

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Departamento de Processos Químicos

Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

Tese de Doutorado

Extração Salina para Concentração de Ácido Cítrico: Dados
de Equilíbrio e Simulação do Processo


Prof. Dr. Telma Teixeira Franco
Coordenadora de Pós-Graduação
FEQ / UNICAMP
Matr. 20930-0

Autora: Renata Torres Pereira Pinto

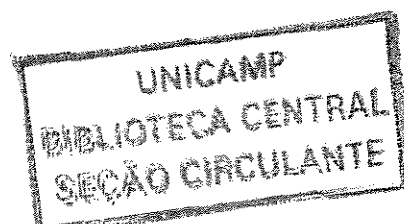
Orientadora: Profa. Dr.^a Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Prof Dr.^o Antônio José de Almeida Meirelles

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Dezembro / 2003



UNIVERSIDADE FEQ
CHAMADA TI/Unicamp
P658e
EX
IMBO BC/ 57653
IOC 16-117-04
D α
IEÇO 11.00
ATA 16/04/2004
CPD

CM00196725-6

Bib id: 314768

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P658e Pinto, Renata Torres Pereira
Extração salina para concentração de ácido cítrico:
dados de equilíbrio e simulação do processo / Renata
Torres Pereira Pinto.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

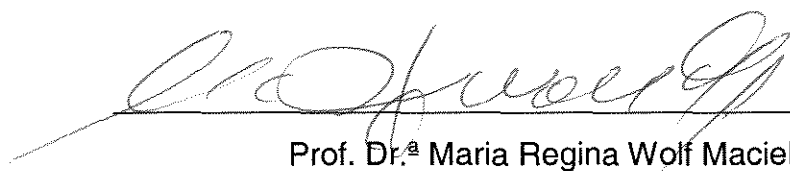
Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel e Antônio
José de Almeida Meirelles

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Solução eletrolítica. 2. Extração de solventes. 3.
Equilíbrio líquido-líquido. 4. Ácido cítrico. I. Maciel,
Maria Regina Wolf. II. Meirelles, Antônio José de
Almeida. III. Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Prof. Dr. Tolma Teixeira Franco
Coordenadora de Pós-Graduação
FEQ / UNICAMP
Matr. 20956-0

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof. Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel

200405283

Tese de Doutorado defendida por Renata Torres Pereira pinto e aprovada em 16 de dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel



Prof.ª. Dr.ª. Alessandra Lopes de Oliveira



Dr. Marlus Rolenberg



Dr. César Benedito Batistella



Prof. Dr. Martin Aznar

Dedico este trabalho especialmente a meus Pais, Edson e Margarida; meu marido, Jair; irmãos, André Luiz e Leonardo; minha cunhada Luciana, sobrinhos e amigos que de maneira direta ou indiretamente me deram suporte para sua realização.

Agradecimentos

A Professora Dr.^a Maria Regina Wolf Maciel e ao Prof. Dr.^o Antônio José de Almeida Meirelles pelas orientações, discussões e colaborações demonstrados, contribuindo sempre com o decorrer da realização deste trabalho.

A minha família pelo apoio, dedicação e paciência demonstradas durante todo o período de realização deste trabalho.

Em especial aos amigos, irmãos de coração, Luiz Fernando, Alexandra e Luciana meu agradecimento.

Ao Professor Dr.^o e amigo Flávio Leite pela colaboração na fabricação e doação da coluna Porapak-Q 80/100 utilizada neste trabalho.

A Rhodia Brasil Ltda., a qual nos disponibilizou a utilização do software Aspen Plus para a realização do trabalho apresentado no ESCAPE-12.

Aos Professores Dr.^o Gustavo Paim Valença e Martin Aznar pelas discussões realizadas.

A todos os amigos do LDPS/LOPCA/FEQ, LASEFI/FEA, e pessoais pelos momentos de descontração, discussões e contribuições.

Resumo

Este tese teve como motivação a realização de um amplo estudo do efeito da adição de um eletrólito para a recuperação de ácido cítrico utilizando-se o processo de extração líquido – líquido. A utilização de sais inorgânicos tem ampla aplicação na recuperação de compostos orgânicos proveniente de seu caldo de fermentação. 1-Butanol e 2-butanol foram utilizados como solventes. Os sais estudados foram: cloreto de lítio, cloreto de magnésio hexahidratado, acetato de magnésio tetra hidratado, cloreto de cálcio di hidratado, sulfato de potássio, cloreto de potássio, sulfato de sódio, cloreto de sódio, acetato de potássio, iodeto de potássio e nitrato de sódio. O efeito da adição destes sais no coeficiente de distribuição, seletividade e região heterogênea do sistema ternário água + 1-butanol + ácido cítrico foi analisado. Os resultados mostraram que, para a maioria dos sais estudados, aumentos no coeficiente de distribuição, seletividade e região heterogênea foram observados. Os sais mais eficazes foram cloreto de magnésio e lítio, sendo portanto, utilizados no estudo de efeito da adição de um eletrólito no sistema ternário água + 2-butanol + ácido cítrico. Os mesmos resultados foram obtidos, i.e., a adição do sal aumentou o coeficiente de distribuição, seletividade e região heterogênea neste sistema. Uma ampla avaliação de modelos termodinâmicos e métodos de contribuição de grupos foram realizadas, possibilitando que a simulação do processo seja avaliada. O software comercial de processos Aspen Plus (Aspen Technology Inc.) foi utilizado para este fim, onde os resultados mostram que o processo de extração líquido – líquido tem ampla aplicabilidade para a recuperação de ácidos orgânicos. Através do estudo das variáveis operacionais e de processo foi possível se obter uma alta recuperação do ácido cítrico.

Abstract

This work had as motivation a study of the salting-out effect to recover citric acid using the liquid – liquid extraction process. The use of inorganic salts has wide application in the recuperation of organic compounds arising from broth fermentation. 1-Butanol and 2-butanol were the used solvents. Lithium chloride, magnesium chloride hexahydrate, magnesium acetate tetrahydrate, calcium chloride dihydrate, potassium sulphate, potassium chloride, sodium sulphate, sodium chloride, potassium acetate, potassium iodide, and sodium nitrate were the studied salts, and their effect on the distribution coefficient, selectivity and heterogeneous region of the ternary system water + 1-butanol + citric acid analysed. The results show that for the most of studied salts, increase in the distribution coefficient, selectivity and heterogeneous region were observed. The most effective salts were magnesium chloride and lithium chloride, being it, so, used in the study of the salting-out effect in the ternary system water + 2-butanol + citric acid, where the same results were obtained, i.e., the salting-out effect increases the distribution coefficient, selectivity and heterogeneous region. The wide evaluation of thermodynamic models and of group contribution methods, becoming possible that the process simulation can be evaluated. The commercial process simulator, Aspen Plus (Aspen Technology Inc.), was used to carry out the simulations. The results show that the liquid – liquid extraction process has wide applicability to recover organic acids. Through of the study of the operational and process variables were possible to get high citric acid recovering.

Sumário

Agradecimentos	V
Resumo	VI
Nomenclatura	VII
Capítulo I – Introdução e Objetivos	1
Capítulo II - Revisão da Literatura e Teoria dos Principais Temas Abordados	5
II.1 - Introdução	5
II.2 – Produção e Utilização do Ácido Cítrico	5
II.3 – Recuperação do Ácido Cítrico	6
II.4 - Processo de Extração Líquido - Líquido: Ênfase na Escolha do Solvente	8
II.4.1 – Introdução	8
II.4.2 – Seleção de Solventes para a Separação do Ácido Cítrico	11
II.4.3 - Equilíbrio de Fases Líquido - Líquido de Sistemas Eletrolíticos	14
II.4.3.1 – Introdução	14
II.4.3.2 - Modelos Termodinâmicos Disponíveis para Representar Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido	16
II.4.3.3 – Modelos e Método Termodinâmicos Avaliados neste Trabalho	18
II.4.3.3.1 – Modelos Baseados no Conceito de Composição Local	21
II.4.3.3.1.1 – O Modelo NRTL Eletrolítico	21
II.4.3.3.1.2 – O Modelo NRTL	25
II.4.3.3.2 – Método Baseados no Conceito de Contribuição de Grupos	27
II.4.3.3.2.1 – Método UNIFAC	27
II.5 – O Processo De Extração Líquido-Líquido: Ênfase Na Simulação e Otimização do Processo	28

II.5.1 – Introdução	28
II.5.2 – Diagrama para o Modelo Extract	29
II.5.3 – Especificações do Modelo Extract	30
II.6 - Conclusões	31
Capítulo III - Materiais E Métodos	33
III.1 – Materiais e Reagentes	33
III.2 - Célula de Equilíbrio Líquido – Líquido	34
III.3 - Métodos	35
III.4 – Análises	36
III.4.1 - Concentração de Ácido Cítrico	36
III.4.2 - Concentração de Água E Álcool	37
III.4.3 - Concentração de Sal	37
III.5 – Determinação dos Diagramas de Equilíbrio Líquido-Líquido: Seleção dos Sistemas a serem Estudados	37
III.6 - Conclusões	38
Capítulo IV - Determinação Experimental dos Diagramas de Dados de Equilíbrio Líquido - Líquido Eletrolítico	39
IV.1 – Introdução	39
IV.2 – Diagramas de Equilíbrio Obtidos por Lintomen (1999)	41
IV.3 – Diagramas de Equilíbrio Estudados neste Trabalho	43
IV.3.1 – Introdução	43
IV.3.2 – Estratégias Utilizadas no Desenvolvimento deste Estudo	43
IV.3.2.1 - Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Sal	43
IV.3.2.2 - Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico (Influência da Temperatura)	45

IV.3.2.3 - Sistemas Quaternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + Sal	45
IV.3.2.4 - Sistemas Quaternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + Sal	47
IV.3.2.5 - Sistemas Ternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico (Influência Preliminar Da Temperatura)	48
IV.3.3 – Diagramas de Equilíbrio Líquido - Líquido Estudados	49
IV.3.3.1 – Introdução	49
IV.3.3.2 – Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Sal	49
IV.3.3.3 – Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico: Influência da Temperatura	61
IV.3.3.4 – Sistemas Quaternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + Sal	64
IV.3.3.5 – Sistemas Ternários: Água + 2 Butanol + Sal	77
IV.3.3.6 – Sistemas Quaternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + Sal	79
IV.3.3.7 – 1-Butanol versus 2-Butanol	82
IV.4 - Conclusões	85
Capítulo V – Modelagem Termodinâmica: Cálculo e Avaliação dos Parâmetros Obtidos	86
V.1 - Introdução	86
V.2 - Dados Ternários	86
V.2.1 – Modelo NRTL	86
V.2.2 – Método UNIFAC	87
V.2.3 – Resultados	89
V.3 – Dados Quaternários	101
V.3.1 – Modelo NRTL	101
V.3.2 – Método UNIFAC	102
V.3.3 - Resultados	103

V.4 - Modelo NRTL Eletrolítico	123
V.4.1 – Introdução	123
V.4.2 – Resultados	123
V.5 - Conclusões	127
VI – Simulação e Otimização do Processo de Extração Líquido-Líquido	128
VI.1 – Introdução	128
VI.2 – Algoritmo de Análise	128
VI.3 – Resultados	130
VI.3.1 – Caso 1 (Pinto et al. 2000)	130
VI.3.2 – Caso 2 (Pinto et al. 2002)	132
VI.3.3 – Caso 3	134
VI.4 - Conclusões	139
VII - Conclusões	140
VIII – Referências Bibliográficas	142
Apêndices	148
Apêndice I - Curvas de Calibração do Cromatógrafo VARIAN CG 3400	148
Apêndice II – Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido	151
Apêndice III – Validação Experimental	166
Apêndice IV – Problemáticas Encontradas	168
Apêndice V – Etapas da Modelagem UNIFAC Envolvendo os Sistemas Ternários e Quaternários Juntamentos	172

Nomenclatura

A, B, C = componentes

A_{ij} = parâmetro de interação binário entre os componentes i e j

A_{wk} = área superfície de grupo de van der Waals

A_ϕ = parâmetro de Debye-Hückel

C = número de componentes no grupo de dados

d = densidade do solvente

D = número de grupo de dados

G_m^{*E} = energia livre de Gibbs em excesso

$G_m^{*E,PDH}$ = energia livre de Gibbs em excesso (Pitzer-Debye Huckel)

$G_m^{*E,Born}$ = energia livre de Gibbs em excesso (Born)

$G_m^{*E,lc}$ = energia livre de Gibbs em excesso (Contribuição local)

g_{ji} e g_{ij} = energias de interação entre as espécies j e i , e i e i , respectivamente.

k^* = constante de Boltzmann

k = coeficiente de distribuição ou partição (em massa)

k^0 = coeficiente de distribuição ou partição (em mol)

k_b = coeficiente de distribuição do componente b em massa

k_b^0 = coeficiente de distribuição do componente b em mol

k_c = coeficiente de distribuição do componente c em massa

k_c^0 = coeficiente de distribuição do componente c em mol

I_x = força Iônica (escala de fração molar)

M_B = peso molecular do solvente B

N = número de linhas de amarração

N_A = Numero de Avogadro

q_i = área superficial molecular de van der waals

Q_e = carga do elétron

r_i^* = raio de Born

r_i = volume molecular de van der Waals

R = constante universal dos gases.

S = Função objetivo

T = temperatura

V_{wk} = volume de grupo van der Waals

X = fração em massa do soluto na fase refinado

x^0 = fração em mol do soluto na fase refinado

x_k = fração molar do componente k

x_i = fração molar do componente i

X_{ji} e X_{ii} = frações molares locais efetivas

Y = fração em massa do soluto na fase extrato

y^0 = fração em mol do soluto na fase extrato

z_i = número de carga do ion i

$A_{BB'}$, $B_{BB'}$, $F_{BB'}$, $G_{BB'}$ = Parametros binarios molecula-molecula

$C_{ca,B}$, $B_{B,ca}$, $E_{B,ca}$, = Parametros dos pares eletrolito-molecula

$C_{c'a,c''a}$, $D_{c'a,c''a}$, $E_{c'a,c''a}$, $C_{ca',c''a}$, $D_{ca',c''a}$, $E_{ca',c''a}$ = Parametros dos pares eletrolito-eletrolito

a_{mn} = Parametro para mistura binaria dos grupos

Letras Gregas

τ = parâmetro de energia

α = seletividade

α_{ij} = fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j

α_{nm} = parâmetro UNIFAC de interação entre os grupos n e m (K),

γ = *coeficiente de atividade*

γ_i = coeficiente de atividade do componente i

γ_i^C = coeficiente de atividade combinatorial do componente i

γ_i^R = coeficiente de atividade residual do componente i

θ_i = fração área

ϕ_i = fração segmento (similar a fração de volume)

$\nu_k^{(i)}$ = número de grupos do tipo k na molécula i

ψ_{nm} = parâmetro UNIFAC de interação entre os grupos n e m ,

ε = constante dielétrica da mistura

ε_w = constante dialética da água

ρ = parâmetro de “*Closet approach*”

$\sigma_{w_{im}^I}$ = desvio padrão nas composições na fase I

$\sigma_{w_{im}^{II}}$ = desvio padrão nas composições na fase II

Γ_k = coeficiente de atividade residual grupo

$\Gamma_k^{(i)}$ = coeficiente de atividade residual do grupo k na solução de referencia contendo somente moléculas do tipo i.

Δw = desvio médio percentual

$$\pi = 3,1416$$

Superescrito e Subescrito

C = parte combinatória,

J, i = espécies

l, j = componentes

R = parte residual.

j e k podem ser qualquer espécies (a,c, ou b)

I, II = fases líquidas em equilíbrio

K, m, n = grupo

Capítulo I - Introdução e Objetivos

Regulamentações ambientais e de segurança vêm aumentando a necessidade de qualidade dos produtos e de especificação das correntes de saída, assim como o aumento da concorrência entre mercados exige cada vez mais o aumento da busca pela melhoria de processos, objetivando-se minimização do tempo e custo de operação dos mesmos. Além disso, a demanda de mercado da indústria química, de certo modo, é orientada pelo consumidor, que requer alto padrão de qualidade e baixo custo do produto final.

Uma das alternativas, atualmente utilizadas na melhoria de processos é a utilização da avaliação detalhada de um grande número de possibilidades durante o projeto conceitual do processo. Outra estratégia, amplamente utilizada é o contínuo esforço na obtenção de dados experimentais, os quais darão suporte à seleção de operações unitárias, seu *scale-up* e o desenvolvimento de regras de predição de propriedades, tema de grande interesse e importância. Como consequência, novos equipamentos e plantas devem satisfazer a objetivos contraditórios de redução de custos de investimentos e de custos operacionais, ao mesmo tempo em que especificações mais rígidas dos produtos são necessárias. Adicionalmente, o curto tempo que o mercado exige para obtenção de um produto com a especificação exigida é de fundamental importância quando um novo projeto de processo é utilizado. Para alcançar estes objetivos, a correta utilização de ferramentas computacionais acopladas a validações experimentais é considerada indispensável.

Observa-se que, nos últimos anos, a procura por novos processos de separação para a recuperação de ácidos orgânicos, dentre eles o ácido cítrico, a partir de seu caldo de fermentação, tem sido intensa. Os processos de extração líquido-líquido e de membranas têm sido os mais estudados, sendo que o processo de extração líquido-líquido apresenta-se como o mais viável para a realização desta separação.

Alta eficiência de um processo de extração pode ser obtida através da escolha de um solvente apropriado, que apresente alto coeficiente de distribuição e seletividade. Vários estudos relatam potenciais solventes para a extração do

ácido cítrico, sendo que solventes constituídos de aminas em sua composição apresentam-se como importantes solventes para o ácido cítrico. Entretanto, estes componentes apresentam alta toxicidade.

Sendo assim, um grande potencial para pesquisa é a busca de solventes mais adequados para a separação destes ácidos. Um outro solvente potencialmente eficaz para o processo de extração líquido-líquido do ácido cítrico é o 2-butanol. Sua principal desvantagem é que o equilíbrio líquido - líquido formado pelo sistema constituído de água + ácido cítrico + 2-butanol (Grinberg *et al.* 1991) apresenta uma região heterogênea muito estreita, o que dificulta o processo de separação.

A avaliação do efeito da adição de um quarto componente líquido (tricaprilina) ao sistema água + ácido cítrico + 2-butanol foi estudado por Lintomen *et al.* (2001). Neste trabalho, objetivou-se avaliar o efeito da adição deste componente na região heterogênea do sistema ternário, desde que decréscimos pronunciados do coeficiente de distribuição do soluto não fossem obtidos. A adição deste quarto componente líquido não apresentou o efeito esperado.

Os autores também estudaram o sistema ternário água + ácido cítrico + 1-butanol. O diagrama de fase deste sistema apresentou uma região heterogênea maior quando comparado ao sistema ternário contendo 2-butanol, mas um decréscimo em seu coeficiente de distribuição e um aumento na seletividade foram observados.

Zhao *et al.* (2000) relataram que soluções eletrolíticas participam em muitos processos químicos e bioquímicos, sendo que vários trabalhos relatam a importância de se estudar o efeito do sal em processos como purificação de proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos e outros. Em contrapartida, a literatura aberta apresenta poucos trabalhos com relação a processos de separação envolvendo ácidos orgânicos e sais.

Portanto, Lintomen *et al.* (2000), desenvolveram um estudo preliminar do efeito *salting-out* sobre o sistema água + ácido cítrico + 2-butanol. Este estudo mostrou que, com a adição de um componente eletrolítico (NaCl), obteve-se um aumento na região heterogênea do sistema água + ácido cítrico + 2-butanol;

contudo, um pequeno decréscimo no coeficiente de distribuição, seguido de um grande aumento na seletividade foram observados. Portanto, os resultados obtidos pelos autores indicam que um estudo mais amplo deste efeito deveria ser realizado.

Objetivou-se, nesta tese, estudar o processo de extração líquido-líquido para a recuperação do ácido cítrico. 1-butanol e 2-butanol foram utilizados como solventes e um amplo estudo do efeito *sating-out* foi realizado. O objetivo da utilização de diversos eletrólitos foi obter um aumento na região heterogênea dos sistemas ternários citados acima, sem que fossem observados diminuição no coeficiente de distribuição e na seletividade. Dentro deste contexto, as principais etapas para a realização desta tese foram:

- Levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas quaternários água + ácido cítrico + 1-butanol + sal e água + ácido cítrico + 2-butanol + sal.
- Levantamento de dados de equilíbrio líquido - líquido para os sistemas ternários água + 1-butanol + sal e água + 2-butanol + sal
- Discussão detalhada do efeito *salting-out* nos sistemas estudados.
- Avaliação dos modelos termodinâmicos disponíveis: NRTL e NRTL eletrolítico.
- Avaliação do método de contribuição de grupo UNIFAC.
- Utilização do software comercial de processos ASPEN PLUS para simulação e otimização do processo de extração líquido-líquido.

Para que estes objetivos fossem atingidos, esta tese foi dividida nos capítulos conforme descrito abaixo.

No Capítulo II uma extensa revisão bibliográfica dos temas a serem abordados é apresentada. No Capítulo III encontra-se uma descrição dos materiais e métodos utilizados para a realização de toda a parte experimental. No Capítulo IV, os resultados experimentais são apresentados e discutidos e no Capítulo V encontra-se uma comparação entre os dados experimentais e os calculados pelos modelos e métodos termodinâmicos estudados. No Capítulo VI,

os processos simulados são apresentados. O Capítulo VII apresenta a conclusão geral do trabalho.

Capítulo II - Revisão da Literatura e Teoria dos Principais Temas Abordados

II.1 – Introdução

Neste capítulo, uma breve discussão sobre o processo de produção e de recuperação do ácido cítrico foi apresentada. Posteriormente, uma revisão bibliográfica detalhada referente aos principais temas abordados foi discutida.

II.2 – Produção e Utilização do Ácido Cítrico

A produção de ácido cítrico tem sido um assunto de interesse para muitos pesquisadores. O ácido cítrico (ácido tricarboxílico) é um produto microbiológico comercialmente valioso. Sua demanda mundial total é obtida, principalmente, pela fermentação submersa de sacarose, utilizando o fungo *Aspergillus niger* (Kumar *et al.*, 2002; e Haq *et al.*, 2003). Para este propósito, várias técnicas bioquímicas, físicas e químicas têm sido investigadas. Pesquisas recentes estudam o processo de fermentação em estado sólido (SSF – Fermentação em Estado Sólido), como alternativa à fermentação submersa, objetivando-se aumentar a eficiência da produção de ácido cítrico. Isto se deve ao fato de que o processo SSF apresenta um menor consumo de energia e maior rendimento, com menor risco de contaminação por bactérias (Kumar *et al.*, 2002).

O ácido cítrico tem uma ampla gama de aplicações e sua demanda mundial vem aumentando dia após dia (Haq *et al.*, 2003). Sua produção mundial ultrapassa 500.000 toneladas por ano. Diferenciando-se de outros ácidos orgânicos que eram obtidos por métodos microbiológicos e, atualmente, são produzidos por via química, estes ácidos são produzidos quase que totalmente por fermentação. Os principais produtores são os Estados Unidos e Europa, sendo a Pfizer a maior produtora. O ácido cítrico é principalmente utilizado nas indústrias de alimentos e bebidas como acidulante e agente promotor de aroma, e em outras indústrias, tais como a farmacêutica (Kurbanoglu e Kurbanoglu, 2003). Vale ressaltar que este trabalho estudou somente a problemática da separação do

ácido cítrico, sem considerar a presença de outros subprodutos, tal como o ácido isocítrico.

II.3 – Recuperação do Ácido Cítrico

Tradicionalmente, a recuperação dos ácidos orgânicos, dentre eles a do ácido cítrico, é feita através da remoção da biomassa por filtração, seguida por uma precipitação com hidróxido de cálcio (citrato de cálcio). Para obtenção do ácido cítrico, o citrato de cálcio é dissolvido com ácido sulfúrico, descartando o sulfato de cálcio e precipitando os cristais de ácido cítrico ou citrato de sódio, sendo recuperados por centrifugação. Dependendo do produto final, i.e., ácido cítrico anidro, monohidratado, sal de sódio, secagem subsequente pode ser necessária. A Figura II.1 apresenta, esquematicamente, o processo clássico de recuperação do ácido cítrico.

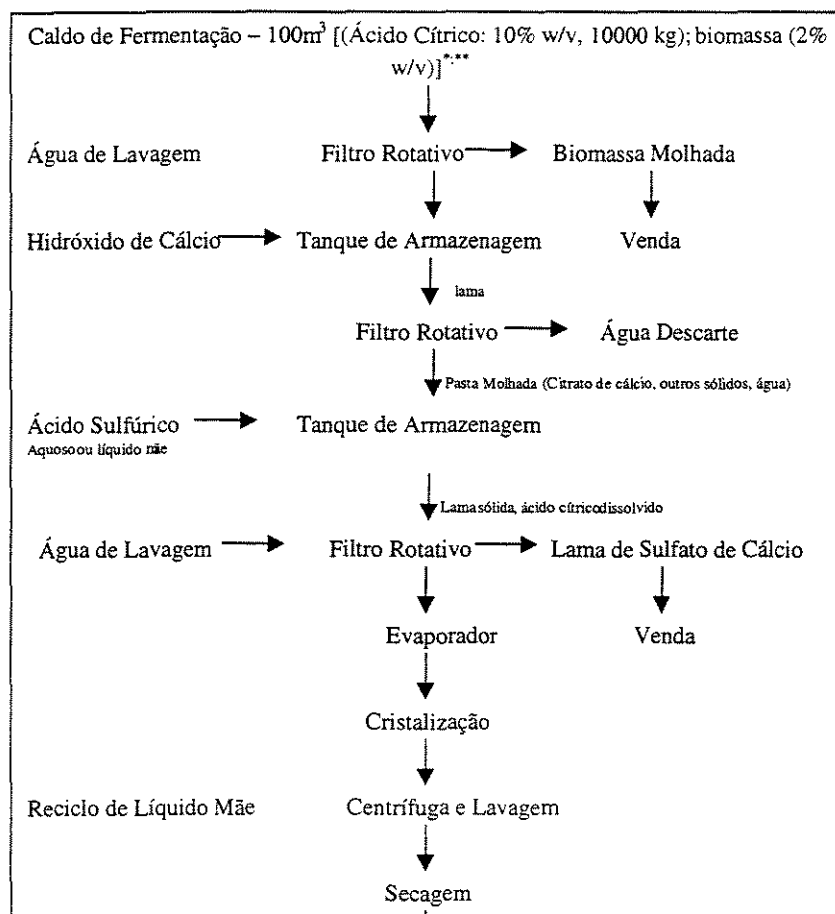


Figura II.1: Processo de Recuperação Ácido Orgânico (ácido cítrico)

* B. Atkinson e F. Mavituna, Biochemical and Biotechnology Handbook, Macmillan Publishers Ltd., Surrey, England, 1983, p. 910; ** Citado por: J. E. Bailey e David F. Ollis, Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill, Inc, USA, 1986, p. 785.

Como citado anteriormente, vários estudos vêm sendo realizados visando-se a obtenção de novas rotas capazes de recuperar o ácido cítrico, a partir de seu caldo de fermentação. Neste trabalho, optou-se por estudar o processo de extração líquido-líquido. A utilização deste processo de separação pode ser favorecida pela utilização de um solvente que apresente alta seletividade e rendimento, além do que melhorias poderão ser obtidas com a otimização do processo. Vantagens do processo de extração é que ele não afeta a estabilidade térmica dos bioprodutos, apresenta uma baixa demanda de energia e é eficiente para separação de misturas diluídas.

A extração líquido-líquido separa componentes em solução através da distribuição de seus componentes entre duas fases líquidas imiscíveis. Este processo é também denominado extração líquida ou extração por solvente, sendo que o último termo pode causar confusão, pelo fato de que ele também se aplica à lixiviação de uma substância solúvel a partir de um sólido.

A escolha de um solvente apropriado é um fator influente também no custo do processo de extração líquido-líquido. O solvente escolhido tem que apresentar um alto grau de seletividade para o soluto, do contrário, é necessária a utilização de grande quantidade de solvente. É também conveniente que a solubilidade mútua entre o solvente e o outro componente da alimentação seja muito baixa, para evitar perda de solvente na fase refinado e dificuldades na recuperação do soluto. Além disso, com as novas regulamentações ambientais, a não toxicidade do solvente deve ser rigorosamente considerada.

II.4 – Processo de Extração Líquido– Líquido: Ênfase na Escolha do Solvente

II.4.1 – Introdução

Extração líquido-líquido envolve a transferência de massa de componentes entre duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, sendo que a forma mais simples envolve a transferência de um componente (soluto) entre as fases líquidas. A transferência de um componente dissolvido (soluto) entre as fases pode ser favorecida pela adição de agentes que favoreçam a separação de fases e/ou também pela utilização de reações químicas entre soluto e solvente (Perry's Chemical Engineering Handbook, 1984).

A solução que contém os componentes a serem separados utilizando o processo de extração líquido-líquido é chamada de alimentação. O componente líquido em maior quantidade na alimentação é normalmente denominado diluente. O componente em menor concentração na solução é, freqüentemente, denominado de soluto. O solvente é o líquido adicionado ao processo com o propósito de extrair o(s) soluto(s) a partir da alimentação, através de sua imiscibilidade ou miscibilidade parcial com o diluente(s) da alimentação carregando o soluto. A fase rica no solvente saindo do extrator líquido-líquido, é chamada de extrato. A outra fase, rica no diluente da alimentação, é denominado da refinado.

A fração em peso do soluto na fase extrato (y) dividida pela fração em peso do soluto na fase refinado (x), ambas correntes saindo do mesmo estágio de equilíbrio, é chamado de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (K), podendo também ser expresso em frações molares (K^0). Termodinamicamente, o coeficiente de distribuição é obtido em frações molares (Perry e Green, 1984).

$$K = \frac{y}{x}$$

II.1

$$K^0 = \frac{y^0}{x^0}$$

II.2

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada num processo de extração.

A seletividade (α) do solvente em relação ao soluto e diluente, denominados de componentes b e c, respectivamente, pode ser descrita pela razão dos dois coeficientes de distribuição correspondente:

$$\alpha_{b,c} = \frac{K_b}{K_c} = \frac{K_b^0}{K_c^0}$$

II.3

Dados do equilíbrio de fases líquido-líquido (ELL) ternários podem ser tabulados em função das fases em equilíbrio, sendo que, em cada fase, frações de cada componente podem ser especificadas e/ou apresentadas sobre diagramas triangulares equiláteros à temperatura e pressão constantes, como mostrado na Figura II.2.

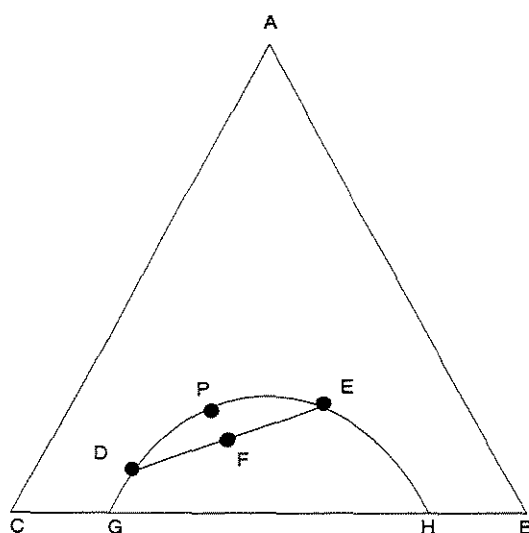


Figura II.2: Esquema de um Diagrama de ELL Ternário

A curva de equilíbrio de um sistema ternário é denominada curva binodal (Curva GDPEH) e separa a região de duas fases da região homogênea. A Figura II.2 representa um diagrama ternário envolvendo três componentes (soluto (A), diluente (B) e solvente (C)). Cada vértice do triângulo representa um componente puro, sendo que os pares BA e AC são miscíveis em todas as proporções e C e B são parcialmente miscíveis. Qualquer mistura abaixo da curva binodal apresentará duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio (ponto F), e qualquer ponto acima da linha binodal apresentará uma fase somente (solução homogênea). A linha DE é conhecida por linha de amarração (*tie-line*) e, deve necessariamente, passar pelo ponto F, que representa a mistura global do sistema. Um número “infinito” de linhas de amarração existe na região bifásica, sendo poucas representadas e obtidas na prática. O ponto P, chamado de *plait point*, é o último ponto das linhas de amarração, onde as curvas de solubilidade das duas fases convergem.

A escolha de potenciais solventes para serem utilizados no processo de extração se baseia em propriedades específicas, como descritas abaixo (Perry e Green, 1984):

- Seletividade: A separação relativa, seletividade (α), de um solvente é a razão das concentrações de dois componentes na fase de extração (extrato) dividida pela razão dos mesmos componentes na fase refinado, quando as duas encontram-se em equilíbrio. O grau de separação de um sistema líquido-líquido é governado pelo desvio de α a partir da unidade, analoga à volatilidade relativa no processo de destilação.
- Recuperabilidade: O solvente deve, usualmente, ser recuperado a partir da corrente de extrato e, também, a partir da corrente de refinado, se for o caso, num processo de extração. Uma vez que a destilação é o processo, freqüentemente, utilizado para se realizar esta recuperação, a volatilidade relativa do solvente em relação aos componentes não solventes deve ser significativamente maior ou menor do que a unidade. Um calor latente de vaporização baixo é desejado para um solvente volátil.
- Coeficiente de Distribuição: O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande de modo que uma baixa razão solvente/alimentação

possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada.

- Solubilidade do solvente: Uma baixa solubilidade do solvente na fase refinado, geralmente, leva a uma alta volatilidade relativa no desorvedor ou a uma baixa perda de solvente se o solvente não for recuperado na fase refinado. Uma baixa solubilidade do diluente na fase extrato leva a uma separação relativa alta e, geralmente, a baixos custos de recuperação do solvente.
- Densidade: A diferença de densidade entre as duas fases líquidas em equilíbrio afeta as taxas de fluxos em contracorrente que podem ser encontradas no equipamento de extração, assim como as taxas de coalescência. A diferença de densidade decresce para zero no "*plait point*", mas, em alguns sistemas, ela torna-se zero em uma concentração de soluto intermediária e pode inverter as fases em altas concentrações.
- Tensão Interfacial: Uma alta tensão interfacial promove coalescência rápida e, geralmente, requer alta agitação mecânica para produzir pequenas gotículas. Uma baixa tensão interfacial permite que as gotículas quebrem com baixa intensidade de agitação, mas também leva para baixas taxas de coalescência. A tensão interfacial, usualmente, decresce quando a solubilidade e a concentração do soluto aumentam e cai para zero no *plait point*.
- Toxicidade: Baixa toxicidade do solvente é requerida, devido a fatores tais como: contato do produto com o operador, inalação de vapores do solvente (processo de recuperação), restrições ambientais e, principalmente, quando o soluto a ser extraído será utilizado em indústrias alimentícias.

