C.H.; WILLIS, C.O.; Extraction of Lactic Acid from Water Solutions by Amine-Solvent Mixtures, Ind. Eng. Chem. 43, 478-481, 1951
- REHBERG, C.E. & FISCHER, C.H.; Preparation and Pyrolysis of Alkyl Alpha-acetoxy Propionates: Effect of Structure on Yield of Acrylic Ester; J. Am. Chem. Soc. 67, 56-57, 1945
- REHBERG, C.E.; DIXON, M.B.; FISCHER, C.H.; Polimerizabable Esters of Lactic Acid; J. Am. Chem. Soc. 67, 208-210, 1945
- REHM, H.J., Industrielle Mikrobiologie, 2° ED, Springer

Verlag, 1980

- REICHARDT, C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2^o ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K., The Properties of Gases and Liquids, 3 ed., McGraw Hill Book Co, 1977
- RENON, H.; ASSELINEAU, L.; COHEN, G.; RAIMBULT, C.; Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquide Vapeur et Liquide-liquide, Éditions Technip, Paris, 1971
- RENON, H. & PRAUSNITZ, J. M., Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, AIChE J., 14, 135-, 1968
- RENNOTTE, J., MASSILLON, H.; KALITVENTZEFF, B., A New Model for the Simulation of the Behaviour of Electrolytic Aqueous Solutions. Comparasion with three Well-Known Previous Models, Computers Chem. Engng., 13(4/5), 411-417, 1989
- RINDERKNECHT, H. & NIEMANN, C., The esterification of Acylated α -aminoacids, J. Am. Chem. Soc. 70, 2605-2606, 1948
- ROBBINS, L.A.; Liquid-liquid Extraction, in SCHWEITZER, P.A., ed, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, McGraw Hill Book Co, 255-281, 1979
- ROBINSON, R.A & STOKES, R.H., Electrolyte Solutions, 2 ed., Butterworths, London, 1965
- ROCHE, E.C., Rigorous solution of multicomponent multistage liquid-liquid extraction problems, British Chem. Eng. 14(10), 1393-1397, 1969
- ROTHENFUSSER, S., & KOTSCHOUPOULOS, M., Über Refraktometrie der hochdispersen Anteile der Milch, Milchwirtsch. Forsch. 16, 80-100, 1934
- ROTHMUND, V. Z., Z.Phys. Chem. 26, 433, 1898
- ROUSSEAU, R.; ASHCROFT, D.L.; SCHOENBORN, E.M., Salt Effect in Vapor-liquid Equilibria: Correlation of Alcohol-Water-Salt Systems, AIChE J., 18(4), 825, 1972
- ROUSSEAU, R. & BOONE, J.E., Vapor-Liquid Equilibrium for Salt Containing Systems: Correlation of Binary Solvent Data, AIChE J., 24(4), 718, 1978

- RUMSEY, T.S. & NOLLER, C.H.; A Study of the Quantitative Measurement of Certain Metabolic Acids by Gas-Liquid Chromatography, J. Chromatog., 24, 325-334, 1966
- SADA, E.; MORISUE, T.; MIYAHARA, K., Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium of Tetrahydrofuran-Water System, J. Chem. Eng. Data, 20(3), 283-287, 1975
- SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P., Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation, Chem. Eng. Sci. 41(5), 1171-1183, 1986
- SANDLER, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 2^o ed., John Wiley & Sons, 1989
- SATTLER, K., Thermische Trennverfahren, 1^o ed., Vogel Verlag, Wurzburg, 1977
- SCATCHARD, G., Equilibria in Non-Electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components, Chem. Rev., 8, 321, 1931
- SCHEIBEL, E. G., Calculation of Liquid-liquid Extraction Processes, Ind. Eng. Chem. 46(1), 16-24, 1954
- SCHEIBEL, E. G., Calculation of Deviation from Steady State, Ind. Eng. Chem. 46(1), 43-44, 1954
- SCHEIBEL, E. G., Bench Scale Liquid Extraction Techniques, Ind. Eng. Chem. 49(10), 1679-1684, 1957
- SCHMITT, P., Beiträge zur Kenntnis der Milchsäure, Tese de Doutorado, München, 1930
- SCHOBER, R.; PRINZ, I.; CHRIST, W., Möglichkeiten zur Mikrobestimmung von Milchsäure und ihrer sterischen Konfiguration in Milch- und Molkereiprodukten, Milchwissenschaft 19, 25-28, 1964
- SCHOPMEYER, H. H., Lactic Acid, in UNDERKOFER, L.A. & HICKEY, R.J., Industrial Fermentations, vol I., Chemical Publishing Co, Inc. N.Y., 1954
- SCHWALL, H., Milchsäure in Ulmanns Enzyklopedie der technischen Chemie, 3ed, volume 17, 1972
- SCHUBERT, H., Prediction and Modelling of Phase Equilibria for

Solutions of Salts in Solvent Mixtures by Using EF-Equation, Fluid Phase Equilibria, 27, 475-481, 1986

SCHWARZE, W. & GILMOUR, M.N.; Anal. Chem., 41, p.1986, 1969

SCHWEITZER, P.A., ed, Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, McGraw Hill Book Co, 1979

SEKINE, T. & HASEGAWA, Y., Solvent Extraction Chemistry, cap 2-3, Marcel Dekker Inc., New York, 1977

SERENO, A.M., ANDERSON, T.F., MEDINA, A.G., Dynamic Simulation of Liquid-liquid Operations Using Simple Non-linear Models, Computers and Chem. Eng., 11(2), 177-185, Inglaterra, 1987

SHAW, D.J.; Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975

SHOEMAKER, D.P. & GARLAND, C.W., Experiments in Physical Chemistry, McGraw Hill Book Co, 1967

SILBERSTEIN, L., Quantitative Relations of the Countercurrent Washing Process, Ind. Eng. Chem., 20, 899, 1928

SIMONETTY, J., YEE, D., TASSIOS, D., Prediction and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria, Ind. Eng. Process Des. Dev., 21, 174-180, 1982

SMALL, J., Some Factors Affecting the Solubility of Polymers, J. Appl. Chem. 3, 71, 1953

SMITH, B.D., Design of Equilibrium Stage Process, McGraw- Hill Book Company, New York, EUA, 1963

SMITH, B. D. & BRINKLEY, W. K., General Shortcut Equation for Equilibrium Stage Processes, AIChE J., 6, 446, 1960

SMITH, B. D. & BRINKLEY, W. K., Rigorous Solution of Multicomponent Extraction Problems, AIChE J., 6, 451, 1960

SMITH, B. R.; MACBEAN, R.D.; COX, G.C.; Separation of Lactic Acid from Lactose Fermentation Liquors by Reverse Osmosis, Aust. J. Dairy Technol., 23-26, 1977

SMITH, J. C., Tie-lines in Quaternary Liquid Systems, Ind. Eng. Chem. 36, 68-, 1944

SMITH, L. T. & CLABORN, H. V., Purification of Lactic Acid, Ind. Eng. Chem. News Ed. 17, 641, 1939

SMITH, J.M., Mathematical Modelling and Digital Simulation for

- Engineers and Scientists, John Wiley & Sons, 1977
- SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4ed, McGraw Hill Book Co, 1987
- SORENSEN, J. M., ESTM: Estimation of UNIQUAC and NRTL Parameters from Ternary LLE-Data, MAN 8106, Institutet for Kemiteknik, Lingby, 1980
- SORENSEN, J. M. & ARTL, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, vol I, parts 1-8, DECHEMA, Frankfurt -Main, 1977-1984
- SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; Liquid-liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part I: Retrieval, Fluid Phase Equilibria, 2, 297-309, 1979
- SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; Liquid-liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part II: Correlation, Fluid-Phase Equilibria, 3: 47-82, 1979
- SORENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; Liquid-liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction, Part III: Prediction, Fluid Phase Equilibria 4: 151-163, 1980
- SOUDERS, M. & BROWN, G. G., Fundamental Design of Absorbing and Stripping Columns for Complex vapors, Ind. Eng. Chem. 24, 519, 1932
- SPIEGEL, M.R., Estatística, Ao Livro Técnico S.A., RJ, 1967
- SQUIRES, R. G. & REKLAITIS, G. V., Computer Applications to Chemical Engineering, ACS Symposium Series, 124, EUA, 1980
- SRIDHAR, N. L. & LUCIA, A., Analysis and Algorithms for Multistage Separation Process, Ind. Eng. Chem. Res. 28, 793-803, 1989
- SRIDHAR, N. L. & LUCIA, A., Tearing Algorithms for Separation Process Simulation, Computers Chem. Engng. 14(8), 901-905, 1990
- STEERE, N. V., Control of Hazards from Peroxides in Ethers, J. Chem. Educ. 41, A575, 1964
- STEERE, N. V.(ed), CRC Handbook of Laboratory Safety, 2° ed.,

CRC Press Inc., 1987

- SUJATA, A.D., Absorber-Stripper Calculations Made Easier, Hydrocarbon Process, 40, 137-140, 1961
- SUZUKII, S. & HART, H.B., The Quantitative Estimation of Lactic Acid in Cheese, J. Am. Chem. Soc. 31, 1364-1367, 1909
- SWANK, D.J. & MULLINS, J.C., Evaluation of Methods for Calculating Liquid-Liquid Phase-Splitting, Fluid Phase Equilibria, 30, 101-110, Holanda, 1986
- TASSIOS, D. P., Rapid Screening of Extrative Distillation Solvents. Predictive and Experimental Techniques, Advances in Chemistry Series 115, 46-63, 1972
- THIELE, E. W. & GEDDES, R. L., Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures Ind. Eng. Chem., 25, 289, 1933
- TREYBAL, R.E., Liquid Extraction, McGraw Hill, N.Y, 1963
- TRIMBLE, F., Furfural as a Solvent, Ind. Eng. Chem. 33, 660-662, 1941
- TROUPE, R. A.; ASPY, W.L.; SCHRODT, P.R., Viscosity and Density of Aqueous Lactic Acid Solutions, Ind. Eng. Chem. 43, 1143-1146, 1951
- TSEN, C.C., A Richer Bread, Chem. Eng. News 48(43), 11, 1970
- TSUBOKA, T. & KATAYAMA, T., General design algorithm based on pseudo-equilibrium concept for multistage multicomponent liquid-liquid separation processes, J. Chem. Eng. Japan, 9, 40-45, 1976
- TURNER, S. D., Quantitative Relations of the Countercurrent Washing Process, Ind. Eng. Chem., 21, 190, 1929
- UNDERKOFER, L.A. & HICKEY, R.J., Industrial Fermentations, vol I., Chemical Publishing Co, Inc. N.Y., 1954
- UTZ, F., Über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdampfen, Chemiker-Ztg 29, 363-364, 1905
- VAN NESS, H. C.; Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 4^{ed}, McGraw-Hill Inc., 1987
- VERNERET, H.; Solventes Industriels: Propriétés e

- Aplicações; Câmara Brasileira do Livro, SSP, 1984
- VIDAL, J., Equations of State- Reworking the old forms; Fluid Phase Equilibria, 13, 15-33, 1983
- VIDLER, W., The Kinetics of Polymer Formation and Hydrolysis in Lactic Acid Solutions- Stichting Ibra, 1959, citado por Holten, C.H., in Lactic Acid, Verlag Chemie, 1971
- VORLANDER, D. & WALTER, R. Die mechanische erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeit im Zusammenhang mit der molekularen Gestalt, Zts. physikal. Chem. 118,1-30, 1925
- WAGGONER, R.C. & BURKHART, L.E., Nonequilibrium Computations for Multistage Extractors, Computers and Chem. Eng., 2, 169-174, Inglaterra, 1978
- WALAS, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, 1985
- WANG, J.C. & HENKE, G.E., Tridiagonal matrix for distillation, Hydrocarbon Processing, 45(8), 155-163, 1966
- WARNER, J. J. & HARRIS, I.J., Design of multicomponent solvent extraction systems, Chem. Eng. Res. Des., 65, 262-266, 1987
- WATSON, P.D., Composition of Lactic Acid, Production of a Highly Concentrated Acid, Ind. Eng. Chem., 32, 399-401, 1940
- WEBB, B. H. & WHITTIER, E. O., Byproducts from Milk, Westport, AVI, 1970
- WEISER, R. B. & GEANKOPLIS, C. J., Lactic Acid Purification by Extraction, Ind. Eng. Chem. 47 (4), 858-863, 1955
- WHITING, W.B. & PRAUSNITZ, J.M., Equations of State for Strongly Nonideal Fluid Mixtures: Application of Local Compositions toward Density_dependent Mixing Rules, Fluid Phase Equilibria 9, 119-147, 1982.
- WILSON, G. M., Vapor-liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, J. Am. Chem. Soc., 86, 127, 1964

APÊNDICE I

PROPRIEDADES FÍSICAS DO ÁCIDO LÁTICO

I.1 Densidade

Densidades de soluções aquosas de ácido lático em várias concentrações foram determinadas por Troupe *et alii* [1951] e por Vidler [1959], sendo os resultados mostrados na tabela 1.

A densidade varia quase linearmente com a concentração e temperatura. A composição das soluções usadas por Vidler [1959], preparadas a partir de ácido lático de grau farmacêutico são dadas na tabela 2.

Tabela 1: Densidades de soluções aquosas de ácido lático

(em g/ ml) (em função da concentração e temperatura)
(ácido lático em equilíbrio com ácido lactoil lático)

Ácido lático % massa	Temperatura (°C)					
	20	25	30	35	40	50
0	0,9982	0,9971	0,9957	0,9941	0,9922	0,9881
8,29		1,0115		1,0082		
9,16	1,0195	1,0181	1,0158		1,0114	1,0067
12,19		1,0250		1,0218		
24,35	1,0568	1,0544	1,0518		1,0471	1,0415
25,02		1,0570		1,0530		
37,30		1,0864		1,0808		
45,48	1,1098	1,1053	1,1018		1,0943	1,0870
54,94		1,1302		1,1240		
64,89	1,1553	1,1518	1,1472		1,1399	1,1320
75,33	1,1786	1,1748	1,1701		1,1613	1,1526
85,32	1,1989	1,1948	1,1901		1,1813	1,1718
88,60		1,2006		1,1917		

Fonte: Troupe *et alii* [1951]

Tabela 2: Composições de soluções de ácido láctico usadas na determinação de propriedades físicas
(ác.lático em equilíbrio com ácido lactoil- láctico)

Ac. láctico total % mássica	ác. láctico livre (%)	ác. lactoil- láctico(%)	ác. lactoil-láctico % ác. láctico total
6,29	6,02	0,24	4,2
12,19	11,70	0,44	4,0
25,02	22,60	2,18	9,7
37,30	32,80	4,04	12,1
54,94	48,20	6,05	12,3
88,60	58,60	26,90	33,8

Fonte: Troupe et alii [1951]; Vidler [1959]

I.2 Viscosidade

As viscosidades de soluções aquosas de ácido láctico foram determinadas por Troupe et alii [1951] e por Vidler [1959], os quais observaram que a viscosidade das soluções aumenta rapidamente com a concentração e decresce acentuadamente com o aumento de temperatura.

A correlação entre viscosidade e temperatura, determinada por Troupe et alii [1951] é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Correlação entre temperatura e viscosidade para soluções aquosas de ácido láctico
 $\log \eta = A - B \log T$

ácido láctico (% ponderal)	A	B
9,16	14,93850	6,01758
24,35	16,78300	6,69890
45,48	19,56958	7,71428
64,89	23,66148	9,22637
75,33	27,79426	10,79120
85,32	32,48275	16,54945

Fonte : Troupe et alii [1951].

η : viscosidade em centipoises

T : temperatura K

Os teores de ésteres intermoleculares no ácido láctico

influenciam muito a viscosidade das soluções [Troupe *et alii* 1951]. Durante o período de estabelecimento do equilíbrio, após a diluição do ácido, observou-se um aumento de viscosidade, sendo que a mesma variava de acordo com a acidez diretamente titulável da solução.

Tabela 4: Viscosidades de soluções aquosas de ácido láctico em função da concentração e temperatura (em centipoises)

ácido láctico % peso	Temperatura (°C)						
	25	30	35	40	50	60	70
0	0,89	0,80	0,72	0,66	0,55	0,47	0,41
6,29	1,04		0,84				
9,16	1,15	1,03		0,81	0,67	0,57	0,47
12,19	1,21		0,96				
24,35	1,67	1,46		1,13	0,92	0,75	0,63
25,02	1,72		1,33				
37,30	2,45		1,86				
45,48	3,09	2,74		2,03	1,59	1,26	1,02
54,94	4,68		3,38				
64,89	6,96	6,01		4,22	3,12	2,38	1,85
75,33	13,03	10,55		7,08	4,98	3,57	2,73
85,32	28,50	22,60		13,91	9,40	6,40	4,59
88,60	36,90						

Fonte: Troupe *et alii* [1951]

I.3 Índices de refração

Os índices de refração de soluções de ácido láctico em equilíbrio com ésteres intermoleculares foram determinados por Viedler [1959] sendo os resultados apresentados na tabela 5. As medidas foram efetuadas em um refratômetro de Abbé.

O índice de refração é uma função linear da concentração de ácido láctico, sendo muito pequena a influência da temperatura [Vidler, 1959].

Tabela 5: Índices de refração de soluções de ácido láctico (em função da concentração e temperatura)

Ácido láctico (% peso)	Temperatura (°C)	
	25	35
0	1,3325	1,3316
6,29	1,3390	1,3380
12,19	1,3448	1,3435
25,02	1,3586	1,3569
37,20	1,3718	1,3702
54,94	1,3909	1,3886
88,60	1,4244	1,4214

Fonte: Vidler [1959]

I.4 Condutividades

A condutividade foi determinada com ácido láctico cuidadosamente purificado, dissolvido em água de condutividade específica não superior a $4,0 \times 10^{-7}$ mho /cm, por Martin & Tartar [1937]. Os resultados são mostrados na tabela 6, a qual mostra que existe uma relação quase linear entre a condutividade específica e a raiz quadrada da concentração.

A tabela 7 mostra as condutividades equivalentes de soluções de ácido láctico em função da temperatura, como determinadas por Martin & Tartar [1937].

As condutividades de soluções mais concentradas de ácido láctico foram determinadas por Vidler [1959] em soluções nas quais o ácido láctico estava em equilíbrio com o ácido lactoil-lático, e são apresentadas na tabela 8.