II.4.2 – Seleção de Solventes para a Separação do Ácido Cítrico

Dados de equilíbrio líquido-líquido encontrados na literatura mostram que solventes simples não fornecem altos coeficientes de partição e dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas de solventes são muito raros (Mitchell *et al.*, 1987). Somente o trabalho apresentado por Grinberg *et al.* (1991) relatou a utilização de um solvente simples, o 2-butanol, como eficaz para separação do ácido cítrico. Os autores estudaram o sistema ternário ácido cítrico + 2-butanol +

água a 298,15 K no qual 2-butanol foi utilizado como solvente na extração. A distribuição dos componentes entre as fases aquosa e alcoólica foi analisada. A distribuição do ácido cítrico foi expressa em termos da formação da reação do complexo, $H_3Cit(2-BuOH)_{q(org.)}$, na fase orgânica. Uma análise termodinâmica detalhada deste sistema foi apresentada. Os autores reportaram que, para 2-butanol como solvente, o coeficiente de partição do ácido cítrico é aproximadamente 1. A principal desvantagem do sistema formado por água + ácido cítrico + 2-butanol é que o 2-butanol é parcialmente solúvel em água na presença de ácido cítrico e, portanto, a região entre as duas fases é extremamente estreita. Lintomen (1999) estudou o sistema ternário água + 1-butanol + ácido cítrico. Verificou-se que este sistema apresenta uma região de duas fases e seletividade maior quando comparada com o sistema ternário composto pelo 2-butanol. Em contra partida, este sistema apresenta um coeficiente de partição menor.

A extração com amina, como relatado em vários artigos científicos, tem sido um excelente método de separação de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos em solução aquosa. Na literatura, podem ser encontradas uma série de trabalhos relatando o processo de extração líquido-líquido para ácido cítrico, utilizando aminas ternárias como solvente (Wennersten, 1983). Diversos aspectos complexos foram elucidados; contudo, alguns problemas foram deixados para serem resolvidos em trabalhos futuros, como a descrição quantitativa da influência da concentração da amina, o efeito do diluente, a coextração da água e, principalmente, um estudo mais detalhado da influência da toxicidade da amina no sistema.

A solubilidade da amina e do complexo amina-ácido na fase refinado é um fator importante que afeta a perda do solvente e a concentração residual de solvente no produto. Com o objetivo de modificar as propriedades físicas, como viscosidade e densidade, a amina é, usualmente, dissolvida em um segundo solvente, normalmente orgânico, o que mostra que a escolha deste segundo solvente é um passo crucial, o qual pode afetar o processo de vários modos.

Trabalhos relataram que a utilização de um segundo solvente afetará a basicidade da amina e a estabilidade do par iônico formado na solvatação, sendo

conhecido que, sobre certas condições, solventes polares são mais favoráveis que os apolares. Ácidos monocarboxílicos são mais facilmente extraídos que os di e policarboxílicos; grupos hidroxí e amino substituintes também diminuem significativamente a taxa de extração.

A extração de bioprodutos é afetada pela composição do caldo de fermentação, parâmetro muito sensível na eficiência da extração; as impurezas da biocatálise devem ser levadas em conta. A necessidade de um processo adicional para separação de sólidos (ex. filtração) deve ser investigada cuidadosamente durante o desenvolvimento do processo. A eficiência de extração do ácido proveniente do caldo de fermentação foi em torno de 50% menor do que a observada na separação de soluções sintéticas; a perda da eficiência é devido à presença de várias impurezas no caldo.

Devido à sua natureza hidrofílica, os ácidos hidroxicarboxílicos são pouco extraídos por solventes orgânicos comuns; por isso, a extração reativa de soluções aquosas tem sido muito investigada. Segundo Wennersten (1983) e Vanura e Kuca (1976), citado por Procházka *et al.* (1997), triálquilaminas com 7 a 12 carbonos em cada cadeia alquil, dissolvidos em vários solventes, têm sido propostos como solventes apropriados para ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos.

Como já discutido anteriormente, quando o processo é baseado em um agente de separação mássico, a seleção de um solvente ou mistura de solventes para o problema específico de separação deve ser o primeiro passo a ser considerado. Muitos estudos sistemáticos com este objetivo, utilizando métodos de contribuição de grupo têm sido desenvolvidos, mas poucos no campo de extração líquido-líquido. A predição de propriedades termodinâmicas através de métodos de contribuição de grupos (ASOG e UNIFAC) e o desenvolvimento de estratégias de predição de escolha de solventes, são campos ainda a serem explorados em relação aos processos de extração líquido-líquido.

II.4.3 - Equilíbrio de Fases Líquido-Líquido de Sistemas Eletrolíticos

II.4.3.1 - Introdução

Processos e modelos de propriedades apresentam um importante papel no desenvolvimento de técnicas de análises e projetos para processos de separação com sistemas eletrolíticos, tais como processos farmacêuticos, bioquímicos e especialidades químicas (Takano *et al.*, 2000). Portanto, o desenvolvimento de qualquer processo de extração líquido - líquido e o projeto do correspondente equipamento requerem o conhecimento dos dados de equilíbrio de fases. Contudo, as medidas experimentais destes dados de equilíbrio podem ser utilizadas para estimar novos parâmetros de interação envolvidos em vários métodos de cálculo de propriedades termodinâmicas que são indispensáveis nos estudos de simulação de processos (Sólino, 1989).

Sistemas eletrolíticos são caracterizados pela presença de sais inorgânicos e/ou orgânicos, água, químicos orgânicos e gases não condensáveis. Devido à complexa natureza do comportamento termodinâmico dos sistemas eletrolíticos e da não disponibilidade de dados experimentais, o alcance de aplicação de modelos de propriedades é muito limitado, tornando difícil o desenvolvimento de técnicas computacionais aplicadas a processos envolvendo sistemas eletrolíticos (Takano *et al.*, 2000).

Um sistema eletrolítico é definido através da informação sobre a presença de solventes, sais e espécies iônicas. Isto inclui a identificação das espécies iônicas (cation e ânion), tipos de sais (orgânicos e/ou inorgânicos) e solventes (água e/ou orgânicos) presentes no processo. Dependendo da identidade do solvente(s), o sistema é classificado como sistema de solvente misto ou aquoso. Em adição, as fases onde cada uma das espécies químicas podem existir são especificadas.

Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997) relataram que o equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos é determinado por forças intermoleculares, predominantemente ligações de hidrogênio. A adição de um sal em tais sistemas introduz forças iônicas que alteram a estrutura dos líquidos em equilíbrio. As

moléculas de água que rodeiam os íons tornam-se não disponíveis para a solução não eletrolítica e esta se torna *salted out* a partir da fase aquosa (ex. água + etanol + cloreto de sódio). O efeito da adição de sais em um sistema líquido pode ser comprovado experimentalmente através da variação no coeficiente de distribuição do soluto em ambas as fases em equilíbrio e, também, pela variação da seletividade dos solventes presentes no sistema.

Vários trabalhos relatam a importância de se estudar o efeito do sal em processos de separação biológicos tais como, purificação de proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos e outros. Contudo, poucos trabalhos com relação a processos de separação envolvendo ácidos orgânicos e sais são encontrados na literatura.

Shah e Tiwari (1981) relataram que quando um sal é adicionado a uma solução aquosa de não eletrólitos, o coeficiente de atividade do não eletrólito muda. Um aumento no coeficiente de atividade é chamado de *salting out*, enquanto que o decréscimo no coeficiente de atividade é chamado de *salting in*. O fenômeno acima pode ser explicado sobre a base de várias teorias, tais como, teoria da hidratação, teoria eletrostática e o conceito de pressão interna. Rothmund (1925), citado por Shah e Tiwari (1981), relatou que, de acordo com a teoria da hidratação, o efeito *salting-out* resulta da remoção efetiva das moléculas de água de seu papel como solvente. Isto é devido à orientação preferencial das moléculas de água em torno dos íons dos sais. O número de moléculas de água deste modo ligadas por cada íon de sal é chamado de número de hidratação do íon. Embora esta teoria apresente consideráveis sucessos quando aplicada para soluções aquosas de não eletrólitos não polares, ela falha para explicar a ampla variação nos números de hidratação obtidos a partir do efeito *salting-out* com não eletrólitos diferentes.

A teoria eletrostática explica o efeito do sal sobre a base da alteração na constante dielétrica da solução. Vários trabalhos têm desenvolvido equações para o coeficiente de atividade de não eletrólitos em soluções salinas diluídas. Estas equações predizem que o efeito *salting-out* ocorrerá se a constante dielétrica da solução não eletrolítica for menor do que a da água, e o efeito *salting-in* ocorrerá

se o contrário for verdadeiro. As teorias predizem que o logaritmo do coeficiente de atividade do não eletrólito é uma função linear da força iônica.

De acordo com o conceito de pressão interna, proposto por Tammann (1926) e aplicado por Mcdevit e Long (1952), citado por Shah e Tiwari (1981), a contração de volume total em função da adição de sal à água pode ser imaginada como uma compressão do solvente. Esta compressão torna mais difícil a introdução de uma molécula de não eletrólito, e disto resulta o chamado efeito *salting-out*. Um aumento no volume total em função da adição de um sal produziria o efeito contrário chamado *salting-in*.

Em 1985, Saravanan e Srinivasan relataram que o decréscimo em solubilidade do não eletrólito, chamado de efeito *salting-out*, o qual é conhecido há muitos anos, tem potencialmente ampla aplicação no processo de extração por solventes, para aumentar a recuperação de líquidos orgânicos a partir de soluções aquosas. Uma revisão da literatura indicou que poucos trabalhos têm sido realizados nesta área.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relatando estudos de dados de equilíbrio líquido-líquido na presença de sal, é referente principalmente, ao ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico e ácido butírico. Para sistemas contendo ácido cítrico, foi encontrado somente um estudo preliminar realizado por Lintomen *et al.* (2000).

II.4.3.2 - Modelos Termodinâmicos Disponíveis para Representar Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

Em projeto e análise de processos com sistemas eletrolíticos, modelos são necessários para calcular diagramas de fase, pH da solução e solubilidade, assim como para simulação do processo. A seleção de modelos a serem utilizados deve considerar dois aspectos importantes: a escolha de modelos de propriedades para utilização em problemas envolvendo o cálculo dos vários tipos de equilíbrio de fases e a disponibilidade e/ou estimativa de parâmetros para os modelos selecionados. Os modelos de propriedades deverão incluir propriedades físicas de componentes puros (densidade, constante dielétrica, etc.) e modelos de

propriedades físicas de misturas (coeficiente de atividade, solubilidade, etc.). Propriedades excedentes são calculadas diretamente a partir de modelos de coeficiente de atividade. Os modelos são selecionados baseados na região e no alcance de aplicação com relação aos íons e solventes presentes no sistema. Portanto, modelos precisos para as propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas são essenciais para o projeto destes processos e são extensivamente utilizados por simuladores de processos (Zhao *et al.*, 2000).

Contudo, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos rigorosos para eletrólitos, devido à natureza complexa de seu comportamento em soluções, é uma tarefa complicada. As extensões empíricas e semi-empíricas do modelo de Debye-Hückel têm fornecido a ferramenta mais atrativa para o desenvolvimento de muitos modelos termodinâmicos para sistemas eletrolíticos. Estes modelos, usualmente, se constituem de um termo de interações eletrostáticas de longo alcance, representado pelo modelo de Debye-Hückel, e um termo residual, o qual leva em conta todos os efeitos de curto alcance. Em uma segunda classe de modelos, uma expressão baseada no conceito de composição local é trabalhada para levar em conta interações de curto alcance. Entre os modelos baseados no conceito de composição local, extensões do modelo NRTL para soluções eletrolíticas têm recebido bastante atenção e mostram ser úteis para propósitos de simulação. Nestes modelos, similarmente ao modelo NRTL, assume-se que o parâmetro de energia de curto alcance numa célula local é proporcional à energia de Gibbs local (Zhao *et al.*, 2000).

Portanto, a não idealidade da fase líquida em grande parte dos modelos propostos está baseada nas equações termodinâmicas utilizadas para sistemas não eletrolíticos, sendo a estas equações adicionados um ou mais termos empíricos ou teóricos que levam em conta a presença do eletrólito. Outros pesquisadores têm procurado ater-se às correlações empíricas, visando, com isto, diminuir o número de parâmetros ajustáveis e, portanto, facilitar a etapa de correlação dos dados experimentais.

De qualquer forma, todos os modelos apresentam aspectos negativos no cálculo dos dados de equilíbrio líquido-líquido, acarretando problemas nos cálculos de separação.

As correlações encontradas na literatura para representar o efeito salino são divididas em:

- Correlações Empíricas, dentre outras destacam-se:
 - Correlação de Johnson e Furter (1960)
 - Correlação de Schmitt e Vogelpohl (1982)
- Modelos Baseados no Conceito de Composição Local, dentre outras destacam-se:
 - Equação Uniquac: Debye Hückel (Sander *et al.*, 1986)
 - Equação NRTL Eletrolítica
- Métodos Baseados no Conceito de Contribuição de Grupos, dentre outras destacam-se:
 - Método UNIFAC e suas Modificações

II.4.3.3 – Modelos e Método Termodinâmicos Avaliados neste Trabalho

A predição precisa de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas é de extrema importância em várias aplicações industriais. Verifica-se que, mesmo em concentrações eletrolíticas muito baixas, suas soluções podem exibir grandes desvios da idealidade.

Na simulação de processos eletrolíticos, as seguintes propriedades termofísicas devem ser calculadas em condições específicas de temperatura, pressão e composição:

- Coeficiente de Atividade
- Energia de Gibbs no Estado de Referência

Estas propriedades são necessárias para realizar cálculos de equilíbrio de fases, equilíbrio químico e balanços de massa e energia. As determinações dos coeficientes de atividade são as propriedades mais críticas para a representação da não idealidade da fase líquida. Os coeficientes de atividade determinam a composição e estabilidade das fases. Progressos no estudo da termodinâmica

envolvendo compostos eletrolíticos têm produzido vários modelos semi-empíricos para o cálculo da energia de Gibbs excedente que correlaciona: coeficientes de atividade de íons individuais, coeficientes de atividade iônicos médios e coeficientes de atividade de solventes moleculares e solutos. A equação de Pitzer, o modelo NRTL Eletrolítico e as equações de *Zemaitis* são as equações mais amplamente adotadas para representar sistemas envolvendo a utilização de eletrólitos.

A equação de *Pitzer* é uma equação de expansão virial. O modelo requer parâmetros de segunda ordem em baixas concentrações e ambos os parâmetros, de segunda e terceira ordens em altas concentrações. Esta equação tem sido aplicada com sucesso para representar dados dentro do erro experimental, a partir de soluções diluídas até uma força iônica de seis molal para ambos, sistemas eletrolíticos aquosos fortes e sistemas eletrolíticos multicomponentes fortes (Pitzer, 1973). A equação de *Pitzer* é também estendida para modelar sistemas eletrolíticos aquosos fracos (Chen *et al.*, 1982). Esta equação fornece um modelo termodinamicamente consistente que representa com precisão a não idealidade dos sistemas eletrolíticos, para muitos sistemas aquosos industriais.

A equação de *Zemaitis* está baseada na equação do coeficiente de atividade iônico médio de *Bronsted-Guggenheim* com o termo β de *Guggenheim* expresso na forma *Bromley's*, como uma expansão da força iônica. A atividade do solvente água em um sistema eletrolítico único é, então, calculada pela aplicação da integração da equação de *Gibbs-Duhem* sobre a equação do coeficiente de atividade iônico médio. Em sistemas eletrolíticos multicomponentes, o coeficiente de atividade do solvente água é calculado com a aproximação de *Meissner* para evitar uma integração da equação de *Gibbs-Duhem* excessiva (Bromley, 1973). Coeficientes de atividade dos solutos moleculares são estimados com a equação de *Setschenow*. A equação de *Zemaitis* não é um modelo termodinamicamente consistente, e parâmetros binários são funções empíricas da força iônica.

A equação NRTL eletrolítica fornece outro modelo termodinamicamente consistente para sistemas eletrolíticos aquosos. Esta equação foi desenvolvida com o conceito de composição local. Este conceito é similar ao modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid Model*) para sistemas não eletrolíticos (Renon e

Prausnitz, 1968). Somente com parâmetros binários, a equação representa satisfatoriamente as interações físicas de espécies em sistemas eletrolíticos aquosos únicos e sistemas eletrolíticos multicomponentes em ampla faixa de concentração e temperatura. Este modelo pode representar sistemas eletrolíticos infinitamente diluídos (onde ele se reduz ao modelo de *Debye-Hückel*), sistemas não-eletrolíticos (onde ele se reduz ao modelo NRTL) e sais puros fundidos. A equação foi estendida para modelar sistemas eletrolíticos de solventes mistos (Mock *et al.*, 1986).

Historicamente, a maioria dos modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas tem sido limitada a sistemas aquosos com concentrações eletrolíticas até, aproximadamente, 6 mol kg^{-1} para eletrólitos univalentes, e menores para eletrólitos com ions com alta valência (Jaretun e Aly, 1999; Abovsky *et al.*, 1998). Somente poucos modelos são capazes de modelar o alcance total de concentração para eletrólitos, os quais, às vezes, apresentam solubilidade muito acima do limite usual aplicável. Entre os poucos modelos, um é o NRTL eletrolítico proposto por Chen e Evans (1986). Desde sua publicação em 1982, o modelo tem sido aplicado com sucesso para modelar o equilíbrio de fases num amplo alcance de sistemas eletrolíticos, incluindo sistemas eletrolíticos em altas concentrações, sendo muito utilizado por este motivo. Contudo, para alguns sistemas eletrolíticos em altas concentrações tais como $\text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, casos em que a não idealidade na faixa de concentração de interesse é grande, os resultados utilizando o modelo NRTL eletrolítico não são satisfatórios. Portanto, o desenvolvimento de novos modelos, ainda, é necessário (Abovsky *et al.*, 1998).

Neste trabalho, optou-se por avaliar o modelo NRTL eletrolítico e também o modelo NRTL tradicional, como proposto por Lintomen *et al.* (2000) e Santos *et al.* (2001). O método de contribuição de grupo UNIFAC também foi avaliado. Para todos os modelos e método aqui estudados, validações dos parâmetros obtidos foram realizadas, utilizando-se sistemas que não foram usados no banco de dados dos ajustes.

II.4.3.3.1 – Modelos Baseados no Conceito de Composição Local

II.4.3.3.1.1 – O Modelo NRTL Eletrolítico

O modelo NRTL eletrolítico (*"Electrolyte Non-Random Two Liquid Model"*) é um modelo versátil para o cálculo de coeficientes de atividade. Utilizando pares de parâmetros binários, o modelo pode representar sistemas eletrolíticos aquosos, bem como sistemas eletrolíticos de solventes mistos em amplas faixas de concentrações eletrolíticas. Este modelo pode calcular coeficientes de atividade para espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos e mistos. O modelo se reduz ao modelo NRTL tradicional quando concentrações eletrolíticas tornam-se zero.

O modelo NRTL eletrolítico foi, originalmente, proposto por Chen *et al.* (1982), para sistemas eletrolíticos aquosos. Mais tarde, este modelo foi estendido para sistemas eletrolíticos de solventes mistos (Mock *et al.*, 1984, 1986). O modelo é baseado em duas suposições básicas:

- hipótese de Repulsão de Íons Semelhantes: a composição local dos cátions em torno deles próprios é zero (o mesmo é válido para os ânions). Isto se baseia na suposição de que forças repulsivas entre íons de cargas iguais são extremamente grandes. Esta suposição pode ser justificada pelo fato de que forças repulsivas entre íons de mesmo sinal são muito fortes para as espécies vizinhas. Por exemplo, em um cristal salino, os vizinhos imediatos de algum íon central são sempre íons de cargas opostas.
- suposição de eletroneutralidade local: a distribuição de cátions e ânions em torno de uma espécie molecular central é tal que a carga iônica local líquida é zero. Eletroneutralidade local tem sido observada para moléculas contidas nas fendas dos cristais.

O modelo NRTL eletrolítico utiliza solução aquosa à diluição infinita como o estado de referência para íons. Chen e Evans (1986) introduziram a equação de Born, estendendo a aplicabilidade do modelo para modelar sistemas eletrolíticos mistos. A contribuição de *Born* representa a transformação do estado de referência de íons a partir da solução de solvente misto à diluição infinita para a

solução aquosa à diluição infinita. Água deve estar presente no sistema eletrolítico para realizar a transformação do estado de referência dos íons. Portanto, é necessário introduzir um traço de água para se utilizar o modelo para sistemas eletrolíticos não aquosos.

Chen *et al.* (1982) propuseram uma expressão para a energia livre de Gibbs excedente, a qual contém duas contribuições: uma contribuição para as interações íon-íon de longo alcance que existem em torno dos vizinhos imediatos de uma espécie iônica central, e a outra relatando as interações locais (curto alcance) que existem na vizinhança imediata de alguma espécie central.

O modelo de *Pitzer-Debye-Hückel* não simétrico e a equação de *Born* são utilizados para representar as contribuições de interações íon-íon de longo alcance, levando em conta as contribuições devido às forças eletrostáticas entre todos os íons. A *Teoria Non-Random Two Liquid* (NRTL) é utilizada para representar as interações locais, a qual leva em conta as contribuições devido às forças de interação de curto alcance entre todas as espécies. O modelo de contribuição por interação local é desenvolvido como um modelo simétrico, baseado em estados de referência de solvente puro e eletrólitos como líquido puro completamente dissociado. O modelo é, então, normalizado para coeficientes de atividade à diluição infinita, para se obter um modelo não simétrico. Esta expressão NRTL para interações locais, a expressão de *Pitzer-Debye-Hückel* e a equação de *Born* são acopladas para obter a equação 11.4 para a energia livre de Gibbs excedente:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,l_c}}{RT} \quad 11.4$$

A equação 11.5 representa a expressão de *Pitzer-Debye-Hückel* para o cálculo da energia de Gibbs em excesso:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = -\left(\sum_k x_k\right)\left(\frac{1000}{M_B}\right)^{1/2}\left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right)\ln\left(1 + \rho I_x^{1/2}\right) \quad \text{II.5}$$

onde A_ϕ representa a constante de Bebye-Hückel e I_x representa a força iônica, calculadas de acordo com as equações II.6 e II.7, respectivamente.

$$A_\phi = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_A d}{1000}\right)^{1/2}\left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_w k^* T}\right)^{3/2} \quad \text{II.6}$$

$$I_x = \frac{1}{2}\sum_i x_i z_i^2 \quad \text{II.7}$$

O cálculo da energia de Gibbs em excesso para a expressão de Born é dado pela equação II.8.

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2k^* T}\left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w}\right)\left(\frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i}\right)10^{-2} \quad \text{II.8}$$

A expressão NRTL eletrolítica de composição local para o cálculo da energia Bibbs em excesso é calculada de acordo com a equação II.9.

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_a X_a}\right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}} + \sum_a X_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_c X_c}\right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} \quad \text{II.9}$$

onde através do cálculo da derivada da equação II.4 chega-se a:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad \text{II.10}$$

As equações II.11 a II.20 apresentam uma descrição detalhada do modelo NRTL eletrolítico contido no simulador de processos Aspen Plus (Aspentech Co.) (Liu and Watanasiri, 1996).

$$\ln \gamma_i^{PDH} = - \left(\frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad \text{II.11}$$

$$\ln \gamma_i^{Born} = \frac{Q_i^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad \text{II.12}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B^{lc} = & \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_B \frac{X_B G_{BB'}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{BB'} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB'}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c \sum_a \frac{X_a}{\sum_c X_c} \frac{X_c G_{Bc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{Bc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\ & + \sum_a \sum_c \frac{X_c}{\sum_c X_c} \frac{X_a G_{Ba,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{Bc,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad \text{II.13}$$

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad \text{II.14}$$

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^E = \sum_B \frac{X_a}{\sum_a X_a} \left(\frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) + \sum_B \frac{X_B G_{cB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{cB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_c X_c} \right) \frac{X_a G_{cac'a}}{\sum_k X_k G_{kac'a}} \left(\tau_{cac'a} - \frac{\sum_k X_k G_{kac'a} \tau_{kac'a}}{\sum_k X_k G_{kac'a}} \right) \quad \text{II.15}$$

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad II.16$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad II.17$$

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^c = \sum_c \frac{X_c}{\sum_c X_c} \left(\frac{\sum_k X_k G_{kca} \tau_{kca}}{\sum_k X_k G_{kca}} \right) + \sum_B \frac{X_B G_{aB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{aB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_a X_a} \right) \frac{X_c G_{aca}}{\sum_k X_k G_{kac}} \left(\tau_{acac} - \frac{\sum_k X_k G_{kac} \tau_{kac}}{\sum_k X_k G_{kac}} \right) \quad II.18$$

$$\tau_{ca,c}^* = C_{ca,c}^* + \frac{D_{ca,c}^*}{T} + E_{ca,c}^* \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad II.19$$

$$\tau_{ca,ca}^* = C_{ca,ca}^* + \frac{D_{ca,ca}^*}{T} + E_{ca,ca}^* \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad II.20$$

É importante ressaltar que a notação utilizando * para denotar um estado de referência não simétrico é bem aceito em termodinâmica eletrolítica e será mantida aqui. É importante que o leitor não confunda com o significado clássico em que o símbolo * é conhecido. De acordo com a IUPAC/ISSO, o símbolo * referesse à propriedade de componente puro. Realmente no contexto de G ou γ , o asterístico como superscrito nunca é utilizado para denotar propriedade de componente puro, de modo que o risco de confusão é mínimo.

O simulador comercial de processos ASPEN PLUS utiliza o modelo NRTL eletrolítico para calcular coeficientes de atividade, entalpias e energias de Gibbs para sistemas eletrolíticos. Os parâmetros que o simulador pode ajustar incluem:

- Coeficientes de constante dielétrica de componente puro de solventes não - aquosos

- Raio de Born de espécies iônicas
- Parâmetros do modelo NRTL para pares de molécula-molécula, molécula-eletrólito e eletrólito-eletrólito.

III.4.3.3.1.2 – O Modelo NRTL

No modelo NRTL, através da utilização do programa desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997), calcula o coeficiente de atividade, quando se emprega a concentração expressa em fração mássica, da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad \text{II.21}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \text{II.22}$$

$$\tau_{ij} = A_{ij}/T \quad \text{II.23}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad \text{II.24}$$

Os ajustes dos parâmetros de interação foram conduzidos pela minimização da função objetivo de composições, utilizando o Método Simplex Modificado, segundo procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997).

$$S = \sum_m^D \sum_n^N \sum_l^{C-1} \left[\left(\frac{w_{inm}^I - w_{inm}^{I,ex}}{\sigma_{w_{inm}^I}} \right)^2 + \left(\frac{w_{inm}^{II} - w_{inm}^{II,ex}}{\sigma_{w_{inm}^{II}}} \right)^2 \right] \quad \text{II.25}$$

Os pontos experimentais são comparados aos calculados por *flash* líquido-líquido usando os parâmetros ajustados. Os desvios médios percentuais entre as frações mássicas experimentais e calculadas podem ser calculados como na Equação II.26:

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C \left[\left(w_{i,n}^{I,ex} - w_{i,n}^{I,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{II,ex} - w_{i,n}^{II,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad \text{II.26}$$

II.4.3.3.2 – Método Baseado no Conceito de Contribuição de Grupos

II.4.3.3.2.1 – Método UNIFAC

A idéia fundamental do método de contribuição de grupos é utilizar dados de equilíbrio de fase existentes para prever equilíbrio de fases de sistemas para os quais dados experimentais não estão disponíveis. Conceitualmente, o método UNIFAC segue o método ASOG (Derr e Deals, 1969), onde coeficientes de atividade dos componentes nas misturas estão relacionados a grupos estruturais. No método UNIFAC, a parte combinatorial do coeficiente de atividade do modelo UNIQUAC é utilizado. Os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos volumes dos grupos e parâmetros de área, R_k e Q_k , respectivamente. A parte residual do coeficiente de atividade é calculado através do conceito de solução de grupos. Portanto, no método UNIFAC, através da utilização do programa WTML-LLE, desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997), os coeficientes de atividade (γ), são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad \text{II.27}$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad \text{II.28}$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad \text{II.29}$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \cdot 10^9} \quad \text{II.30}$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad \text{II.31}$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10 \quad \text{II.32}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{II.33}$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{II.34}$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left[- \frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right] = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad \text{II.35}$$

Conforme descrito no item III.4.3.3.1.2, aqui também utilizou-se o método Simplex Modificado para minimização da função objetivo e os desvios médios percentuais entre as frações mássicas experimentais e calculadas, foram calculadas de acordo com a Equação II.26.

II.5 - O Processo de Extração Líquido-Líquido: Ênfase na Simulação e Otimização do Processo

II.5.1 – Introdução

Atualmente, tarefas de projeto, síntese e análise de processos difusionais governados pelo equilíbrio e considerando o conceito de estágios de equilíbrio, se baseiam inicialmente em diagramas de fases os quais permitem uma visualização rápida do comportamento do sistema. Em cálculos de projeto resultados podem não ser confiáveis se a presença de eletrólitos não for tratada apropriadamente (Jaretun e Aly, 1999), se estes estiverem presentes no sistema em consideração.

A simulação e a otimização do processo de extração líquido-líquido foram realizadas utilizando-se o simulador comercial de processos Aspen Plus (Aspen Technology Inc.). Este simulador foi escolhido pelo fato dele disponibilizar o modelo termodinâmico NRTL eletrolítico a ser avaliado neste trabalho. Este software também possibilita realizar a regressão dos parâmetros do modelo acima citado. Para o estudo de regressão dos parâmetros dos modelos NRTL e do método UNIFAC, o programa desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997), foi utilizado. O simulador comercial de processos ASPEN PLUS utiliza um modelo rigoroso para a simulação de extratores líquidos (denominado modelo *extract*). O extrator pode conter múltiplas alimentações, aquecimento, resfriamento e fluxos laterais. O modelo utilizado pelo ASPEN pode calcular coeficientes de distribuição utilizando:

- um modelo de coeficiente de atividade ou equação de estado capaz de representar duas fases líquidas.
- uma correlação dependente da temperatura (correlações KLL).
- uma subrotina Fortran (Subrotina KLL).

Mesmo que estágios de equilíbrio sejam assumidos, pode-se especificar eficiência de separação para estágios ou, para componentes. O modelo *Extract* pode ser utilizado para estes cálculos. O modelo permite que se definam fluxos de

pseudo-produtos para representar fluxos internos do extrator. Análises de sensibilidade ou subrotinas Fortran, podem ser usadas para se variar parâmetros de projeto e operacionais.

II.5.2 – Diagrama para o Modelo *Extract*

O modelo de extrator do ASPEN PLUS utiliza o diagrama conforme especificado na Figura II.3:

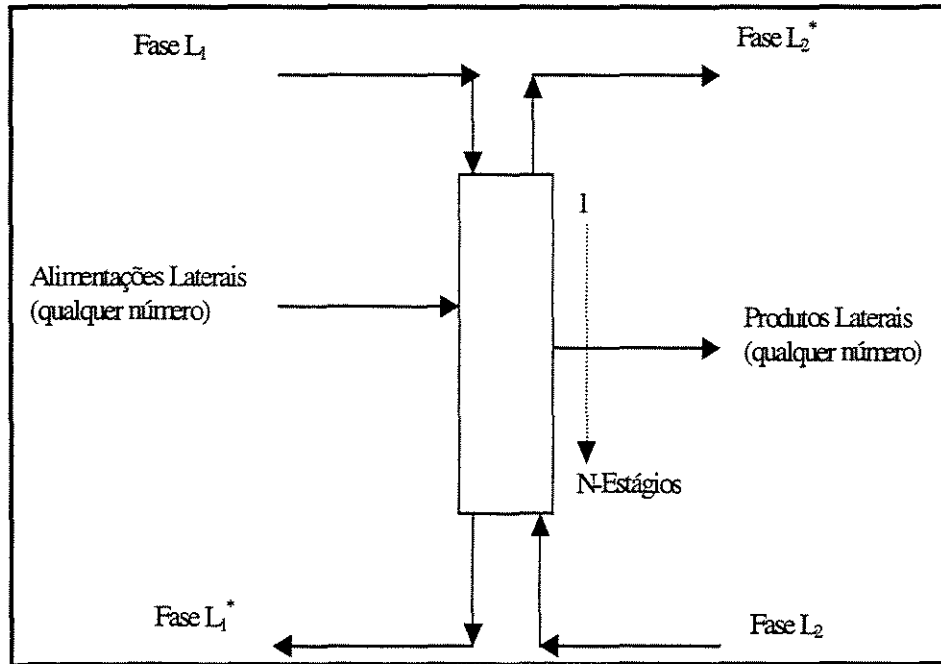


Figura II.3: Fluxograma do Modelo Denominado *Extract*

Fluxos de Materiais:

- Entrada: Um fluxo de material L_1 entra no primeiro estágio da coluna extratora (topo), rico na primeira fase líquida (L_1). Um fluxo de material L_2 entra no último estágio da coluna extratora (base), rico na segunda fase líquida (L_2). Fluxos de entrada lateral (opcional).
- Saída: Um fluxo material para L_1^* a partir do último estágio. Um fluxo material para L_2^* a partir do estágio do topo. Fluxos de saída laterais (opcional).

II.5.3 – Especificações do Modelo *Extract*

O modelo denominado *extract* do ASPEN pode operar em um dos seguintes caminhos:

- Adiabaticamente (*default*).
- Numa temperatura especificada.
- Com um aquecimento de estágio específico ou resfriamento.

Para operar o modelo denominado *extract* no Aspen, devem ser especificados os seguintes parâmetros:

- Número de estágios.
- Localização dos estágios dos fluxos de alimentação e produto.
- Fluxos de Alimentação (massa ou mol).
- Perfil de pressão.

A primeira fase líquida (L_1) flui a partir do primeiro estágio (topo) para o último estágio (base). A segunda fase líquida (L_2) flui na direção oposta. É necessário que se identifiquem os componentes chaves em cada fase produto. O modelo *extract* pode tratar a fase L_1 como a fase solvente/extrato ou como fase alimentação / refinado.

Para a representação do equilíbrio líquido-líquido no Aspen Plus é necessário que um cálculo correto dos coeficientes de distribuição líquido-líquido seja realizado. O modelo *extract* calcula estes coeficientes utilizando um dos métodos apresentados na Tabela II.1.