Tabela 6: Condutividades específicas e equivalentes de soluções de ácido láctico a 25C em função da concentração. (ácido láctico completamente hidrolisado)

Concentração mol/l	$\sqrt{c}$	CONDUTIVIDADE	
		específica mho/cm .10 ³	equivalente mho/eqv
0,161	1,27	0,037	231,20
0,382	1,95	0,067	175,00
0,921	3,03	0,116	125,90
2,001	4,47	0,182	90,91
3,543	5,95	0,250	70,70
5,689	7,54	0,324	56,91
8,266	9,09	0,396	47,96
11,240	10,61	0,468	41,60
17,560	13,24	0,592	33,74
27,300	16,52	0,744	27,31
32,830	18,12	0,818	24,92
43,050	20,75	0,943	21,87
63,380	25,18	1,138	17,95

Fonte: Martin & Tartar [1937]

Tabela 7: Condutividades equivalentes de soluções aquosas de ácido láctico em função da temperatura. (ácido láctico completamente hidrolisado)

Temperatura °C	Condutividade ácido láctico 0,001 M	equivalente (mho/eqv) ácido láctico diluição infinita
0	73,9	241,9
5	82,7	268,8
10	92,2	298,2
15	102,4	328,9
20	111,7	357,3
22	115,4	369,2
23	117,5	375,9
24	119,4	381,6
25	121,4	388,5
30	129,7	415,8
35	137,4	442,7
38	141,7	457,8
40	144,6	468,0
45	150,8	492,1
50	157,0	517,4

Fonte: Martin & Tartar [1937]

Tabela 8: Condutividades específicas de soluções aquosas de ácido láctico a 25° C em função da concentração (ácido láctico em equilíbrio com ésteres intermoleculares)

ácido láctico % peso	condutividade específica mho/cm x 10
0	0,055
3,15	2,910
18,28	3,870
25,02	3,823
37,20	3,020
54,94	1,530
77,70	0,298
84,00	0,142
88,60	0,057

Fonte: Vidler [1959]

I.5 Volatilidade com água

O ácido láctico foi considerado como não volátil em relação à água. O ácido láctico destila com água no ponto de ebulição, mas apenas uma pequena porcentagem é recuperada no destilado. A volatilidade do ácido láctico com água no ponto de ebulição é maior quando a solução é concentrada, mas mesmo assim não é suficiente para permitir uma recuperação quantitativa do ácido [Utz, 1905].

Foi demonstrada que a destilação quantitativa do ácido láctico com água a 100°C é impraticável. Partheil & Hubner [1903] mostraram que com o uso de vapor superaquecido é possível efetuar uma separação quantitativa do ácido, o que foi confirmado por Suzuki & Hart [1909] que recuperaram 96-99% do ácido láctico após destilação com vapor superaquecido a 130°C. A destilação do ácido láctico com vapor aquecido foi proposto como método de purificação do ácido láctico cru.

Quando a destilação por vapor é efetuada a 140°C, a concentração de ácido láctico no destilado não excede a 9-10%

[Schaffer, 1907], porém investigações mais recentes mostram que se consegue uma purificação extensiva, com bons rendimentos em ácido láctico, quando a destilação é efetuada em equipamentos especiais, com a temperatura no intervalo de 160 a 200°C.

Tabela 9: Pontos de ebulição do ácido láctico anidro

Pressão mm Hg	Ponto de ebulição °C	Referências
0,1	78	Rinderknecht & Nieman [1948]
0,3	79-80	Iselin & Zeller [1946]
0,5	82	Rothenfusser <i>et alii</i> [1934]
1	85	Rothenfusser <i>et alii</i> [1934]
1	94-98	Cherbuliez & Weniger [1946]
12	119	Rothenfusser <i>et alii</i> [1934]
12	122-123	Losse & Bachman [1964]
14	122	Rothenfusser <i>et alii</i> [1934]
15	122	Ababi & Popa [1960]
20	125-140	Vorlander & Walther [1925]

O abaixamento relativo da pressão de vapor por mol de soluções aquosas foi determinado por [Grollman, 1931] como sendo da ordem de 0,0203.

Não encontramos dados sobre a pressão de vapor sobre soluções de ácido láctico, porém Brin [1965] assegura que soluções de ácido láctico são umectantes que podem ser usadas para controle da umidade.

I.6 Ponto de congelamento

O abaixamento molar do ponto de congelamento do ácido láctico em água é de 1,91 °C /mol/kg para soluções no intervalo de concentrações de 0,552 molal ou de 4,92% de ácido láctico com o ponto de congelamento de - 1,075°C. A 2,69 molal ou 24,2% de ácido láctico, o ponto de congelamento é - 5,158 °C [Kendall *et alii*, 1917].

Outro trabalho aponta o ponto de congelamento como sendo $-1,19^{\circ}\text{C}$ para uma solução 0,5 molar (0,522 molal), o que corresponde a uma depressão do ponto de congelamento de $2,28^{\circ}\text{C/mol/kg}$ [Dhar & Ghosh, 1956].

1.7 Tensão superficial

O ácido láctico de grau farmacêutico, diluído a 1 M, apresenta uma tensão superficial de 46 mN/m a 25°C [Kopaczewski, 1935]. Este valor aumenta com o envelhecimento do ácido devido à polimerização.

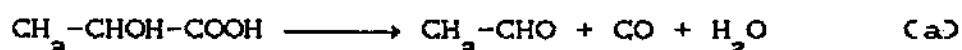
APÊNDICE II

Análise do ácido láctico

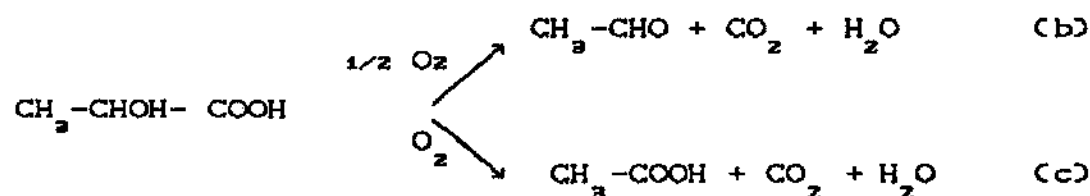
Os métodos para determinação do ácido láctico podem ser divididos em quatro grupos, a saber, métodos de titulação, enzimáticos, colorimétricos, e de decomposição do ácido láctico em acetaldeído com destilação e titulação subsequentes.

Os métodos enzimáticos são muito utilizados para determinação de pequenas quantidades de ácido láctico em materiais biológicos [Brümmer & Klempim, 1968; Schobber *et alii*, 1964]. Os métodos baseados na decomposição de ácido láctico a acetaldeído com destilação e titulação subsequentes apresentam grande importância, porém em comparação com os métodos fotométricos, são muito demorados e menos precisos.

Na determinação através de produtos de decomposição o ácido láctico é decomposto pelo calor na presença de ácido sulfúrico a monóxido de carbono e acetaldeído.



Se a reação é efetuada na presença de um agente oxidante, são possíveis duas rotas:



A determinação do ácido láctico é baseada na análise dos produtos de reação, empregando-se quatro métodos principais: acetaldeído, ácido acético, monóxido de carbono e dióxido de carbono. A reação do acetaldeído é usada na determinação colorimétrica do ácido láctico [Barker & Summerson, 1941].

a) Métodos de titulação ou volumétricos: são baseados no proton ácido do grupo carboxila ou em reações de

oxidação, e fornecem resultados precisos apenas para soluções muito diluídas, ou seja na ausência de ácidos poliláticos. Para se conseguir resultados corretos, um excesso de álcali é adicionado, os ácidos poliláticos são então hidrolisados, e o excesso de álcali é titulado novamente com ácido padrão [Fetzer e Jones, 1952]. Segundo estes autores não é necessária a ebulição do ácido láctico com alcali para a hidrólise completa dos ácidos polilactídeos.

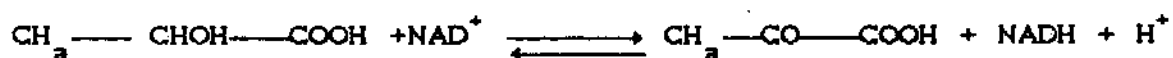
A concentração de ácido láctico em uma solução aquosa pode ser determinada quantitativamente por uma titulação ácido-base. Entretanto, como o ácido láctico apresenta uma tendência para formar ésteres lácticos por auto polimerização, a análise requer uma etapa de hidrólise para determinar o teor total de ácido. A determinação da concentração total de ácido pode ser separada da determinação do ácido livre. Tanto a fenolftaleína como o azul de timol são indicadores adequados para a titulação. Um potenciômetro poderá ser usado no lugar do indicador para melhorar a precisão em análises múltiplas.

b) Métodos Enzimáticos:

A determinação do ácido láctico por métodos enzimáticos tem se expandido, sendo aplicada tanto a problemas puramente bioquímicos como a outros campos da química analítica. É utilizada em produtos como pão, leite e outros produtos lácteos [Schoper *et alii*, 1964], carne, vinhos e aos mais variados mostos de fermentação [Mayer & Pause, 1969]. As principais vantagens dos métodos enzimáticos são: a excelente especificidade, a sensibilidade (o que permite o uso de micro técnicas), a pequena quantidade de material de laboratório utilizada, a simplicidade (o que o torna adequado para trabalho de rotina) e a estereoespecificidade das enzimas.

A base de todos os métodos enzimáticos é a oxidação do

ácido láctico a ácido pirúvico, catalisado pela dehidrogenase lactato na presença do dinucleotídeo nicotinamida-adenina (NAD):



O deslocamento do equilíbrio desta reação em favor da formação do ácido láctico depende da concentração de proton. O equilíbrio é também dependente da fonte da enzima. Normalmente a reação é efetuada em meio alcalino para remover os protons formados na reação. Um reagente carbonila que reaja com o ácido pirúvico é também adicionado para dirigir o curso da reação [Hohorst, 1957; Pfeleiderer & Dose, 1955]

c) Cromatografia Gasosa:

O ácido láctico livre apresenta uma baixa volatilidade e tendência para a autoesterificação, por isso não é analisado diretamente por cromatografia gasosa mas apenas após a esterificação, o que produz derivados voláteis que são mais adequados para serem analisados por análise cromatográfica. Drucker [1970] relatou a separação de ácido láctico de uma mistura de ácidos de cadeia reta $\text{C}_1\text{--C}_6$ por metilação dos ácidos com reagente trifluoreto de boro-metanol. Os ésteres metílicos eram então analisados por cromatografia gasosa em uma coluna de cerca de 150 cm contendo cerca de 10% de adipato de dietileno glicol e 2% de ácido fosfórico sobre carvão diatomáceo a 56 °C.

Schwarze & Gilmour [1969] determinaram o teor de ácido láctico em uma mistura de ácido succínico e ácidos monocarboxílicos $\text{C}_1\text{--C}_5$. A pirólise dos sais de tetrabutílamônio a 350 °C produz os ésteres butílicos que foram analisados a °C em uma coluna de 1,7m contendo 15% de óleo de fenilsilicone em um suporte de Teflon 8 de 40/60 mesh. Hoffman et alii [1964] descrevem um método para determinação de ácido láctico através de cromatografia

pirolítica. Uma solução aquosa de ácido láctico é injetada junto com um ácido periódico. A água evapora imediatamente e a solução concentrada resultante de ácido láctico é oxidada a acetaldeído. A uma concentração de 25 µg de ácido láctico/ml a precisão é de cerca de $\pm 2\%$. O limite de detecção é de cerca de 0,5µg de ácido láctico/ml.

Os resultados obtidos por cromatografia gasosa dependem do processo de extração e do preparo da amostra.

d) Métodos fotométricos:

Os métodos fotométricos para a determinação de ácido láctico são baseados em duas reações:

- Formação de um complexo amarelo entre ácido láctico e sais de ferro III
- Conversão do ácido láctico em acetaldeído com reação subsequente para formar um composto colorido, sendo muito utilizada para a análise de uma gama ampla de materiais.

O método colorimétrico descrito originalmente por Barker e Summerson [1941] para a determinação de pequenas quantidades de ácido láctico é baseada na conversão do ácido em acetaldeído, que reage com p-hidroxibifenil produzindo um complexo colorido.

APÊNDICE III

DISTRIBUIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO ENTRE ÁGUA E SOLVENTES ORGÂNICOS

Abreviações usadas nas tabelas 1 a 6

- cw: concentração de ácido lático na fase aquosa
 cs: concentração de ácido lático na fase solvente
 % w: concentrações em % por peso
 K_s: coeficiente de distribuição, $K_s = cs/cw$
 K_w: coeficiente de distribuição, $K_w = cw/cs$
 - ácido lactoil-lático hidrolisado
 + ácido lactoil-lático presente (não hidrolisado)

Tabela 1: Distribuição do ácido lático em hidrocarbonetos, compostos nitrosos e halogenados.

Solvente	Temperatura °C	c _v g/100 ml	K _s	K _w	Ácido lactoil lático
Hexano	25	5,15	<0,01	>100	-
Ciclohexano	25	5,16	<0,01	>100	-
Benzeno	25	5,94	<0,01	>100	-
Tolueno	25	5,16	<0,01	>100	-
Tolueno	20	8,95	0,003	300	+
p-cimeno	28	1,86	0,0017	600	-
Pineno	28	1,87	0,013	80	-
Limoneno	28	1,83	0,0036	280	-
Terepentina (sulfeto)	28	1,87	0,01	100	-
Cloroformio	28	1,87	0,01	100	-
Cloroformio	20	8,84	0,011	90	+
Tetraclorometano	25	5,97	<0,01	>100	-
o-Diclorobenzeno	25	5,18	<0,01	>100	-
Nitrometano	25	5,22	0,112	8,9	-
Nitroetano	25	5,69	0,043	23	-
Nitroetano	28	1,81	0,09	11	-
1-Nitropropano	25	5,86	0,031	32	-
2-Nitropropano	25	5,87	0,028	36	-
Nitrobenzeno	25	5,98	0,005	200	-

Fonte: Krumphanzl et alii [1961]; Leonard et alii [1948]

Tabela 2: Distribuição do ácido láctico em álcoois e fenóis

Solvente	Tempe- ratura °C	c _w	K _s	K _w	Ácido lactoi <u>l</u> láctico
1-Butanol	25	3,12	0,721	1,40	-
2-metil-1-propanol	25	3,28	0,630	1,59	-
2-butanol	25	3,19	0,929	1,08	-
1-pentanol	20	4,59	0,438	2,29	-
1-pentanol	20	4,50	0,571	1,75	+
3-metil-1-butanol	25	4,28	0,447	2,24	-
3-metil-1-butanol	20	6,95(%w)	0,691	1,45	+
3-pentanol	26	3,18	0,493	2,03	-
2-metil-1-butanol	28	1,68	0,406	2,46	-
2-metil-2-butanol	25	3,42	0,813	1,23	-
Pentanois(mistura)	26	3,07	0,435	2,30	-
1-hexanol	25	4,79	0,313	3,20	-
2-etil-1-butanol	26	3,18	0,493	2,03	-
4-metil-2-pentanol	25	0,5	0,37	2,7	?
4-metil-2-pentanol	25	1,0	0,43	2,3	?
Ciclohexanol	25	3,95	0,578	1,73	-
Ciclohexanol	20	6,26	0,389	2,57	+
Alcool benzílico	25	4,27	0,446	2,24	-
1-octanol	25	5,21	0,198	5,05	-
2-octanol	25	5,15	0,195	5,13	-
2-etil-1-hexanol	28	1,98	0,147	6,8	-
Octileno glicol	25	4,20	0,489	2,04	-
Alcool fenético	28	1,73	0,423	2,36	-
2-fenooxi-etanol	28	1,68	0,415	2,41	-
Pentilciclohexanol	26	2,71	0,143	7,0	-
Fenol	26	2,56	0,740	1,35	-
Fenol	25	3,60	0,722	1,38	-
Eugenol	25	3,60	0,067	14,7	-

Fonte: Weiser & Geankoplis [1955]; Leonard et alii [1948];
Jenemann, [1931]

Tabela 3: Distribuição de ácido láctico em éteres

Solvente	Temperatura °C	cw g/100l	Ks	Kw	Ácido lactoil láctico
éter etílico	20	4,91	0,087	11,5	-
éter etílico	20	5,11	0,136	7,33	+
éter isopropílico	25	16,21	0,029	33,4	-
éter isopropílico	20	16,82	0,095	10,5	+
éter etilbutílico	25	5,85	0,026	38	-
éter butílico	28	2,23	0,014	73	-
éter butílico	25	5,97	0,009	110	-
éter pentílico	28	2,20	0,01	100	-
éter etileno glico	25	5,82	0,039	26	-
dibutílo					
Éter fenílico	25	6,02	0,002	500	-
Furano	26	3,04	0,012	80	-
Metilal			0,4	2,5	?

Fonte: Dietzel [1931]; Leonard et alii [1948]; Weiser [1955]

Tabela 4: Distribuição do ácido láctico em aldeídos e cetonas

Solvente	Temperatura °C	cw g/100 ml	Ks	Kw	Ácido lactoil láctico
2-butanona	25	4,8(%W)	0,81	1,23	-
3-pentanona	25	5,04	0,164	6,1	-
3-metil-2-butanona	25	4,69	0,253	3,96	-
4-metil-2-pentanona	25	5,40	0,116	8,6	-
2-heptanona	25	5,59	0,095	10,5	-
2-heptanona	26	3,18	0,103	9,7	-
3-heptanona	25	5,73	0,055	18	-
4-heptanona	25	5,74	0,048	21	-
2,6-dimetil-3-heptanona	25	5,87	0,023	43	-
2,6-dimetil-3-heptanona	28	2,22	0,028	36	-
Óxido mesitil	28	1,84	0,266	3,76	-
Forona	28	4,80	0,064	15,7	-
Ciclohexanona	25	33,85	0,524	1,91	-
Isoforona	25	4,27	0,419	2,38	-
Acetofenona	28	2,04	0,114	8,8	-
Acetofenona	25	5,46	0,109	9,2	-
Furfural	27	1,84	0,301	3,32	-

Fonte: Dietzel [1932]; Leonard et alii [1948]; Weiser [1955]

Tabela 5: Distribuição do ácido láctico em ésteres

Solvente	Temperatura °C	cg g/100 ml	Ks	Kw	Ácido lactoil láctico
acetato de etila	25	5,03	0,259	3,86	-
acetato de etila	20	6,64%w	0,484	2,06	+
acetato de propila	25	5,43	0,114	8,8	-
acetato de butila	25	5,45	0,107	9,3	-
acetato de butila	20	7,0%w	0,436	2,29	+
acetato de pentila	26	2,80	0,114	8,8	-
acetato de amila	26	2,15	0,091	11,0	-
acetato de 4-metilpentil	25	5,83	0,039	26	-
acetato de ciclohexil	28	2,08	0,077	13	-
acetato de 2-etoxietil	25	4,03	0,530	1,88	-
acetato de 2-butoxietil	28	2,78	0,107	9,3	-
acetato de 2(2-butoxi-etoxi)	28	1,79	0,244	4,1	-
propionato de etila	25	5,55	0,103	9,7	-
lactato de butila	25	4,26	0,569	1,76	-
lactato de isobutila	28	1,61	0,537	1,86	-
lactato de pentila	27	1,87	0,347	2,88	-
acetoacetato de etila	25	4,47	0,265	3,77	-
carbonato de dietila	28	2,12	0,048	21	-
fosfato de tributila	25	3,19	0,907	1,10	-

Fonte: Leonard et alii [1948; Weiser & Geankoplis [1955]

Tabela 6: Distribuição do ácido láctico em aminas

Solvente	Temperatura °C	cg g/100 ml	Ks	Kw	Ác. lactoil láctico
Tributilamina	25	4,68	0,090	11	-
Anilina	25	5,33	0,108	9,4	-
o-toluidina	30	6,95%w	0,19	5,3	?

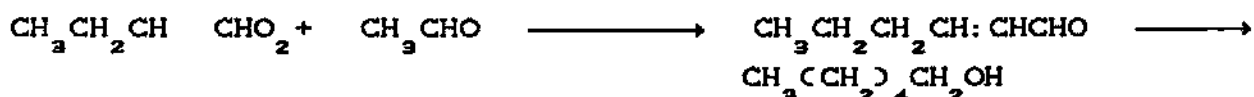
Fonte: Weiser [1955]; Angelescu [1927]

APÊNDICE IV

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLVENTES TESTADOS

4.1 Hexanol

O hexanol (n-Hexanol, Hexanol-1, ou Amil carbinol $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, de peso molecular 102,17 é um líquido incolor, de cheiro suave, ponto de fusão $-44,6^\circ\text{C}$, ponto de ebulição $157,2^\circ\text{C}$, $d_{20}^{20} = 0,8208$, $n_D^{20} = 1,4191$, solubilidade em água a $20^\circ\text{C} = 0,58\%$, solúvel em etanol e éter etílico. O método comercial mais comum de preparar 1-Hexanol é através de uma condensação aldólica de butiraldeído com acetaldeído, seguido pela desidratação e hidrogenação:



Pode ser também sintetizado pela redução do caproato de etila ou caproamida com sodio e álcool absoluto.

O 1-Hexanol é um solvente para materiais orgânicos, gomas e tintas. É usado principalmente para a introdução do grupo hexila normal na fabricação de compostos empregados como hipnóticos e antissépticos e de outros produtos farmacêuticos. É também um ponto de partida para fabricação de ácido capróico e perfumes sintéticos. Pode ser utilizado também como plastificante, como um intermediário para a indústria têxtil e de acabamento de couros e também no preparo de certos detergentes.

As propriedades físicas do 1-hexanol são apresentadas na tabela 1

4.2 Álcool Isoamílico

O álcool isoamílico, ou 3-metil-1-butanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ é um produto de difícil purificação obtido pelo fracionamento de óleo fúsel. Sinteticamente pode ser obtido pela reação de trioximetileno com brometo de iso-butil-magnésio.

Tabela 1: Propriedades físicas do 1- Hexanol

Acidez como ácido acético	0,01 %
Ponto de ebulição a 760 mm Hg	157,1 °C
50 mm	89,0 °C
10 mm	60,0 °C
Intervalo de ebulição a 760 mm Hg	153 a 160 °C
Cor (escala Pt-Co)	15 max
Perigo de fogo	Moderada
Ponto de fulgor (copo fechado)	165 °C
Ponto de congelamento	- 44,6 °C
Calor de vaporização a 1 atm	0,5556 cal/g
Número de hidroxila	530 min.
Número de iodo	1,2 min.
Peso molecular	102,17
Odor	suave
Índice de refração a 20 °C, n_D	1,4181
Solubilidade em água a 20 °C	0,58 % em massa
Solubilidade de água em a 28 °C	7,2% em massa
Densidade a 20/20 °C	0,8203-0,8208
Calor específico a 16,9 °C	0,544 cal/g °C
a 13 °C	0,500 cal/g °C
Tensão superficial a 30 °C	23,6 dinas/cm
Material suspenso	isento
Pressão de vapor a 20 °C	0,43 mm
Viscosidade (absoluta) a 20 °C	5,4 cps
Conteúdo de água	Miscível sem turbidez com gasolina 19 vol. de 60 ° API a 20 °C

Ref: [Mellan, 1970; Flick, 1985]

Tabela 2: Propriedades físicas do álcool isoamílico

Acidez como ácido acético	0,01 % max.
Ponto de ebulição a 760 mm Hg	131,4 °C
Coeficiente de expansão por °C	0,00090
Cor, APHA	Nº 10 max.
Temperatura crítica	307 °C
Intervalo de destilação, abaixo de 128 °C	Ausente
" " " acima 132 °C	Ausente
Ésteres	Não mais do que 0,060 acetato de amila moderado
Perigo de fogo	125 °C
Ponto de fulgor (copo aberto)	125 °C
Calor de combustão	794,5 cal/g
Calor latente de vaporização	104,5 cal/g
MAC	100 ppm no ar
Ponto de fusão	-117,2 °C
Peso molecular	88,15
Material não volátil	0,003 % max.
Odor	Alcoólico não residual
Índice de refração a 20 °C	1,4014
Solubilidade em água a 14 °C	2,0 % por massa
Densidade a 20/20 °C	0,810- 0,813
Calor específico a 20 °C	0,544 cal /g °C
Tensão superficial a 20 °C	23,8 dinas/cm
Toxicidade	Altamente tóxico po ingestão ou inalação
Pressão de vapor a 20 °C	2,8 mm Hg
Viscosidade(absoluta) a 23,8 °C	3,86 centipoise

Fonte: [Mellan, 1970; Flick, 1985]

APÊNDICE V

CÁLCULO DA PRECISÃO DO MÉTODO REFRAATOMÉTRICO; CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS ÍNDICES DE REFRAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM OS DA LITERATURA

V.1 Caracterização da exatidão e precisão do método refratométrico

A exatidão e a precisão do método refratométrico foram determinadas através de uma série de análises de amostras com composição conhecida, com características próximas às das fases extrato e refinado. Com os resultados obtidos foram calculados a média, os desvios absolutos (em relação ao valor conhecido e à média) e o desvio padrão de cada série. Os resultados são apresentados nas tabelas 5.0.1 e 5.0.2 para as fases refinado e extrato, respectivamente.

Para teste da fase refinado foi usada uma solução com 5% ácido láctico, 1% hexanol e 94% de água e para a fase extrato 5% ácido láctico, 85% hexanol e 10% de água.

A média é considerada como o valor mais provável de uma série de medidas repetidas. A exatidão do método é indicada pelo desvio padrão do resíduo absoluto, e a precisão pelo desvio padrão dos resíduos em relação à média.

O desvio padrão da média, também denominado de erro padrão, é igual ao desvio padrão da série de determinações dividido pelo número de observações, pode ser considerado também como um índice de precisão do método [Anastassiadis & Common, 1968].

Os resultados das tabelas 5.0.1 e 5.0.2 mostram que tanto a exatidão quanto a precisão obtidas com este método são elevadas, apresentando valores menores que 0,2% em ambas as fases. No entanto, como a precisão absoluta de uma medida não pode ser melhor do que a reprodutibilidade do equipamento menos preciso usado no método de análise, a precisão da determinação foi considerada como 0,2% (limite de precisão das buretas empregadas na titulação).

Tabela 5.0.1: Cálculo da precisão do método refratométrico
Fase refinado

Análise	Fase Refinado % mássicas			
	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	93,9485	5,0505	1,0010	1,3383
2	94,0780	4,9350	0,9870	1,3396
3	94,0939	4,9201	0,9860	1,3387
4	94,2819	4,7650	0,9531	1,3388
5	93,9459	5,0451	1,0090	1,3385
6	94,2137	4,7442	1,0421	1,3384
Média	94,0936	4,9100	0,9964	1,3387
Desvio absoluto em relação à amostra				
Análise	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	0,0515	-0,0505	-0,0010	0,0000
2	-0,0780	0,0650	0,0130	-0,0013
3	-0,0939	0,0799	0,0140	-0,0004
4	-0,2819	0,2350	0,0469	-0,0005
5	0,0541	-0,0451	-0,0090	-0,0002
6	-0,2137	0,2558	-0,0421	-0,0001
Média	-0,0936	0,0900	0,0036	-0,0004
σ	0,1245	0,1206	0,0269	0,0004
Desvio absoluto em relação à média				
Análise	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	-0,1451	0,1405	0,0046	-0,0004
2	-0,0156	0,0250	-0,0094	0,0009
3	0,0003	0,0101	-0,0104	0,0000
4	0,1883	-0,1450	-0,0433	0,0001
5	-0,1477	0,1351	0,0126	-0,0002
6	0,1201	-0,1658	0,0457	-0,0003
Média	4,8E-05	-1,7E-05	-3,2E-05	2,0E-05
σ	0,1245	0,1206	0,0269	0,0004

Amostra: 5% ácido láctico, 1% hexanol, 94% de água $\eta = 1,3383$
 σ : desvio padrão

Tabela 5.0.2: Cálculo da precisão do método refratométrico
Fase extrato

Análise	Fase Extrato % mássicas			
	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	9,8009	5,0450	85,1541	1,4104
2	10,2036	5,0512	84,7452	1,4105
3	9,9991	4,9871	85,0138	1,4103
4	10,0138	5,0620	84,9242	1,4104
5	10,2508	4,9739	84,7753	1,4106
6	9,7108	5,0137	85,2755	1,4103
Média	9,9965	5,0222	84,9814	1,4104
Desvio absoluto em relação à amostra				
Análise	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	0,1991	-0,0450	-0,1541	0,0001
2	-0,2036	-0,0512	0,2548	0,0000
3	0,0009	0,0129	-0,0138	0,0002
4	-0,0138	-0,0620	0,0758	0,0001
5	-0,2508	0,0261	0,2247	-0,0001
6	0,2892	-0,0137	-0,2755	0,0002
Média	0,0035	-0,0222	0,0187	0,0001
σ	0,1948	0,0331	0,1910	0,0001
Desvio absoluto em relação à média				
Análise	Água	Ácido lático	Hexanol	Índice de refração
1	-0,1956	0,0228	0,1727	0,0000
2	0,2071	0,0290	-0,2362	0,0001
3	0,0026	-0,0351	0,0324	-0,0001
4	0,0173	0,0398	-0,0572	0,0000
5	0,2543	-0,0483	-0,2061	0,0002
6	-0,2857	-0,0085	0,2941	-0,0001
Média	1,8E-15	-5,0E-05	-5,0E-05	1,7E-05
σ	0,1948	0,0331	0,1910	0,0001

Amostra: 5% ácido lático, 85% hexanol, 10% de água $\eta = 1,4105$
 σ : desvio padrão

V.2 Curvas de Calibração do Índice de Refração

Tabela 5.1: Curva de calibração para o índice de refração
Sistema água - ácido láctico - hexanol
% mássicas

Fase refinado				Fase extrato			
Água	Ácido láctico	Hexanol	Índice de refração	Água	Ácido láctico	Hexanol	Índice de refração
95,18	4,21	0,61	1,3375	8,29	1,70	90,01	1,4112
88,79	10,51	0,70	1,3436	9,39	4,40	86,21	1,4108
85,89	13,41	0,70	1,3464	9,59	6,00	84,41	1,4106
81,68	17,52	0,80	1,3504	10,59	8,10	81,31	1,4099
80,48	18,62	0,90	1,3515	10,99	8,80	80,20	1,4097
75,98	23,02	1,00	1,3558	12,09	11,60	76,31	1,4090
69,48	29,52	1,01	1,3620	13,79	16,00	70,21	1,4080
68,88	30,12	1,00	1,3626	14,19	16,80	69,01	1,4078
66,37	32,52	1,10	1,3650	15,29	19,50	65,21	1,4071
64,97	33,92	1,10	1,3663	15,39	20,00	64,61	1,4071
63,47	35,33	1,20	1,3678	16,68	22,30	61,01	1,4062
61,17	37,33	1,50	1,3699	17,28	23,90	58,81	1,4059
60,77	37,63	1,60	1,3703	17,58	24,60	57,81	1,4057

Equação de regressão para o índice de refração (ácido láctico) no sistema água-ácido láctico-hexanol:

$$y = - 6,03478 + 141,52956*(\eta - 14,7778) - 299,96906*(\eta - 14,7778)^2 + 732,95172*(\eta - 14,7778)^3 - 624,50574*(\eta - 14,7778)^4$$

onde: y: fração mássica do ácido láctico nas fases refinado ou extrato

η : índice de refração

Tabela 5.2: Curva de calibração para o índice de refração
Sistema água- ácido láctico - álcool isoamílico
% mássicas

Fase refinado				Fase extrato			
Água	Ácido láctico	Solvente	índice refração	Água	Ácido láctico	Solvente	índice refração
98,87	0,00	1,13	1,3338	9,27	0,00	90,73	1,3997
90,41	8,27	1,33	1,3419	11,09	4,45	84,46	1,3993
82,64	14,38	2,97	1,3489	13,33	9,18	77,50	1,3987
75,85	19,83	4,31	1,3551	15,82	13,88	70,30	1,3979
67,66	26,95	5,39	1,3627	20,57	20,67	58,76	1,3959
63,15	28,43	8,42	1,3663	21,97	22,98	55,04	1,3954
57,14	31,84	11,32	1,3714	25,64	26,92	47,44	1,3936
53,95	31,38	14,67	1,3737	32,61	31,18	36,21	1,3894
44,49	34,50	21,01	1,3814	35,29	33,03	31,67	1,3878
44,16	34,62	21,22	1,3817	35,33	33,28	31,39	1,3879
39,77	34,22	26,01	1,3848	39,05	33,82	27,13	1,3852
39,62	34,39	25,99	1,3849	39,62	34,37	26,01	1,3849

$$y = - 9,1065 + 252,306*(\eta - 16,625) - 8434,25*(\eta - 16,625)^2 + 16135,5*(\eta - 16,625)^3 - 10935,64*(\eta - 16,625)^4$$

Tabela 5.3: Curva de calibração para o índice de refração
Sistema água - ácido láctico - acetato de etila
% mássicas

Fase refinado				Fase extrato			
Água	Ácido láctico	Solvente	índice refração	Água	Ácido láctico	Solvente	índice refração
93,99	0,00	8,01	1,3335	3,04	0,00	96,96	1,3232
86,28	5,19	8,53	1,3349	4,06	2,03	93,91	1,3255
73,28	16,06	10,66	1,3379	6,09	8,14	85,77	1,3313
60,19	24,58	15,23	1,3416	10,05	16,87	73,08	1,3384

Equação de regressão para o índice de refração (ácido láctico)
 no sistema água-ácido láctico-acetato de etila

$$y = - 0,0823 + 1,2539*(\eta - 33,2500) - 4,9069*(\eta - 33,2500)^2 + 9,4979*(\eta - 33,2500)^3 - 6,0229*(\eta - 33,2500)^4$$

Tabela 5.4: Curva de calibração para o índice de refração
Sistema água - ácido láctico - éter etílico
% mássicas

Fase refinado				Fase extrato			
Água	Ácido láctico	Solvente	índice de refração	Água	Ácido láctico	Solvente	índice de refração
93,89	0,00	6,11	1,3342	1,32	0,00	98,68	1,3523
76,15	16,24	7,61	1,3500	2,03	3,89	94,08	1,3552
53,11	34,71	12,18	1,3685	3,05	9,98	86,97	1,3596
32,06	43,58	24,36	1,3794	0,66	20,25	73,15	1,3667

Equação de regressão para o índice de refração (ácido láctico) no sistema água-ácido láctico-éter etílico

$$y = -0,8011 + 6,6915 * (\eta - 22,1667) - 23,4456 * (\eta - 22,1667)^2 + 38,6136 * (\eta - 22,1667)^3 - 22,5502 * (\eta - 22,1667)^4$$

Tabela 5.5: Curva de calibração para o índice de refração
Sistema água - ácido láctico - furfural
% mássicas

Fase refinado				Fase extrato			
Água	Ácido láctico	Solvente	índice de refração	Água	Ácido láctico	Solvente	índice de refração
85,12	5,37	9,51	1,3562	4,98	1,23	93,79	1,5128
74,32	12,29	13,39	1,3702	7,24	4,16	88,61	1,5058
63,95	17,87	18,27	1,3849	10,24	8,01	81,75	1,4964
51,69	22,44	25,87	1,4037	12,93	10,63	76,44	1,4888

Equação de regressão para o índice de refração (ácido láctico) no sistema água-ácido láctico-furfural

$$y = -0,1934 + 1,8879 * (\eta - 4,3333) - 2,5798 * (\eta - 4,3333)^2 + 0,4918 * (\eta - 4,3333)^3$$

Tabela 5.6: Curva de calibração para o índice de refração sistema solução NaCl 2% (massa) - ácido láctico - álcool isoamílico

PORCENTAGENS MÁSSICAS			ÍNDICE DE REFRAÇÃO
SOLUÇÃO	ÁCIDO LÁCTICO	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
78.700	18.766	2.534	1.3571
63.094	32.843	4.063	1.3691
59.084	35.208	5.707	1.3724
55.731	37.091	7.178	1.3768
53.670	37.690	8.640	1.3771
51.215	38.066	10.719	1.3801
48.747	38.696	12.556	1.3819
46.745	38.957	14.298	1.3842
45.045	39.001	15.954	1.3852
43.419	39.105	17.475	1.3855
41.150	38.975	19.874	1.3880
39.103	38.864	22.033	1.3897
37.276	38.719	24.004	1.3908
35.600	38.609	25.791	1.3920
34.166	38.332	27.502	1.3939
32.796	38.164	29.039	1.3940
30.457	37.671	31.871	1.3954
28.412	37.283	34.305	1.3966
26.738	36.674	36.589	1.3985
25.262	36.101	38.636	1.3986
23.907	35.681	40.412	1.4001
22.782	35.040	42.178	1.4002
21.739	34.514	43.747	1.4008

Tabela 5.7: Curva de calibração para o índice de refração sistema solução CaCl_2 2% (massa) - ácido láctico - álcool isoamílico

PORCENTAGENS MÁSSICAS			ÍNDICE DE REFRAÇÃO
SOLUÇÃO	ÁCIDO LÁCTICO	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
71.432	26.335	2.234	1.3645
61.397	34.763	3.840	1.3739
57.736	36.848	5.416	1.3763
54.958	38.168	6.874	1.3789
52.665	39.101	8.234	1.3810
50.902	39.548	9.550	1.3822
48.558	40.054	11.388	1.3841
46.525	40.382	13.093	1.3855
44.762	40.541	14.697	1.3860
43.102	40.724	16.173	1.3876
41.673	40.735	17.592	1.3901
39.437	40.832	19.731	1.3886
37.429	40.920	21.652	1.3928
35.685	40.882	23.433	1.3939
34.046	40.936	25.018	1.3948
32.625	40.851	26.524	1.3957
31.306	40.795	27.899	1.3963
30.105	40.714	29.182	1.3980
28.996	40.631	30.374	1.3981

Tabela 5.8: Curva de calibração para o índice de refração sistema solução Na_2SO_4 2% (massa) - ácido láctico - álcool isoamílico

PORCENTAGENS MÁSSICAS			ÍNDICE DE REFRAÇÃO
SOLUÇÃO	ÁCIDO LÁCTICO	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
66.1413	30.1319	3.7268	1.3659
63.5296	32.3804	4.0910	1.3687
61.7716	33.7533	4.4751	1.3697
61.4660	33.5863	4.9477	1.3700
59.8241	34.8788	5.2971	1.3713
59.2723	35.0024	5.7254	1.3720
58.6075	35.2596	6.1329	1.3725
57.4808	36.0415	6.4777	1.3739

Tabela 5.9: Curva de calibração para o índice de refração sistema solução Na_2O_4 5% (massa) - ácido láctico - álcool isoamílico

PORCENTAGENS MÁSSICAS			ÍNDICE DE REFRAÇÃO
SOLUÇÃO	ÁCIDO LÁCTICO	ÁLCOOL ISOAMÍLICO	
71.432	26.335	2.234	1.3645
61.397	34.763	3.840	1.3739
57.736	36.848	5.416	1.3763
54.958	38.168	6.874	1.3789
52.665	39.101	8.234	1.3810
50.902	39.548	9.550	1.3822
48.558	40.054	11.388	1.3841
46.525	40.382	13.093	1.3855
44.762	40.541	14.697	1.3860
43.102	40.724	16.173	1.3876
41.673	40.735	17.592	1.3901
39.437	40.832	19.731	1.3886
37.429	40.920	21.652	1.3928
35.685	40.882	23.433	1.3939
34.046	40.936	25.018	1.3948
32.625	40.851	26.524	1.3957
31.306	40.795	27.899	1.3963
30.105	40.714	29.182	1.3980
28.996	40.631	30.374	1.3981

V-3 Comparação entre os valores experimentais e os de literatura

Os resultados experimentais foram comparados com os encontrados na literatura, através do ajuste dos dados pela correlação de Hand [1930]. Isto se torna necessário porque, para se comparar as linhas de amarração de diferentes referências é necessário que estas tenham sido determinadas usando as mesmas composições globais de mistura ternária [Alders, 1955; Treybal, 1963; Lo et alii, 1984].