Tabela II.1: Métodos para se Determinar Coeficientes de Distribuição Líquido - Líquido no Software Comercial de Processos Aspen Plus

Métodos Disponíveis para a Representação dos Coeficientes de Distribuição Líquido-Líquido	Especificações Necessárias
Qualquer método de propriedade física que possa representar duas fases líquidas	Um método de propriedade global ou um nome opcional para anular o método de propriedade física global
Um polinômio dependente da temperatura	Coeficientes polinomiais
Uma subrotina Fortran	Nome Subrotina

II.6 – Conclusões

Este capítulo apresentou de uma maneira sucinta e direta revisão da literatura e teoria abordadas neste trabalho. Uma revisão sobre os estudos mais recentes envolvendo o processo de fermentação e de recuperação do ácido cítrico foi realizada. Sendo assim, e considerando-se a diluição e o estado de agregação da mistura ácido cítrico + água, a presente tese avaliará o processo de extração líquido-líquido para esta recuperação. Posteriormente, uma revisão detalhada do efeito *salting-out* juntamente com uma descrição dos modelos e método utilizados nos ajustes dos dados experimentais foram apresentados. Deste modo, serão analisados, neste trabalho, sistemas envolvendo sais para favorecer a separação do sistema acima mencionado. A seguir, uma descrição do processo de extração líquido-líquido e da metodologia adotada pelo software de processos Aspen Plus foram realizadas. O processo de extração líquido-líquido, vantajoso pelas suas características de separação de sistemas diluídos e de não degradação térmica do material será explorado para obtenção do ácido cítrico.

Capítulo III - Materiais e Métodos

Neste capítulo, uma descrição dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta tese será apresentada.

III.1 – Materiais e Reagentes

A Tabela III.1 apresenta os reagentes e materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho. A Tabela III.2 apresenta os equipamentos utilizados, fabricante e precisão analítica.

Tabela III.1: Reagentes e Materiais

Reagente	Marca	Fórmula Molecular
Ácido Cítrico Monohidratado (P.A.)	Merck	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
Ácido Cítrico Monohidratado (P.A.)	Sigma	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
Álcool 2-Butílico (P.A.)	Merck	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
Álcool 1-Butílico (P.A.)	Merck	$CH_3CH_2CH_2CH_2(OH)$
Etanol Hidratado (96%)	Merck	CH_3CH_2OH
Etanol (P.A.)	Merck	CH_3CH_2OH
Hidróxido de Sódio (P.A.)	Merck	NaOH
Cloreto de Lítio (P.A.)	Merck	LiCl
Cloreto de Magnésio Hexahidratado (P.A.)	Merck	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Acetato de Magnésio Tetrahidratado (P.A.)	Merck	$C_4H_6O_4Mg \cdot 4H_2O$
Cloreto de Cálcio Dihidratado (P.A.)	Merck	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
Sulfato de Potássio (P.A.)	Merck	K_2SO_4
Cloreto de Potássio (P.A.)	Merck	KCl
Sulfato de Sódio (P.A.)	Merck	Na_2SO_4
Cloreto de Sódio (P.A.)	Merck	NaCl
Acetato de Potássio (P.A.)	Merck	$KC_2H_3O_2$
Iodeto de Potássio (P.A.)	Merck	KI
Nitrato de Sódio	Merck	$NaNO_3$
Seringas Plásticas (10 ml)	Becton Dickinson	

Tabela III.2: Equipamentos Utilizados

Equipamento	Fabricante	Precisão
Banho Termostático Digital	PolyScience	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Banho Termostático Digital	Paar Physica, Viscoterm VT2	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Agitador Magnético Aquecimento	sem Penem – Modelo AMA 18	
Agitador Magnético Aquecimento	com Fisatom – Modelo 752A	
Termômetro Padrão (-10/+50 $^{\circ}\text{C}$)	Incoterm	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Termômetro Padrão (-10/+50 $^{\circ}\text{C}$)	Cole Parmer	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Célula de equilíbrio Líquido - Líquido	Suprilab	
Célula de equilíbrio Líquido - Líquido	FGG	
Titulador Karl Fischer	Methohm – Modelo 701 KF	
Estufa de Secagem e Esterilização	Fanem – Modelo 320-SE	
Balança Analítica Eletrônica	Sartorius – Modelo A200-S	$\pm 0,0001 \text{ gr.}$
Balança Analítica Eletrônica	Gehaka – Modelo AG200	$\pm 0,0001 \text{ gr.}$
Bureta Automática	Methrohm – Modelo 715 - Dosimat	$\pm 0,002 \text{ ml.}$
Eletrodo de AgCl	Analion – Modelo V620	
Potenciômetro	Cole Parmer – Modelo 5986-50	
Cromatógrafo Varian	Modelo – CG 3400	$\pm 0,01 \text{ (\% área)}$

III.2 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

As células de equilíbrio utilizadas foram construídas de acordo com Monnerat (1994), esquematizado na Figura III.1 abaixo, descrito por Lintomen 1999:

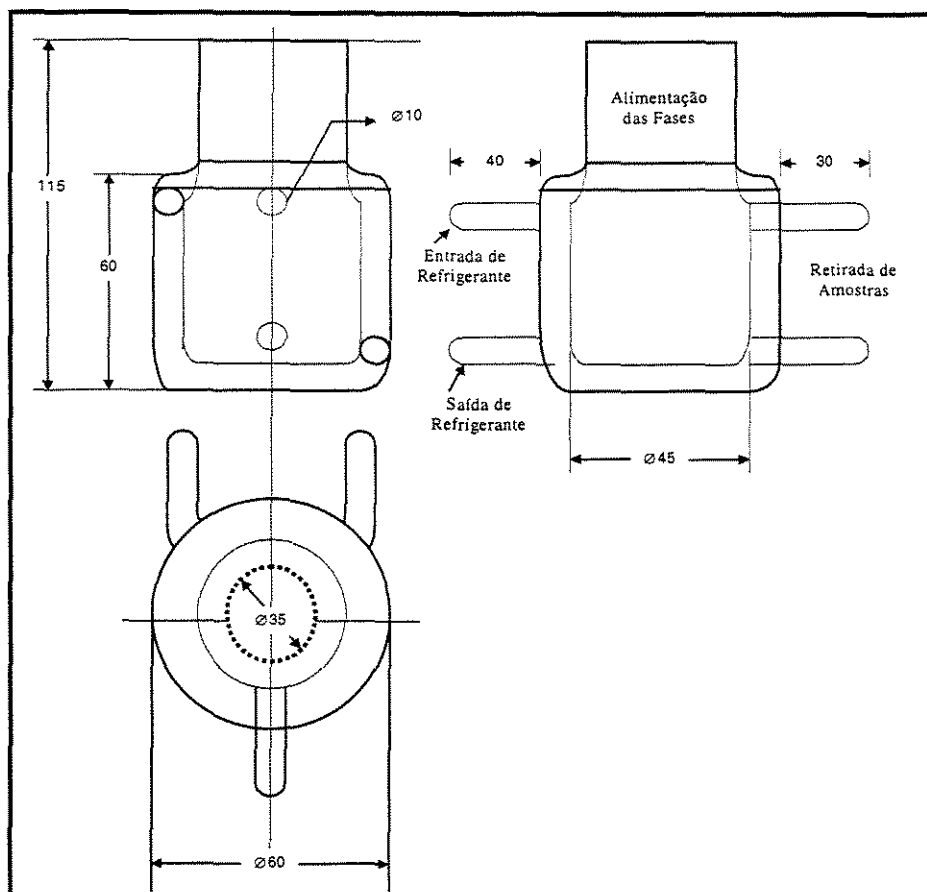


Figura III.1: Esquema da Célula de Equilíbrio Líquido - Líquido

Visando-se obter uma melhor visualização da formação das duas fases líquidas, as células foram construídas de vidro pirex, contendo um volume interno de aproximadamente 60 ml. A célula contém duas saídas laterais para a retirada das amostras das fases. Na parte exterior, cada célula contém um encamisamento, o qual permite assim a circulação da água termostaticada proveniente do banho termostático, objetivando-se manter a temperatura constante no interior da célula. Para se obter um melhor contato entre as fases, agitação mecânica é utilizada por meio de uma barra magnética.

III.3 - Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, não havendo a necessidade de uma caracterização prévia dos reagentes.

Para promover o contato das fases em uma célula, a mistura deve ser agitada vigorosamente utilizando-se um agitador magnético por um tempo mínimo de pelo menos 30 minutos, tempo suficiente para se realizar a completa homogeneização da maioria dos sistemas estudados. Somente para alguns sistemas, normalmente sistemas que foram formados na faixa de concentração em torno de 10% em sal, necessitou-se utilizar um tempo de agitação em torno de 1 hora. Tal tempo foi necessário para se obter um melhor controle na definição da formação do tipo de equilíbrio encontrado. O tempo mínimo de repouso necessário para se obter e estabelecer o equilíbrio foi de 12 horas. Atingido o equilíbrio, com as duas fases límpidas e transparentes e com a interface bem definida, retirou-se de 8-10 ml de amostra de cada fase, utilizando seringas plásticas de 10 ml.

III.4 – Análises

O ácido cítrico foi determinado por titulação ácido-base, os teores de água e álcool no solvente por cromatografia gasosa. O teor total de solvente e do sal foram determinados por evaporação do álcool e da água, diminuindo-se, da massa final, a quantidade de ácido cítrico previamente determinada no caso do sal e considerando-se o total evaporado no caso do total de solvente. Todas as análises foram feitas, no mínimo, em triplicata, visando-se melhor qualidade dos dados experimentais. Os desvios padrões médios obtidos foram $\pm 0,05\%_{\text{massa}}$ para água e álcool, $\pm 0,24\%_{\text{massa}}$ para o ácido cítrico e $\pm 0,42\%_{\text{massa}}$ para os sais.

III.4.1 - Concentração de Ácido Cítrico

A quantidade de ácido cítrico foi determinada pelo método para macro análises citado por Tiwari e Sharma (1970), sendo o ponto final da titulação determinado tanto pela viragem do indicador quanto por titulação potenciométrica. A descrição detalhada da metodologia de análise pode ser encontrada em Lintomen (1999).

III.4.2 - Concentração de Água e Álcool

As quantidades de água e álcool foram determinadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo VARIAN CG 3400.

Foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD), juntamente com uma coluna de inox (1 mx1/8") empacotada com Porapak-Q 80/100 mesh a uma temperatura de 180°C, o injetor a 240°C, o detector a 260°C e com uma temperatura no filamento de 280°C. A taxa de fluxo de gás hélio utilizada foi de 30 ml/min.

Como a amostra injetada contém ácido cítrico e sal, deve-se empregar uma pré-coluna de aço inox vazia, em série com a coluna empacotada de Porapak-Q, objetivando-se que ocorra a deposição do ácido cítrico e do sal, já que o mesmo se encontra no estado sólido à temperatura da coluna, evitando, assim contaminações e/ou entupimento da coluna principal. Curvas de calibração externas foram obtidas para as misturas água + 2-butanol e água + 1-butanol (Apêndice 1).

A descrição detalhada da metodologia de análise pode ser encontrada em Lintomen (1999).

III.4.3 - Concentração de Sal

Gravimetria foi utilizada para se determinar as frações de sólidos totais presentes em ambas as fases. Conhecendo-se a concentração de ácido cítrico em ambas as fases, determinada conforme item III.4.1, a concentração de sal foi obtida por diferença.

III.5 – Determinação dos Diagramas de Equilíbrio Líquido – Líquido: Seleção dos Sistemas a serem estudados

A seleção dos solventes 1-butanol e 2-butanol que foram avaliados como extratantes do ácido cítrico neste trabalho foi baseado no estudo realizado por Lintomen (1999). Os sais testados foram determinados baseados em estudos de classificação de efeito *salting-out* disponíveis na literatura, sua disponibilidade, e toxicidade. Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido ternários envolvendo os

sistemas água + (1-butanol ou 2-butanol) + sal foram determinados objetivando-se auxiliar a etapa de ajuste dos modelos termodinâmicos. Avaliação do efeito do sal sobre a distribuição do ácido cítrico entre as fases e sobre a seletividade foi realizada utilizando-se o 1-butanol como extratante e, na maioria dos experimentos, a concentração de sal foi fixada em torno de 5 e 10% em massa. Posteriormente, quando 2-butanol foi utilizado como extratante, somente *tie-lines* em uma concentração em torno de 12% em massa de ácido cítrico e 10% em massa de sal foram determinadas. A realização deste procedimento possibilitou a minimização do esforço experimental e a verificação se a mesma classificação do efeito *salting-out* foi encontrada quando 1-butanol foi utilizado como extratante. Portanto, somente os dois melhores sais foram utilizados na determinação dos diagramas de equilíbrio para o 2-butanol. Os sais estudados podem ser encontrados na Tabela III.1.

III.6 – Conclusões

A utilização da metodologia desenvolvida por Lintomen (1999) mostrou-se robusta na determinação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de acordo com os baixos desvios padrões médios obtidos para os sistemas estudados (item III.4). Algumas problemáticas foram encontradas durante a realização de toda a parte experimental deste estudo. Discussões sobre estas ocorrências podem ser encontradas no Capítulo IV.

Capítulo IV - Determinação Experimental dos Diagramas de Equilíbrio Líquido-Líquido Eletrolítico

IV.1 – Introdução

Baseando-se nos artigos publicados por Lintomen *et al.* (2000) e (2001) e Grinberg *et al.* (1991), 1 e 2-Butanol foram escolhidos como solventes para a determinação dos dados de equilíbrio. Primeiramente, com o intuito de se avaliar o efeito *salting-out* na recuperação do ácido cítrico, diferentes sais foram utilizados para se determinar os diagramas experimentais de equilíbrio no sistema ternário original água + 1-butanol + ácido cítrico. Foi escolhido o 1-butanol, ao invés do 2-butanol, que apresenta um coeficiente de distribuição maior, para se avaliar o efeito da adição de diferentes sais. Visto que o 1-butanol apresenta uma região heterogênea e seletividade maior do que o 2-butanol, espera-se que o efeito *salting-out* introduza um aumento mais significativo na região heterogênea do 1-butanol quando comparado ao 2-butanol. As concentrações de sais utilizadas na determinação dos dados de equilíbrio foram de 5 e 10% em massa na composição global do sistema. Tais concentrações foram utilizadas desde que equilíbrio líquido-líquido-sólido, equilíbrio líquido-sólido ou equilíbrio homogêneo (uma fase somente) não fossem obtidos. Simultaneamente foram obtidos os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários água + 1-butanol + sal que auxiliaram no ajuste dos modelos e métodos propostos.

Após a realização dos cálculos dos coeficientes de distribuição com relação aos sistemas água + 1-butanol + ácido cítrico + sal, espera-se que o efeito *salting-out* se reproduza quando o 2-butanol for utilizado como solvente, isto é, que o melhor sal neste estudo também seja o mais adequado quando o 2-butanol for utilizado. Para se confirmar esta suposição, somente células com a mesma concentração de ácido cítrico foram feitas, variando-se somente o tipo de sal utilizado. Foram avaliados somente os sistemas quaternários que não apresentaram equilíbrio líquido-líquido-sólido em concentração a 10% em massa de sal quando o 1-butanol foi utilizado como solvente. Neste estudo, desejava-se que, em todos os sistemas estudados, a adição de sal não diminuísse o

coeficiente de distribuição do componente desejado e, simultaneamente, aumentasse a seletividade e região heterogênea.

Todos os diagramas foram obtidos à temperatura de 25° C e pressão ambiente. Somente nos sistemas ternários (água + 1-butanol + ácido cítrico) e (água + 2-butanol + ácido cítrico) foi feita uma avaliação preliminar da influência da temperatura. Para cada sistema foram, em média, determinadas seis linhas de amarração. Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido experimentais serão apresentados neste capítulo em coordenadas retangulares, utilizando-se eixos cartesianos. O eixo x corresponderá à concentração de 1-butanol nas fases aquosa, orgânica e ponto de mistura, quando sistemas ternários forem avaliados, e corresponderá à concentração de 1-butanol em base livre de sal nas fases aquosa, orgânica e ponto de mistura, quando sistemas quaternários forem avaliados. O eixo y corresponderá sempre à concentração de ácido cítrico ou sal nas fases aquosas, orgânicas e ponto de mistura, quando sistemas ternários forem avaliados, e corresponderá à concentração de ácido cítrico em base livre de sal nas fases aquosa, orgânica e ponto de mistura, quando sistemas quaternários forem avaliados. Os dados de equilíbrio líquido-líquido estudados também serão apresentados em formas de Tabelas, contidos no Apêndice 2.

A opção pela representação dos diagramas experimentais de equilíbrio líquido - líquido quaternários em base livre de sal se deve ao fato de que, segundo Marcilla *et al.* (1995), a representação de sistemas quaternários como pseudoternários introduziria uma série de erros, uma vez que as linhas de amarração obtidas a partir de pontos de mistura quaternários poderiam não pertencer ao mesmo plano espacial. A linearidade dos pontos que representam cada linha de amarração mostra a boa qualidade dos dados obtidos experimentalmente. Os dados de equilíbrio líquido-líquido e os diagramas de equilíbrio serão apresentados em fração mássica e os diagramas de coeficientes de distribuição e seletividade foram calculados com base nas concentrações molares, como, normalmente, apresentados na literatura aberta. Neste capítulo, serão apresentados os diagramas de todos os sistemas estudados. A influência da concentração de sal na formação da região heterogênea dos sistemas quaternários será avaliada através de diagramas ternários em base livre de sal.

Diagramas comparativos de coeficiente de distribuição e seletividade serão apresentados para se verificar a influência do efeito *salting-out*.

IV.2 – Diagramas de Equilíbrio Obtidos por Lintomen (1999)

Lintomen (1999), reportou os diagramas de equilíbrio obtidos para os sistemas (água + 1-butanol + ácido cítrico), (água + 2-butanol + ácido cítrico) e (água + 2-butanol + ácido cítrico + NaCl₅ e 10% fração mássica) (Figuras IV.1 a IV.4).

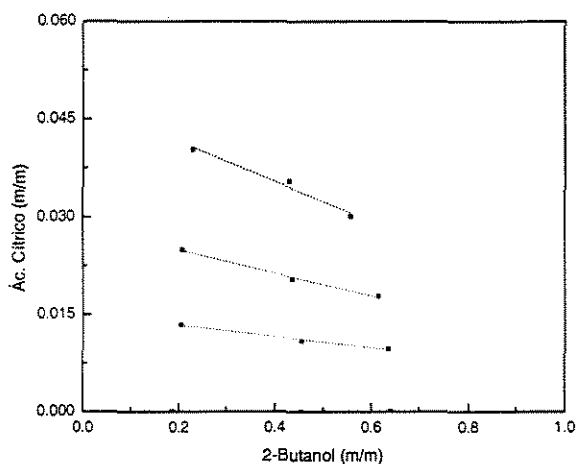


Figura IV.1: Diagrama de Equilíbrio Líquido - Líquido: Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol a 25° C

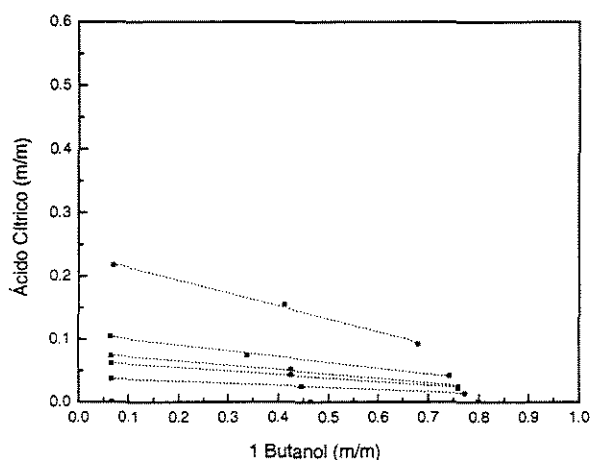


Figura IV.2: Diagrama de Equilíbrio Líquido - Líquido: Água + Ácido Cítrico + 1-Butanol à 25° C

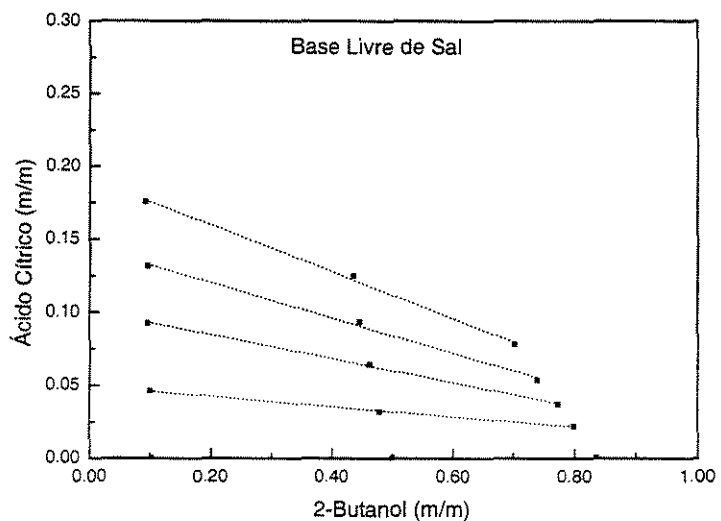


Figura IV.3: Diagrama de Equilíbrio Líquido - Líquido: Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol + 5% NaCl a 25° C

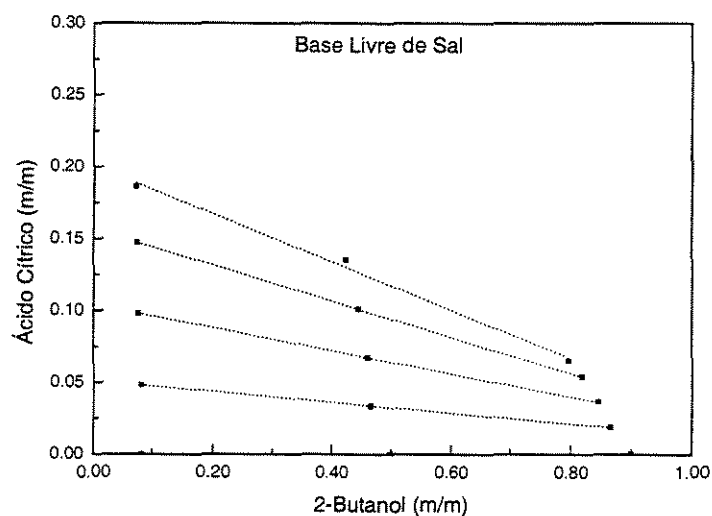


Figura IV.4: Diagrama de Equilíbrio Líquido - Líquido: Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol + 10% NaCl a 25° C

Lintomen (1999) concluiu que a adição de NaCl ao sistema ternário água + 2-butanol + ácido cítrico aumentou consideravelmente a sua região heterogênea, aumentado também a seletividade. Contudo, um pequeno decréscimo no coeficiente de distribuição foi verificado. Pinto *et al.* (2000) verificaram que, com a

simulação e otimização das variáveis do processo de extração líquido-líquido, este decréscimo não comprometeu o desempenho do processo, possibilitando que a realização de um estudo mais amplo do efeito *salting-out* seja realizado.

IV.3 – Diagramas de Equilíbrio Estudados Neste Trabalho

IV.3.1 – Introdução

Com o objetivo de se estudar a influência do efeito “*salting-out*” na recuperação de ácido cítrico, uma ampla variedade de sais foram testados. Com a seleção destes sais, objetivou-se realizar um amplo estudo da influência da utilização de diferentes ânions e cátions sobre o coeficiente de distribuição e sobre a seletividade. Diagramas ternários e quaternários foram estudados. Os sais utilizados foram: Cloreto de Lítio (LiCl), Cloreto de Magnésio Hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Acetato de Magnésio Tetra hidratado ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Cloreto de Cálcio Dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Sulfato de Potássio (K_2SO_4), Cloreto de Potássio (KCl), Iodeto de Potássio (KI), Sulfato de Sódio (Na_2SO_4), Cloreto de Sódio (NaCl), Acetato de Potássio ($\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e Nitrato de Sódio (NaNO_3).

A seguir, no item IV.3.2, será apresentada e descrita a estratégia de estudo desenvolvida, sendo que, nas Tabelas IV.1 a IV.8, as siglas ELL, ELLS e EL, representam equilíbrio líquido-líquido, equilíbrio líquido-líquido-sólido e região homogênea (1 fase somente), respectivamente, encontrados na concentração global dos sistemas. Posteriormente, no item IV.3.3 serão apresentados os diagramas de equilíbrio líquido-líquido estudados.

IV.3.2 – Estratégias Utilizadas no Desenvolvimento deste Estudo

IV.3.2.1 - Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Sal

No decorrer da realização dos experimentos surgiram alguns problemas relacionados à utilização da técnica de gravimetria para sais higroscópicos. No

caso de sais como, CaCl_2 , LiCl e MgCl_2 , devido à sua alta capacidade higroscópica, os resultados foram insatisfatórios, utilizando-se a técnica gravimétrica, de acordo com metodologia citada por Lintomen (1999) (secagem a estufa em temperatura controlada a 60°C). Este problema concentrou-se mais na fase aquosa, onde alta concentração de água e sal estão presentes, ocorrendo o encapsulamento de água nas amostras aquecidas na estufa. Tentou-se, primeiramente, quebrar este encapsulamento aumentando-se o tempo de secagem para se obter resultados de massa final constante e, ao mesmo tempo, diminuindo-se a quantidade de amostra adicionada, mas nenhuma melhora foi alcançada. Os encapsulamentos foram detectados nestes sistemas a partir de uma concentração de sais no ponto de mistura acima de 9%, exceto para CaCl_2 , para o qual esta concentração foi acima de 11% em massa. Como estes sais apresentam uma temperatura de fusão acima de 800°C , optou-se por realizar as análises gravimétricas a 100°C , objetivando-se o não encapsulamento das amostras. Este aumento não acarreta nenhum problema, visto que, na literatura, análises gravimétricas para sistemas contendo água – solvente orgânicos – sal são realizadas, normalmente, a 120°C (Aznar *et al.* 2000). O aumento da temperatura de secagem forneceu o resultado esperado, *i.e.*, o encapsulamento das amostras foi evitado. A Tabela IV.1 lista todos os sistemas ternários utilizando-se 1-butanol.

Tabela IV.1: Sistemas Ternários Estudados neste Trabalho Utilizando-se 1 Butanol como Solvente a 25°C .

Sistemas	Sistemas
Água + 1-Butanol + MgCl_2	Água + 1-Butanol + CaCl_2
Água + 1-Butanol + LiCl	Água + 1- Butanol + NaCl
Água + 1-Butanol + KI	Água + 1-Butanol + KCl
Água + 1-Butanol + Na_2SO_4	Água + 1-Butanol + $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
Água + 1-Butanol + $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

No apêndice 3 uma comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho com os dados experimentais disponíveis na literatura foi realizada. Devido a diferenças entre as respostas cromatográficas obtidas das amostras injetadas e entre as amostras padrões previamente realizadas para se determinar as curvas de calibrações externas do cromatógrafo, uma extensão da curva foi realizada. Os resultados contidos no Apêndice 3 mostram que com a utilização da nova curva de calibração, os dados de equilíbrio são reproduzidos de maneira satisfatória.

IV.3.2.2 - Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico (Influência da Temperatura)

A Tabela IV.2 apresenta um estudo preliminar da influência da temperatura sobre o ELL do sistema ternário água + 1-butanol + ácido cítrico.

Tabela IV.2: Sistemas Ternários Estudados neste Trabalho Utilizando-se 1 Butanol como Solvente: Influência da Temperatura

Sistemas	Sistemas
Água + 1 Butanol + Ácido Cítrico (15°C)	Água + 1 Butanol + Ácido Cítrico (5,5°C)

As metodologias experimentais aplicadas a estes sistemas não apresentaram problemas durante a realização deste estudo.

IV.3.2.3 - Sistemas Quaternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + Sal

A Tabela IV.3 apresenta os sistemas quaternários estudados utilizando o 1-butanol como solvente.

Tabela IV.3: Sistemas Quaternários Estudados neste Trabalho Utilizando-se 1 Butanol como Solvente a 25°C.

Sistemas	Sistemas
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KI	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KI
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KCl	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KCl
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 8% CaCl ₂	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% CaCl ₂
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% LiCl	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 4% CaCl ₂
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl ₂	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% LiCl
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl ₂	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl ₂
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% Na ₂ SO ₄	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Na ₂ SO ₄ **
Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% K ₂ SO ₄	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% K ₂ SO ₄ **

(** ELLS)

No decorrer da realização do trabalho, alguns problemas foram encontrados, onde os sistemas quaternários montados a 10% em massa de MgCl₂ e LiCl apresentaram o mesmo problema de encapsulamento anteriormente citados (item IV.3.2.1). Contudo, a presença de ácido cítrico nas amostras impossibilita a tentativa de secagem a 100°C, devido à degradação do ácido cítrico. Portanto, uma técnica que aumenta a superfície de contato foi utilizada, através da utilização de esferas de vidro, possibilitando a obtenção de resultados confiáveis. Instabilidade também foi verificada quanto à metodologia de determinação de ácido cítrico quando 10% em massa de LiCl foi utilizado no ponto de mistura. Um estudo total do tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio foi realizado. Posteriormente, quando acetato de magnésio foi avaliado, frações negativas de sólidos foram encontradas. Um estudo preliminar do que poderia estar acontecendo foi realizado. Uma explanação mais detalhada é fornecida no Apêndice 4.

IV.3.2.4: Sistemas Quaternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + Sal

Como discutido no item IV.1, células com, aproximadamente, a mesma concentração de ácido cítrico foram montadas com o objetivo de se verificar se a reprodução do efeito *salting-out* teria o mesmo comportamento quando o 2-butanol fosse utilizado como solvente. A utilização deste procedimento minimizou o tempo experimental, evitando-se, assim, a determinação de todos os diagramas de equilíbrio novamente. As Tabelas IV.4(a e b) apresentam os sistemas estudados e os resultados obtidos.

Tabela IV.4(a): Sistemas Quaternários Testes Utilizando-se o 2-Butanol como Solvente a 25°C.

Sistemas	Sistemas
Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% MgCl ₂	Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% CaCl ₂
Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% NaCl	Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% KCl
Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% LiCl	Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% KI (***)
Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% Na ₂ SO ₄ (**)	Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% K ₂ SO ₄ (**)
Água + 2-Butanol + 12% Ácido Cítrico + 10% NaNO ₃	

(** ELLS); (***) EL)

Tabela IV.4(b): Coeficiente de Distribuição do Ácido Cítrico em Massa em Função do Tipo de Sal Utilizado para o 2-Butanol como Solvente

Sal (10% massa)	% _{massa} Ácido Cítrico	Ponto Mistura	Coeficiente de Distribuição
MgCl ₂	11,25		1,3572
CaCl ₂	11,33		0,7625
NaCl	11,18		0,5373
KCl	11,11		0,3088
LiCl	11,17		1,2943
NaNO ₃	12,07		0,6088

Portanto, a determinação completa dos diagramas de fases para os sistemas água + 2-butanol + ácido cítrico + sal foi realizada somente para os dois melhores sais, MgCl_2 e LiCl (Tabela IV.5). Estes sais apresentaram a maior influência no coeficiente de distribuição do ácido cítrico entre as fases.

Tabela IV.5: Sistemas Quaternários Estudados neste Trabalho Utilizando-se o 2-Butanol como Solvente a 25°C

Sistema	Sistema
Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl_2	Água + 2 Butanol + Ácido Cítrico + 10% LiCl

Aqui também, visando-se melhorias durante os ajustes dos modelos, os respectivos diagramas de equilíbrio ternários para os sistemas água + 2-butanol + sal foram obtidos (Tabela IV.6).

Tabela IV.6: Sistemas Ternários Estudados neste Trabalho Utilizando-se 2-Butanol como Solvente à 25°C

Sistemas	Sistemas
Água + 2-Butanol + LiCl	Água + 2-Butanol + MgCl_2

Nestes sistemas, os mesmos procedimentos dos itens IV.3.2.1 e IV.3.2.3, com relação aos sistemas ternários e quaternários, foram utilizados.

IV.3.2.5 - Sistemas Ternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico (Influência Preliminar da Temperatura)

O estudo da influência da temperatura no sistema água + 2-butanol + ácido cítrico possibilitou somente a montagem de células com, até no máximo, 2%_{massa} de ácido cítrico na composição global, pois quando esta concentração foi aumentada, uma turbidez foi observada nas fases (o que significa que o equilíbrio de fase não foi atingido), impossibilitando a retirada das amostras, mesmo quando

um tempo de equilíbrio superior a 24 horas foi utilizado. Por este motivo, este sistema não foi quantificado neste trabalho (Tabela IV.7).

Tabela IV.7: Sistemas Ternários Estudados nesta Tese Utilizando-se 2 Butanol como Solvente: Influência da Temperatura

Sistema
Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico (15°C)

IV.3.3 Diagramas de Equilíbrio Líquido-Líquido Estudados

IV.3.3.1 Introdução

Vários trabalhos disponíveis na literatura relatam a importância do estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários contendo água + solvente orgânico + sal, devido ao interesse em aplicações diversas na área de engenharia química (Gomis *et al.*, 1999). Este efeito, denominado efeito *salting-out*, descreve o decréscimo em solubilidade do solvente orgânico na presença de sais inorgânicos (fase aquosa). Com relação à fase orgânica, a solubilidade de água no solvente também, usualmente, decresce quando sal é adicionado. Moléculas de água solvatando íons salinos fazem com que haja uma melhor separação entre água e solvente orgânico. Assim, quanto maior a concentração de sal, menor é a solubilidade da água no solvente orgânico (Gomis *et al.*, 1999).

Este capítulo apresenta os diagramas de equilíbrio líquido-líquido determinados neste trabalho. Discussões sobre o efeito da adição de eletrólitos nos sistemas foram efetuados.

IV.3.3.2 – Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Sal

As Figuras IV.5 a IV.13 mostram os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas água + 1-butanol + sal.