A correlação dos dados de Sorensen & Arlt [1980] através do modelo de Hand resultam nas seguintes equações de regressão:

- Para o sistema água- ácido láctico- hexanol

$$Y = 0,7285 + 1,2021 X$$

- Para o álcool isoamílico

$$Y = 0,8722 + 1,2998 X$$

$$\text{onde } Y = \log \left[\frac{X_{cs}}{X_{ss}} \right] \quad \text{e} \quad X = \left[\frac{X_{ca}}{X_{aa}} \right]$$

X_{cs} = % molar de ácido láctico na fase extrato

X_{ss} = % molar de solvente na fase extrato

X_{ca} = % molar de ácido láctico na fase refinado

X_{aa} = % molar de água na fase refinado

O subscrito (superscrito) LIT indica os valores fornecidos pela literatura e o EXP os experimentais.

O desvio absoluto é dado pela diferença $X_{cs}^{EXP} - X_{cs}^{LIT}$ e

o percentual pela relação $\frac{X_{cs}^{EXP} - X_{cs}^{LIT}}{X_{cs}^{EXP}} \times 100$

Os resultados da comparação com os dados de Sorensen & Arlt [1980], apresentados nas tabelas 5.10 e 5.11, apontam uma diferença de cerca de 1,8% para o hexanol e de 2,0% para o álcool isoamílico de qualidade cromatográfica.

Tabela 5.10: Comparação entre dados experimentais e os fornecidos por Sorensen & Artl [1980]
Sistema água- ácido láctico-hexanol

X_{CA}	Y_{EXP}	Y_{LIT}	X_{CS}^{EXP}	X_{CS}^{LIT}	Desvio absoluto	Desvio %
0,88	-1,73	-1,91	0,65	0,61	0,05	7,52
2,31	-1,22	-1,23	2,03	2,03	0,01	0,32
3,02	-1,08	-1,08	2,93	2,92	0,01	0,27
4,10	-0,91	-0,88	4,11	4,16	-0,06	-1,40
4,41	-0,87	-0,88	4,48	4,47	0,01	0,22
5,70	-0,73	-0,74	6,06	6,05	0,01	0,16
7,81	-0,56	-0,56	8,55	8,54	0,01	0,10
8,02	-0,54	-0,54	8,93	8,92	0,01	0,10
8,89	-0,48	-0,48	10,30	10,29	0,01	0,07
9,42	-0,45	-0,45	10,68	10,68	0,01	0,06
9,98	-0,42	-0,42	11,66	11,65	0,01	0,06
10,83	-0,37	-0,37	12,55	12,54	0,01	0,04
10,96	-0,36	-0,36	12,85	12,85	0,01	0,04
MEDIA ENTRE OS DESVIOS					0,01	0,58
DESVIO PADRAO DOS DESVIOS					0,02	1,72

Tabela 5.11: Comparação entre dados experimentais e os fornecidos por Sorensen & Artl [1980]
Sistema água- ácido láctico- álcool isoamílico *

X_{CA}	Y_{EXP}	Y_{LIT}	X_{CS}^{EXP}	X_{CS}^{LIT}	Desvio absoluto	Desvio %
40,37	-1,48	-1,52	2,18	2,11	0,07	2,99
43,56	-1,21	-1,11	3,68	3,63	0,05	1,40
48,74	-0,98	-0,86	6,28	6,12	0,16	2,57
55,11	-0,78	-0,64	8,00	7,75	0,24	3,06
62,16	-0,63	-0,45	9,47	9,67	-0,21	-2,17
MEDIA ENTRE OS DESVIOS					0,06	1,57
DESVIO PADRAO DOS DESVIOS					0,15	1,96

APÊNDICE VI
AJUSTES DE MODELOS EMPÍRICOS

Tabela 1: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Ajuste linear
Sistema água - ácido láctico - hexanol

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,8750	1,3870	1,6734	-0,2864
2,3080	3,4540	3,5925	-0,1385
3,0220	4,6730	4,5487	0,1243
4,1020	6,1010	5,9950	0,1060
4,4100	6,5430	6,4075	0,1355
5,6960	8,3240	8,1297	0,1943
7,8080	10,8930	10,9581	-0,0651
8,0180	11,3040	11,2393	0,0647
8,8940	12,7060	12,4124	0,2936
9,4220	12,9920	13,1195	-0,1275
9,9780	13,9760	13,8641	0,1119
10,8260	14,7330	14,9998	-0,2668
10,9640	15,0420	15,1846	-0,1426

Tabela 2: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Ajuste linear
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,0000	0,0000	0,7306	-0,7306
2,4550	4,1430	4,1345	0,0085
3,7770	6,2440	5,9674	0,2766
5,4610	9,6220	8,3023	1,3197
7,4540	11,2100	11,0656	0,1444
9,1750	12,4320	13,4517	-1,0197

**Tabela 3: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Brancker - Hunter - Nash
Sistema água - ácido láctico - hexanol**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
99,0140	64,7540	64,5647	0,1893
97,5570	59,6590	59,8490	-0,1900
96,8390	57,9530	57,5251	0,4279
95,7330	53,9890	53,9454	0,0436
95,4020	52,5730	52,8741	-0,3011
94,0860	48,2720	48,6147	-0,3427
91,9580	42,1400	41,7273	0,4127
91,7470	40,9340	41,0443	-0,1103
90,8400	37,4570	38,1087	-0,6517
90,3080	36,9990	36,3869	0,6121
89,7230	33,7050	34,4935	-0,7885
88,7910	31,9570	31,4770	0,4800
88,6250	31,1610	30,9397	0,2213

**Tabela 4: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Brancker - Hunter - Nash
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
99,4780	66,0720	64,1867	1,8853
96,8930	55,4900	55,3010	0,1890
95,4730	50,1920	50,4199	-0,2279
93,6220	41,6340	44,0573	-2,4233
91,2060	33,6840	35,7525	-2,0685
87,4330	25,4080	22,7832	2,6248

Tabela 5: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Bachman
Sistema água - ácido láctico - hexanol

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,6540	99,0140	98,8773	0,1367
0,6115	97,5570	97,4315	0,1255
0,5984	96,8390	96,9860	-0,1470
0,5640	95,7330	95,8115	-0,0785
0,5511	95,4020	95,3727	0,0293
0,5131	94,0860	94,0786	0,0074
0,4583	91,9580	92,2123	-0,2543
0,4462	91,7470	91,8006	-0,0536
0,4123	90,8400	90,6489	0,1911
0,4097	90,3080	90,5589	-0,2509
0,3757	89,7230	89,3998	0,3232
0,3599	88,7910	88,8637	-0,0727
0,3516	88,6250	88,5808	0,0442

Tabela 6: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Bachman
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

X	Y	YC	Desvio Y - YC
66,0720	0,6642	65,5985	0,4735
55,4900	0,5727	55,6863	-0,1963
50,1920	0,5257	50,5972	-0,4052
41,6340	0,4447	41,8201	-0,1861
33,6840	0,3693	33,6530	0,0310
25,4080	0,2906	25,1248	0,2832

Tabela 7: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Othmer - Tobias
Sistema água - ácido láctico - hexanol

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,0018	-0,2642	-0,3834	0,1192
-1,6013	-0,1699	-0,1476	-0,0224
-1,4862	-0,1393	-0,0798	-0,0596
-1,3509	-0,0694	-0,0001	-0,0693
-1,3170	-0,0447	0,0199	-0,0646
-1,2016	0,0300	0,0878	-0,0577
-1,0582	0,1377	0,1722	-0,0345
-1,0460	0,1593	0,1794	-0,0202
-0,9964	0,2226	0,2086	0,0140
-0,9693	0,2312	0,2246	0,0066
-0,9410	0,2938	0,2412	0,0526
-0,8988	0,3282	0,2661	0,0621
-0,8916	0,3442	0,2703	0,0739

Tabela 8: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Othmer- Tobias
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,2801	-0,2895	-0,3786	0,0891
-1,4940	-0,0958	0,0163	-0,1120
-1,3241	-0,0033	0,1016	-0,1050
-1,1667	0,1467	0,1807	-0,0340
-1,0158	0,2942	0,2564	0,0377
-0,8424	0,4677	0,3435	0,1242

**Tabela 9: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Campbell
Sistema água - ácido láctico - hexanol**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,0580	-1,8579	-1,8503	-0,0076
-1,6368	-1,4617	-1,4544	-0,0073
-1,5197	-1,3304	-1,3443	0,0139
-1,3870	-1,2146	-1,2196	0,0050
-1,3556	-1,1842	-1,1901	0,0058
-1,2444	-1,0797	-1,0856	0,0059
-1,1075	-0,9629	-0,9568	-0,0060
-1,0959	-0,9468	-0,9460	-0,0008
-1,0509	-0,8960	-0,9037	0,0077
-1,0259	-0,8863	-0,8801	-0,0062
-1,0010	-0,8546	-0,8567	0,0021
-0,9655	-0,8317	-0,8234	-0,0083
-0,9600	-0,8227	-0,8183	-0,0044

**Tabela 10: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Campbell
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,3901			
0,5771	0,6173	0,6327	-0,0154
0,7373	0,7955	0,7906	0,0049
0,8724	0,9833	0,9258	0,0575
0,9626	1,0496	1,0398	0,0098
	1,0945	1,1159	-0,0214

**Tabela 11: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Dryden
Sistema água - ácido láctico - hexanol**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,0088	4,4924	4,0981	0,3943
0,0231	3,7047	3,7753	-0,0706
0,0303	3,6725	3,6145	0,0580
0,0411	3,2272	3,3711	-0,1439
0,0442	3,1224	3,3015	-0,1790
0,0571	2,8190	3,0113	-0,1924
0,0783	2,4055	2,5351	-0,1295
0,0804	2,3813	2,4877	-0,1064
0,0892	2,2781	2,2896	-0,0115
0,0945	2,1828	2,1705	0,0123
0,1001	2,1065	2,0445	0,0620
0,1087	1,9924	1,8511	0,1413
0,1101	1,9848	1,8193	0,1655

**Tabela 12: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Dryden
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
0,0247	3,7667	3,7507	0,0161
0,0381	3,2942	3,3695	-0,0753
0,0551	2,9911	2,8822	0,1090
0,0756	2,2374	2,2984	-0,0610
0,0950	1,7549	1,7436	0,0113

Tabela 13: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Bancroft
Sistema água - ácido láctico - hexanol

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,0537	-1,6692	-1,7291	0,0599
-1,6260	-1,2374	-1,2190	-0,0184
-1,5058	-1,0935	-1,0755	-0,0180
-1,3681	-0,9469	-0,9113	-0,0356
-1,3351	-0,9050	-0,8720	-0,0330
-1,2180	-0,7634	-0,7322	-0,0311
-1,0710	-0,5875	-0,5570	-0,0306
-1,0585	-0,5589	-0,5420	-0,0168
-1,0092	-0,4695	-0,4832	0,0137
-0,9816	-0,4545	-0,4503	-0,0043
-0,9539	-0,3823	-0,4172	0,0349
-0,9139	-0,3363	-0,3695	0,0333
-0,9076	-0,3163	-0,3620	0,0457

Tabela 14: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Bancroft
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-1,5962	-1,1269	-1,1377	0,0108
-1,4027	-0,9052	-0,8809	-0,0243
-1,2341	-0,6362	-0,6570	0,0208
-1,0876	-0,4778	-0,4626	-0,0152
-0,9791	-0,3104	-0,3185	0,0080

**Tabela 15: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Hand
Sistema água - ácido láctico - hexanol**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,0537	-1,6692	-1,7290	0,0598
-1,6260	-1,2374	-1,2189	-0,0184
-1,5058	-1,0935	-1,0755	-0,0180
-1,3681	-0,9469	-0,9112	-0,0357
-1,3351	-0,9050	-0,8719	-0,0331
-1,2180	-0,7634	-0,7322	-0,0312
-1,0710	-0,5875	-0,5569	-0,0306
-1,0585	-0,5589	-0,5420	-0,0168
-1,0092	-0,4695	-0,4831	0,0136
-0,9816	-0,4545	-0,4502	-0,0043
-0,9539	-0,3823	-0,4172	0,0349
-0,9139	-0,3363	-0,3695	0,0332
-0,9076	-0,3163	-0,3620	0,0457

**Tabela 16: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Hand
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico**

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-1,5962	-1,1269	-1,1377	0,0108
-1,4027	-0,9052	-0,8808	-0,0243
-1,2341	-0,6362	-0,6570	0,0208
-1,0876	-0,4778	-0,4626	-0,0153
-0,9791	-0,3104	-0,3184	0,0080

Tabela 17: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Ishida
Sistema água - ácido láctico - hexanol

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-3,2320	0,3845	0,3624	0,0221
-3,0677	0,3887	0,3951	-0,0064
-3,0335	0,4123	0,4019	0,0104
-2,8948	0,4212	0,4295	-0,0083
-2,8146	0,4301	0,4454	-0,0153
-2,6812	0,4546	0,4720	-0,0174
-2,5473	0,4835	0,4987	-0,0152
-2,5245	0,4997	0,5032	-0,0035
-2,4094	0,5397	0,5261	0,0135
-2,3935	0,5271	0,5293	-0,0022
-2,2863	0,5715	0,5506	0,0209
-2,1429	0,5776	0,5792	-0,0015
-2,0966	0,5913	0,5884	0,0029

Tabela 18: Desvio entre coordenadas experimentais e calculadas
Correlação de Ishida
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

X	Y	YC	Desvio Y - YC
-2,3102	0,4693	0,4938	-0,0245
-2,1663	0,4976	0,5154	-0,0179
-1,9405	0,5979	0,5493	0,0486
-1,6191	0,6098	0,5976	0,0122
-1,0227	0,6686	0,6872	-0,0185