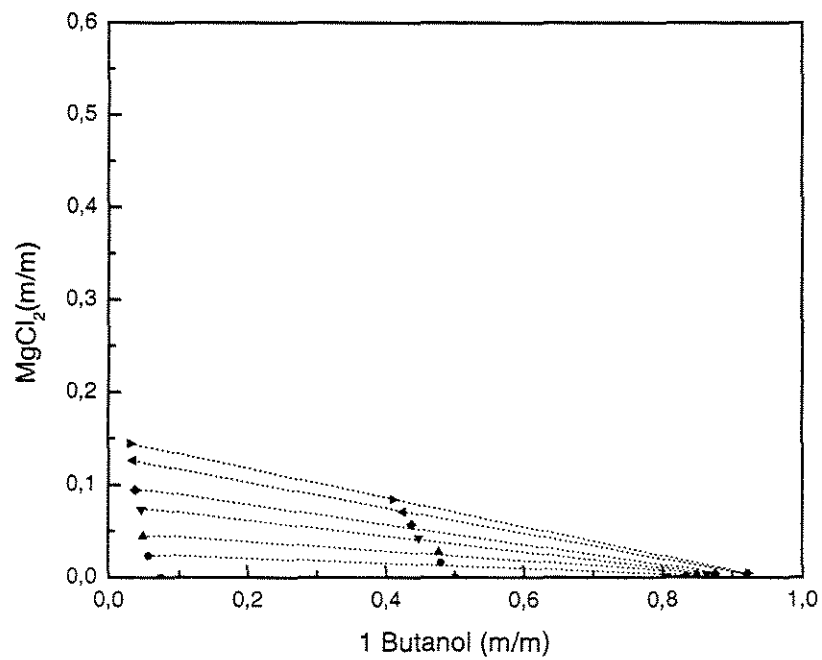


Figura IV.5: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + MgCl_2 a 25°C

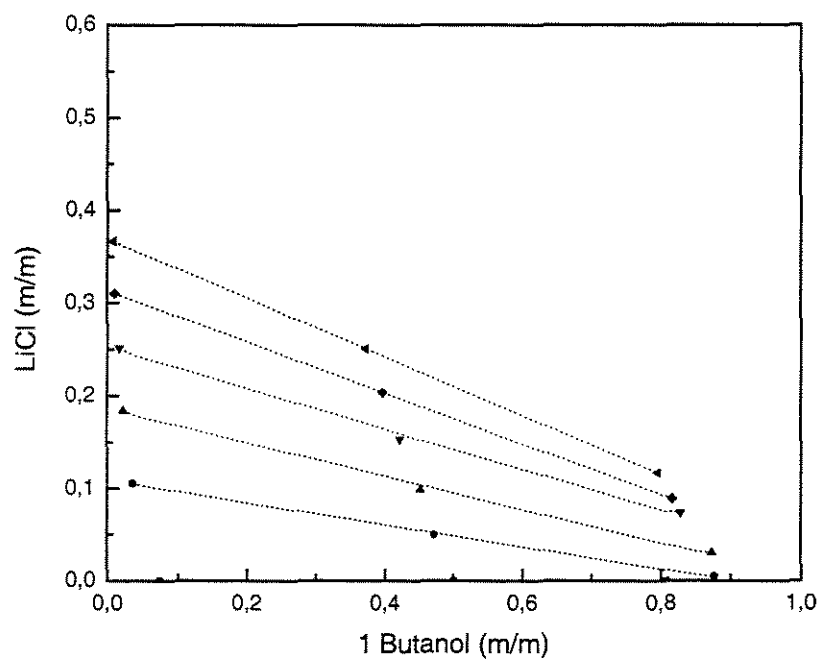


Figura IV.6: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + LiCl a 25°C

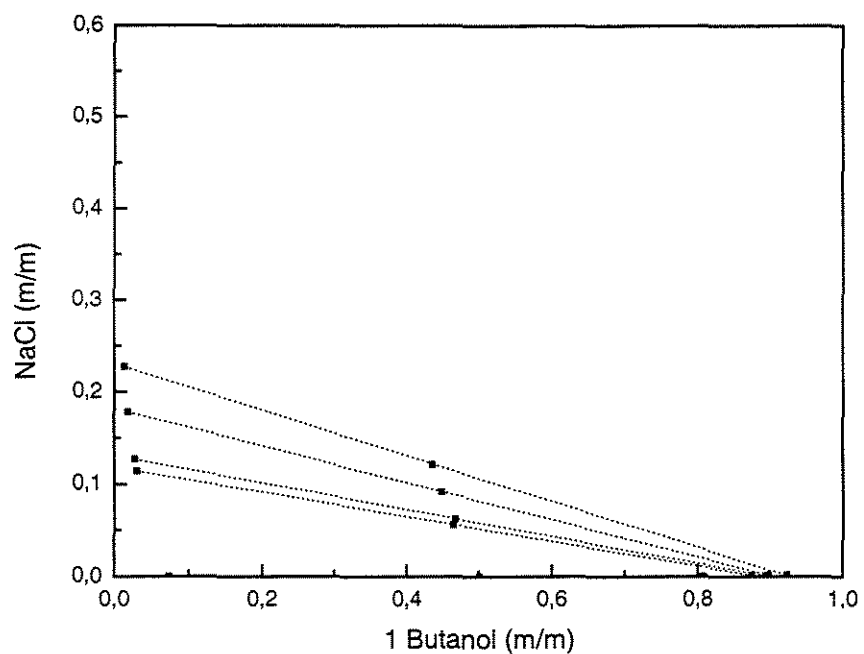


Figura IV.7: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + NaCl a 25°C

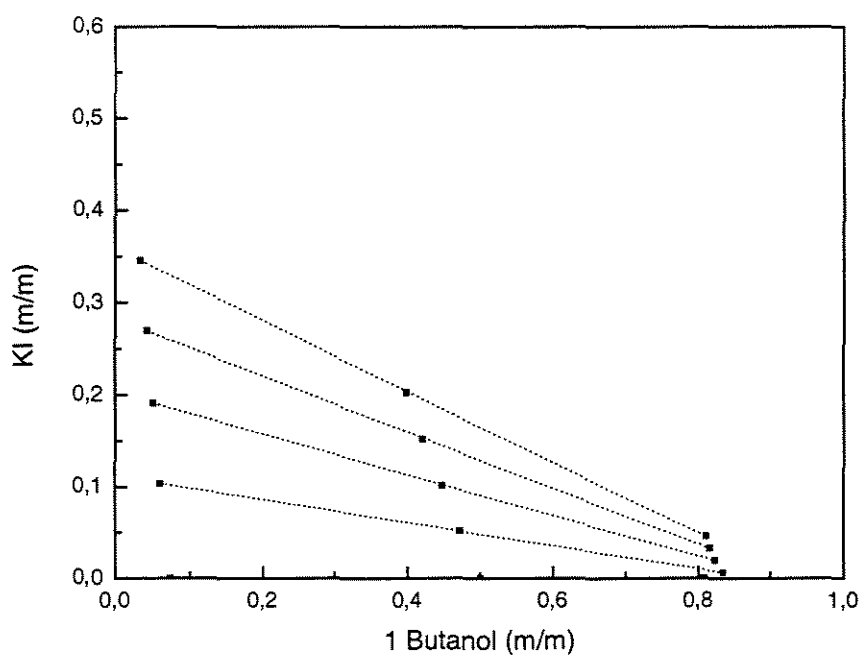


Figura IV.8: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + KI a 25°C

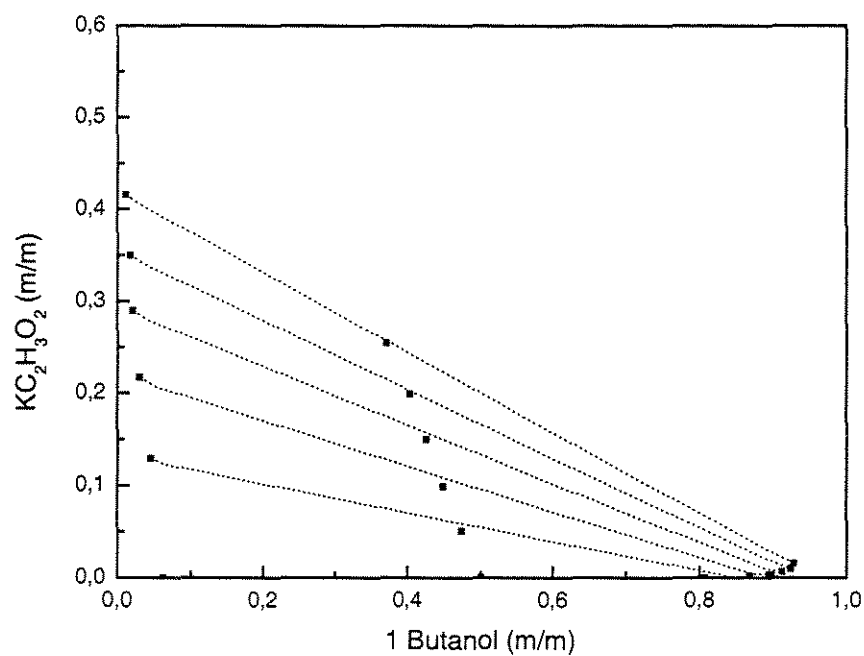


Figura IV.9: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a 25°C

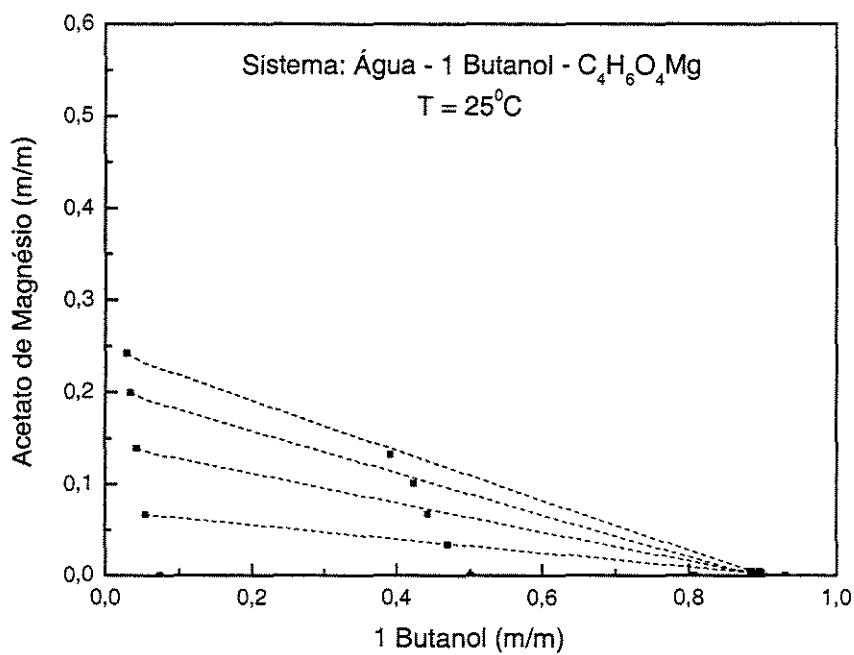


Figura IV.10: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg}$ a 25°C

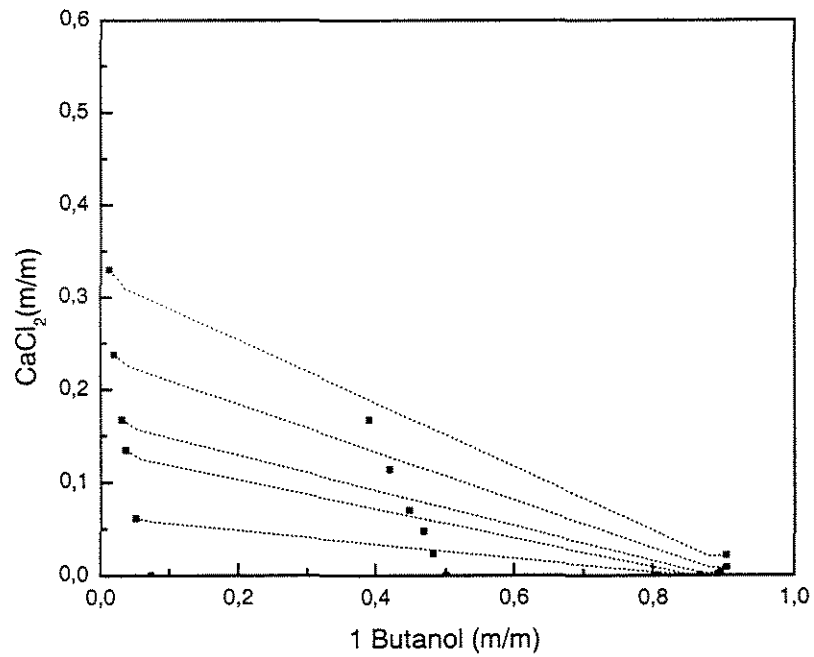


Figura IV.11: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + CaCl_2 a 25°C

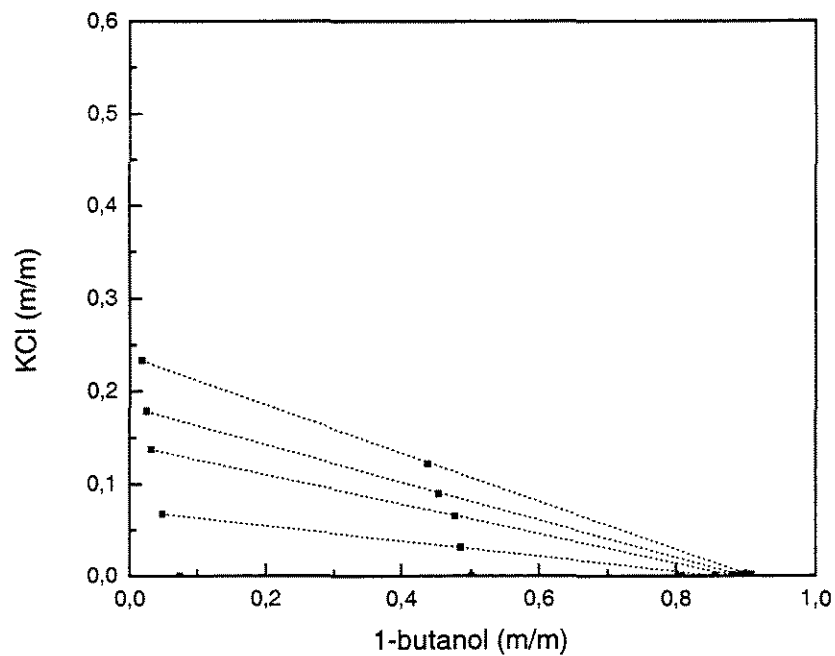


Figura IV.12: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + KCl a 25°C

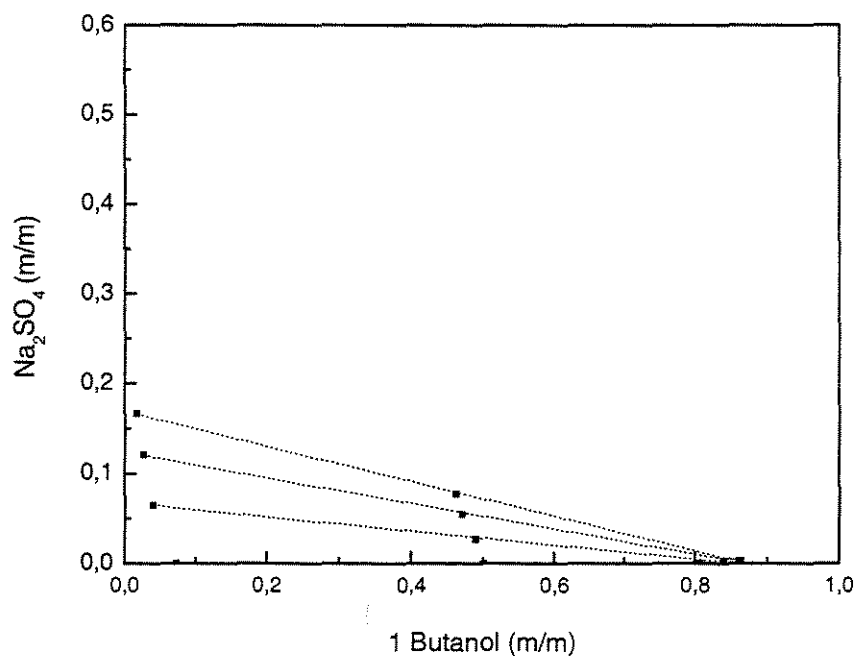
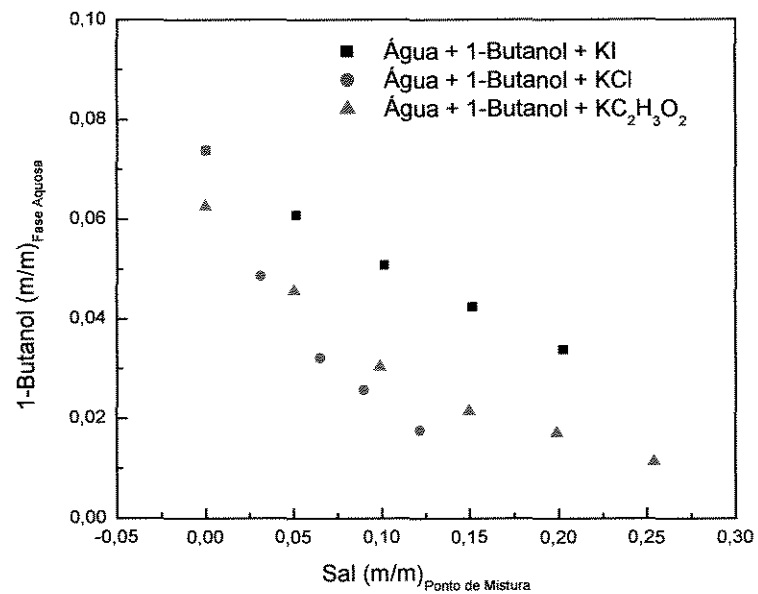
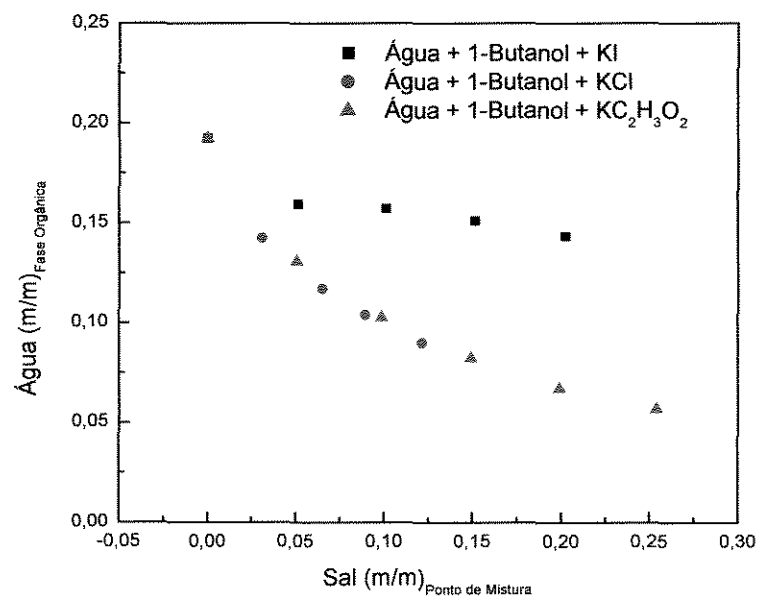


Figura IV.13: Diagrama de ELL: Água + 1-Butanol + Na₂SO₄ a 25°C

As Figuras IV.14 a IV.16 mostram o efeito da utilização do sal na concentração de 1-butanol na fase aquosa e na concentração de água na fase orgânica. Os resultados mostram que a adição de sal no sistema água – solvente orgânico apresentou o efeito usual, isto é, a adição de sal no sistema promoveu um decréscimo em ambas as solubilidades, do solvente na fase aquosa e da água na fase orgânica. Contudo, conforme dados presentes neste trabalho e também verificado por Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997) e por Gomis *et al.* (1999), o efeito da adição de LiCl no sistema água + 1-butanol apresenta um comportamento não usual. Na Figura IV.16.(b), verifica-se que a concentração de água na fase orgânica cai bruscamente com o aumento da concentração de LiCl na composição global (efeito usual), mas após uma certa composição de sal, a concentração de água na fase orgânica se apresenta com menor variação (comportamento não usual), ao invés de continuar a diminuir com o aumento da concentração de LiCl no sistema.

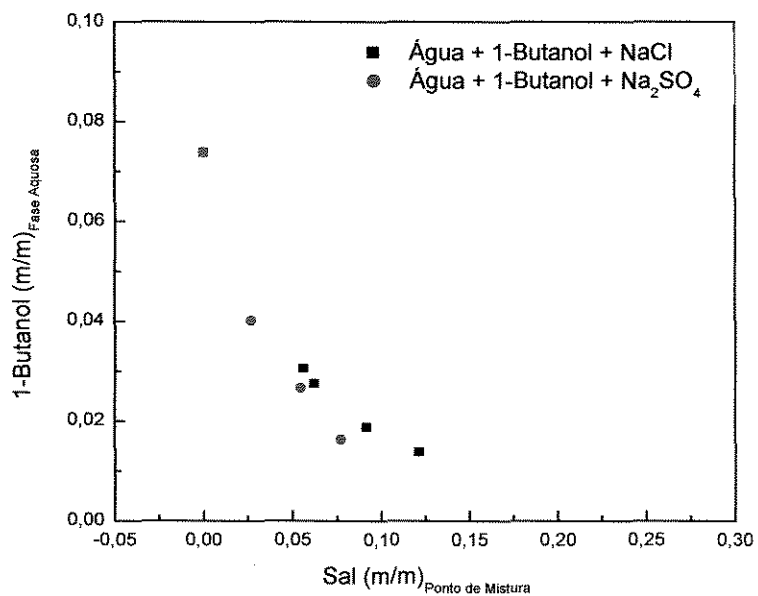


(a) : Influência da Concentração de Sais de Potássio *versus* Concentração de 1-Butanol

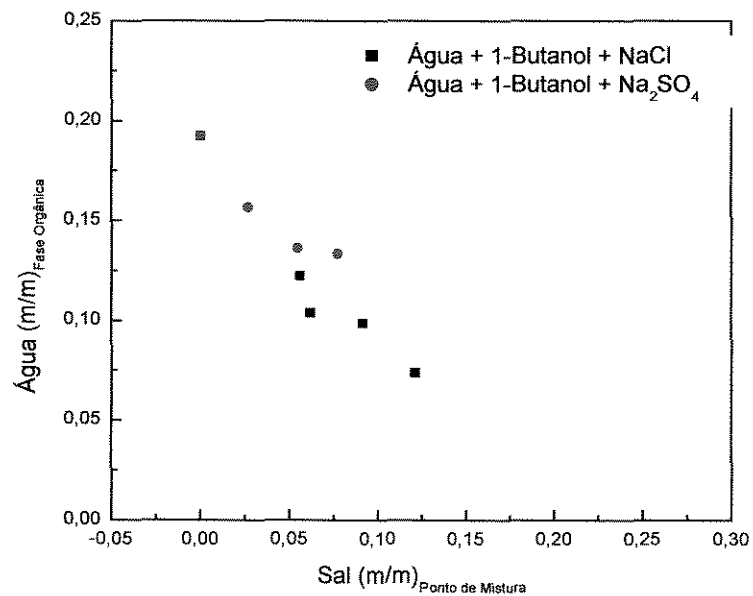


(b) : Influência da Concentração de Sais de Potássio *versus* Concentração de Água

Figura IV.14: Efeito da Adição de Diferentes Sais de Potássio no Sistema Água + 1-Butanol a 25°C

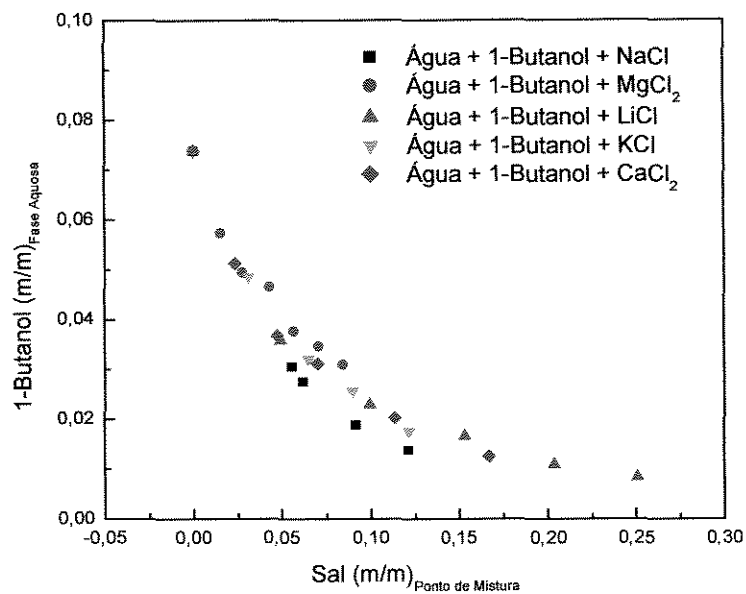


(a) : Influência da Concentração de Sais de Sódio *versus* Concentração de 1-Butanol

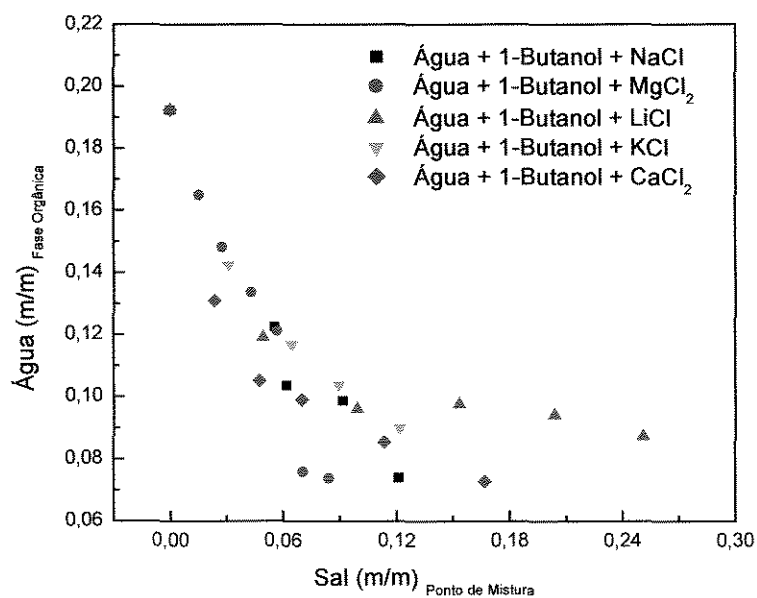


(b) : Influência da Concentração de Sais de Sódio *versus* Concentração de Água

Figura IV.15: Efeito da Adição de Diferentes Sais de Sódio no Sistema Água + 1-Butanol a 25°C



(a) : Influência da Concentração de Sais de Cloro *versus* Concentração de 1-Butanol



(b) : Influência da Concentração de Sais de Cloro *versus* Concentração de Água

Figura IV.16: Efeito da Adição de Diferentes Sais de Cloro no Sistema Água + 1-Butanol a 25°C

O comportamento do 1-butanol na fase orgânica pode ser verificado na Figura IV.17, em função da concentração de sal. Uma comparação foi feita entre os dados obtidos neste trabalho e os obtidos por Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997). Os dados mostram que, quando o LiCl foi utilizado, a concentração de 1-butanol apresenta um máximo, próximo a 2%_(m/m) de concentração de LiCl, decrescendo logo após. A provável explicação para o comportamento não usual deste sistema pode estar relacionada aos diferentes efeitos de solvatação apresentados pelos sais estudados. Em soluções aquosas de solventes orgânicos, íons solvatam com ambos, água e co-solvente (Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997), mas, usualmente, a água é o componente preferido para solvatação (Zerres e Prausnitz, 1994; citado por Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997). Para os sistemas que apresentam um comportamento usual, considera-se que os íons são solvatados inteiramente pela água, enquanto que para o sistema apresentando LiCl, o equilíbrio de solvatação muda com a mudança na concentração de sal, com ambos os componentes tomando parte na solvatação dos íons (Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997; Gomis *et al.*, 1999). Este comportamento poderia ser visto como um suporte adicional à tese de que o fenômeno da hidratação deveria ser tratado como um equilíbrio de vários estágios de hidratação, como detalhado por Stokes e Robinson (1973), citado por Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997).

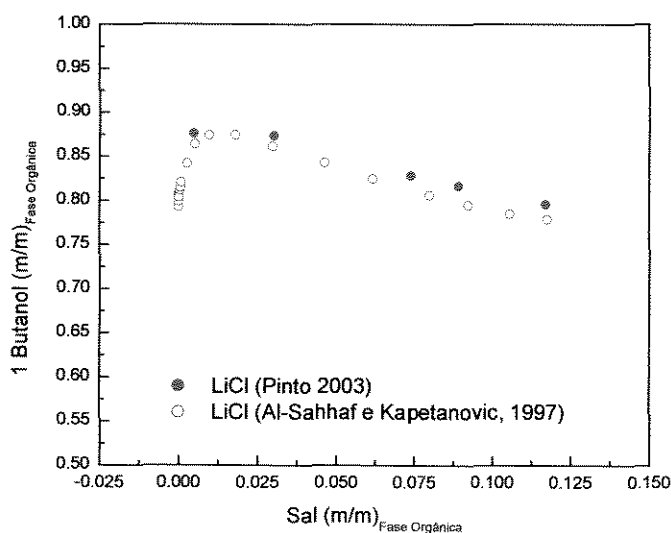


Figura IV.17: Comportamento não Usual Apresentada na Fase Orgânica

Gomis *et al.* (1999) concluíram que o efeito observado por Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997), quando a concentração de sal na fase orgânica cresce, tanto a água como o solvente orgânico tomam parte na solvatação dos íons. Portanto, com o aumento da concentração de sal na fase orgânica, aumenta o número de íons solvatados pela água e solvente, efeito este verificado pelo aumento da solubilidade da água e do sal na fase orgânica (Figuras IV.17 e IV.18).

Na literatura, verificam-se alguns trabalhos que reportam a eficiência do efeito “*salting-out*” na seguinte ordem: LiCl > NaBr > KBr > KI (Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997); NaCl > KCl (Gomis *et al.*, 1994); LiCl > NaCl > KCl (Eisen e Joffe, 1966).

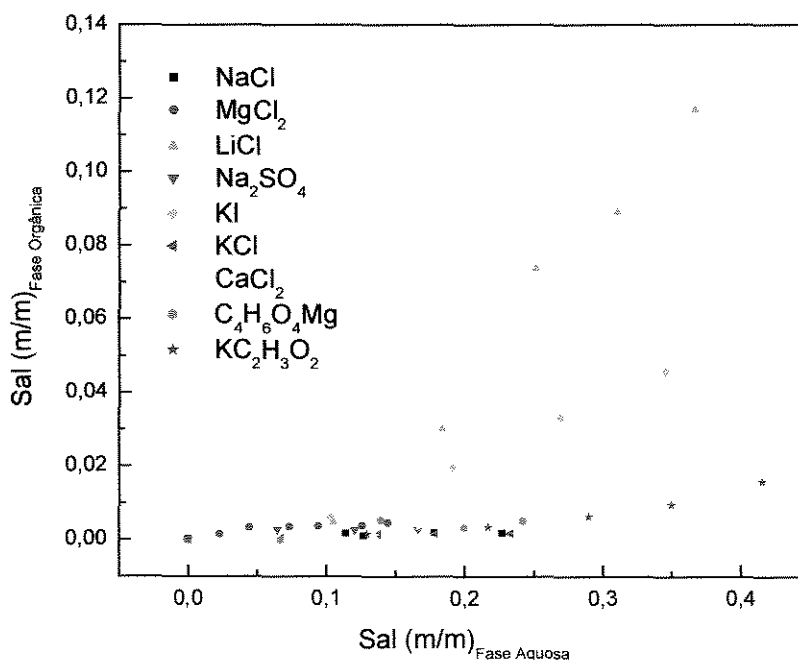


Figura IV.18: Distribuição do Sal entre as Fases

A teoria mais utilizada para se explicar qualitativamente o efeito *salting-out* é a Teoria da Hidratação (Gomis *et al.*, 1994 e 1999). De acordo com os autores, cada íon sal apresenta um número constante de moléculas de água orientadas em forma de camadas ao redor do sal. Esta ligação com a água é, então, não disponível como solvente para o não eletrólito, diminuindo a solubilidade do

solvente polar. Os autores relataram, também, que os íons de Na^+ transportam mais moléculas de água do que o íon K^+ . Portanto, maior eficiência do efeito *salting-out* foi observado para o NaCl quando comparado ao KCl. Contudo, Li *et al.* (1995) relataram que para os sistemas estudados por eles, algumas vezes, o KCl apresentou um efeito *salting-out* maior que o NaCl, sendo o KBr o menos efetivo. Tais resultados levaram os autores a sugerirem que a hidratação de ambos, cátions e ânions, assim como o tipo de solvente a ser *salted-out*, mostra-se importante no estudo da eficiência do sal.

Desai e Eisen (1971) estudaram o efeito *salting-out* sobre a distribuição dos ácidos acético, propiônico e butírico entre água e benzeno. Os autores reportaram que a eficiência do efeito *salting-out* decresce na seguinte ordem: $\text{MgCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$. O efeito *salting-out* está relacionado com a remoção efetiva das moléculas de solvente da fase aquosa. Neste trabalho, verifica-se, também, que o efeito *salting-out* é função da concentração de sal no ponto de mistura, tendo como restrição que a condição de equilíbrio líquido-líquido seja sempre alcançada e a solubilidade do sal no sistema.

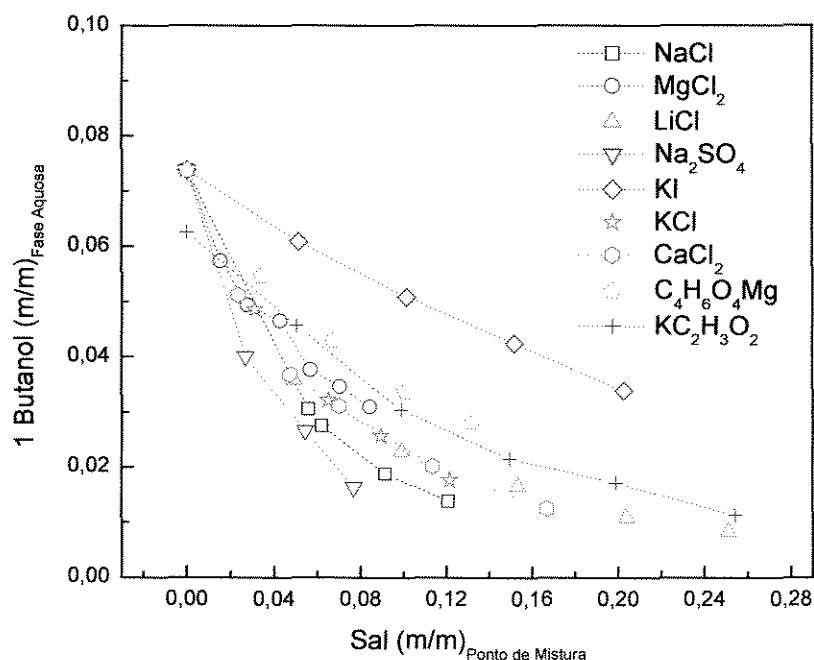


Figura IV.19: Classificação do Efeito *Salting-out* para Água + 1-Butanol + Sal a 25°C

Portanto, o efeito *salting-out* foi classificado em duas faixas de concentrações de sal no ponto de mistura. A Tabela IV.8 apresenta os resultados.

Tabela IV.8: Classificação do Efeito *Salting-out* em Função da Concentração de Sal no Ponto de Mistura

Faixa de Concentração de Sal no Ponto de Mistura (m/m)	Eficiência do Efeito <i>Salting-out</i> Decresce na Seguinte Ordem:
0,0000 a 0,0800	$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{LiCl} > \text{KCl} > \text{MgCl}_2 > \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 > \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg} > \text{KI}$
0,0800 a 0,2500	$\text{LiCl} > \text{CaCl}_2 > \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{KCl} > \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg} > \text{MgCl}_2 > \text{KI}$

Trabalhos da literatura relatam que o MgCl_2 apresenta um efeito *salting-out* mais pronunciado do que o observado aqui, como citado no parágrafo anterior. Como os dados obtidos neste trabalho foram feitos em baixas concentrações de MgCl_2 no ponto de mistura, acredita-se que com o aumento da concentração de MgCl_2 no sistema (sendo o MgCl_2 altamente solúvel em água) ocorra um maior decréscimo na concentração de 1-butanol na fase aquosa, aumentando o seu efeito. Uma verificação da extensão do efeito *salting-out* para concentrações mais elevadas para o Na_2SO_4 e o NaCl não foram obtidas pelo fato destes sais apresentarem baixa solubilidade na mistura binária original (água + 1-butanol).