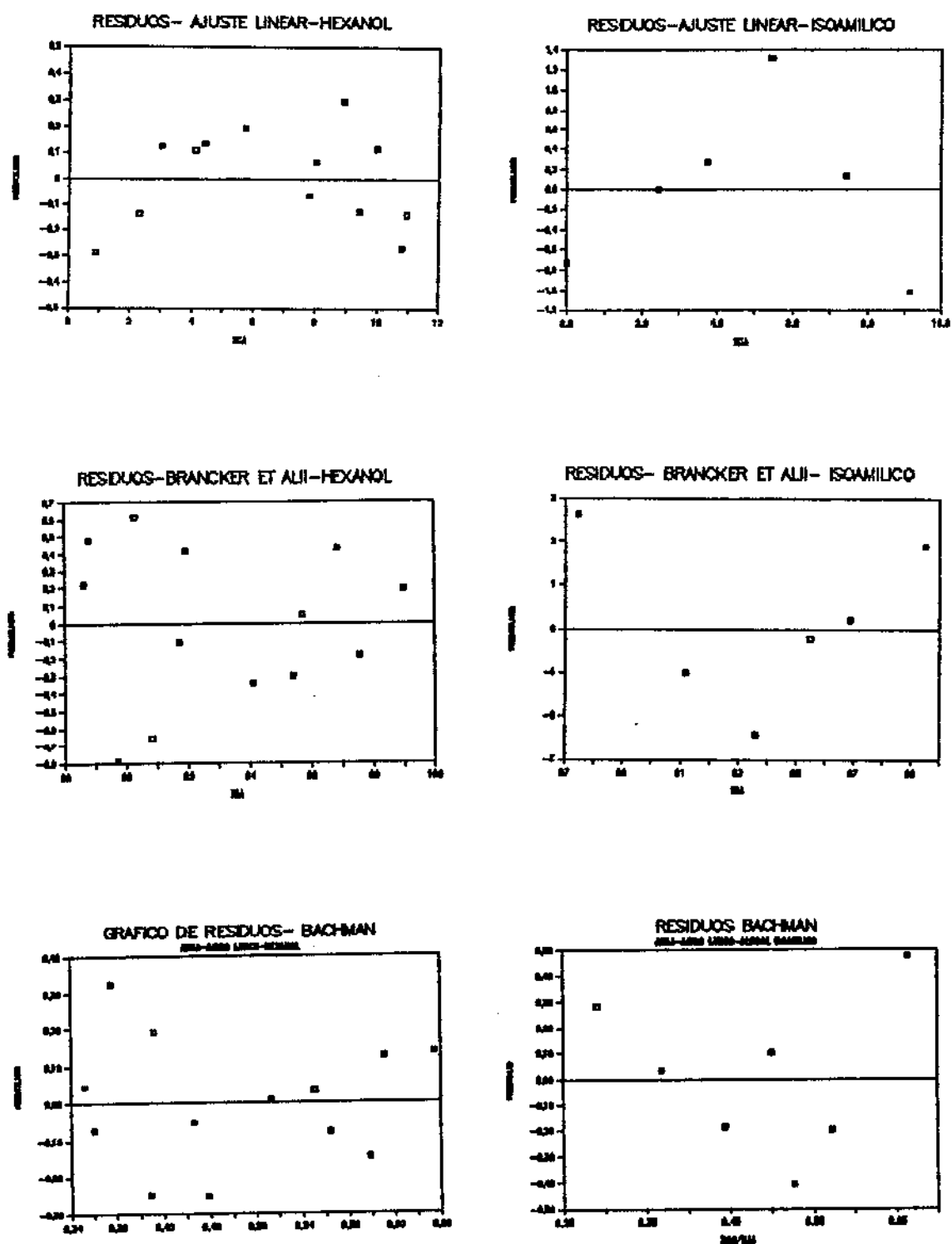


Figura 1: Resíduos: ajuste linear, Brancker *et alii*, Bachman

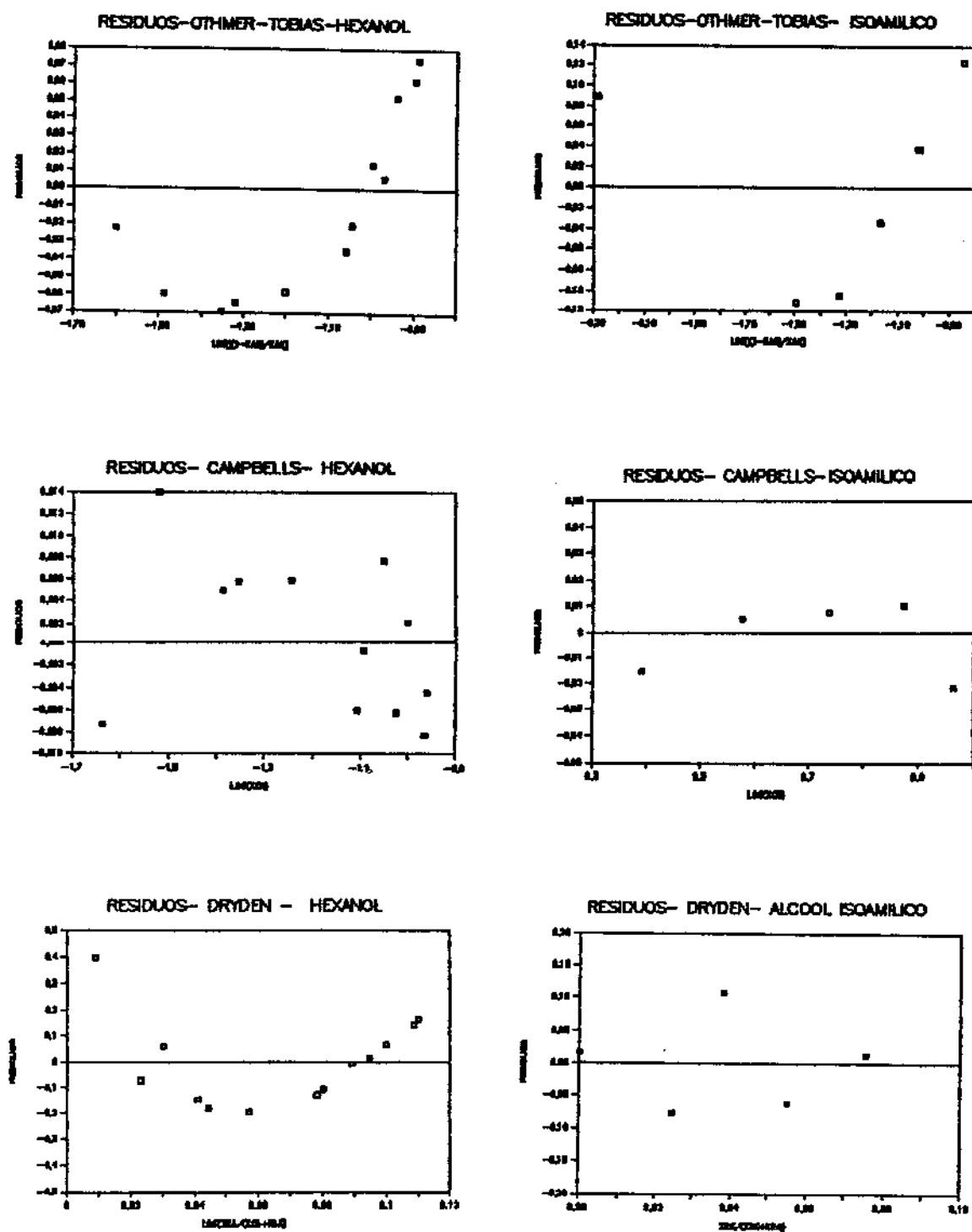


Figura 2: Resíduos: Othmer-Tobias, Campbell, Dryden

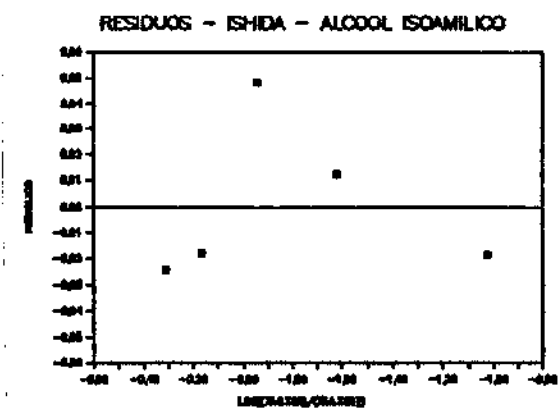
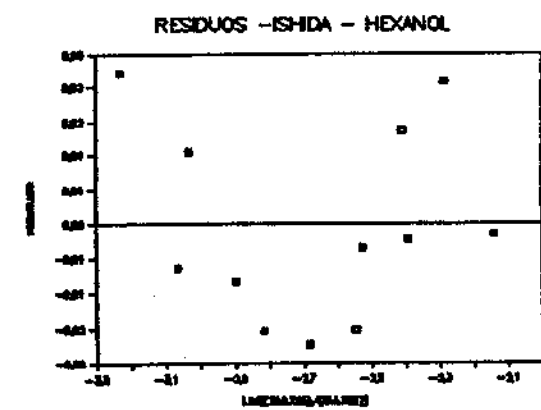
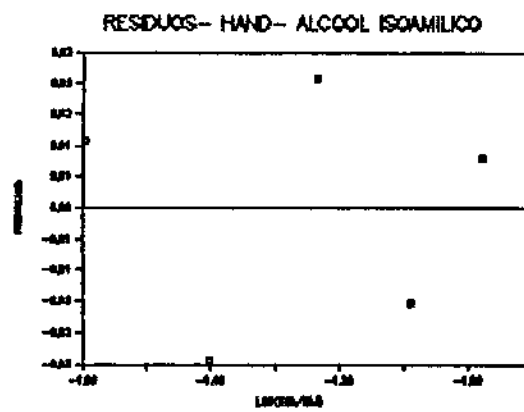
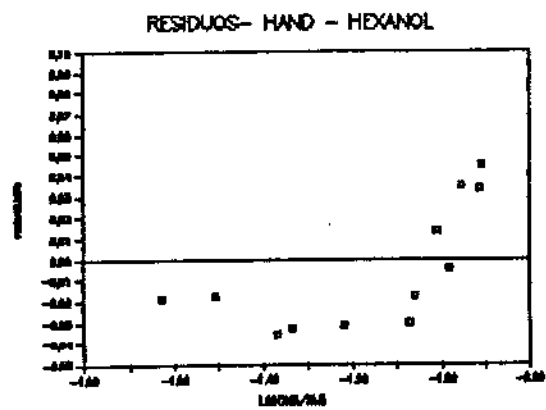
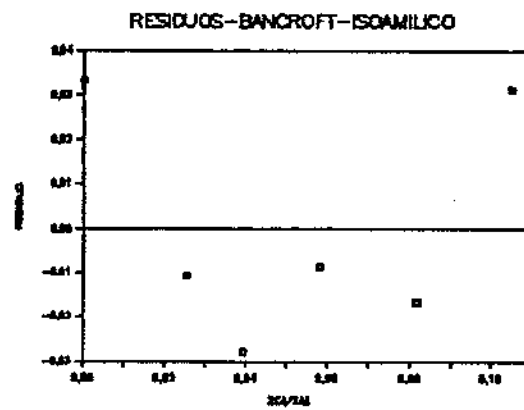
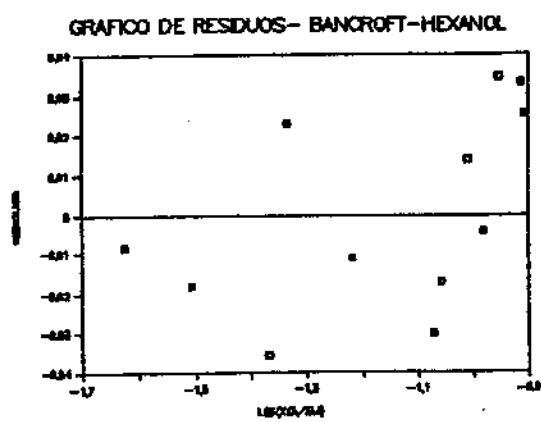


Figura 3: Resíduos: Bancroft, Hand, Ishida

APÊNDICE VII
AJUSTES DE MODELOS TERMODINÂMICOS

7.1 AJUSTES INICIAIS - ESTIMATIVA INICIAL DOS PARÂMETROS = 0

7.1.1 Modelo UNIQUAC

- a) Utilizando-se o modelo UNIQUAC, estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, função objetiva de atividade e subrotina de minimização de Nelder-Mead com a função limitadora igual a $PE = 10^{-6}$, foi obtido um conjunto de parâmetros, o qual foi utilizado para construir as curvas binodais e linhas de amarração para os sistemas estudados.

Para o sistema água - ácido láctico - hexanol, os desvios entre os coeficientes de distribuição calculados (interpolados) e experimentais, expressos pela raiz quadrática média dos desvios dos coeficientes de distribuição, foi 194,6%, um valor extremamente alto, que indica uma péssima qualidade de ajuste. A diferença entre as linhas de amarração calculadas e experimentais foi de cerca de 16,15%

Para o sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico o desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais dado pela raiz quadrática média foi de 182,3% e de 8,94% para as linhas de amarração indicando também um ajuste insatisfatório.

- b) Com o modelo UNIQUAC, estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, função objetiva de atividade e subrotina de minimização de Marquardt, com a função limitadora igual a $PE=10^{-10}$ foram estimados os parâmetros para os dois sistemas.

Para o sistema água- ácido láctico- hexanol as linhas de amarração calculadas resultaram em um desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais de cerca de 29,3%, valor sensivelmente melhor do que o obtido

com a subrotina de minimização de Nelder-Mead.

Para o sistema água-ácido láctico- álcool isoamílico as linhas de amarração calculadas em moles % geraram um desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais, dados pela raiz quadrática média, de 21,9%.

Comparando-se os resultados obtidos com a função objetiva de atividade subrotina Nelder-Mead, verifica-se que a subrotina Marquardt forneceu resultados sensivelmente melhores do que a subrotina Nelder-Mead, para a mesma estimativa inicial de parâmetros e demais condições de ajuste.

Ainda com o modelo UNIQUAC e com a estimativa inicial dos parâmetros igual a zero foram feitas dois ajustes usando-se a função objetiva de concentração, um usando-se a subrotina de minimização de Nelder-Mead e o outro utilizando a subrotina Marquardt para estimativa dos parâmetros. Os resultados são apresentados a seguir:

- c) Com o modelo UNIQUAC, estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, função objetiva de concentração e subrotina de minimização de Nelder-Mead com a função limitadora igual a $PE=10^{-6}$, obtivemos os parâmetros estimados. Para o sistema água-ácido láctico-hexanol as linhas de amarração calculadas acarretaram um desvio quadrático médio entre o coeficiente de distribuição calculado e experimental da ordem de 41,0%.

As linhas de amarração calculadas para o sistema ácido láctico-água-álcool isoamílico resultaram em um desvio entre os coeficientes de distribuição calculados e experimentais, dados pela raiz quadrática média de 35,6%. Estes resultados ainda não são satisfatórios, exigindo o refinamento do ajuste.

- d) Para o modelo UNIQUAC, estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, função objetiva de concentração e subrotina de minimização de Marquardt com a função limitadora igual a

PE = 10^{-10} , o ajuste apresentou problemas de convergência, tendo surgido a mensagem de que as concentrações na linha base eram idênticas nas duas fases para os sistemas água-ácido láctico-hexanol e água-ácido láctico-álcool isoamílico. Segundo Sorensen [1980] esta mensagem pode aparecer para sistemas altamente simétricos e sugere uma nova estimativa inicial nas concentrações da linha base via as variáveis de entrada YY1(I) e YY3(I).

A tabela 1 resume os principais resultados para o ajuste UNIQUAC com a estimativa inicial dos parâmetros igual a zero. Esta tabela mostra que para o modelo UNIQUAC e para a estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, os melhores resultados foram obtidos com a função objetiva de concentração e a subrotina de minimização de Marquardt. Estes parâmetros foram utilizados como estimativa inicial para ajustes posteriores.

Tabela 1: Comparação entre funções objetivas e subrotinas para cálculo de parâmetros - Modelo UNIQUAC
Estimativa inicial dos parâmetros = 0

Sistema	Função objetiva	Subrotina	Raiz quadrática média desvios k	raiz quadrática média linhas de amarração (%)
Hexanol Iso	atividade	Nelder-Mead	194,6 %	16,1515
	atividade	Nelder-Mead	182,3 %	8,9433
Hexanol Iso	atividade	Marquardt	29,3 %	6,3653
	atividade	Marquardt	21,9 %	5,5102
Hexanol Iso	concentração	Nelder-Mead	41,0 %	1,7092
	concentração	Nelder-Mead	35,6 %	1,8986
Hexanol Iso	concentração	Marquardt	não convergiu	
	concentração	Marquardt		

7.1.2 Modelo NRTL Estimativa inicial dos parâmetros = 0

a) Com o modelo NRTL, estimativa inicial dos parâmetros = 0,

função objetiva atividade e subrotina de minimização de Nelder Mead, não houve convergência do sistema.

- b) Para o modelo NRTL, estimativa inicial dos parâmetros = 0, função objetiva atividade, e subrotina de minimização Marquardt, foram obtidos os parâmetros que foram utilizados na construção da curva binodal.

Para o sistema água-ácido láctico-hexanol o ajuste obtido foi de péssima qualidade. A raiz quadrática média para os desvios do coeficiente de distribuição foi igual a 107,4 e a raiz quadrática média para os desvios entre as linhas de amarração calculadas e experimentais de 20,8.

Para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico os resultados foram também sofríveis. A raiz quadrática média para os desvios do coeficiente de distribuição foi de 103,4 e para as linhas de amarração de 21,57.

- c) Com o modelo NRTL, estimativa inicial dos parâmetros = 0, função objetiva de concentração, subrotina de minimização de Nelder-Mead, foi efetuado novo ajuste. Os parâmetros estimados não permitiram a construção da curva binodal, tendo sido emitida a mensagem "as concentrações na linha base são idênticas nas duas fases" para ambos os conjuntos. Este caso corresponde à solução trivial $x_i^I = x_i^{II}$. Neste caso, o programa necessita que se faça a estimativa da função penalizadora.

- d) Para o modelo NRTL, estimativa inicial dos parâmetros = 0, função objetiva de concentração, subrotina de minimização de Marquardt, tentou-se um novo ajuste. Para este conjunto de valores iniciais dos parâmetros o programa não convergiu, não tendo sido calculados os parâmetros.

Os resultados para cálculo do modelo NRTL com estimativa inicial dos parâmetros igual a zero são resumidos na tabela 2.

Examinando-se a tabela 1 pode-se concluir que para o

modelo UNIQUAC, com estimativa inicial dos parâmetros igual a zero, o melhor ajuste foi obtido com a subrotina Marquardt, usando-se a função objetiva de atividade. Esses parâmetros foram então usados como estimativa inicial para o refinamento do ajuste.

**Tabela 2: COMPARAÇÃO ENTRE FUNÇÕES OBJETIVAS E SUBROTINAS PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS DO MODELO NRTL
ESTIMATIVA INICIAL DOS PARÂMETROS = 0**

Sistema	Função objetiva	Subrotina	Raiz quadrática de k	raiz quadrática "tie lines"
Hexanol Iso	atividade atividade	Nelder-Mead Nelder-Mead	não convergiu	
Hexanol Iso	atividade atividade	Marquardt Marquardt	107,4 103,4	20,8071 21,5748
Hexanol Iso	concentração concentração	Nelder-Mead Nelder-Mead	não convergiu	
Hexanol Iso	concentração concentração	Marquardt Marquardt	não convergiu	

Comparando-se as tabelas 1 e 2 verifica-se também que a estimativa inicial dos parâmetros igual a zero não permitiu o ajuste do modelo NRTL já que o sistema apresentou convergência apenas para a função objetiva de atividade usando-se a subrotina Marquardt. Os parâmetros obtidos nessa primeira fase foram usados como estimativa inicial dos parâmetros para os ajustes subsequentes.