IV.3.3.3 Sistemas Ternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico: Influência da Temperatura

As Figuras IV.20 e IV.21 apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + 1-butanol + ácido cítrico a 15 e 5,5°C.

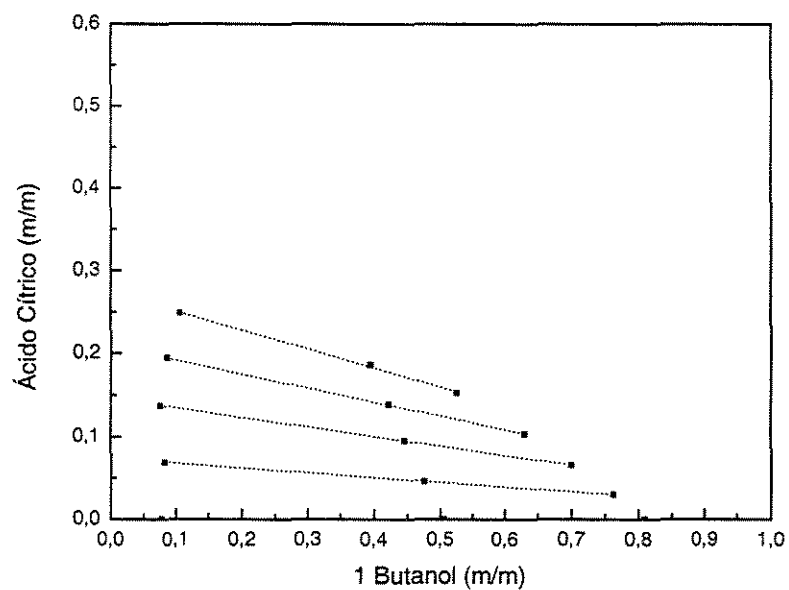


Figura IV.20: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico a 15°C

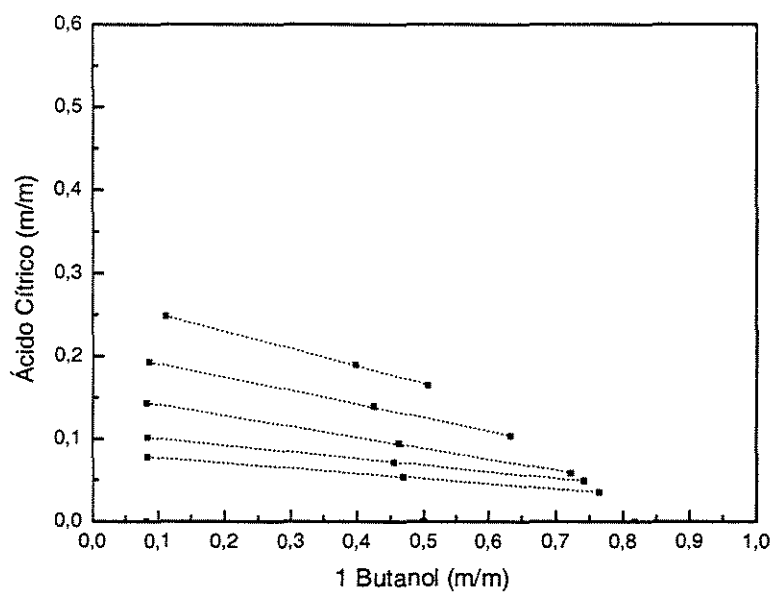


Figura IV.21: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico a 5,5°C

Verifica-se que a diminuição da temperatura praticamente não influencia a formação da região heterogênea. Isto fica ainda mais evidente quando se compara os dados obtidos por Lintomen (1999) (Figura IV.22).

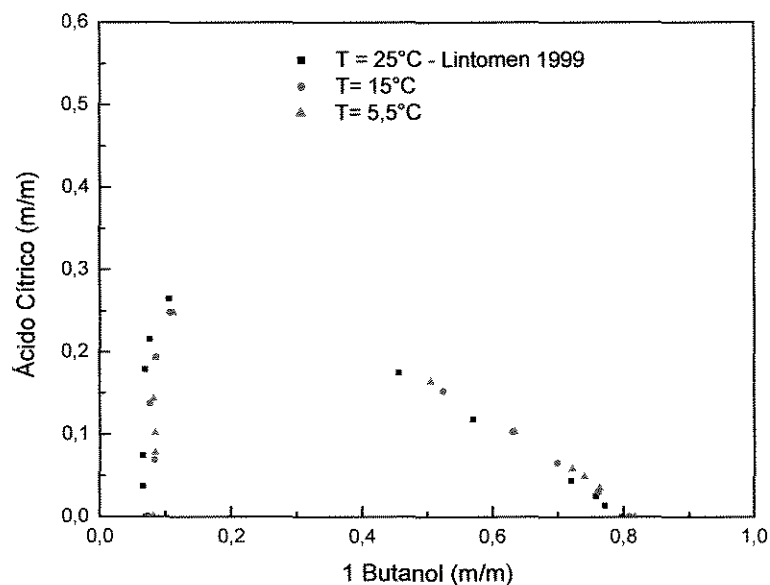


Figura IV.22: Influência na Região Heterogênea para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico

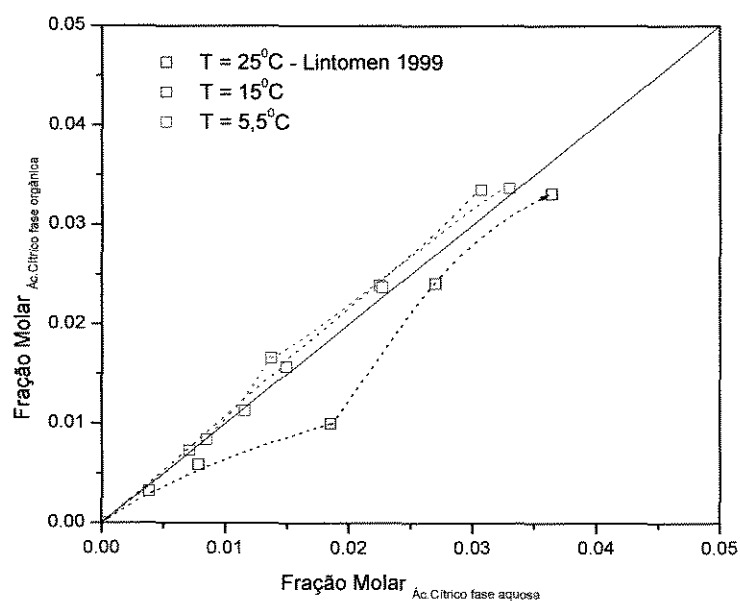


Figura IV.23: Coeficiente de Distribuição para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico

A diminuição da temperatura para 15°C acarretou um aumento no coeficiente de distribuição do ácido cítrico. Quando uma nova diminuição na temperatura foi feita, até 5,5°C, praticamente não houve mudanças significativas no coeficiente de distribuição (Figura IV.23).

IV.3.3.4 – Sistemas Quaternários: Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + Sal

As Figuras IV.24 a IV.38 apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + 1-butanol + ácido cítrico + sal em base de fração mássica. O alinhamento dos dados experimentais mostra que o balanço de massa foi obedecido, apresentando pequeno desvio, confirmando a boa qualidade destes dados.

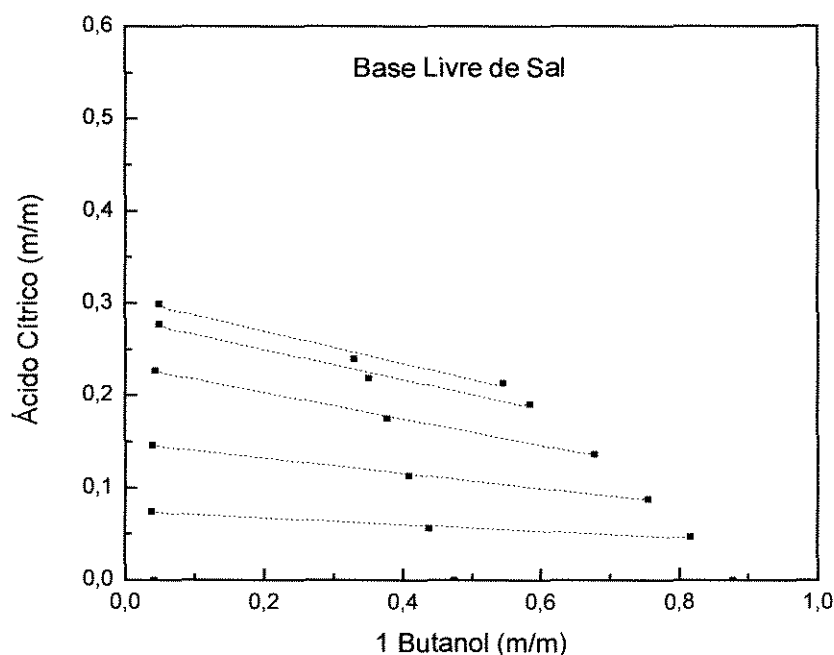


Figura IV.24: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% LiCl a 25°C

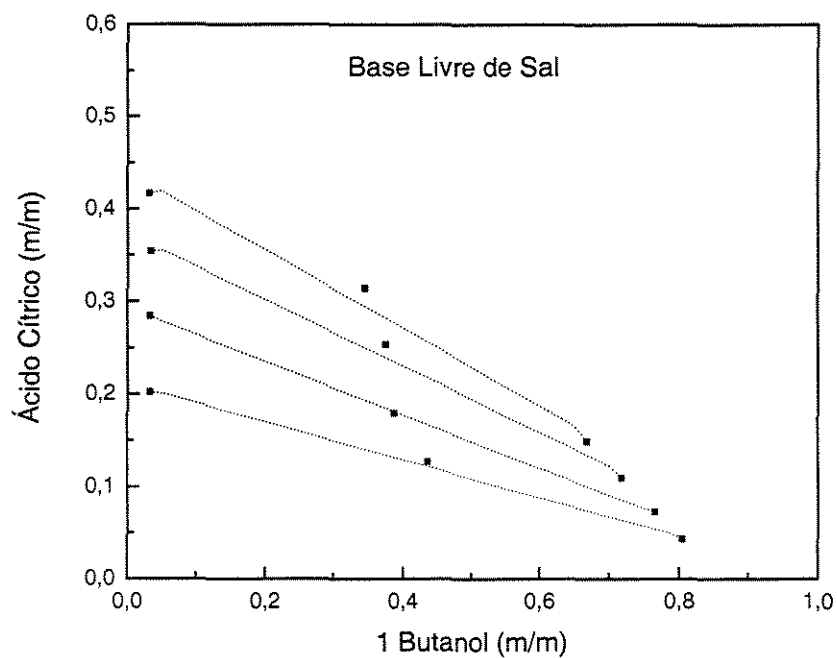


Figura IV.25: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5 % K_2SO_4 a 25°C

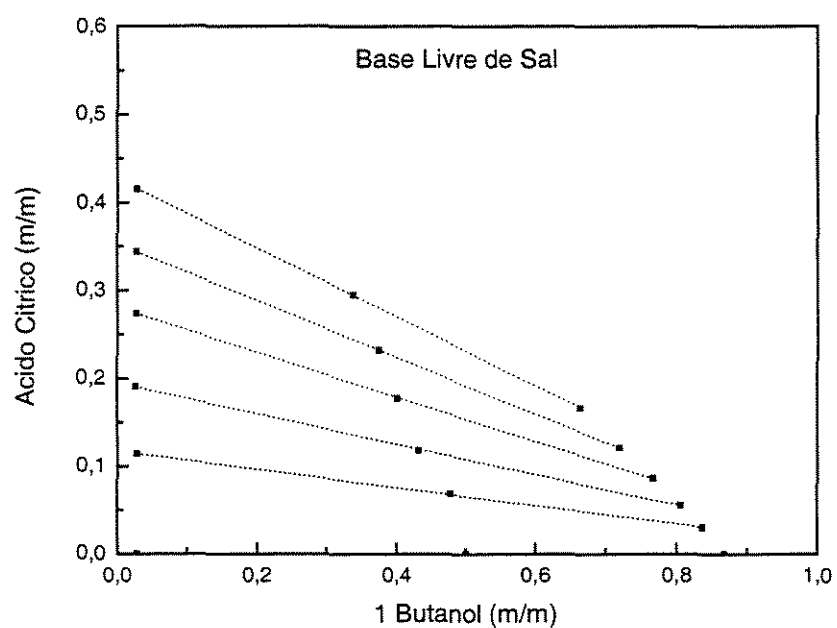


Figura IV.26: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5 % Na_2SO_4 a 25°C

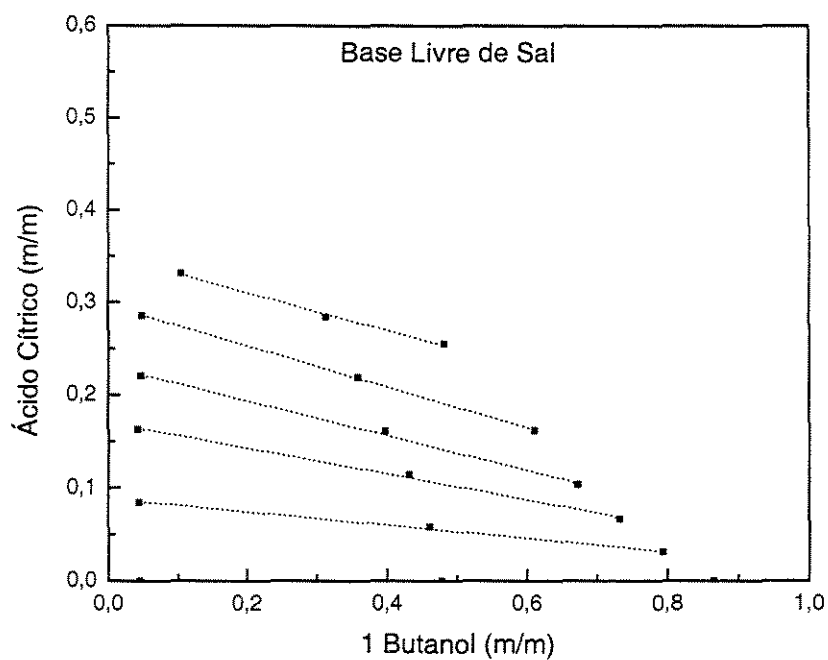


Figura VI.27: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 4% CaCl_2 a 25°C

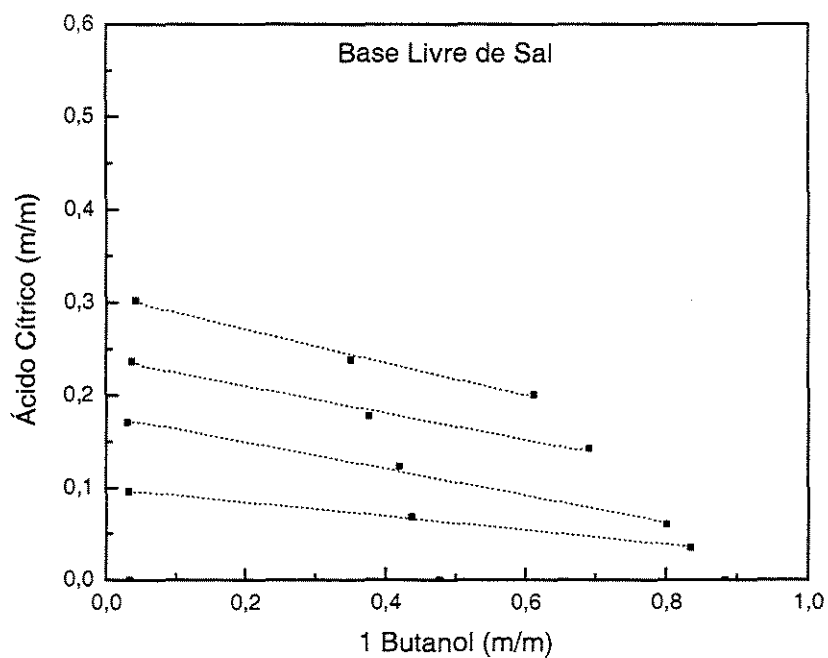


Figura VI.28: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 8% CaCl_2 a 25°C

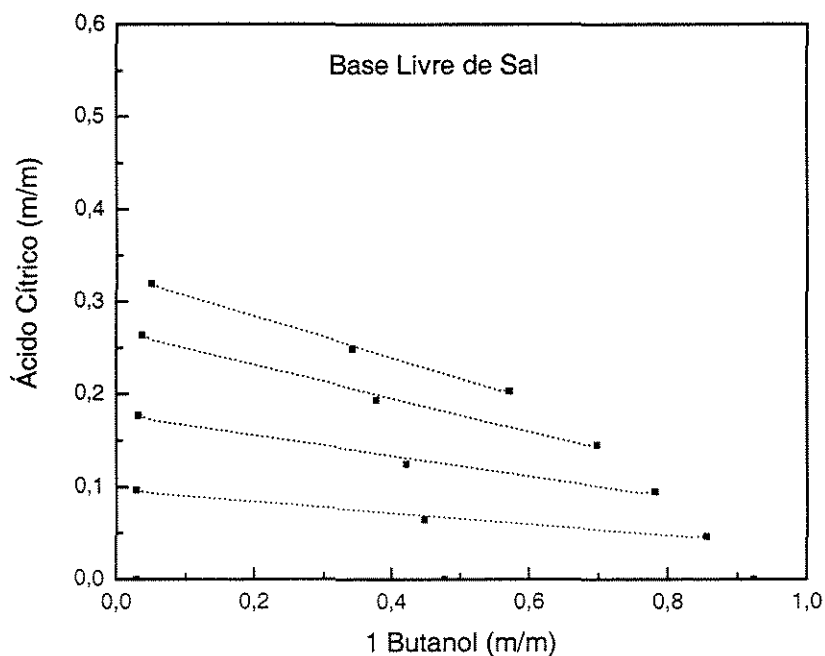


Figura IV.29: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Ca_2Cl_2 a 25°C

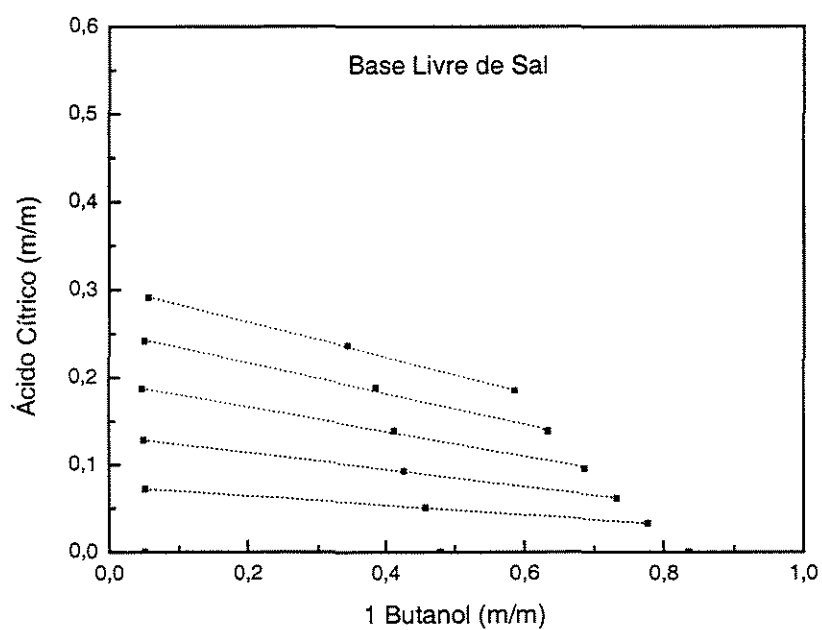


Figura IV.30: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl_2 a 25°C

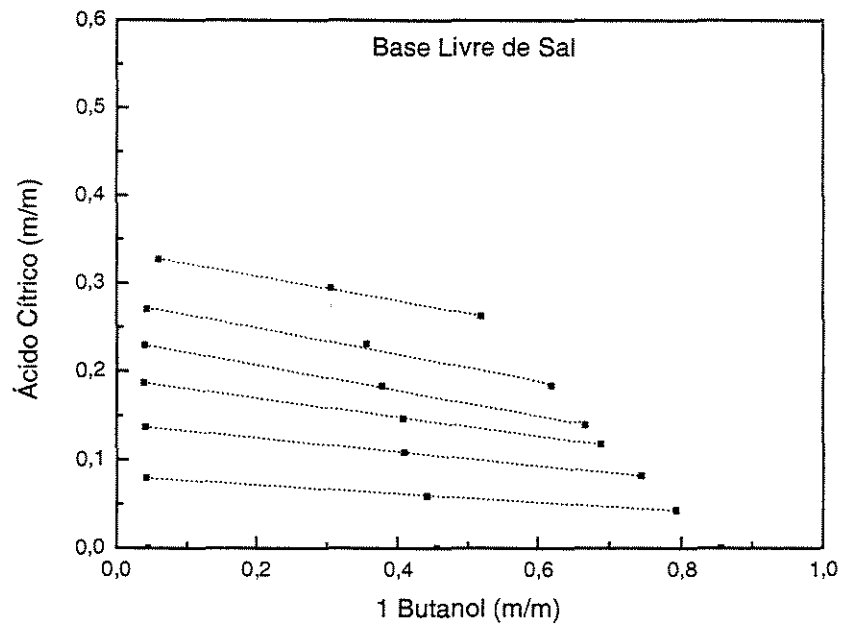


Figura IV.31: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl_2 a 25°C

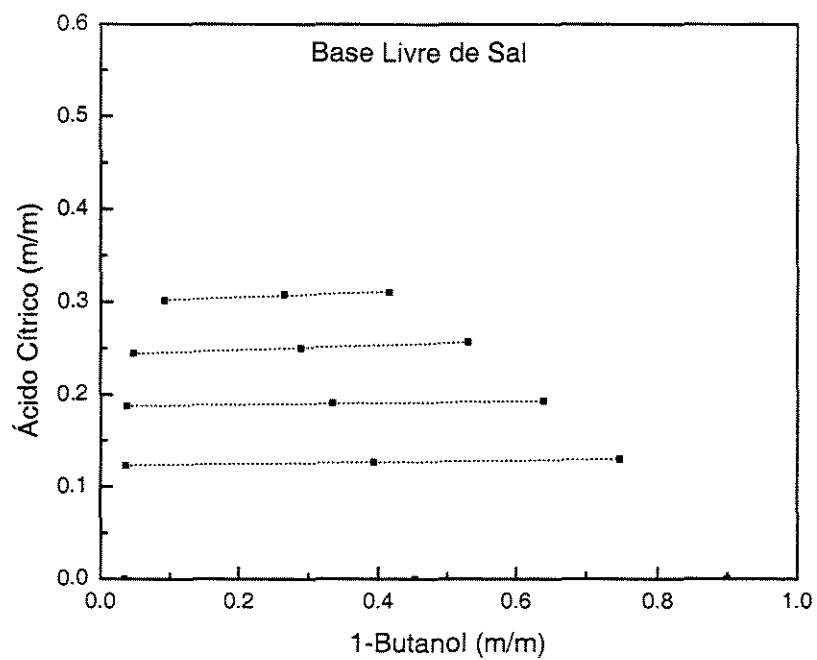


Figura IV.32: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl_2 a 25°C

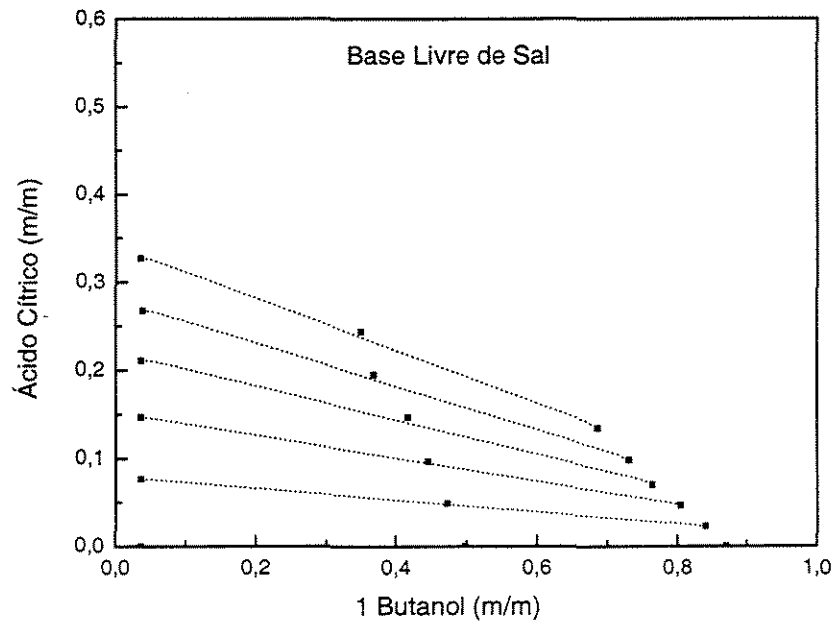


Figura IV.33: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl a 25°C

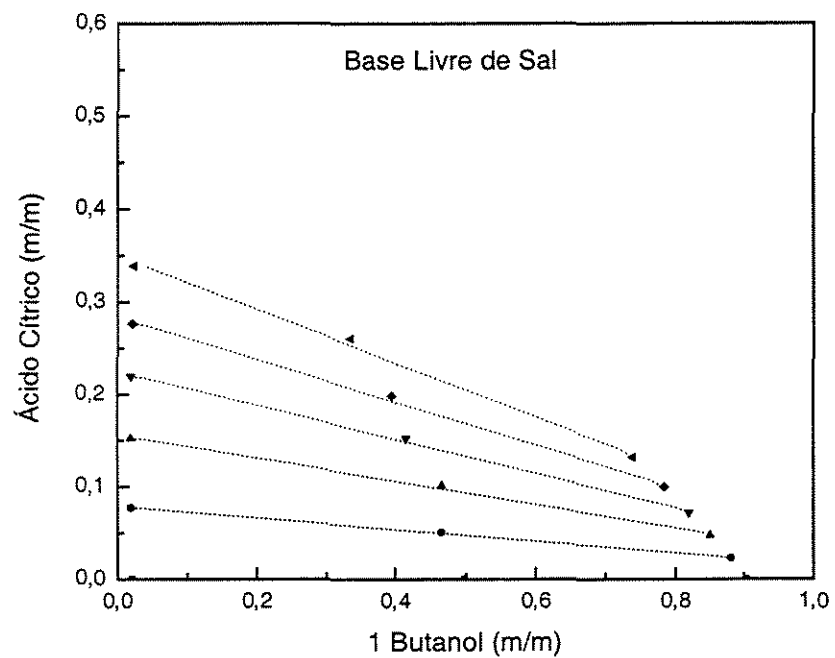


Figura IV.34: Diagrama de ELL para Água + 1 Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl a 25°C

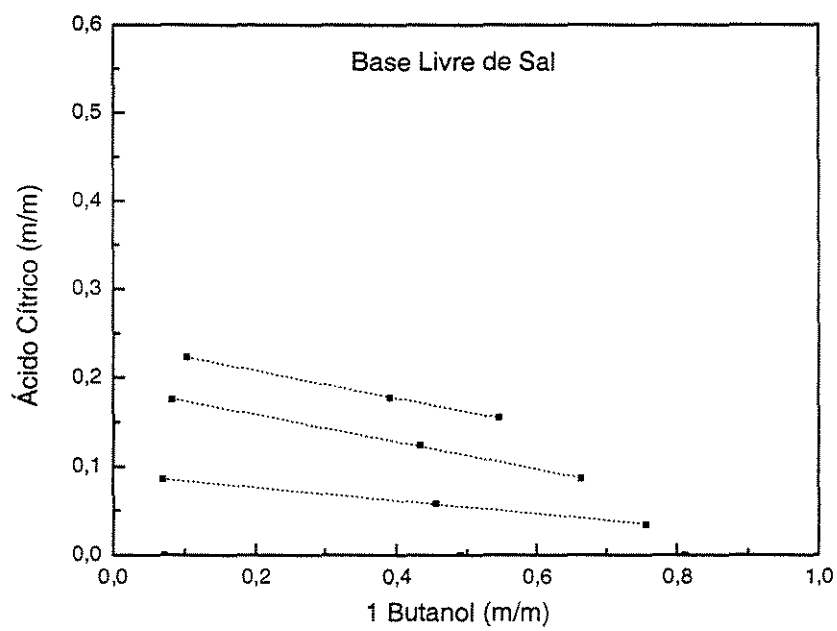


Figura IV.35: Diagrama de ELL para Água + 1 Butanol + Ácido Cítrico + 5% KI a 25°C

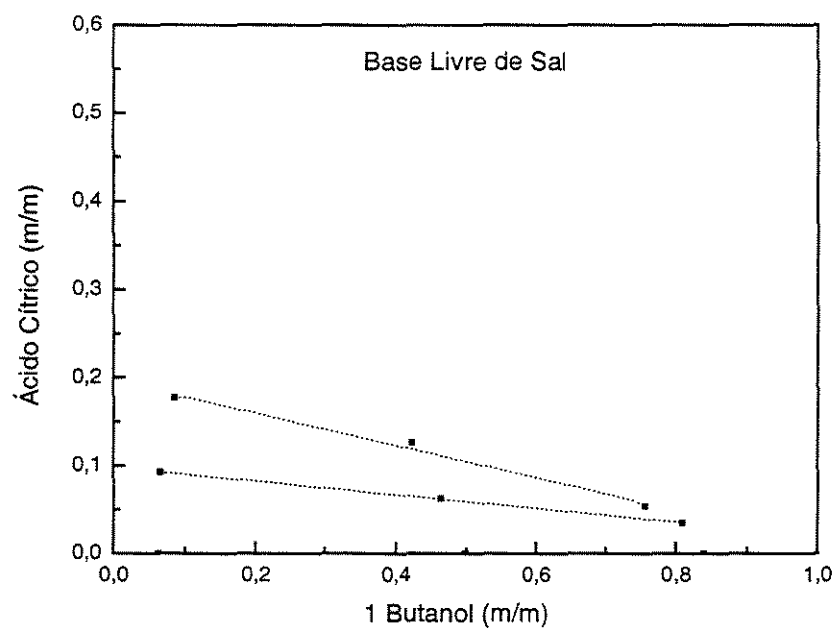


Figura IV.36: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KI a 25°C

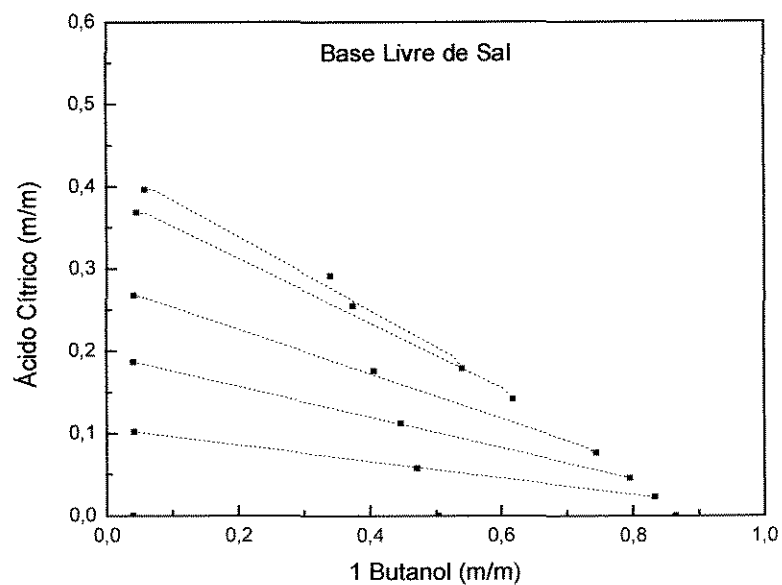


Figura IV.37: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KCl a 25°C

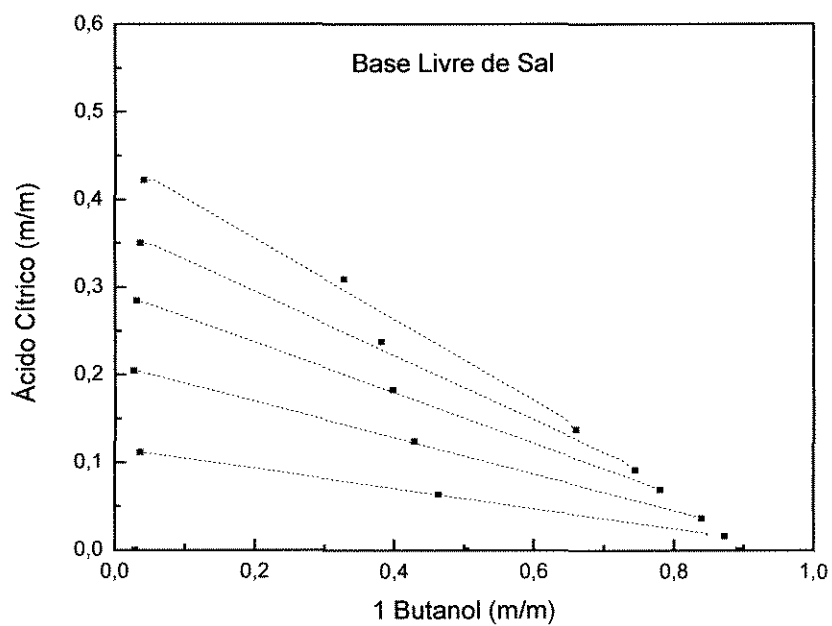


Figura IV.38: Diagrama de ELL para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KCl a 25°C

A inclinação das linhas de amarração mostram a distribuição do ácido cítrico entre as fases. Somente o sistema água + 1-butanol + ácido cítrico + 10% MgCl_2 (Figura IV.32), apresentou inversão da linha de amarração em base de fração mássica.

As Figuras IV.39 e IV.40 apresentam o coeficiente de distribuição do ácido cítrico (fração molar ácido cítrico na fase orgânica/fração molar de ácido cítrico na fase aquosa) em função da concentração de sal no ponto de mistura. Verifica-se que, dependendo do sal utilizado, o coeficiente de distribuição pode crescer ou decrescer significativamente.

Os sais que apresentaram os efeitos mais significativos foram MgCl_2 , LiCl e CaCl_2 .

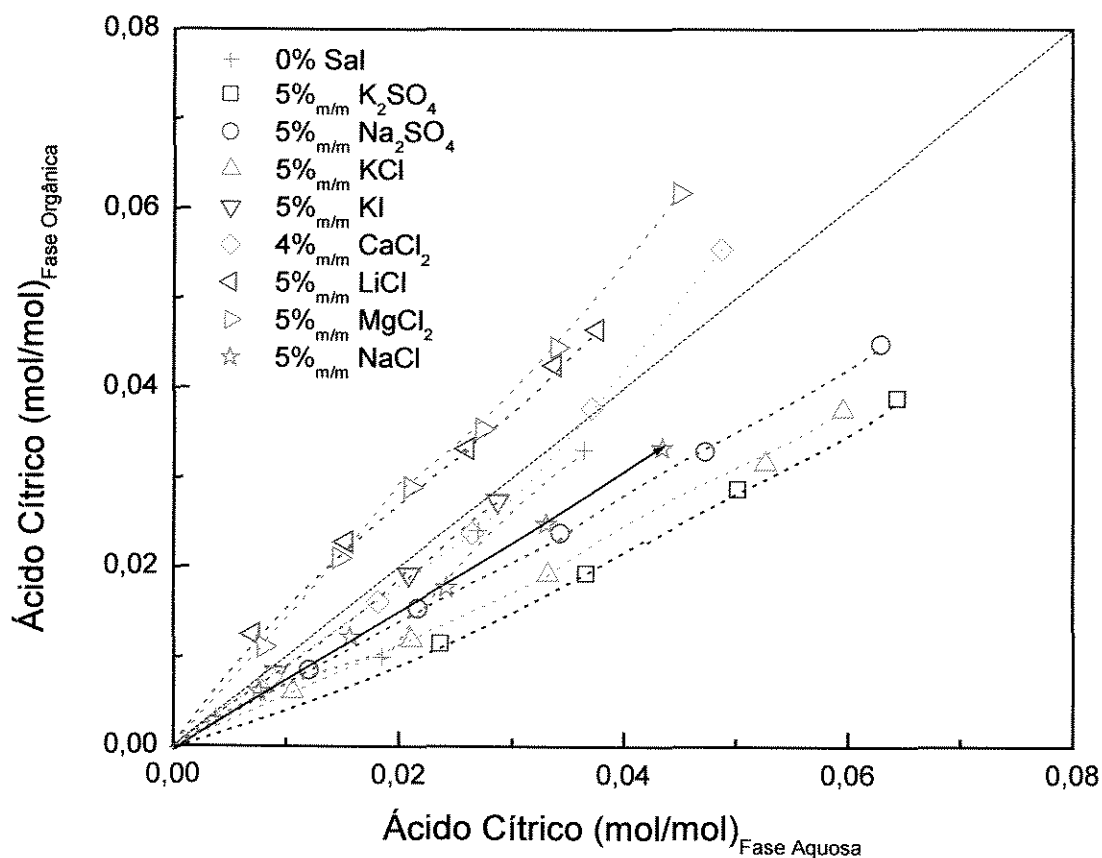


Figura IV.39: Coeficiente de Distribuição para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% Sal a 25°C

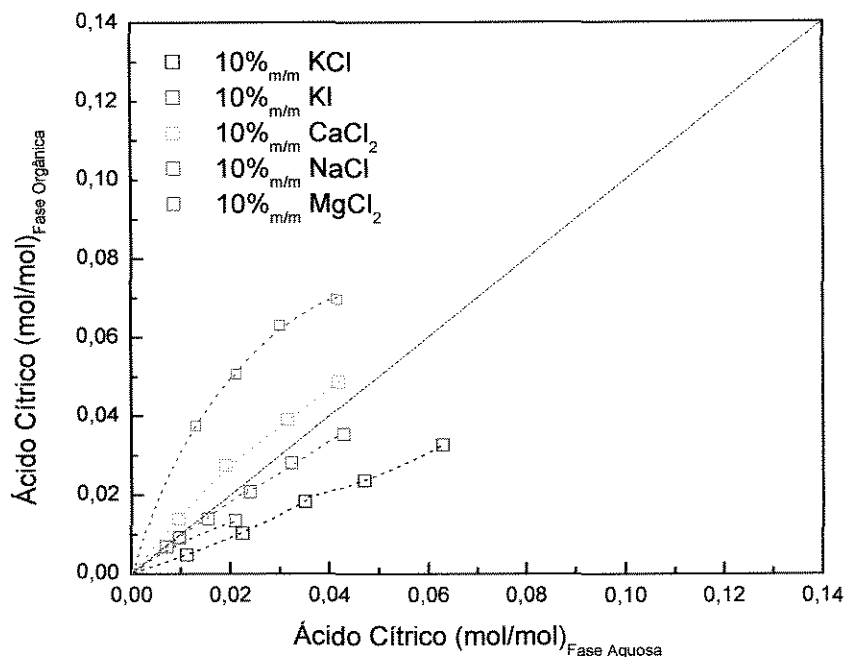


Figura IV.40: Coeficiente de Distribuição para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Sal a 25°C

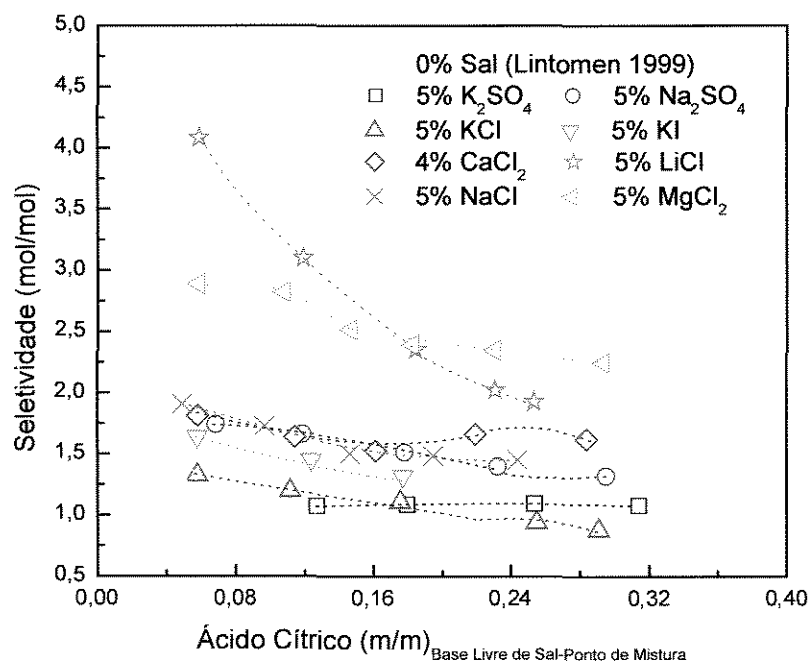


Figura IV.41: Seletividade para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% Sal a 25°C

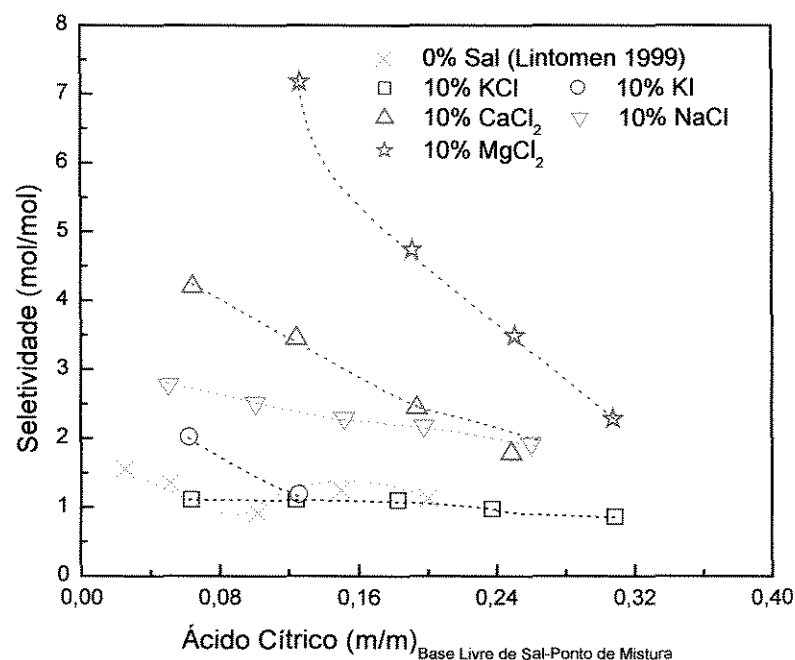


Figura IV.42: Seletividade para Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Sal a 25°C

As Figuras IV.41 e IV.42 apresentam a seletividade dos sistemas estudados em função da concentração de ácido cítrico no ponto de mistura. Verifica-se que os sais que apresentaram maior efeito sobre o coeficiente de distribuição do ácido cítrico também apresentaram maior efeito sobre a seletividade. Isto pode ser também verificado nas Figuras IV.43 a IV.47, onde os resultados mostram uma tendência geral para todos os sais aqui estudados, através da comparação da região heterogênea para os sistemas obtidos a 5 e 10% em massa de sal no ponto de mistura. Verifica-se que o aumento da concentração de sal no ponto de mistura acarretou um decréscimo na concentração de água na fase orgânica e decréscimo da concentração de solvente na fase aquosa. As linhas contidas nestas figuras são somente linhas de tendência.

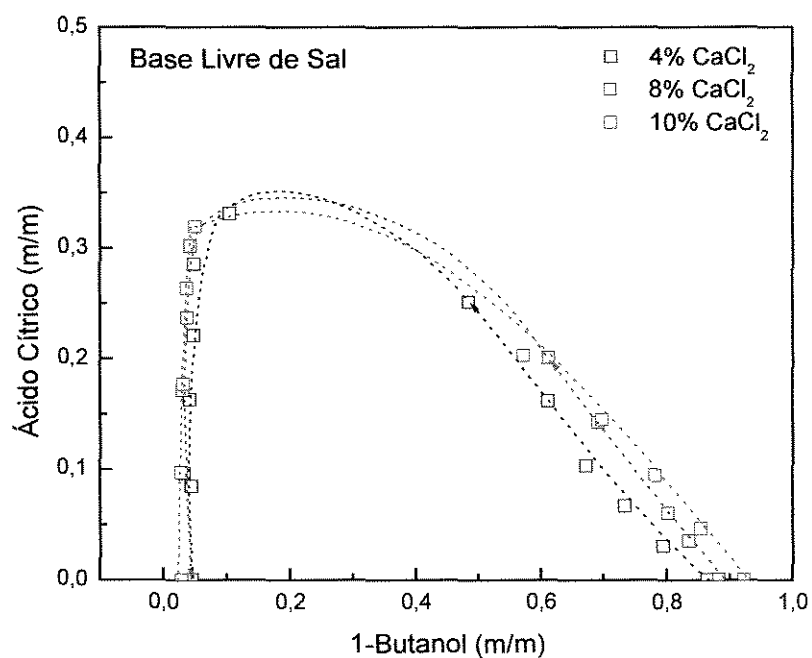


Figura IV.43: Comparação da Região Heterogênea para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + CaCl_2 a 25°C

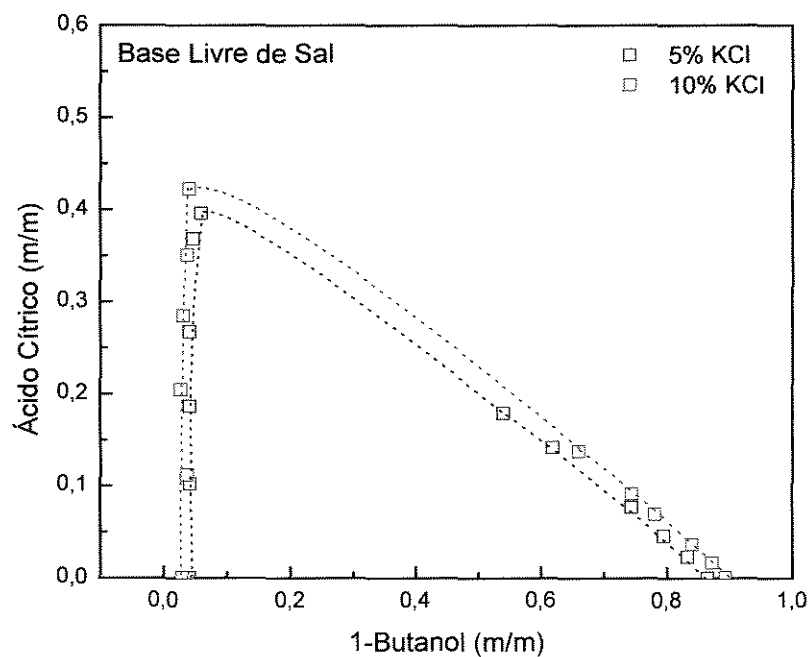


Figura IV.44: Comparação da Região Heterogênea para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + KCl a 25°C

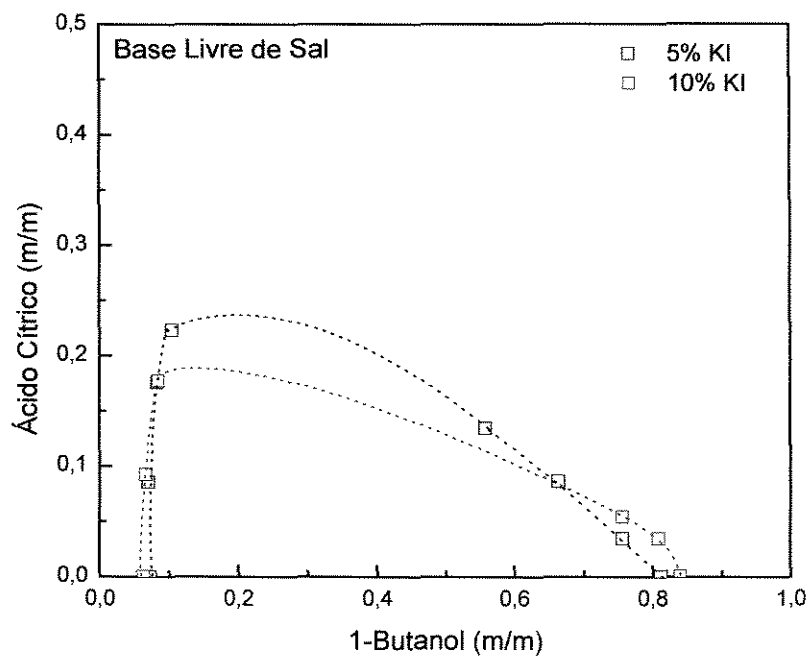


Figura IV.45: Comparação Região Heterogênea para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + KI a 25°C

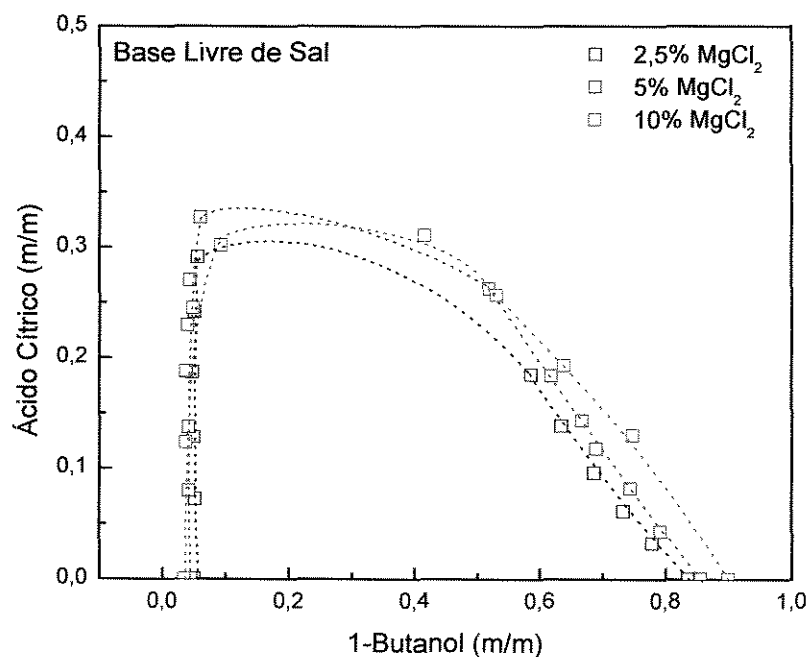


Figura IV.46: Comparação da Região Heterogênea para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + $MgCl_2$ a 25°C

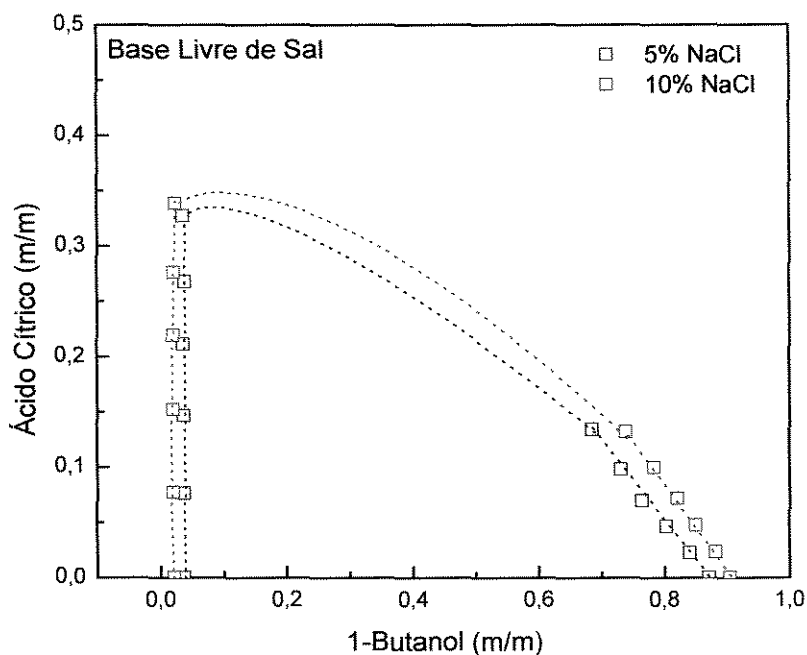


Figura IV.47: Comparação da Região Heterogênea para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + NaCl a 25°C

IV.3.3.5 Sistemas Ternários: Água + 2-Butanol + Sal

As Figuras IV.48 e IV.49 apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas água + 2-butanol + sal. Como mencionado anteriormente, a obtenção dos diagramas de fases ternários auxiliaram durante a realização dos ajustes dos modelos termodinâmicos.

Também como observado para o sistema contendo 1-butanol observa-se um aumento na concentração de sal na fase orgânica (Figura IV.48). Como reportado no item IV.3.3.2, quando a concentração de sal na fase orgânica cresce, tanto a água como o solvente orgânico tomam parte na solvatação dos íons. Portanto, com o aumento da concentração de sal na fase orgânica, aumenta o número de íons solvatados pela água e solvente, efeito este verificado pelo aumento da solubilidade da água e do sal na fase orgânica (Gomis *et al.*, 1999).

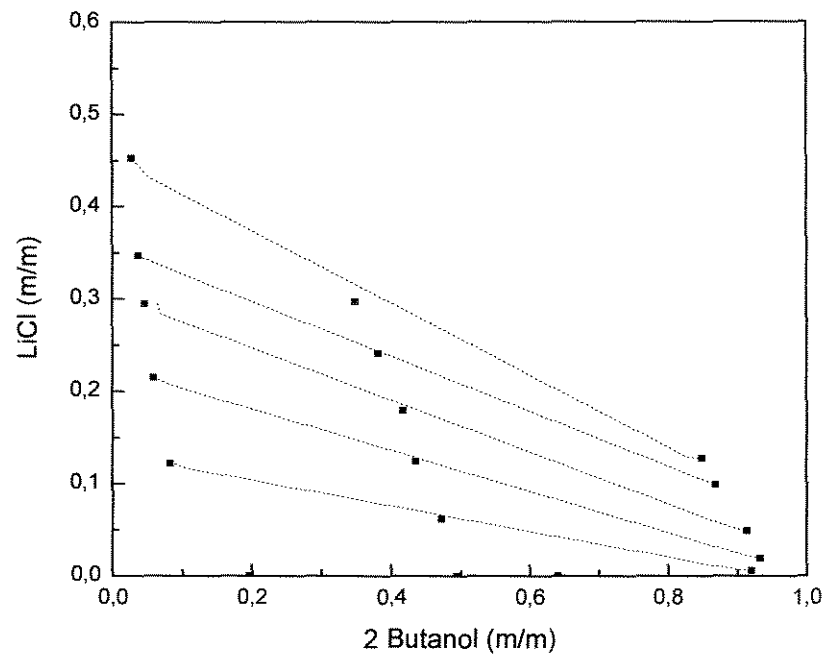


Figura IV.48 : Diagrama de ELL para Água + 2-Butanol + LiCl a 25°C

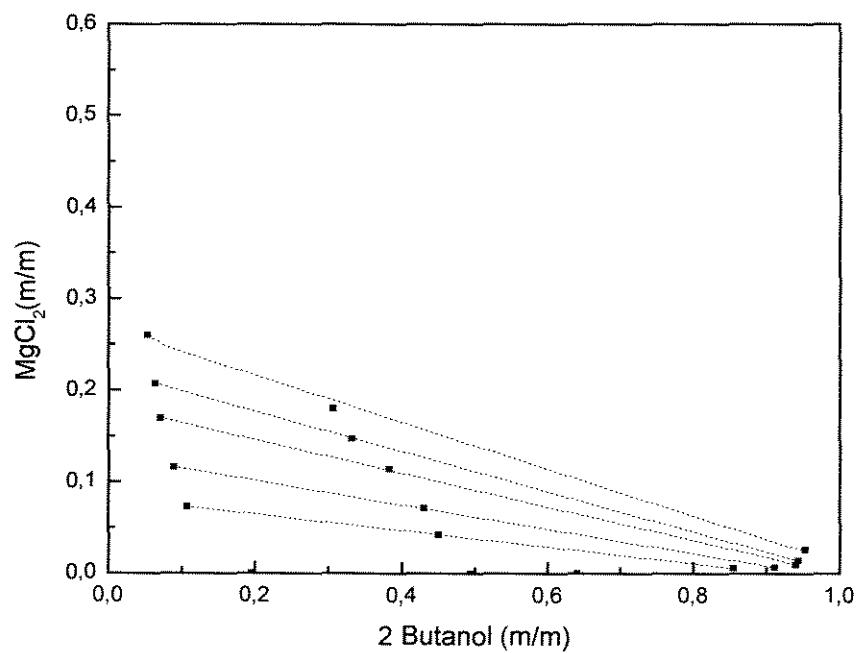


Figura IV.49: Diagrama de ELL para Água + 2-Butanol + MgCl₂ a 25°C

IV.3.3.6 – Sistemas Quaternários: Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + Sal

As Figuras IV.50 e IV.51 apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas água + 2-butanol + ácido cítrico + sal. Conforme discutido no item IV.3.2.4, somente os sais LiCl e $MgCl_2$, foram utilizados para se estudar o ELL quando o 2-butanol foi utilizado como solvente.

A Figura IV.52 apresenta a influência dos sais utilizados na distribuição do ácido cítrico, em base de fração molar, entre as fases quando o 2-butanol foi utilizado como solvente. Verifica-se que um grande aumento no coeficiente de distribuição foi obtido quando o 2-butanol foi utilizado como solvente.

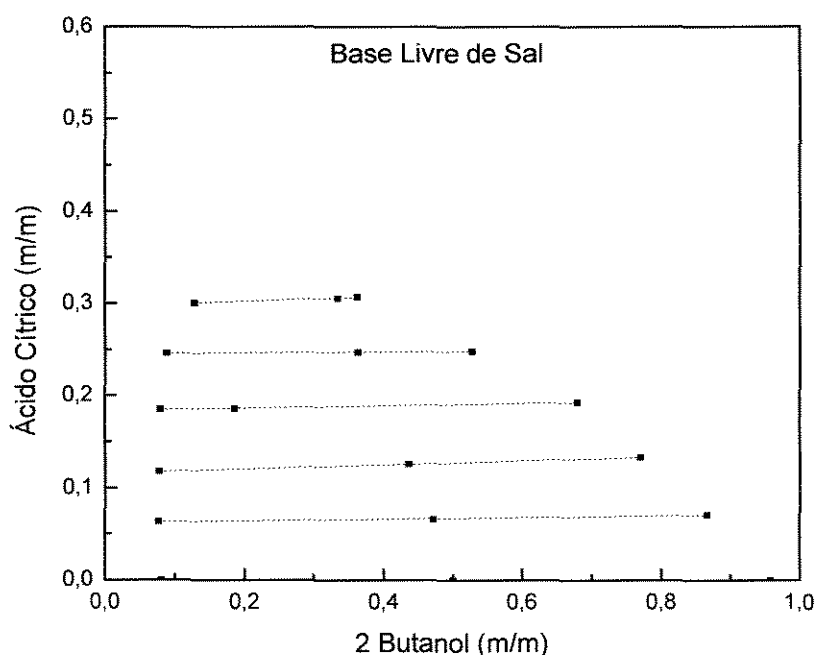


Figura IV.50: Diagrama de ELL para Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% LiCl a 25°C

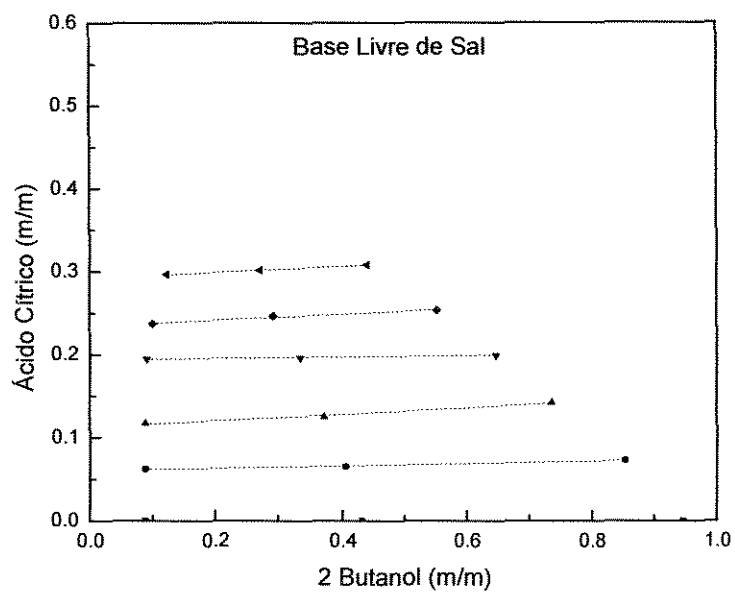


Figura IV.51 : Diagrama de ELL para Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl_2 a 25°C

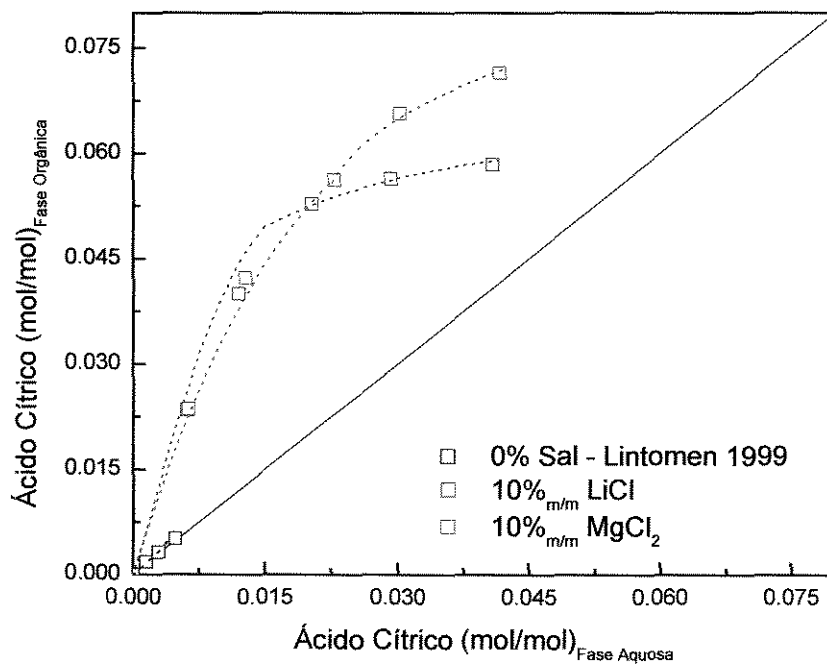


Figura IV.52: Coeficiente de Distribuição para Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Sal a 25°C

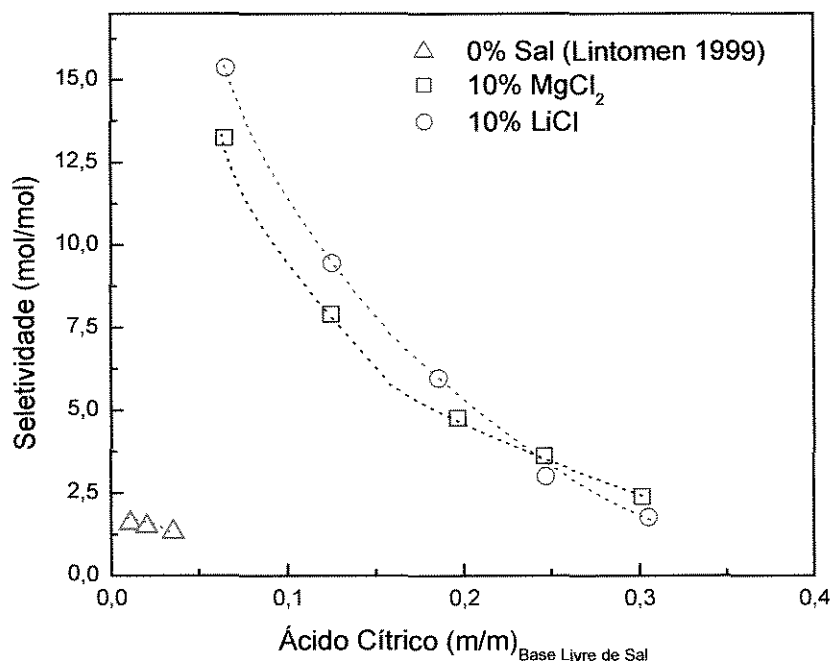


Figura IV.53: Seletividade para Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% Sal a 25°C

Os resultados presentes na Figura IV.53 mostram que ambos os sais aumentaram significativamente a seletividade dos sistemas estudados.

De acordo com Lintomen (1999), a grande desvantagem na utilização do 2-butanol como solvente para o ácido cítrico é a pequena região heterogênea apresentada pelo sistema ternário original (água + 2-butanol + ácido cítrico). Os resultados da Figura IV.52 já nos permitem concluir que a adição dos sais de MgCl₂ e LiCl aumentou significativamente a região heterogênea do sistema ternário original. Esta influência pode ser mais pronunciadamente verificada na Figura IV.54, onde uma comparação entre as regiões heterogêneas do sistema ternário água + 2-butanol + ácido cítrico, água + 2-butanol + ácido cítrico + 10% MgCl₂ e água + 2-butanol + ácido cítrico + 10% LiCl foi realizada.

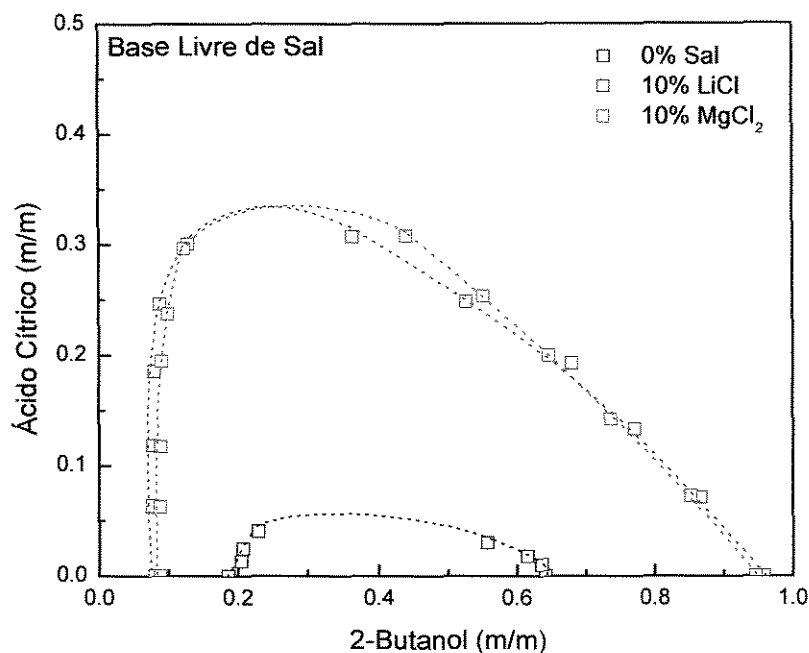


Figura IV.54: Comparação Região Heterogênea para o Sistema Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + Sal a 25°C

IV.3.3.7 – 1-Butanol *versus* 2-Butanol

As Figuras IV.55 a IV.57 apresentam uma comparação do efeito dos dois melhores sais sobre o coeficiente de distribuição, seletividade e formação da região heterogênea em funções dos solventes avaliados (1-butanol e 2-butanol). Os resultados mostram que, para ambos os sais estudados, o coeficiente de distribuição aumentou com o aumento da concentração de sal no ponto de mistura (Figura IV.55). Verifica-se que o 2-butanol apresenta um coeficiente de distribuição maior que o 1-butanol quando um mesmo eletrólito, numa mesma concentração, foi utilizado. Este efeito já era esperado, visto que o ácido cítrico apresenta um coeficiente de distribuição maior no sistema ternário original água + (1-butanol ou 2-butanol) + ácido cítrico. Verifica-se que a seletividade aumenta com a concentração de sal no sistema e decresce com o aumento da concentração de ácido cítrico no ponto de mistura, até um valor que o aumento da concentração de ácido parece não influenciar significativamente a seletividade dos sistemas

estudados (Figura IV.56). O efeito do tipo de solvente utilizado é também limitado pela concentração de ácido orgânico no ponto de mistura, onde com o aumento da concentração de ácido não se observa efeito significativo na seletividade dos sistemas com variação a do solvente.

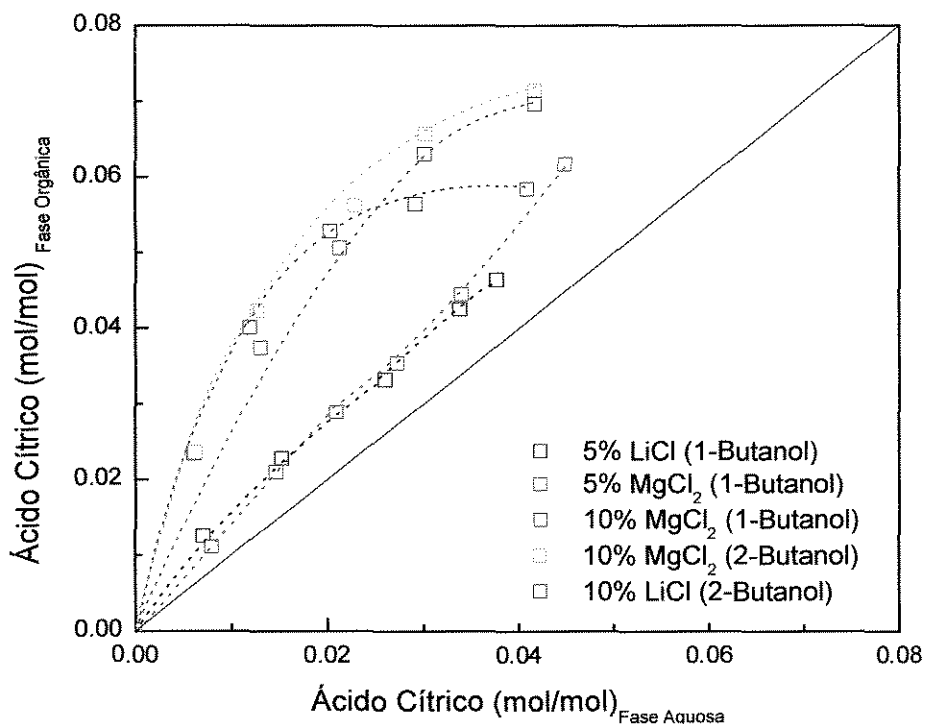


Figura IV.55: Coeficiente de Distribuição do Ácido Cítrico: 1-Butanol *versus* 2-Butanol a 25°C

Com relação à separação de fases dos sistemas estudados (Figura IV.57), verifica-se que o aumento da concentração de sal no ponto de mistura acarretou um aumento na miscibilidade parcial entre as fases, onde decréscimo na concentração de água na fase orgânica e decréscimo da concentração de solvente na fase aquosa foi observado. Este efeito é dependente da concentração de ácido cítrico no ponto de mistura, conforme discutido acima.