Portanto, o ajuste de parâmetros pode ser resumido em duas etapas: a) estimativa inicial dos parâmetros b) ajuste final dos parâmetros através do programa de Sorensen [1980] e construção da curva binodal e linhas de amarração com os parâmetros estimados

7.2 AJUSTES FINAIS DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Tabela 3: Estimativa inicial dos parâmetros (α constante)
Modelo NRTL - Marquardt - concentração
SISTEMA ÁGUA - ÁCIDO LÁTICO - ALCÓOL ISOAMÍLICO

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI,J) (KELVIN)	ACJ,I) (KELVIN)	ALFA
agua	ac.lático	- 347,82	-168,81	0,2
agua	isoamílico	1823,80	-185,09	0,2
ac.lático	isoamílico	- 443,58	546,90	0,2

PE= 10^{-10} SEP(1) = 0 YY1(1) = 99.928, YY2 = 0.522

Tabela 4: Desvio entre os coeficientes de distribuição
calculados e experimentais.
Modelo NRTL - Marquardt - Concentração
Sistema Água - ácido láctico - álcool isoamílico

LINHA AMARRAÇÃO NÚMERO	ÁCIDO LÁTICO			
	X (FASE 2)	X (FASE 1)/X(FASE 2)		
	CALC=EXP	EXP	CALC	(CALC-EXP)/EXP*100
1	0,0000	0,00	0,00	0,0
2	4,1430	0,59	0,56	-5,5
3	5,4071	0,63	0,64	1,6
4	6,2440	0,60	0,57	-6,3
5	7,3441	0,65	0,66	1,5
6	9,6220	0,57	0,60	6,1
7	11,2100	0,66	0,64	-4,4
8	12,4320	0,74	0,68	-8,3
RAIZ QUADRATICA MEDIA DILUIÇÃO INFINITA				5,1
			0,57	

Tabela 5: Estimativa inicial dos parâmetros
Modelo UNIQUAC - Marquardt - concentração
Sistema água - ácido láctico - álcool isoamílico

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI,J) (KELVIN)	ACJ,I) (KELVIN)
agua	ac.latico	- 189,31	18,424
agua	isoamilico	290,76	58,500
ac.latico	isoamilico	- 181,27	315,540

Tabela 6: Desvio entre coeficientes de distribuição calculados e experimentais.
Modelo UNIQUAC- Marquardt - Concentração
Sistema água -ácido láctico - álcool isoamílico

EXP TIE LINE NUMERO	ÁCIDO LÁCTICO			
	X (FASE 2)	X (FASE 1)/X(FASE 2)		
	CALC=EXP	EXP	CALC	(CALC-EXP)/EXP*100
1	0,0000	0,00	0,00	0,0
2	4,1430	0,59	0,59	-0,7
3	5,4071	0,62	0,60	-4,7
4	6,2440	0,60	0,59	-3,1
5	7,344	0,65	0,63	-3,1
6	9,6220	0,57	0,61	7,9
7	11,2100	0,66	0,64	-3,4
8	12,4320	0,74	0,68	-7,4
RAIZ QUADRATICA MEDIA				4,6
DILUICAO INFINITA			0,62	

Tabela 7: Estimativa inicial dos parâmetros (α constante)
Modelo NRTL Marquardt - concentração
Sistema água - ácido láctico - hexanol

COMPONENTE I	COMPONENTE J	ACI,J) (KELVIN)	ACJ,I) (KELVIN)	ALFA
agua	ac.lático	-596,62	-54,994	0,2
agua	hexanol	2744,90	-91,513	0,2
ac.lático	hexanol	-274,96	39,882	0,2

Tabela 8: Desvio entre os coeficientes de distribuição
calculados e experimentais
Modelo NRTL - Marquardt - concentração
Sistema água - ácido láctico - hexanol

EXP TIE LINE NUMERO	ACIDO LÁCTICO			
	X (FASE 2)	X (FASE 1)/X(FASE 2)		
	CALC=EXP	EXP	CALC (CALC-EXP)/EXP*100	
1	1,3870	0,63	0,77	22,6
2	3,4540	0,67	0,74	10,2
3	4,6730	0,65	0,72	11,3
4	6,1010	0,67	0,71	5,0
5	6,5430	0,67	0,70	4,2
6	8,3240	0,68	0,69	0,5
7	10,8930	0,72	0,68	-4,9
8	11,3040	0,71	0,68	-4,1
9	12,7060	0,70	0,69	-2,0
10	12,9920	0,73	0,69	-5,2
11	13,9760	0,71	0,69	-3,1
12	14,7330	0,73	0,70	-4,8
13	15,0420	0,73	0,70	-3,4
RAIZ QUADRATICA MEDIA DILUICAO INFINITA			0,80	8,3

Tabela 9: Estimativa inicial dos parâmetros
Modelo UNIQUAC - Marquardt- concentração
Sistema água - ácido láctico - hexanol

COMPONENTE I	COMPONENTE J	A (I,J) KELVIN	A (J, I) KELVIN
agua	ac.lático	- 196,47	43,231
agua	hexanol	409,36	26,951
ac.lático	hexanol	- 149,99	249,29

Tabela 10: Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC
Sistema água - ácido láctico - hexanol

COMPONENTE I	COMPONENTE J	AC I ,J) KELVIN	AC J ,I) KELVIN
agua	ac.lático	- 546,29	171,520
agua	hexanol	731,32	-35,717
ac.lático	hexanol	- 116,06	-41,312

Tabela 11: Desvio entre os coeficientes de distribuição
calculados e experimentais
Modelo UNIQUAC - Marquardt concentração
Sistema água - ácido láctico - hexanol

EXP TIE LINE NUMERO	ACIDO LÁCTICO			
	X (FASE 2)	X (FASE 1)/X(FASE 2)		
	-----	-----	-----	-----
	CALC=EXP	EXP	CALC (CALC-EXP)/EXP*100	
1	1,3870	0,63	0,67	6,9
2	3,4540	0,67	0,68	2,2
3	4,6730	0,65	0,69	6,2
4	6,1010	0,67	0,69	2,4
5	6,5430	0,67	0,69	2,3
6	8,3240	0,68	0,69	1,1
7	10,8930	0,72	0,70	-2,8
8	11,3040	0,71	0,70	-1,7
9	12,7060	0,70	0,70	0,6
10	12,9920	0,73	0,71	-2,7
11	13,9760	0,71	0,71	-0,6
12	14,7330	0,73	0,72	-2,3
13	15,0420	0,73	0,72	-1,0
RAIZ QUADRATICA MEDIA				3,1
DILUICAO INFINITA				0,67

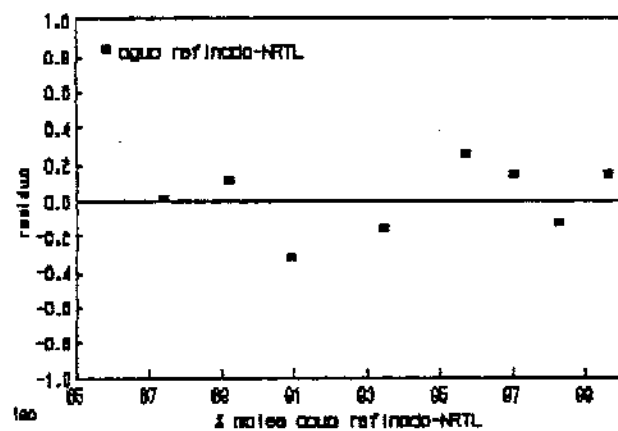
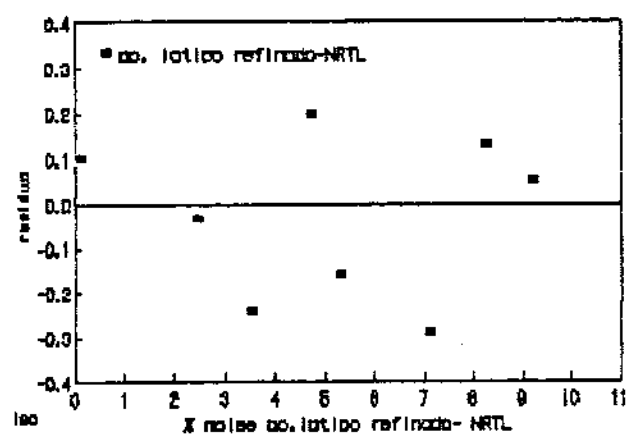
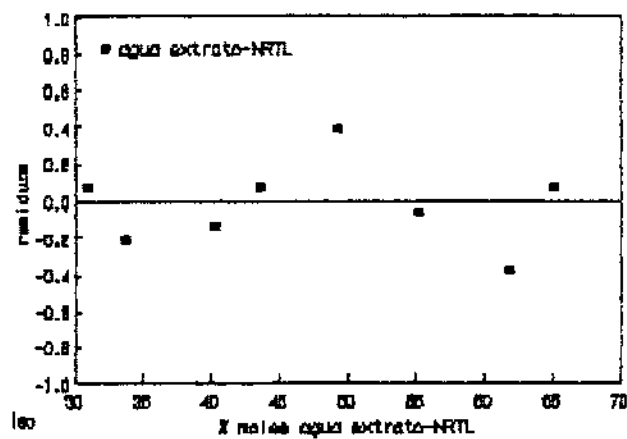
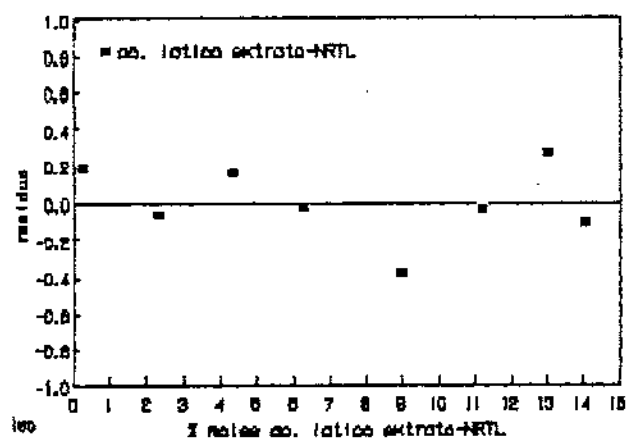


Fig. 1: Resíduos para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico
Modelo NRTL

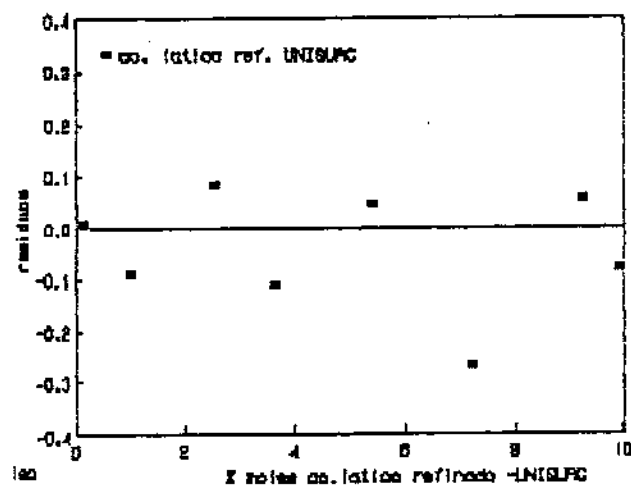
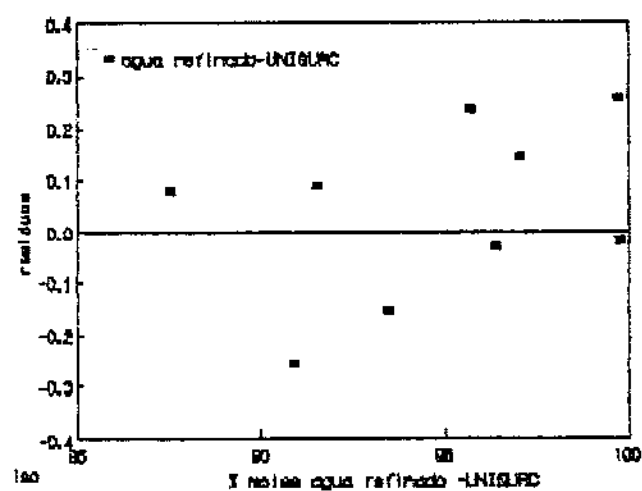
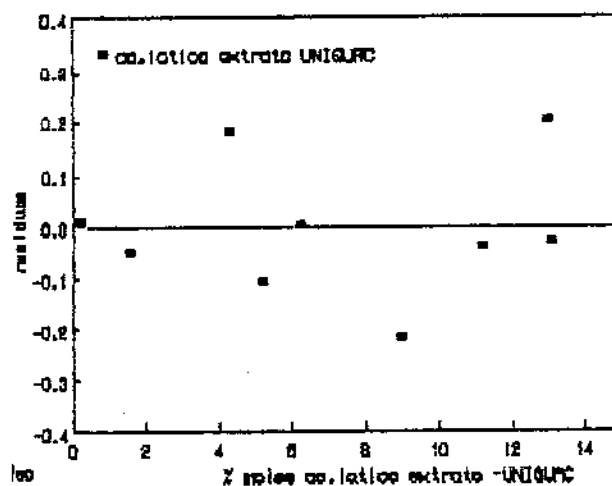
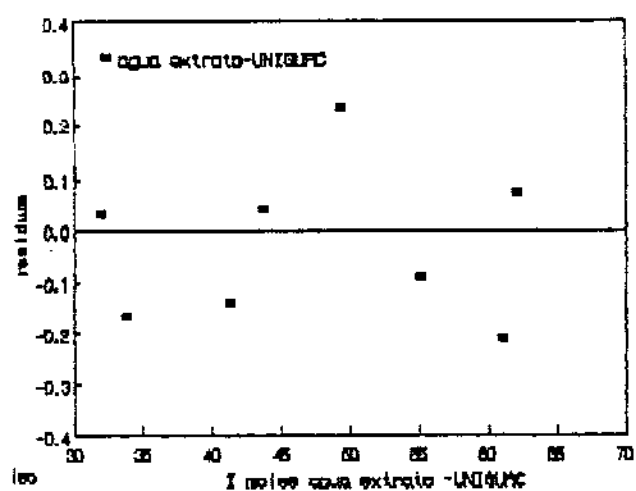


Fig. 2: Resíduos para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico
Modelo UNISURC

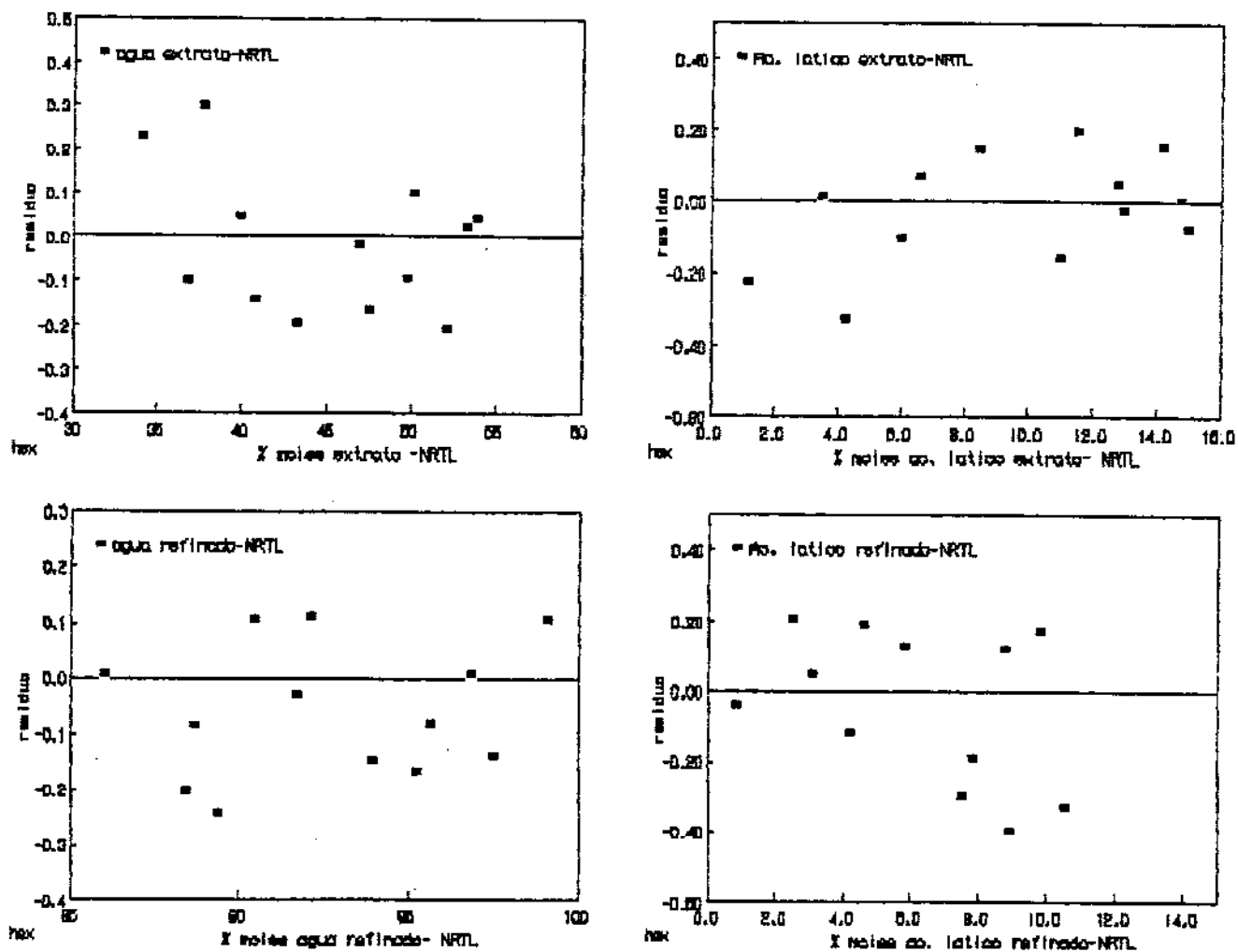


Fig. 3: Resíduos para o sistema água - ácido láctico - Hexanol
Modelo NRTL

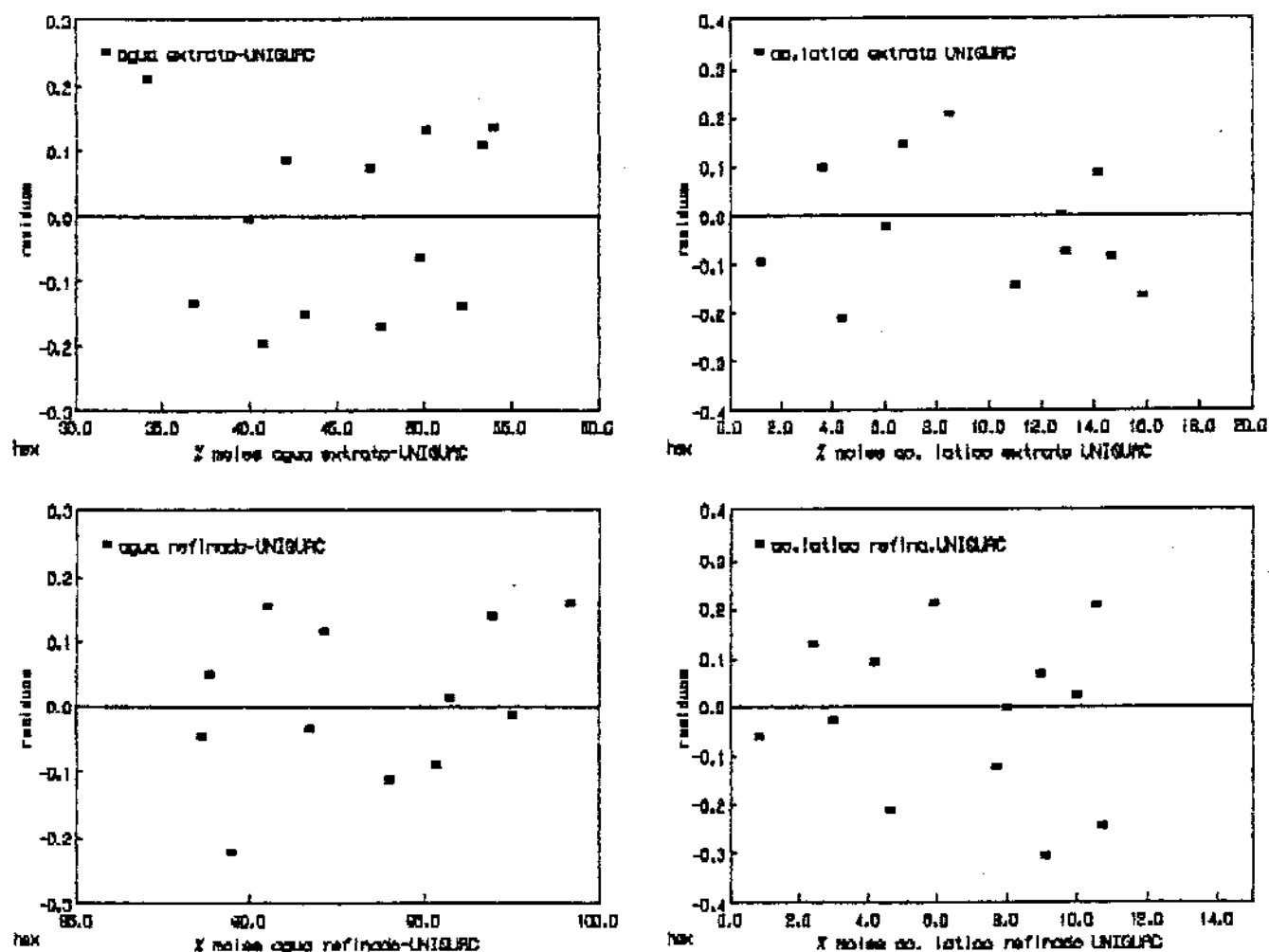


Fig. 4: Resíduos para o sistema água - ácido láctico - hexanol
Modelo UNIQUAC

APÊNDICE VIII

LISTAGEM DO PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

```

(*****)
(*****)
( Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Eng. Quimica )
(** Programa: Simulacao de um Extrator Multi(Estagios/Componentes)****)
(** Desenvolvido por Accacia Julia Guimaraes Pereira          ****)
( Sub-Prog: TSUBOKA.PAS                                     ****)
(**** Versao      : 0.1                                     ****)
(**** Data       : 29/05/91                                ****)
(*****)
(*****)
Unit Tsuboka;

Interface uses Global,
               Video,
               printer,
               TpCrt;

(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXX Interface Arquivo Variavei.Pas XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Const ComponenteMaximo = 5;
      EstagioMaximo    = 5;
      Erro              = 1e-3;
      IterMax          = 250;

( X,Y representam as fracoes de equilibrio )
( XE,XR as fracoes dos componentes no extrato e refinado )
( NEq numero de pontos de equilibrio fornecidos )
( N numero de estagios )

var X      : Matriz;
    XF     : Matriz;
    Xa     : Matriz;
    Y      : Matriz;
    V      : Vetor;
    R      : Vetor;
    Q      : Vetor;
    Vf     : Vetor;
    Va     : Vetor;
    L      : Vetor;
    T      : Real;
    Alfa   : Matriz;
    N      : Byte;
    C      : Byte;

```

```

Neq      : byte;
ZF       : Matriz;
Gam      : Matriz;
F        : Vetor;
A        : Matriz;
I, J     : byte;
Ri,K     : Byte;
Iter     : Word;
XNRTL    : Vetor;
Gar, Gae : Matriz;
Aux      : Vetor;
Sub,
Sup,
Diag,
B        : Vetor;
ToleranciaExterna : Real;
ToleranciaInterna : Real;
ESC      : Char;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXX Interfaces XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
    Procedure Especificar;
    Procedure Simula;
    Procedure Console;
    Procedure SaiDisco;
    Procedure SaiImpressora;
Implementation
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXX Arquivo Rotinas.Pas XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
( Esta rotina foi baseada no modelo NRTL para calculo do coeficiente de
  atividade (gama).
  M = Numero de componentes
  T = Temperatura do Sistema
  X = Fracao Molar ou Massica, dependente da alimentacao
  A = Fator de Interacao
  Alfa = Fator de Aleatoriedade do modelo
  Gama = variavel de retorno dos gamas calculados)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure NRtl( NC : Byte; T : Real; X: Vetor; A,Alfa : Matriz;
  var Gam :Vetor )

Var I,
k,
Jk,
J      : Byte;
AA, BB, DD, ZZ, Z      : Real;
Ai, Bi : Vetor;
S, Tau1, Gi, G2      : Matriz;
Soma : Real;

```

```

Function Tau ( i,j : Byte ) : Real;
Begin
  Tau := ACi,j/T;
end;

Function G ( i,j : Byte ) : Real;
Begin
  G := exp( - alfaLj,i * ACj,i/T );
end;

Function Fat( NC : Byte ) : Integer;
var Soma : Integer;
    I : Byte;

Begin
  soma := 1;
  For I := 1 to NC do
    Soma := Soma * I
  end;

Function Npar: Integer;
Begin
  Npar := Round(fat( NC ) / ( fat(NC-2) * 2 ));
end;

Begin
  For I := 1 to NC do
    Begin
      AA := 0;
      BB := 0;
      For J := 1 to NC do
        Begin
          Z := G(j,i) * X[j];
          AA := AA + Z;
          BB := BB+Z*TAU(J,I);
        end;
        A[i]:=AA;
        B[i]:=BB;
        If AA <> 0 Then GAMCII:=BB/AA;
        For j := 1 to NC do
          Begin
            If AA <> 0 Then G1[J,I]:=G(J,I)/AA;
            TAU1[J,I]:=TAU(J,I)-GAMCII;
            G2[J,I]:=G1[J,I]*TAU1[J,I];
            SC[J,I]:=X[I]*G2[J,I];
          end;
        end;

      For I := 1 to NC do
        Begin
          for J := 1 to NC do
            GAMCII:=GAMCII+SCI,J;
          GAMCII := EXP( GAMCII );
        end;

```

```

end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure UniQuac(NC : Byte; X,R,Q: Vetor; A: Matriz; var Gam: Vetor);

Var Ncor,Thets, Phs, Vall, Ga, Gb : Real;
    Theta, Phi, Qix, Qi, Qid, rI,Ths : Vetor;
    Para, Parb: Matriz;

Begin
    NCOR := 5;
    THETS := 0;
    PHS := 0;
    For I := 1 to NC do
        Begin
            THETACI1 := QCI1 * XI1;
            THETS := THETS + THETACI1;
            PHICI1 := RCI1 * XI1;
            PHS := PHS + PHICI1;
        end;
    For I := 1 to NC do
        Begin
            THETACI1 := THETACI1 / THETS;
            PHICI1 := PHICI1 / PHS;
            RiCI1 := RCI1 / PHS;
            QIXCI1 := QCI1 / THETS;
            QiCI1 := RiCI1 / QIXCI1;
            QIDCI1 := 1 - QiCI1;
        end;
    For I := 1 to NC do
        Begin
            THSCI1 := 0;
            For J := 1 to NC do
                THSCI1 := THSCI1 + ACI1,J1 * THETACI1;
            end;
        For I := 1 to NC do
            GA := 1 - RiCI1;
            Vall := Ln( Exp( ncor * Ln( QiCI1 ) ) * THSCI1);
            GB :=

            For J := 1 To NC do
                Begin
                    PARACI1,J1 := ACI1,J1 / THSCI1;
                    PARBCI1,J1 := PARACI1,J1 * THETACI1;
                    GB := GB + PARBCI1,J1;
                end;
            GAMCI1 := EXP( GA-QCI1 * GB) * RiCI1;
        end;
    end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure Normalizar( C,N : Byte; var XY : matriz );

```



```

        Exit;
    end;
    sup[i] := sup[i] / diag[i];
    BC[i] := ( BC[i]-SUBC[i]*BC[i] )/DIAG[i];

end;

end; ( Final da Trid )
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure Exemplo;
( 1 - H
  2 - B
  3 - DHF
  4 - Agua )
Begin
    N := 5;
    C := 4;

    VC[1]:= 1100; VC[2]:= 1080; VC[3]:= 1060; VC[4]:= 1040; VC[5]:= 1020;
    VF := V;
    FC[1] := 400; FC[5] := 1000;
    ZFC[1,1] := 0.75;
    ZFC[2,1] := 0.25;
    ZFC[3,5] := 0.750; ( componente 3, quinto estagio )
    ZFC[4,5] := 0.250;

    xfc[1,1] := 0.7895; xfc[2,1] := 0.2105; xfc[1,2] := 0.8333; xfc[2,2] := 0.1667;
    xfc[1,3] := 0.8824; xfc[2,3] := 0.1176; xfc[1,4] := 0.9375; xfc[2,4] := 0.0625;
    xfc[1,5] := 1;

    y[2,1] := 0.0909; y[3,1] := 0.6818; y[4,1] := 0.2273; y[2,2] := 0.0741;
    y[3,2] := 0.6944; y[4,2] := 0.2315; y[2,3] := 0.0566; y[3,3] := 0.7076;
    y[4,3] := 0.2359; y[2,4] := 0.0385; y[3,4] := 0.7211; y[4,4] := 0.2404;
    y[2,5] := 0.0196; y[3,5] := 0.7553; y[4,5] := 0.2451;

    T := 293;

    Alfa[1,2] := 0.3;
    Alfa[1,3] := 0.25;
    Alfa[1,4] := 0.15;
    Alfa[2,3] := 0.425;
    Alfa[2,4] := 0.203;
    Alfa[3,4] := 0.253;

    AC[1,2] := -0.355*T; AC[4,1] := 7.038*T; AC[1,4] := 4.806*T;
    AC[4,3] := 2.506*T; AC[3,4] := -2.128*T; AC[2,4] := 3.639*T;
    AC[4,2] := 5.750*T; AC[1,3] := 1.910*T; AC[2,3] := -0.240*T;
    AC[2,1] := 1.196*T; AC[3,1] := 2.036*T; AC[3,2] := 0.676*T;
    ( xfc := x; )
end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure Especificar;
Begin

```

```

C := 0;
N := 0;
T := 0;
Ri := 0;
K := 0;
Iter := 0;
Fillchar( A, Sizeof(A), 0 );
Fillchar( r, Sizeof(r), 0 );
Fillchar( q, Sizeof(q), 0 );
Fillchar( L, Sizeof(L), 0 );
Fillchar( V, Sizeof(V), 0 );
Fillchar( Vf, Sizeof(Vf), 0 );
Fillchar( Va, Sizeof(Va), 0 );
Fillchar( Y, Sizeof(y), 0 );
Fillchar( f, Sizeof(f), 0 );
Fillchar( zf, Sizeof(zf), 0 );
Fillchar( sub, Sizeof(sub), 0 );
Fillchar( sup, Sizeof(sup), 0 );
Fillchar( diag, Sizeof(diag), 0 );
Fillchar( b, Sizeof(b), 0 );
Fillchar( Alfa, Sizeof(Alfa), 0 );
Fillchar( X, Sizeof(X), 0 );
Fillchar( Xf, Sizeof(Xf), 0 );
Fillchar( gam, Sizeof(gam), 0 );
Fillchar( gar, Sizeof(gar), 0 );
Fillchar( gae, Sizeof(gae), 0 );
Fillchar( aux, Sizeof(aux), 0 );
Fillchar( gam, Sizeof(gam), 0 );

end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Function Erroi : Real;
Var i, J : Byte;
    Soma : Real;
Begin
    Soma := 0;
    For I := 1 to C do
        For J := 1 to N do
            Soma := Soma + abs(XF[i,j] - Xa[i,j]);
        Soma := ( Soma );
    erroi := Soma;
end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Function Erro2 : Real;
Var J : Byte;
    Soma : Real;
Begin
    soma := 0;
    For J := 1 to N do
        Soma := Soma + sqr( ( Vf[j] - v[j] ) / vf[j] );
    Soma := Abs( Soma );
    erro2 := Soma;

```

```

end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure ImprimeTela;
Var Soma : Real;
begin
  GotoXy(3,3);
  writeln(' K ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');
  For J := 1 To N do
    Begin
      gotoxy(3,wherey);
      Write('estagio : ',j:1,' ':1);
      For i := 1 to c do
        If Gae[i,j] <> 0
          Then Write(Gae[i,j]/Gae[i,j]:10:4,' ':3)
          Else Write(' *****':10,' ':3);
        writeln(' F',j:1,f[j]:9:3);
      end;
    writeln;
    GotoXy(3,wherey);
    writeln(' X ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');

    For J := 1 To N do
      Begin
        gotoxy(3,wherey); Write('estagio : ',j:1,' ':1 );
        For i := 1 to c do
          Begin
            Write(Xf[i,j]:10:4,' ':3);
            end;
          writeln(' V',j:1,Vf[j]:9:3);
        end;
        gotoxy(3,wherey); writeln;

        GotoXy(3,wherey);
        writeln(' Y ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');
        For J := 1 To N do
          Begin
            gotoxy(3,wherey); Write('estagio : ',j:1,' ':1 );
            For i := 1 to c do
              Begin
                Write(yf[i,j]:10:4,' ':3);
                end;
              writeln(' L',j:1,l[j]:9:3);
            end;
            GotoXY(5,25); Write( 'ErroExt: L', errof:-8:4,' ] ErroInt: L': 10, Erro2:-8:4,'
            GotoXY(41,25); Write( 'Iteracoes : L',Iter,' ] ', 'K : L',K:2,' ] R : L',Ri:2,' ]'
            Destaque(1,25,52,80);
          end;
        (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
        Procedure TelaFinal;
        Var Soma : Real;
        begin
          GotoXy(3,3);
          writeln(' n ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');

```

```

For J := 1 To N do
  Begin
    gotoxy(3,wherey);
    Write('estagio : ',j:1,' ':1);
    For i := 1 to c do
      If (Xf[i,j]*L[j]) <> 0
        Then Write(Y[i,j]*V[j]/(Xf[i,j]*L[j]):10:4,' ':3)
        Else Write(' *****':10,' ':3);
    writeln(' F',j:1,f[j]:9:3);
  end;
writeln;
GotoXy(3,wherey);
writeln(' m ij          compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');

For J := 1 To N do
  Begin
    gotoxy(3,wherey); Write('estagio : ',j:1,' ':1 );
    For i := 1 to c do
      Begin
        if (Xf[i,j]*L[j]) <> 0
          Then
            Write( 1/((1+Y[i,j]*V[j]/(Xf[i,j]*L[j])):10:4,' ':3) Else
            Write(' *****':10,' ':3);
        end;
        writeln(' V',j:1,Vf[j]:9:3);
      end;
    gotoxy(3,wherey); writeln;
    GotoXy(3,wherey);
    writeln(' g ij          compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');
  For J := 1 To N do
    Begin
      gotoxy(3,wherey); Write('estagio : ',j:1,' ':1 );
      For i := 1 to c do
        Begin
          if Xf[i,j] * L[j] <> 0
            Then Write( Y[i,j]*V[j]/(Xf[i,j]*L[j])/((1+Y[i,j]*V[j]/(Xf[i,j]*L[j]))
            Else Write(' *****':10,' ':3);
          end;
          writeln(' L',j:1,L[j]:9:3);
        end;
      end;
    end;
  (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  (XXXXXXX Final Arquivo Rotinas.PasXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  Procedure CalculaGar;
  Begin
    For J := 1 To N do
      Begin
        for I := 1 to C do
          XNrtl[i] := Xf[i,J];
        Case Modelo Of
          1 : NRTL( C, T, XNrtl, A, Alfa, Aux );
          2 : UniQuac( C, XNrtl, R, Q, A, Aux );
        end;

```

```

For i := 1 to c do
    gar[i,j] := Aux[i];
end;
end;
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
Procedure CalculaGae;
Begin
    For J := 1 To N do
        Begin
            for I := 1 to C do
                XNrtl[i] := Y[i,J];
            Case Modelo Of
                1 : NRTL( C, T, XNrtl, A, Alfa, Aux );
                2 : UniQuac( C, XNrtl, R, Q, A, Aux );
            end;
            For i := 1 to c do
                gae[i,j] := Aux[i];
            end;
        end;
    end;
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
Procedure CalculaKs;
Begin
    for i := 1 to N do
        for J := 1 to C do
            begin
                If i = j then Alfa[j,i] := 1
                else Alfa[j,i] := Alfa[i,j]
            end;
        CalculaGar;
        CalculaGae;
    end;
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
Procedure CalculaL;
Var J : Byte;
    Soma : Real;
Begin
    For J := 1 to N do
        Begin
            Soma := 0;
            For I := 1 to C do
                Soma := Soma + (F[j]* zf[i,j] + V[F[j+1]* y[i,j] +
                    LL[j-1]* xF[i,j-1] - V[F[j]*y[i,j]] / xF[i,j]);
            If soma < 0
                Then LL[j] := 1e-6
                Else LL[j] := Soma;
            end;
        end;
    end;
end;

```

```

(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure MontaVetorMatrizCalculaNovoXij;

Var I,J : Byte;

Begin
Xa := XF;
For I := 1 to C do
  Begin
    J := 1;
    Diag[1] := -(L[1] + V[F[1]] * Gar[i,j] / Gae[i,j] );
    Sup[1] := V[F[2]] * Gar[i,2] / Gae[i,2];
    BC[1] := -F[1] * ZF[i,1];
    For J := 2 to N-1 do
      Begin
        Sub[j-1] := L[j-1];
        Diag[j] := -(L[j] + V[F[j]] * Gar[i,j]/Gae[i,j] );
        Sup[j] := V[F[j+1]] * Gar[i,j+1]/ Gae[i,j+1];
        BC[j] := -F[j] * ZF[i,j];
      end;
    J := N;
    Sub[j-1] := L[N-1];
    Diag[j] := -( L[N] + V[F[N]] * Gar[i,N]/Gae[i,N] );
    BC[j] := -F[N] * ZF[i,N];
    Trid( N );
    ( XF Fracao molar do componente i no estagio j, obtido pelo calculo da
      da matriz tridiagonal )

    for J := 1 to N do
      Begin
        XF[i,j] := BC[j];
      end;
    end;
  end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure CalculaNovoYij;

var I, J : Byte;

Begin
For I := 1 to C do
  For J := 1 to N do
    Y[i,j] := x[i,j] * Gar[i,j]/ Gae[i,j];
  end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure CalculaYij;

var I, J : Byte;

Begin