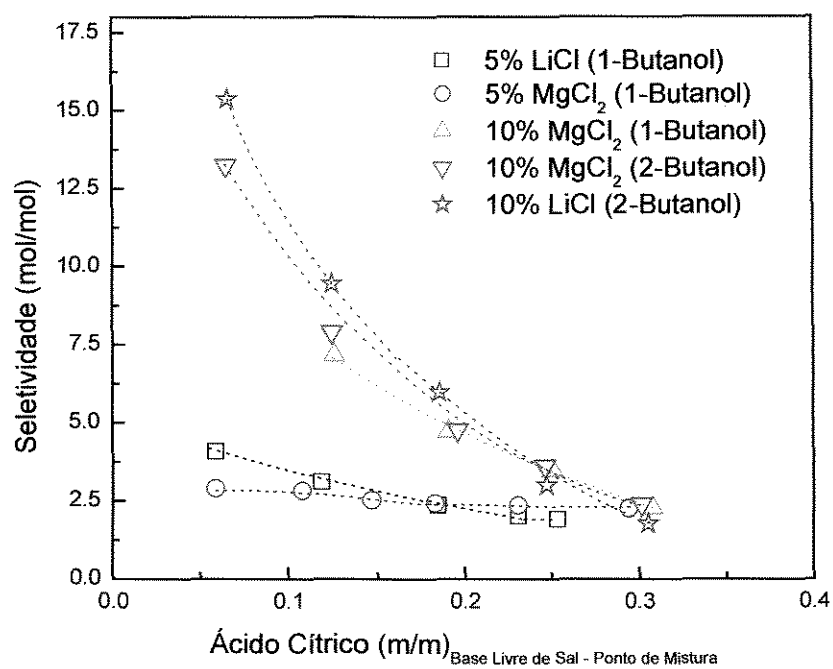


Figura IV.56: Seletividade: 1-Butanol *versus* 2-Butanol a 25°C

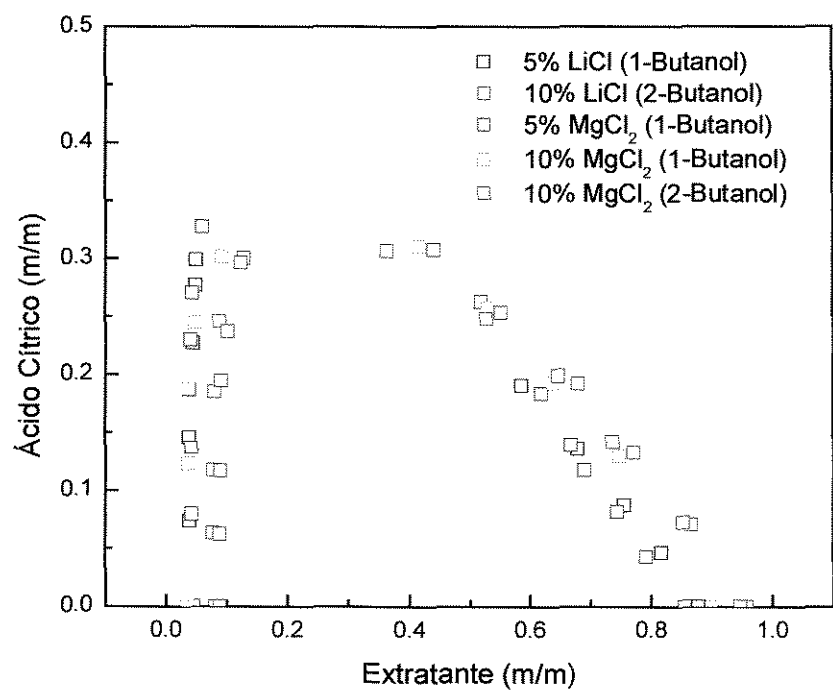


Figura IV.57: Comparação Região Heterogênea: 1-Butanol *versus* 2-Butanol a 25°C

IV.4 – Conclusões

Os resultados dos dados de equilíbrio líquido – líquido obtidos para ambos os solventes estudados (1-butanol e 2-butanol) mostram o aumento na região heterogênea obtida pela adição de diferentes eletrólitos em diferentes concentrações. Este efeito é muito mais pronunciado quando o 2-butanol foi utilizado como solvente, visto que este sistema ternário apresenta uma região heterogênea extremamente estreita quando comparado ao do 1-butanol.

O efeito da adição de sais sobre o coeficiente de distribuição do ácido cítrico entre as fases é dependente do tipo de eletrólito e concentração do mesmo no ponto de mistura. Este efeito é função da concentração de sal no ponto de mistura, sendo limitado por sua solubilidade. Os resultados mostraram que o coeficiente de distribuição pode crescer ou decrescer significativamente dependendo do eletrólito utilizado.

A seletividade é a razão do coeficiente de distribuição do ácido cítrico pelo coeficiente de distribuição da água nas fases extrato e refinado, respectivamente. Seu valor depende tanto do efeito do sal sobre o coeficiente de distribuição quanto do efeito do sal sobre a miscibilidade parcial entre as fases. Para os sais onde um aumento de ambos foi observado, a seletividade dos sistemas aumentaram consideravelmente. Para os sais que não apresentaram efeitos consideráveis sobre o coeficiente de distribuição, contudo aumentaram a miscibilidade parcial entre as fases, o efeito sobre a seletividade foi menos pronunciado. Para os sais em que ocorreu grandes decréscimos no coeficiente de distribuição não se observou efeitos significativos sobre a seletividade.

V – Modelagem Termodinâmica: Cálculo e Avaliação dos Parâmetros Obtidos

V.1 – Introdução

Neste capítulo encontra-se os ajustes obtidos para os modelos NRTL eletrolítico e NRTL e método UNIFAC, juntamente com a descrição dos procedimentos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho.

V.2 - Dados Ternários

V.2.1 - Modelo NRTL

Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos neste trabalho foram utilizados nos ajustes dos parâmetros do modelo NRTL utilizando o programa desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997). Os parâmetros disponíveis na literatura também foram empregados. Tanto o eletrólito quanto o ácido orgânico foram considerados como molécula no cálculo dos parâmetros. Os valores do fator de não aleatoriedade (α) foram delimitados entre 0,02 e 0,50. O limite inferior é embasado no trabalho de Liu e Watanasiri (1996), que relataram que o fator de não aleatoriedade para a interação do par solvente–eletrólito situou-se em torno de 0,03.

Primeiramente, o ajuste dos parâmetros do modelo NRTL foi realizado para os sistemas ternários mantendo-se fixos os parâmetros obtidos por Lintomen *et al.* (2000). As linhas de base obtidas pelos autores foram utilizadas. O desvio médio quadrático global para todos os sistemas foi de 2,22%. Os ajustes e seus respectivos desvios médios quadráticos globais para cada sistema serão referenciados como Modelo NRTL (a) no item V.2.3. Contudo, devido à grande diversidade dos sais aqui estudados, espera-se que, diferentes efeitos *salting-out*, introduzirão diferentes efeitos sobre os parâmetros previamente ajustados, visto que estes foram trabalhados com a utilização apenas do sal NaCl. Portanto, visto que as linhas de base obtidas por Lintomen *et al.* (2000) foram utilizadas neste

ajuste, os parâmetros anteriormente fixados foram também liberados e regredidos juntamente com todos. Este procedimento possibilitou a obtenção de uma melhor representação dos sistemas estudados, obtendo-se um desvio médio quadrático global para todos os sistemas de 1,27%, denominado Modelo NRTL (b) no item V.2.3. A Tabela V.1 apresenta os parâmetros de interação, A_{ij} e A_{ji} , e a Tabela V.2 apresenta os fatores de não aleatoriedade, α_{ij} , disponíveis na literatura utilizados neste estudo.

Tabela V.1: Parâmetros de interação, A_{ij} e A_{ji} , (Lintomen *et al.*, 2000 e 2001)

nd: não disponível	Água	Ácido Cítrico	2-Butanol	1-Butanol
Água	0,0000	294,85	886,48	1613,90
Ácido Cítrico	4100,20	0,0000	-404,94	7,5967
2-Butanol	156,50	2216,50	0,0000	nd
1-Butanol	-349,87	3367,60	nd	0,0000

Tabela V.2: Fator de Não-Aleatoriedade, α_{ij} , (Lintomen *et al.*, 2000 e 2001)

nd: não disponível	Água	Ácido Cítrico	2-Butanol	1-Butanol
Água	0,0000	0,37702	0,4700	0,2000
Ácido Cítrico	0,37702	0,0000	0,20436	0,20296
2-Butanol	0,4700	0,20436	0,0000	nd
1-Butanol	0,2000	0,20296	nd	0,0000

V.2.2 Método UNIFAC

O ajuste dos parâmetros do método UNIFAC também foi realizado utilizando-se o programa desenvolvido por Stragevitch e d'Avila (1997). Os parâmetros obtidos por Magnussen *et al.* (1981) foram utilizados como estimativas iniciais no ajuste, uma vez que, os autores reportaram que estes parâmetros não deveriam ser utilizados quando eletrólitos fortes estivessem presentes. O banco de dados foi montado levando-se em conta dados de equilíbrio líquido-líquido ternários. Os parâmetros presentes na literatura foram utilizados num primeiro instante fixos e, posteriormente todos os parâmetros foram regredidos simultaneamente. Este ajuste foi denominado Modelo UNIFAC no item V.2.3, apresentando um desvio médio quadrático global para todos os sistemas de

2,92%. A Tabela V.3 apresenta os valores referentes ao volume e área superficial dos grupos. A Tabela V.4 apresenta os parâmetros de interação entre grupos presentes na literatura utilizados durante a predição do equilíbrio líquido-líquido.

Tabela V.3: Volume e Área Superficial dos Grupos no Método UNIFAC

Grupo	R	Q	Referência
H ₂ O	0,9200	1,4011	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
CH ₃ -	0,9011	0,8480	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
CH ₂ -	0,6744	0,5400	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
CH-	0,4469	0,2280	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
C-	0,2195	0,0000	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
OH ⁻	1,0000	1,2000	Magnussen <i>et al.</i> (1981)
Mg ⁺²	1,0000	1,0000	Yan <i>et al.</i> (1999)
Cl ⁻	0,9861	0,9917	Kikic <i>et al.</i> (1991)
Li ⁺	1,0000	1,0000	Kikic <i>et al.</i> (1991)
Ca ⁺²	1,0000	1,0000	Kikic <i>et al.</i> (1991)
Na ⁺	3,0000	3,0000	Kikic <i>et al.</i> (1991)
K ⁺	3,0000	3,0000	Kikic <i>et al.</i> (1991)
I ⁻	1,6807	1,4118	Kikic <i>et al.</i> (1991)
SO ₄ ⁻²	2,3138	1,3600	Achard <i>et al.</i> (1994)
CH ₃ COO ⁻	2,0500	1,9000	Yan <i>et al.</i> (1999)
COOH ⁺	1,3013	1,2240	Magnussen <i>et al.</i> (1981)

* Utilizado somente no item V.2

Tabela V.4: Parâmetros de Interação (A_{ij} e A_{ji}) do Método (Magnussen *et al.*, 1981)

Grupo	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	CH	C	OH	COOH ⁺
H ₂ O	0,0000	342,40	342,40	342,40	342,40	-122,40	-465,70
CH ₃	1300,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	644,60	139,40
CH ₂	1300,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	644,60	139,40
CH	1300,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	644,60	139,40
C ⁺	1300,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	644,60	139,40
OH	28,73	328,20	328,30	328,30	328,30	0,0000	-104,00
COOH ⁺	652,30	1744,0	1744,0	1744,0	1744,0	118,40	0,0000

* Utilizado somente no item V.2

V.2.3 Resultados

As Figuras V.1 a V.11 mostram a comparação entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais, obtidos deste trabalho e os dados calculados nos ajustes.

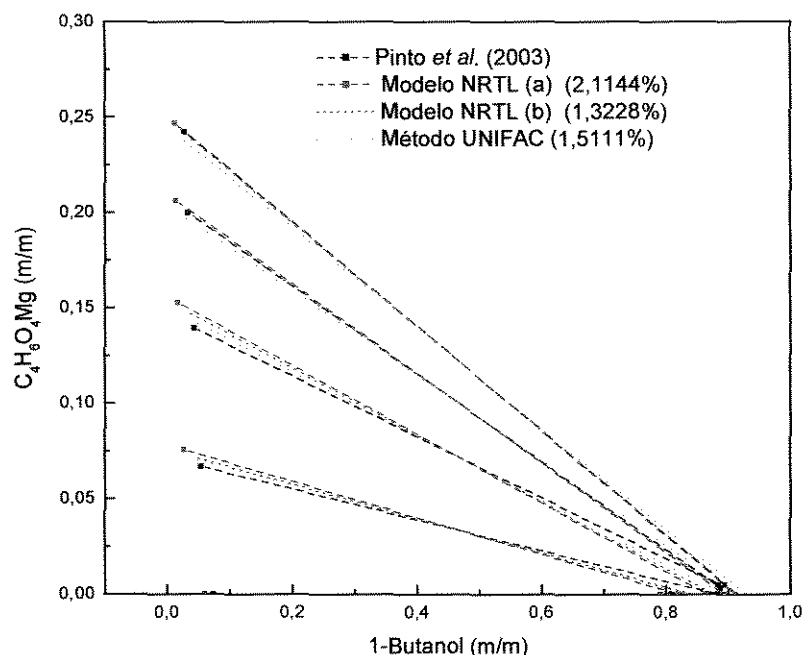


Figura V.1: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + $C_4H_6O_4Mg$ a $25^\circ C$

Os resultados mostram que o ajuste do modelo NRTL, mesmo não sendo o mais adequado a ser utilizado em sistemas envolvendo eletrólitos fortes, pode representar de forma adequada os sistemas em estudo. Como esperado, a diversidade de sais aqui estudados introduziu um efeito significativo nos parâmetros de interação molécula-molécula, visto que uma melhor representação dos sistemas foi obtida quando os parâmetros presentes na literatura foram também reajustados para o modelo NRTL. Com relação ao ajuste do método UNIFAC, verifica-se que, exceto para os sistemas contendo $LiCl$ e $MgCl_2$, Figuras V.6 e V.7, respectivamente, o modelo pode representar adequadamente os sistemas. Os desvios maiores obtidos para os sistemas na presença destes sais

podem ser justificados pelo fato de que sais apresentando maior efeito *salting-out*, tais como MgCl_2 e LiCl , podem introduzir forças iônicas mais fortes causando maior instabilidade nos dados calculados (Pinto *et al.* 2000). Ou ainda, como sugerido na literatura (Al-Sahhaf e Kapetanovic, 1997; Gomis *et al.*, 1999), a solvatação dos íons pode ser mais dependente da concentração do sal para estes sais, pois os mesmos relataram que quando a concentração de sal na fase orgânica cresce, tanto a água como o solvente orgânico, tomam parte na solvatação dos íons e estes íons solvatados podem ser suportados pela fase orgânica. Portanto, com o aumento da concentração de sal na fase orgânica, aumenta o número de íons solvatados pela água e solvente, efeito este verificado pelo aumento da solubilidade da água e do sal na fase orgânica

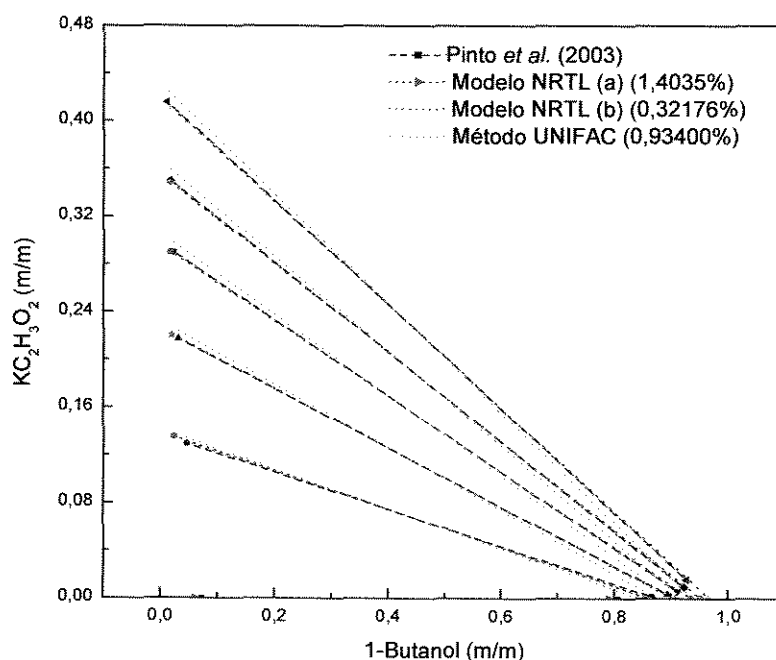


Figura V.2: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a 25°C

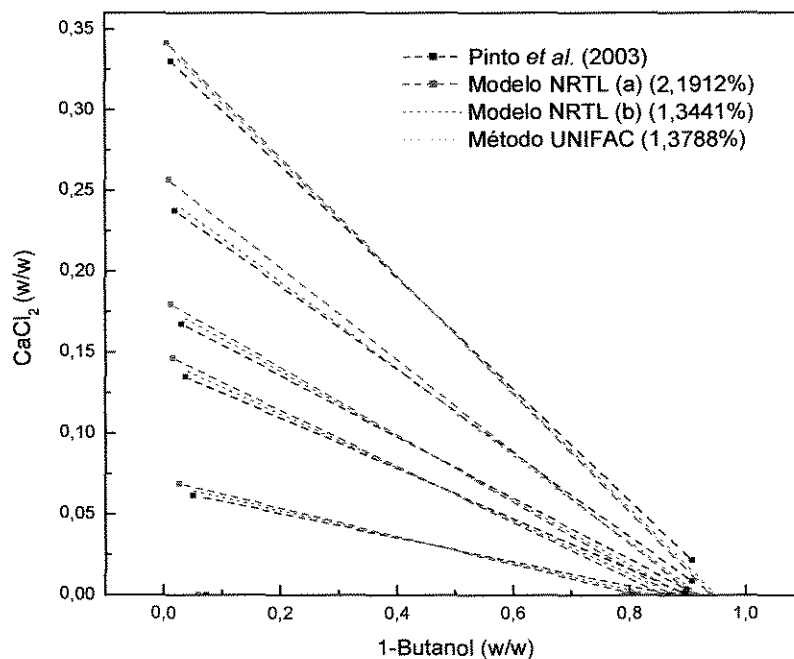


Figura V.3: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + CaCl_2 a 25°C

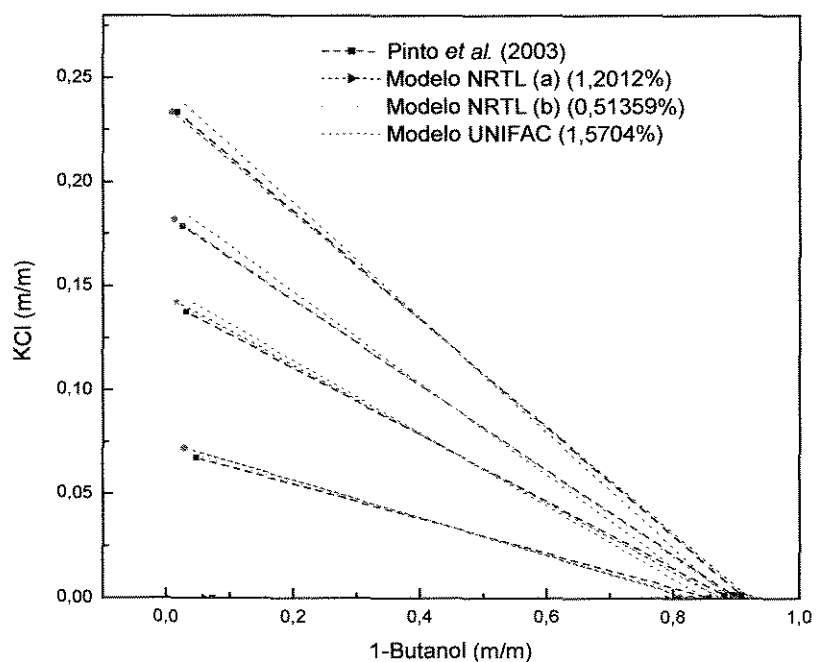


Figura V.4: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + KCl a 25°C

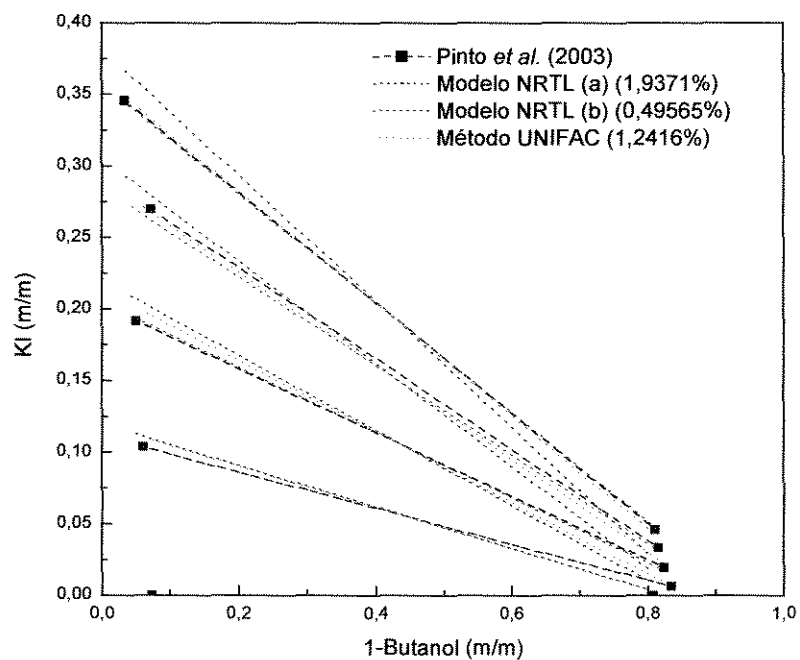


Figura V.5: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + KI a 25°C

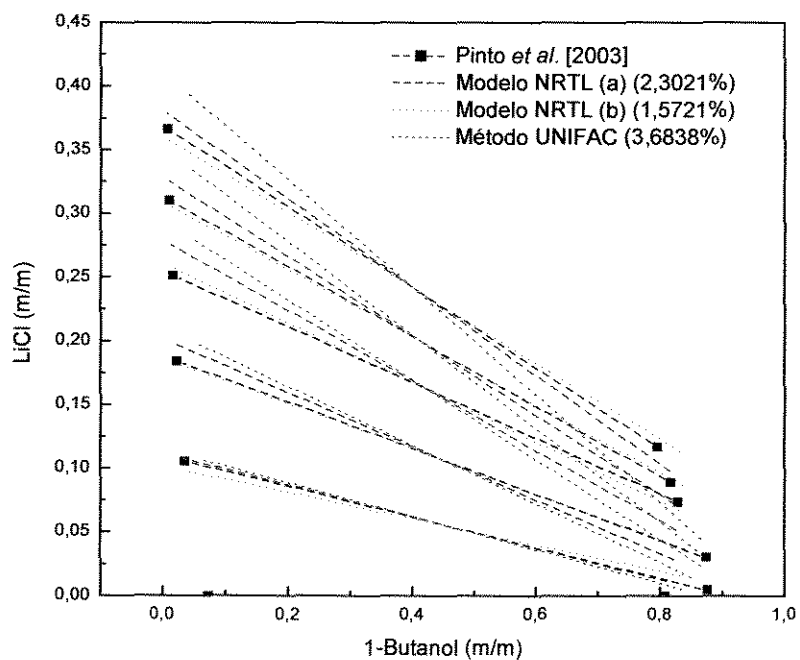


Figura V.6: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + LiCl a 25°C

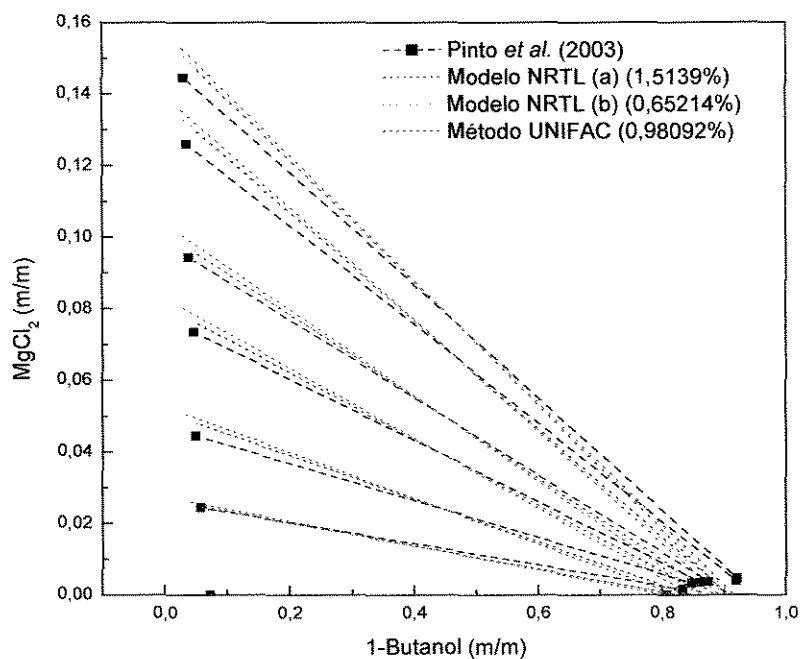


Figura V.7: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + MgCl_2 a 25°C

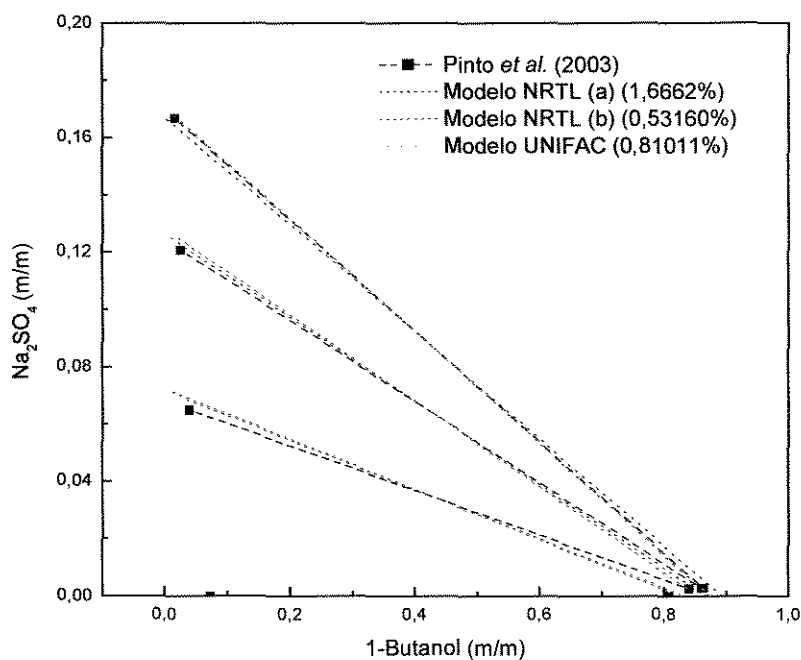


Figura V.8: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol – Na_2SO_4 a 25°C

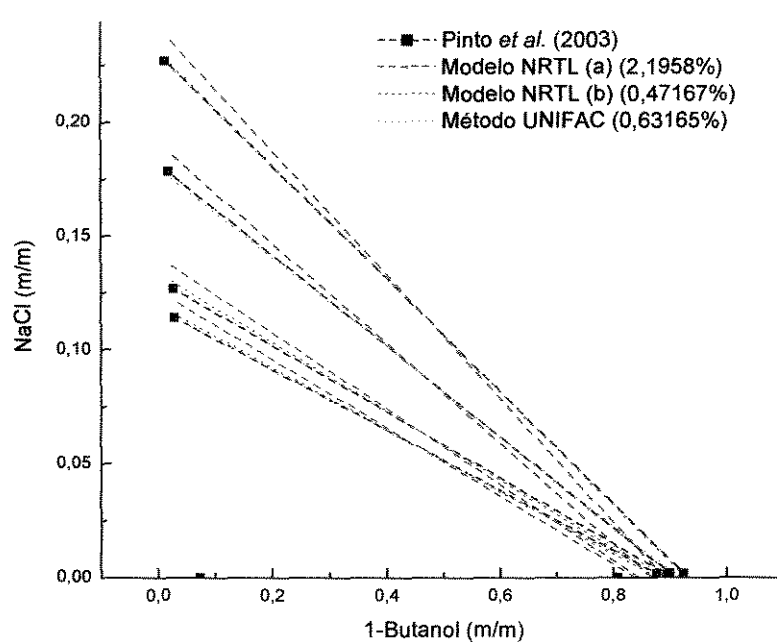


Figura V.9: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + NaCl a 25°C

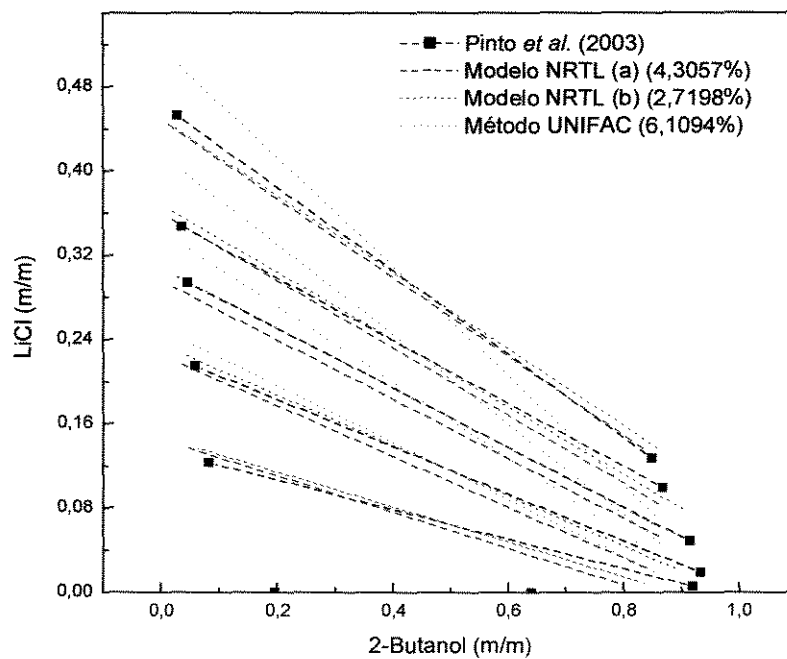


Figura V.10: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + LiCl a 25°C

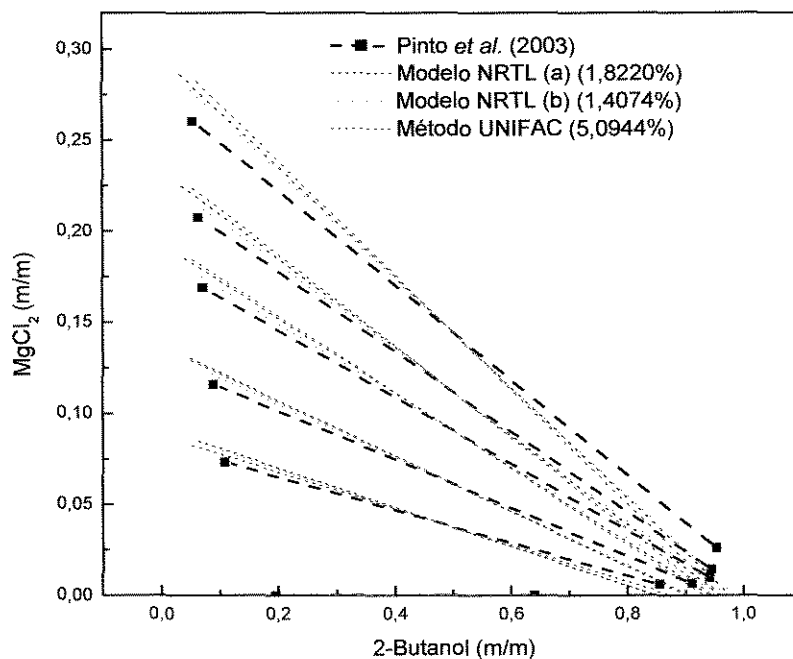


Figura V.11: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + MgCl_2 a 25°C

As Tabelas V.5 a V.7 apresentam os parâmetros de interação finais obtidos em cada um dos ajustes realizados nos itens V.2.1 e V.2.2 para o modelo NRTL e método UNIFAC.