```

```

For I := 1 to C do
  For J := N Downto 1 do
     $Y[i,j] := (L[j-1] * XF[i,j-1] + VF[j+1] * y[i,j+1] + FE[j] * Z[i,j] - L[j]$ 
  end;
  (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure CalculaXij;

var I, J : Byte;

Begin
  X := XF;
  For I := 1 to C do
    For J := N Downto 2 do
       $XF[i,j] := Y[i,j] * VF[j] / (L[j-1] * XF[i,j-1] + VF[j+1] * y[i,j+1] + FE[j]$ 
    end;
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  Procedure CalculaNovoVj;
  Var I,j : Byte;
      Soma : Real;

  Begin
    V := Vf;
    For j := 1 to N do
      Begin
        Soma := 0;
        For I := 1 to C do
          Soma := Soma + Y[i,j];
        VF[j] := VF[j] * Soma ;
        end;
      end;
    end;
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  Procedure CalculaNovoLj;
  var M,j : Byte;
      Soma : Real;

  Begin
    ( Balanco por componente )

    Soma := 0;
    For J := 1 to N do
      Begin
        Soma := 0;
        For M := 1 to J do
          Soma := Soma + F[M];
        L[j] := VF[j+1] + Soma - VF[1];
        end;
      end;
    end;
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX Principal Simula XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
    (XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
  Procedure Simula;

```

```

var ErroX, ErroV : Real;

Begin
  TextColor(15);
  HiddenCursor;
  MSG(' ');
  Ri := 0;
  K := 0;
  Iter := 0;
  Fillchar( V, sizeof( v ), 0 );
  Fillchar( x, sizeof( x ), 0 );
  Borda(1,2,80,24,1);
  ImprimeTela;
  CalculaNovoLj;
  CalculaYij;
  CalculaKs; ( calcula os valores de Gar e Gae )
  MontaVetorMatrizCalculaNovoXij;

  INC( Ri );
  INC( K );
  INC( Iter );
  ToleranciaExterna := Erro * N * C ;
  ToleranciaInterna := Erro * N * C ;

  ImprimeTela;
  ErroV := ToleranciaInterna*1.1;
  ErroX := ToleranciaExterna*1.1;
  Repeat
    MontaVetorMatrizCalculaNovoXij;
    (ErroX := Erro1;)
    If keypressed
      Then if readkey = #27
        Then Begin
          MSG('Cancelado pelo usuario');
          Beep;
          delay(500);
          exit;
          end;

  If (ErroX < ToleranciaExterna)
  Then Begin
    CalculaNovoYij;
    CalculaNovoVj;
    CalculaNovoLj;
    If (ErroV > ToleranciaInterna)
    Then Begin
      If Ri >= 2
      Then Begin
        Ri := 1;
        INC( K );
        INC( Iter );
        CalculaNovoVj;
        ErroV := Erro2;

```

```

        end
    Else Begin
        Fillchar( V, sizeof( v ), 0 );
        Fillchar( x, sizeof( x ), 0 );
        ErroV := ToleranciaInterna * 1.1;
        ErroX := ToleranciaExterna * 1.1;
        end;
    end;
end
Else Begin
    Normalizar( C, N, Xf );
    ErroX := Errof;
    CalculaGar;
    CalculaNovoYij;
    Normalizar( C, N, Y );
    CalculaGae;
    INC( Ri ); INC( Iter );
    end;
ImprimeTela;
if K < 1 then ErroV := Erro2;
Until ( (ErroV <= ToleranciaInterna/100000) and (K < 1) ) or ( Iter )= Iter
ImprimeTela;
MSG('Espaco para Continuar');
Beep;
Repeat Until keypressed;
TelaFinal;
MSG('ESC para retornar      Enter para Continuar');
Beep;
Repeat Until Readkey = #27;
end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXX Interface Procedure Console XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure Console;

Const Term   : CharSet = ['I','E','X','H','Z','#27','Q'];

Var LI       : Byte;
    Code     : Integer;
    VStr     : Literal;
    Topo     : Byte;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
( Procedure ProcParNRTL )
( Pode-se chamar este procedimento atraves da sub-rotina ProcnRTL por meio da )
( escolha da tecla PG DN. Sua funcao e receber os parametros relacionados ao )
( modelo termodinamico NRTL. Sao parametros de entrada via console: A e ALFA. )
( onde ALFACi,j] = 1 e A[i.i] = 0. )
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure ProcParNRTL( var TC : Char);
Var I, j     : Byte;

```

```

Begin
For I := 1 to 20 do
  begin
    Gotoxy(2,2+i);
    Write(
    end;

Gotoxy(3,Topo);
For J := 1 to C do
  Begin
    For I := 1 to C do
      Begin
        Gotoxy( round((16*I-13), wherey);
        Write( 'AE',j:1,',',i:1,'I':1, ACj,iI: 9:3,' ':3);
        end;
        Gotoxy(3,wherey+1);
      end;

For J := 1 to C do
  Begin
    For I := 1 to C do
      Begin
        Gotoxy( round((16*I-13), wherey);
        Write( 'LE',j:1,',',i:1,'I':1, AlfaEj,iI: 9:3,' ':3);
        end;
        Gotoxy(3,wherey+1);
      end;

LI := 2;
VStr := '';
gotoxy(3,Topo);
Repeat
MSG(' ( 0..9 ) ( ^E ) ( ^X ) ( ^I ) (ENTER) (ESC)');
end;
if Tc = #27
  Then exit
  else if (TC = ^I) or (TC = ^M) or (TC = ^X)
    then INC(Li)
    else if TC = ^E
      Then DEC(Li);
if LI < 0
  then begin
    Li := 32;
    gotoxy( round((16*N-13) + 7, wherey+8);
    end
  else if Li > 32
    Then begin
      LI := 1;
      gotoxy( 10, topo);
      end;
until (TC = ^M) and (LI = 1) or (TC = ^Z) or (Tc = ^Q');
end;

```

```

(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
( Procedure ProcParUniquac                                     )
( Pode-se chamar este procedimento atraves da sub-rotina ProcNRTL por meio da )
( escolha da tecla PG DN. Sua funcao e receber os parametros relacionados ao )
( modelo termodinamico UNIQUAC. Sao parametros de entrada via console: A e   )
( ALFA, onde ALFACi,i] = i e A[i,i] = 0.                                   )
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure ProcParUniquac( var TC : Char);

Var I, j      : Byte;

Begin

For I := 1 to 20 do
  begin
    Gotoxy(2,2+i);
    Write('
  end;

GotoXy(3,Topo);

For J := 1 to C do
  Begin
    Gotoxy( 3, wherey);
    WriteLn( 'r['',j:1,'J':1, R[i]: 9:3,' ':3,'q['',j:1,'J':1, Q[i]: 9:3,' ':3);
  end;

LI := 1;
VStr := '';
gotoxy(3,Topo);
Repeat
MSG(' ( 0..9 )   ( ^E )   ( ^X )   ( ^I )   (ENTER)   (ESC)');
end;
if Tc = #27
  Then exit
  else if (TC = ^I) or (TC = ^M) or (TC = ^X)
    then INC(Li)
    else if TC = ^E
      Then DEC(Li);
if LI < 0
  then begin
    Li := 32;
    gotoxy( round(16*N-13) + 7, wherey+8);
  end
  else if Li > 32
    Then begin
      LI := 1;
      gotoxy( 10, topo);
    end;
until (TC = ^M) and (LI = 1) or (TC = ^Z) or (Tc = ^Q);

```

```

end;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
( Procedure ProcNRTL )
( Este Procedimento foi elaborado de modo a permitir que o usuario de entrada )
( aos parametros relacionados ao modelo termodinamico NRTL e alguns parametros )
( gerais. Se o usuario selecionar a opcao PG DN sera chamado automaticamente a )
( sub rotina ProcParNrtl que recebe da console os parametros particulares ao )
( modelo termodinamico. Esses parametros sao: A e ALFA. )
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Procedure ProcNRTL( var TC : Char);

Var I      : Byte;

Begin
For I := 1 to 7 do
begin
Gotoxy(3,2+i);
Write(
end;
Gotoxy(3,Topo-1); write('[Alimentacao] [Vazao Molar] [Vazao Molar] ');
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
For I := 1 to N do
Begin
gotoxy( 3,wherey+1); Write( 'FI',I:1, 'J':1, FIi J: 9:3, ' ':3);
gotoxy(19,wherey); Write( 'VI',I:1, 'J':1, VIi J: 9:3, ' ':3);
gotoxy(35,wherey); Write( 'LI',I:1, 'J':1, LIi J: 9:3, ' ':3);
end;
writeln;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
( Serao apresentados apenas os estagios i= 1 e N para todos os componentes, )
( O numero maximo de componentes estipulado ate aqui e cinco. )
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Gotoxy(3,Wherey+1); write('[Estagio i=1] [Estagio i=N ] [Estagio i=i ] [
For I := 1 to C do
Begin
gotoxy( 3,wherey+1); Write( 'XI',I:1, ', ',IJ':1, XIi,IJ: 7:3, ' ':3);
gotoxy(20,wherey); Write( 'XE',I:1, ', ',N:1, 'J':1, XEi,NJ: 7:3, ' ':3);
gotoxy(38,wherey); Write( 'ZFI',I:1, ', ',IJ':1, ZFIi,IJ: 7:3, ' ':3);
gotoxy(56,wherey); Write( 'ZFI',I:1, ', ',N :1, 'J':1, ZFIi,NJ: 7:3, ' ':3);
end;
writeln;
Gotoxy(3,Wherey+1); write('[Estagio i=1] [Estagio i=N ] [Estagio i=i ]
For I := 1 to C do
Begin
gotoxy( 3,wherey+1); Write( 'YI',I:1, ', ',IJ':1, YIi,IJ: 7:3, ' ':3);
gotoxy(20,wherey); Write( 'YE',I:1, ', ',N:1, 'J':1, YEi,NJ: 7:3, ' ':3);
gotoxy(38,wherey);
If XCI,IJ <> 0
Then Write( 'KE',I:1, ', ',I:1, 'J':1, YIi,IJ/XIi,IJ: 9:3, ' ':3)
Else Write( 'KE',I:1, ', ',I:1, 'J':1, '*****':9, ' ':3);
gotoxy(56,wherey);
If XCI,NJ <> 0

```

```

Then Write( 'K',I:1,' ',N:1,'J':1, Y(I,N)/X(I,N): 9:3,' ':3)
Else Write( 'K',I:1,' ',N:1,'J':1,'*****':9,' ':3);
end;
writeln;
LI := 1;
VStr := '';
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXX Para facilitar serao considerados como : XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXX Estagios Maximos = 5 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXX Componentes Maximo = 5 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
gotoxy(3,Topo);
Repeat

Vf := V;
if Tc = #27
Then exit
else if (Tc = 'I') or (Tc = 'H') or (Tc = 'X')
then CTRLIMX( Li )
else if Tc = 'E'
Then CTRLLE( Li );
until (Tc = 'H') and (LI = 1) or (Tc = 'Z') or (Tc = 'Q');

if (Tc = 'Q') and ( Modelo = 1)
Then ProcParNRTL( Tc );
If (Tc = 'Q') and ( Modelo = 2)
Then ProcParUniquac( Tc );

( linearizacao dos X's e dos Y's )

for I := 1 to C do
for j := 1 to N-1 do
Begin
X(I,j) := (X(I,N)-X(I,1))/(N-1)*(j-N)+X(I,N);
( Y(I,j) := (y(I,N)-y(I,1))/(N-1)*(j-N)+y(I,N); )
end;

end;

var Tc : Char;
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
(XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX Principal Console XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX)
Begin
MSG(' ');
Topo := 4;
Borda(1,2,80,24,1);
GotoXY(3,3); Write(' ');
GotoXY(3,4); Write(' ');
GotoXY(3,5); Write(' ');
Borda(10,4,70,8,3);
GotoXy(11,5); write('No de Componentes : [',C:2,']');
GotoXy(14,6); write('No de estagios : [',N:2,']');
GotoXy(17,7); write('Temperatura : [',T:5:2,'K]');

```

```

LI := 1;
NormalCursor;
FatCursor;
Repeat
HSG(' 0..9 ) ( ^E ) ( ^X ) ( ^I ) (ENTER) (ESC) (PG DN)');
Case LI of
1 : Begin Str(C,VStr); IStr(0,VStr,2,32,5,Term,TC); Val(VStr, C, Code)
2 : Begin Str(N,VStr); IStr(0,VStr,2,32,6,Term,TC); Val(VStr, N, Code)
3 : Begin Str(T:5:2,VStr); IStr(0,VStr,6,32,7,Term,TC); Val(VStr, T, Code)
end;
if Tc = #27
Then exit
else if (TC = ^I) or (TC = ^N) or (TC = ^X)
then if LI = 3
then LI := 1
else INC( LI )
else if TC = ^E
then if LI = 1
then LI := 3
else LI := LI - 1;
until (TC = ^Z) or (TC = ^Q) or (TC=#27);
If Tc = ^Q Then ProcNRTL( Tc );
if Tc = #27 Then exit;
end;
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
{XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX}
Procedure Saidisco;
Var Soma : Real;
arq : Text;
x : byte;
begin
assign( arq, 'SAIDA.SAI');
rewrite( arq );
Writeln(arq,'Sistema Computacional para simulacao de Uma coluna de extracao');
writeln(arq,' para multicomponente versao 1.0');
writeln(arq);
writeln(arq,' K ij compon 1 compon 2 compon 3 compon 4');

For J := 1 To N do
Begin
Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
For i := 1 to c do
If Gaefi,j] < 0
Then Write(arq,Gaefi,j]/Gaefi,j]:10:4,' ':3)
Else Write(arq,' *****':10,' ':3);
writeln(arq,' F',j:1,f[j]:9:3);
end;
writeln(arq);

writeln(arq,' X ij compon 1 compon 2 compon 3 compon 4');

For J := 1 To N do
Begin

```

```

Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
For i := 1 to c do
  Begin
    Write(arq,Xf[i,j]:10:4,' ':3);
  end;
  writeln(arq,' V',j:1,Vf[j]:9:3);
end;
writeln(arq);

writeln(arq,' Y ij   compon 1   compon 2   compon 3   compon 4');
For J := 1 To N do
  Begin
    Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
    For i := 1 to c do
      Begin
        Write(arq,y[i,j]:10:4,' ':3);
      end;
      writeln(arq,' L',j:1,l[j]:9:3);
    end;
    writeln(arq);
    writeln(arq);
    writeln(arq,' n ij   compon 1   compon 2   compon 3   compon 4');
    For J := 1 To N do
      Begin
        Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
        For i := 1 to c do
          If (Xf[i,j]*L[j]) < 0
            Then Write(arq,YE[i,j]*VE[j]/(Xf[i,j]*LE[j]):10:4,' ':3)
            Else Write(arq,' *****':10,' ':3);
          writeln(arq,' F',j:1,f[j]:9:3);
        end;
        writeln(arq);
      end;
      writeln(arq);

      writeln(arq,' m ij   compon 1   compon 2   compon 3   compon 4');

      For J := 1 To N do
        Begin
          Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
          For i := 1 to c do
            Begin
              if (Xf[i,j]*LE[j]) < 0
                Then
                  Write(arq, 1/(1+YE[i,j]*VE[j]/(Xf[i,j]*LE[j])):10:4,' ':3) Else
                  Write(arq,' *****':10,' ':3);
            end;
            writeln(arq,' V',j:1,Vf[j]:9:3);
          end;
          writeln(arq);

          writeln(arq,' g ij   compon 1   compon 2   compon 3   compon 4');
          For J := 1 To N do
            Begin

```

```

Write(arq,'estagio : ',j:1,' ':1);
For i := 1 to c do
  Begin
    if Xf[i,j] * L[j] <> 0
      Then Write(arq, Yf[i,j]*Vf[j]/(Xf[i,j]*L[j])/(1+Yf[i,j]*Vf[j]/(Xf[i,j]*L
      Else Write(arq,' *****':10,' ':3);
    end;
    writeln(arq,' L',j:1,L[j]:9:3);
  end;
close( arq );
end;

```

Procedure SaiImpressora;

```

Var Soma : Real;
arq : Text;
x : byte;
begin
  Writeln(lst,'Sistema Computacional para simulacao de Uma coluna de extracao');
  writeln(lst,' para multicomponente versao 1.0');
  writeln(lst);
  writeln(lst,' K ij compon 1 compon 2 compon 3 compon 4');

  For J := 1 To N do
    Begin
      Write(lst,'estagio : ',j:1,' ':1);
      For i := 1 to c do
        If Gae[i,j] <> 0
          Then Write(lst,Gae[i,j]/Gae[i,j]:10:4,' ':3)
          Else Write(lst,' *****':10,' ':3);
        writeln(lst,' F',j:1,f[i,j]:9:3);
      end;
      writeln(lst);

      writeln(lst,' X ij compon 1 compon 2 compon 3 compon 4');

      For J := 1 To N do
        Begin
          Write(lst,'estagio : ',j:1,' ':1);
          For i := 1 to c do
            Begin
              Write(lst,Xf[i,j]:10:4,' ':3);
            end;
            writeln(lst,' V',j:1,Vf[j]:9:3);
          end;
          writeln(lst);

          writeln(lst,' Y ij compon 1 compon 2 compon 3 compon 4');
          For J := 1 To N do
            Begin
              Write(lst,'estagio : ',j:1,' ':1);
              For i := 1 to c do
                Begin

```

```

        Write(1st,y[i,j]:10:4,' ':3);
        end;
        writeln(1st,' L',j:1,[j]:9:3);
    end;
    writeln(1st);
    writeln(1st);
    writeln(1st,' n ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');
    For J := 1 To N do
        Begin
            Write(1st,'estagio : ',j:1,' ':1);
            For i := 1 to c do
                If (X[i,j]*L[j]) <> 0
                Then Write(1st,Y[i,j]*V[j]/(X[i,j]*L[j]):10:4,' ':3)
                Else Write(1st,' *****':10,' ':3);
            writeln(1st,' F',j:1,[j]:9:3);
        end;
    writeln(1st);

    writeln(1st,' m ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');

    For J := 1 To N do
        Begin
            Write(1st,'estagio : ',j:1,' ':1 );
            For i := 1 to c do
                Begin
                    if (X[i,j]*L[j]) <> 0
                    Then
                        Write(1st,1/(1+Y[i,j]*V[j]/(X[i,j]*L[j])):10:4,' ':3) Else
                        Write(1st,' *****':10,' ':3);
                    end;
                writeln(1st,' V',j:1,V[j]:9:3);
            end;
        writeln(1st);

    writeln(1st,' g ij      compon 1      compon 2      compon 3      compon 4');
    For J := 1 To N do
        Begin
            Write(1st,'estagio : ',j:1,' ':1 );
            For i := 1 to c do
                Begin
                    if X[i,j] * L[j] <> 0
                    Then Write(1st, Y[i,j]*V[j]/(X[i,j]*L[j])/(1+Y[i,j]*V[j]/(X[i,j]*L
                    Else Write(1st,' *****':10,' ':3);
                end;
            writeln(1st,' L',j:1,[j]:9:3);
        end;
    close( 1st );
end;
end.

```