Tabela V.5.a: Parâmetros do Modelo NRTL (A_{ij} e A_{ji}) Ajustados e Denominado de Modelo NRTL (a) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄MG ⁽¹²⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,0000	1520,1	-2055,3	47,011	-5524,1	886,48	1613,9	-4103,8	1513,4	2041,9	766,59	134,33
2	-2178,0	0,0000	nc	nc	nc	40,600	-1818,3	nc	nc	nc	nc	nc
3	16200,	nc	0,0000	nc	nc	2714,9	6608,7	nc	nc	nc	nc	nc
4	-1367,6	nc	nc	0,0000	nc	nc	4193,1	nc	nc	nc	nc	nc
5	-1440,9	nc	nc	nc	0,0000	nc	1162,4	nc	nc	nc	nc	nc
6	156,50	5233,9	-3146,1	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
7	-349,87	921,42	-4046,3	13404,	2453,5	nc	0,0000	-4144,9	-160,10	5900,4	-2404,0	2,3483
8	77,628	nc	nc	nc	nc	nc	2506,2	0,0000	nc	nc	nc	nc
9	-1557,6	nc	nc	nc	nc	nc	19772,	nc	0,0000	nc	nc	nc
10	-1929,1	nc	nc	nc	nc	nc	-532,91	nc	nc	0,0000	nc	nc
11	-1609,5	nc	nc	nc	nc	nc	11983,	nc	nc	nc	0,0000	nc
12	-1485,6	nc	nc	nc	nc	nc	445,54	nc	nc	nc	nc	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.5.b: Parâmetros do Modelo NRTL (α_{ij} e α_{ji}) Ajustados e Denominado Modelo NRTL (a) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄MG ⁽¹²⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,0000	0,30144	0,64233e ⁻¹	0,4487	0,22407	0,4700	0,2000	0,5260e ⁻¹	0,37264	0,39191	0,37301	0,4700
2	0,30144	0,0000	nc	nc	nc	0,9198e ⁻¹	0,1159e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc
3	0,64233e ⁻¹	nc	0,0000	nc	nc	0,3000e ⁻¹	0,4088e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc
4	0,44870	nc	nc	0,0000	nc	nc	0,27387	nc	nc	nc	nc	nc
5	0,22407	nc	nc	nc	0,0000	nc	0,1505e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc
6	0,4700	0,9198e ⁻¹	0,3000e ⁻¹	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
7	0,2000	0,1159e ⁻¹	0,4088e ⁻¹	0,27387	0,1505e ⁻¹	nc	0,0000	0,8355e ⁻¹	0,3766e ⁻¹	0,1304e ⁻¹	0,4171e ⁻¹	0,441e ⁻¹
8	0,5260e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc	0,8355e ⁻¹	0,0000	nc	nc	nc	nc
9	0,37264	nc	nc	nc	nc	nc	0,3766e ⁻¹	nc	0,0000	nc	nc	nc
10	0,39191	nc	nc	nc	nc	nc	0,1304e ⁻¹	nc	nc	0,0000	nc	nc
11	0,37301	nc	nc	nc	nc	nc	0,4171e ⁻¹	nc	nc	nc	0,0000	nc
12	0,4700	nc	nc	nc	nc	nc	0,4411e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.6.a: Parâmetros do Modelo NRTL (A_{ij} e A_{ji}) Ajustados e Denominado Modelo NRTL (b) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄MG ⁽¹²⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,0000	2351,5	-2156,9	40,834	455,21	862,79	1075,3	-3942,9	949,58	2282,4	738,13	92,106
2	-2229,1	0,0000	nc	nc	nc	44,995	-985,92	nc	nc	nc	nc	nc
3	10238,	nc	0,0000	nc	nc	2401,6	4335,4	nc	nc	nc	nc	nc
4	-1085,9	nc	nc	0,0000	nc	nc	10395,	nc	nc	nc	nc	nc
5	-1516,1	nc	nc	nc	0,0000	nc	3057,7	nc	nc	nc	nc	nc
6	550,96	7498,8	-1789,1	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
7	202,93	3512,1	-1877,7	28614,	1929,3	nc	0,0000	-4132,4	-184,93	5949,9	-2019,9	4,0127
8	112,53	nc	nc	nc	nc	nc	1843,0	0,0000	nc	nc	nc	nc
9	-1617,7	nc	nc	nc	nc	nc	12126,	nc	0,0000	nc	nc	nc
10	-1830,6	nc	nc	nc	nc	nc	-906,23	nc	nc	0,0000	nc	nc
11	-1369,7	nc	nc	nc	nc	nc	11443,	nc	nc	nc	0,0000	nc
12	-1177,5	nc	nc	nc	nc	nc	1705,1	nc	nc	nc	nc	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.6.b: Parâmetros do Modelo NRTL (α_{ij} e α_{ji}) Ajustados e Denominado Modelo NRTL (b) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄MG ⁽¹²⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,0000	0,24573	0,67648e ⁻¹	0,49733	0,21825	0,48255	0,39420	0,5465e ⁻¹	0,22846	0,28032	0,30054	0,49481
2	0,24573	0,0000	nc	nc	nc	0,8264e ⁻¹	0,2089e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc
3	0,67648e ⁻¹	nc	0,0000	nc	nc	0,9921e ⁻¹	0,11046	nc	nc	nc	nc	nc
4	0,49733	nc	nc	0,0000	nc	nc	0,10667	nc	nc	nc	nc	nc
5	0,22825	nc	nc	nc	0,0000	nc	0,14430	nc	nc	nc	nc	nc
6	0,48255	0,8264e ⁻¹	0,9921e ⁻¹	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
7	0,39420	0,2089e ⁻¹	0,11046	0,10667	0,14430	nc	0,0000	0,88189e ⁻¹	0,6204e ⁻¹	0,3165e ⁻¹	0,4381e ⁻¹	0,708e ⁻¹
8	0,5465e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	nc	0,88189e ⁻¹	0,0000	nc	nc	nc	nc
9	0,22846	nc	nc	nc	nc	nc	0,6204e ⁻¹	nc	0,0000	nc	nc	nc
10	0,28032	nc	nc	nc	nc	nc	0,3165e ⁻¹	nc	nc	0,0000	nc	nc
11	0,30054	nc	nc	nc	nc	nc	0,4381e ⁻¹	nc	nc	nc	0,0000	nc
12	0,49481	nc	nc	nc	nc	nc	0,708e ⁻¹	nc	nc	nc	nc	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.7: Parâmetros de Grupos do Método UNIFAC (A_{ij} e A_{ji}) Ajustados

	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	CH	OH	Mg ⁺²	Cl ⁻	Li ⁺	Ca ⁺²	Na ⁺	K ⁺	I ⁻	SO ₄ ⁻²	Ac ⁻
H ₂ O	0.0000	345.70	345.70	345.70	-111.51	-5127.4	-281.90	33.201	-2749.2	105.59	-941.12	5413.2	-405.72	-2.0459
CH ₃	19262.	0.0000	0.0000	0.0000	308.58	-5643.5	12.691	465.57	-35.498	1453.0	92.740	-1047.5	29.060	529.89
CH ₂	19262.	0.0000	0.0000	0.0000	308.58	-5643.5	12.691	465.57	-35.498	1453.0	92.740	-1047.5	29.060	529.89
CH	19262.	0.0000	0.0000	0.0000	308.58	-5643.5	12.691	465.57	nc	nc	nc	nc	nc	nc
OH	-33.912	714.10	714.10	714.10	0.0000	2904.0	31.193	0.2773	15938.	907.52	-18.208	18606.	-353.81	2233.1
Mg ⁺²	-1054.5	823.59	823.59	823.59	6.4255	0.0000	-1152.8	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-85.589
Cl ⁻	-522.22	2189.2	2189.2	2189.2	-73.042	-277.31	0.0000	22112.	-1785.2	-596.15	-558.78	nc	nc	nc
Li ⁺	837.96	2271.8	2271.8	2271.8	170.59	nc	1380.8	0.0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Ca ⁺²	-833.40	2722.4	2722.4	nc	177.80	nc	-57.629	nc	0.0000	nc	nc	nc	nc	nc
Na ⁺	-556.11	1495.3	1495.3	nc	741.14	nc	78.041	nc	nc	0.0000	nc	nc	-1863.6	nc
K ⁺	-2.3886	2087.1	2087.1	nc	222.44	nc	39.264	nc	nc	nc	0.0000	-1995.5	nc	6584.6
I ⁻	-770.62	1903.5	1903.5	nc	-920.37	nc	nc	nc	nc	nc	-1659.7	0.0000	nc	nc
SO ₄ ⁻²	16426.	12649.	12649.	nc	4.5446	nc	nc	nc	nc	43.291	nc	nc	0.0000	nc
Ac ^{- (*)}	-461.53	10213.	10213.	nc	-28.462	-6390.7	nc	nc	nc	nc	537.71	nc	nc	0.0000

(*) Ac⁻: CH₃COO⁻; nc: não calculado

Com o objetivo de se avaliar a aplicabilidade dos parâmetros aqui obtidos, dados de equilíbrio líquido presentes na literatura e não utilizados no banco de dados do ajuste, foram utilizados para validar os parâmetros obtidos neste estudo. A Tabela V.8 apresenta uma comparação entre os desvios obtidos no ajuste e os desvios obtidos na validação dos parâmetros.

Tabela V.8: Comparação dos Desvios Obtidos entre os Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido Experimentais e Calculados Utilizados no Ajuste e na Validação dos Parâmetros.

Sistema	Ajuste (Pinto, 2003)			Validação (Literatura)		
	UNIFAC	NRTL (a)	NRTL (b)	UNIFAC	NRTL (a)	NRTL (b)
	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)
Água + LiCl + 1-Butanol	3,6838	2,3021	1,5721	3,0785 ¹	1,8347 ¹	1,7955 ¹
Água + NaCl + 1-Butanol	0,63165	2,1958	0,47167	0,58586 ²	2,2065 ²	0,46774 ²
Água + KI + 1-Butanol	1,2416	1,9371	0,49565	1,8625 ¹	1,2267 ¹	1,7729 ¹
Água + KCl + 1-Butanol	1,5704	1,2012	0,52359	1,6826 ²	0,91632 ²	1,2127 ²
Água + LiCl + 2-Butanol	6,1094	4,3057	2,7198	4,0970 ³	3,5883 ³	3,7075 ³

1: Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997); 2: Li *et al.* (1995); 3: Gomis *et al.* 1995

Os resultados da Tabela V.8 mostram que os parâmetros obtidos no ajuste podem representar de forma quantitativa todos os sistemas avaliados.

Contudo, visando-se a obtenção de parâmetros mais representativos, no item V.3, os dados de equilíbrio líquido-líquido quaternários serão introduzidos ao banco de dados ternário, possibilitando assim que parâmetros mais robustos possam ser encontrados.

V.3 Dados Quaternários

V.3.1 Modelo NRTL

Primeiramente, os dados de equilíbrio líquido-líquido quaternários foram acrescentados ao banco de dados, utilizando-se os valores dos parâmetros obtido no Modelo NRTL (a) fixos, e regredindo somente os parâmetros restantes. Os

resultados não foram satisfatórios, obtendo-se um desvio médio quadrático global mínimo em torno de 6%. Posteriormente, os parâmetros obtidos no modelo NRTL (b) foram utilizados fixos, regredindo-se os parâmetros restantes. Neste caso, também não se obteve desvio médio quadrático global inferior a 5,0%. Posteriormente, todos os parâmetros foram regredidos simultaneamente em ambas as tentativas acima, onde resultados inferiores a 4,5% não foram obtidos. Portanto, optou-se por utilizar um banco de dados inicial global, i.e., contendo todos os dados de equilíbrio obtidos neste trabalho. Vários procedimentos foram realizados, e o que se mostrou mais adequado na avaliação de todos os sistemas, foi realizado da seguinte forma:

- primeiramente, o banco de dados foi construído levando-se em conta todos os dados obtidos, i.e., o banco de dados foi montado com os dados ternários e quaternários, exceto para os dados que representaram a influência preliminar da temperatura, obtidos a 15 e 5,5°C ;
- as linhas de base obtidas por Lintomen *et al.* (2000) foram utilizadas no ajuste, e os parâmetros em comum obtidos por Lintomen *et al.* (2000 e 2001) foram fixados,
- todos os outros parâmetros foram ajustados;
- finalizando-se, os parâmetros obtidos por Lintomen *et al.* (2000 e 2001) também foram liberados e ajustados simultaneamente.

Através da utilização desta metodologia, obteve-se o menor desvio médio quadrático global, o que foi de 2,37%. Vale ressaltar que os ajustes dos parâmetros A_{ij} , A_{ji} e α_{ij} foram realizados sempre simultaneamente, e denominado modelo NRTL (c) no item V.3.3.

V.3.2 Método UNIFAC

Esta parte do trabalho exigiu alto tempo computacional (CPU) para se realizar os ajustes. Este fato se deve ao grande número de parâmetros a serem ajustados. Vários procedimentos foram realizados e uma descrição detalhada de todas as etapas realizadas pode ser encontrada no Apêndice 5. Os resultados

para o melhor ajuste obtido foram comparados com os dados experimentais e são apresentados nas Figuras V.12 a V.39 (item V.3.3)

V.3.3 Resultados

As Figuras V.12 a V.39 mostram a comparação entre as linhas de amarração experimentais e calculadas para os ajustes realizados.

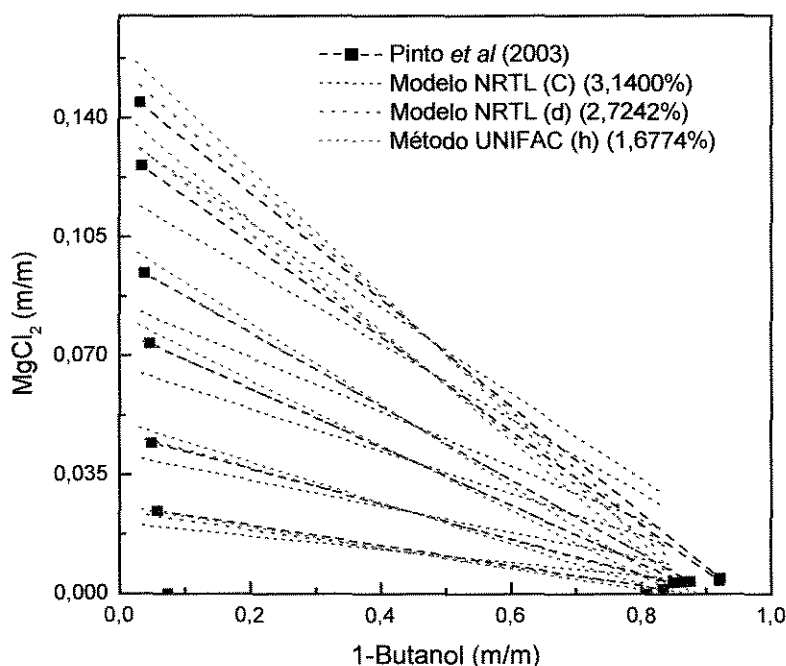


Figura V.12: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol – MgCl_2 a 25°C

Para o ajuste do método UNIFAC, somente o melhor ajuste, UNIFAC (h), foi representado. Este ajuste foi obtido regredindo-se todos os parâmetros simultaneamente.

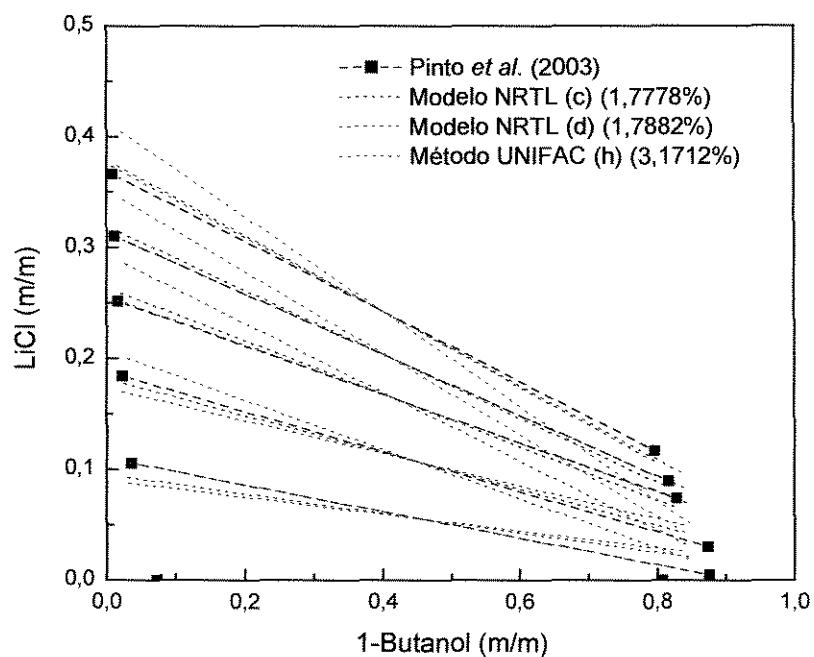


Figura V.13: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + LiCl a 25°C

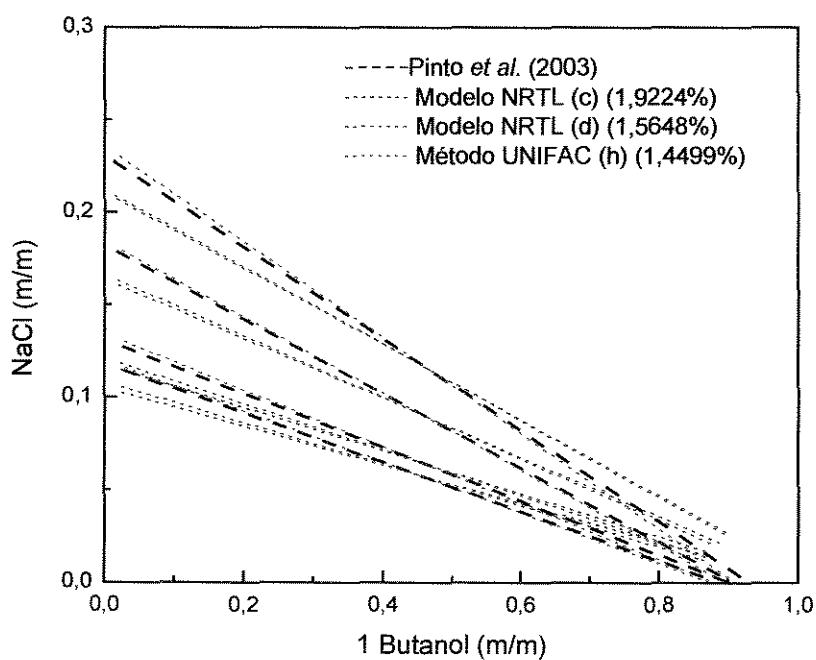


Figura V.14: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Água + 1-Butanol + NaCl a 25°C

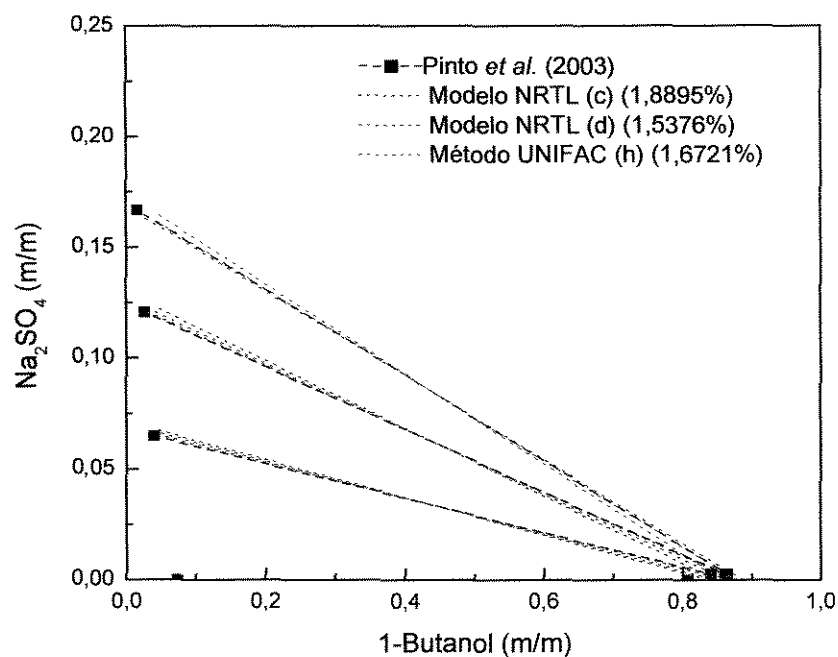


Figura V.15: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Na_2SO_4 a 25°C

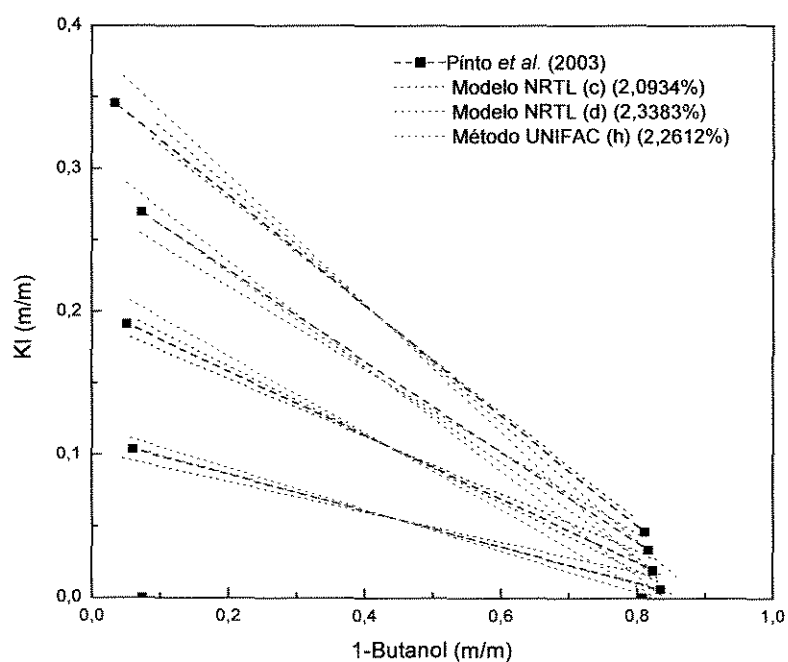


Figura V.16: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + KI a 25°C

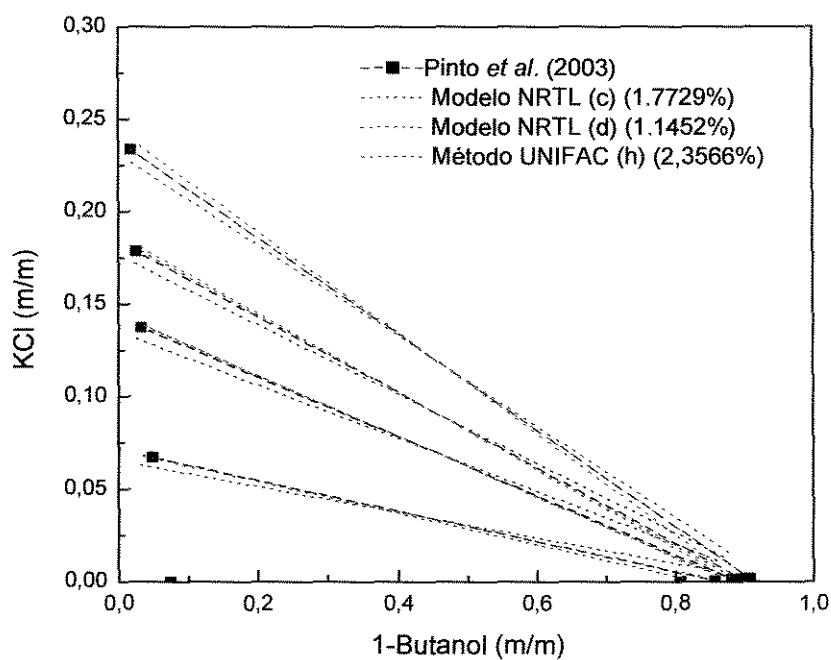


Figura V.17: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + KCl a 25°C

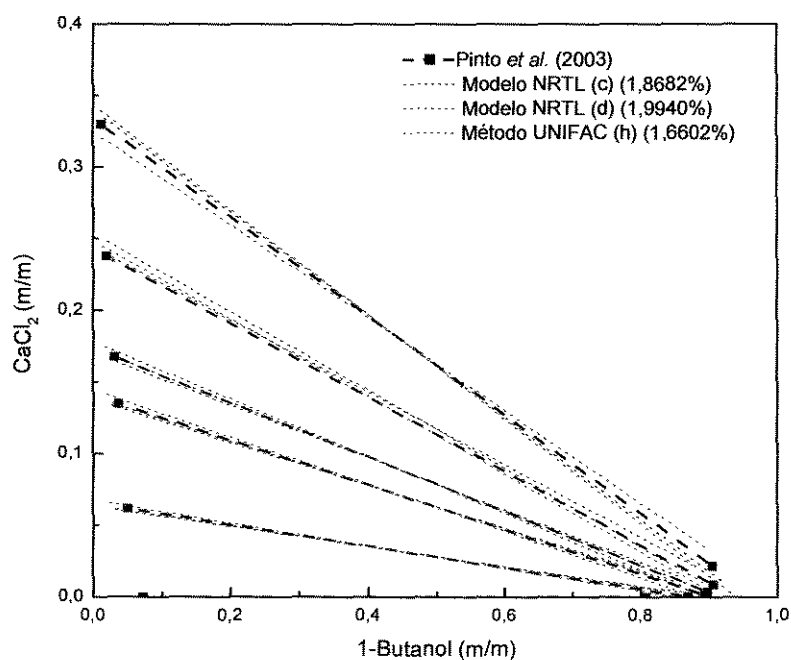


Figura V.18: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + CaCl₂ a 25°C

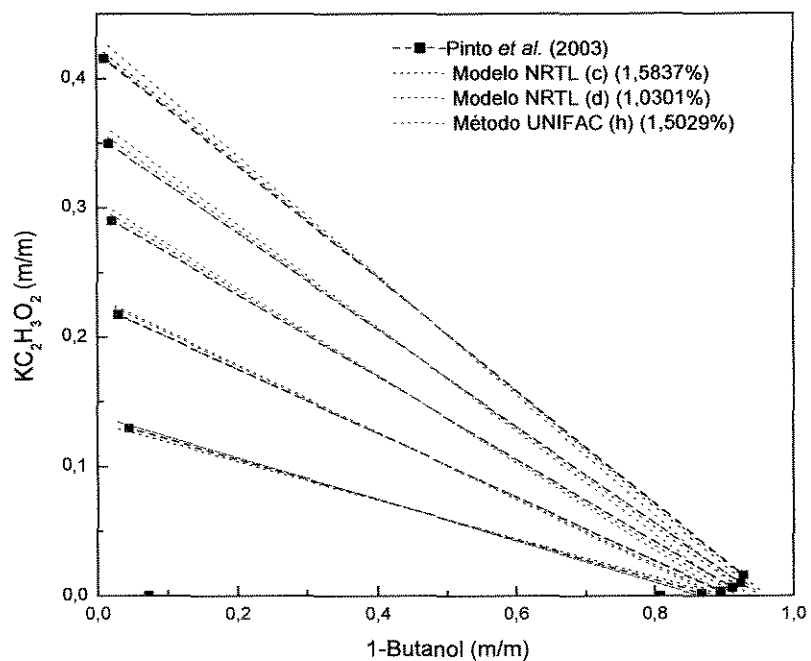


Figura V.19: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ a 25°C

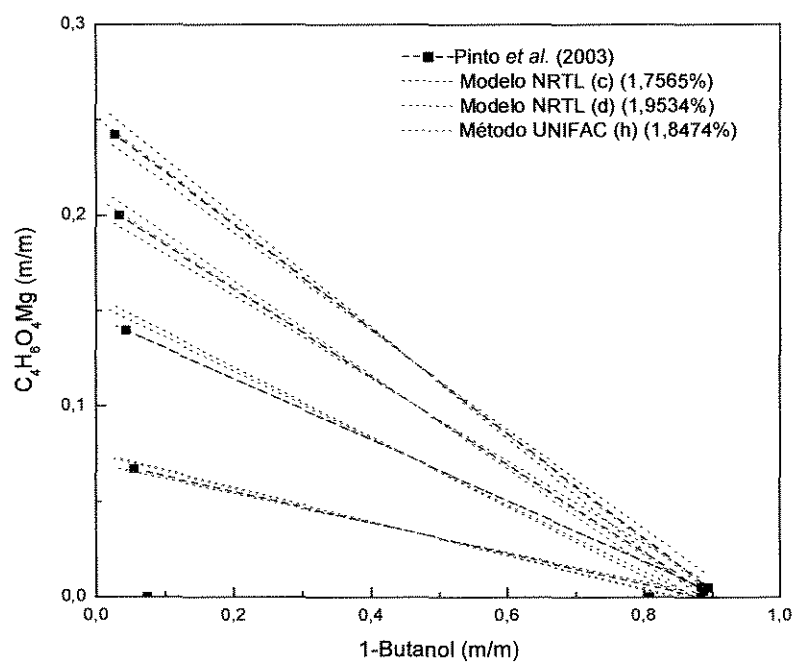


Figura V.20: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mg}$ a 25°C

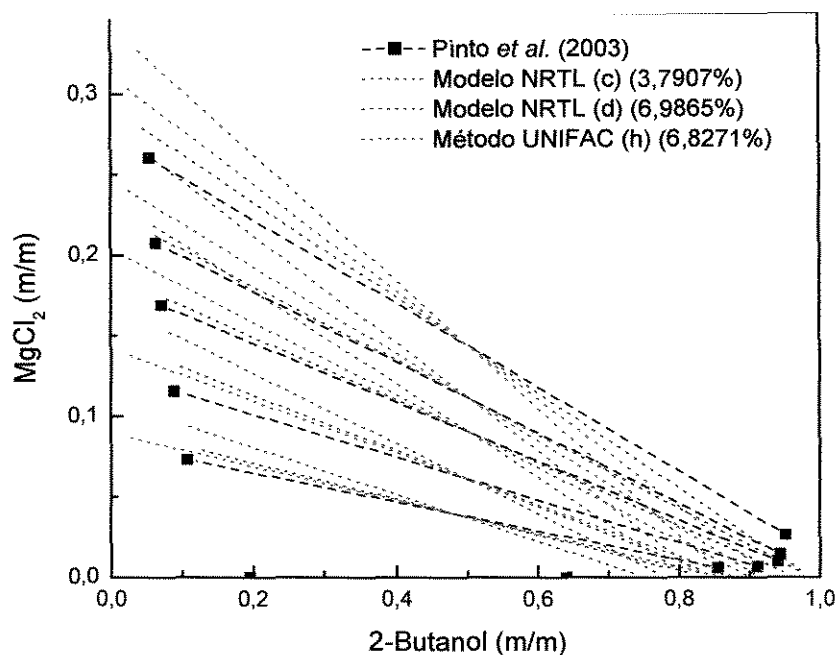


Figura V.21: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + MgCl_2 a 25°C

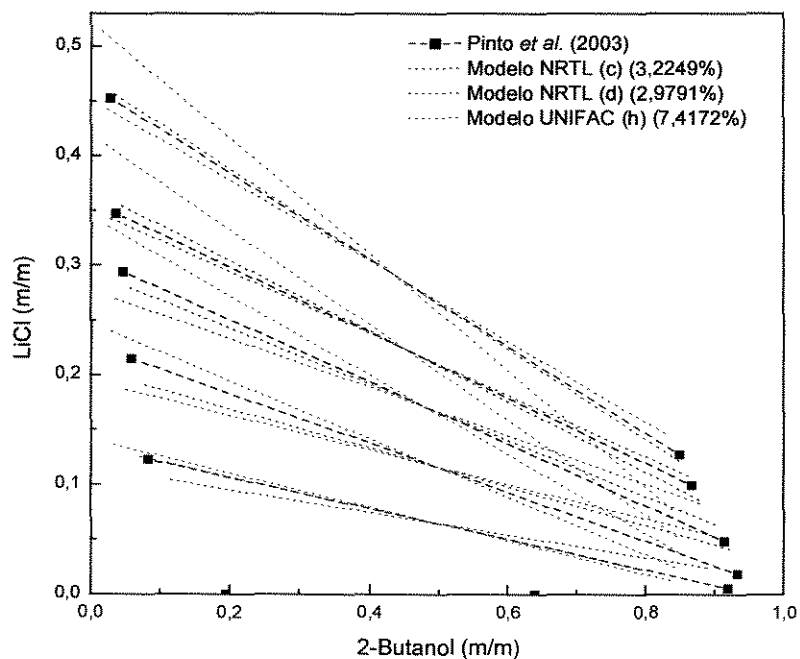


Figura V.22: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + LiCl a 25°C

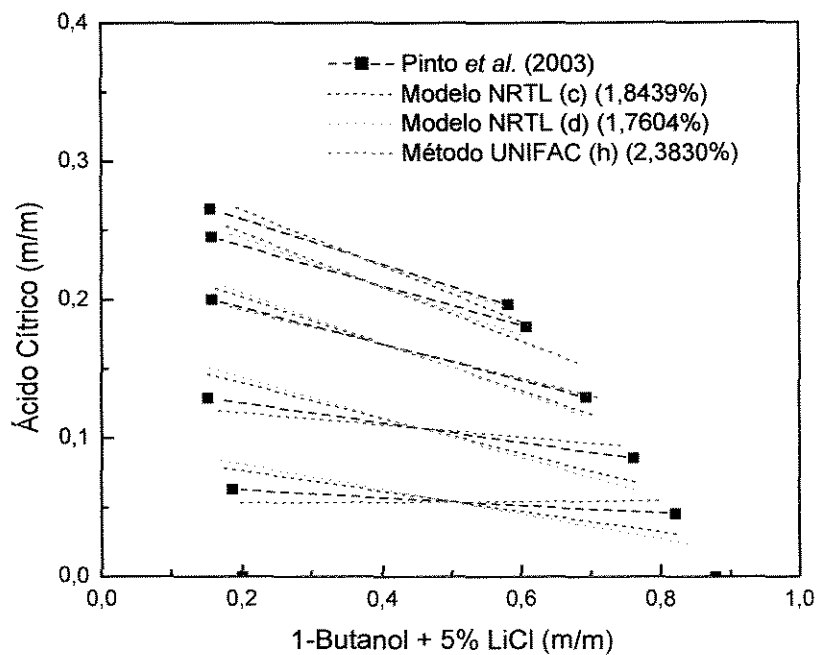


Figura V.23: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% LiCl a 25°C

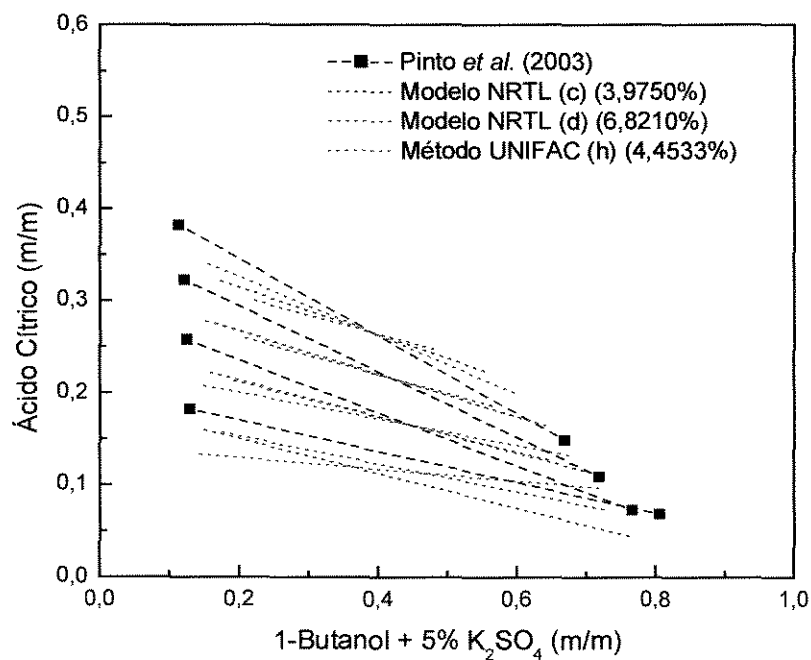


Figura V.24: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% K₂SO₄ a 25°C

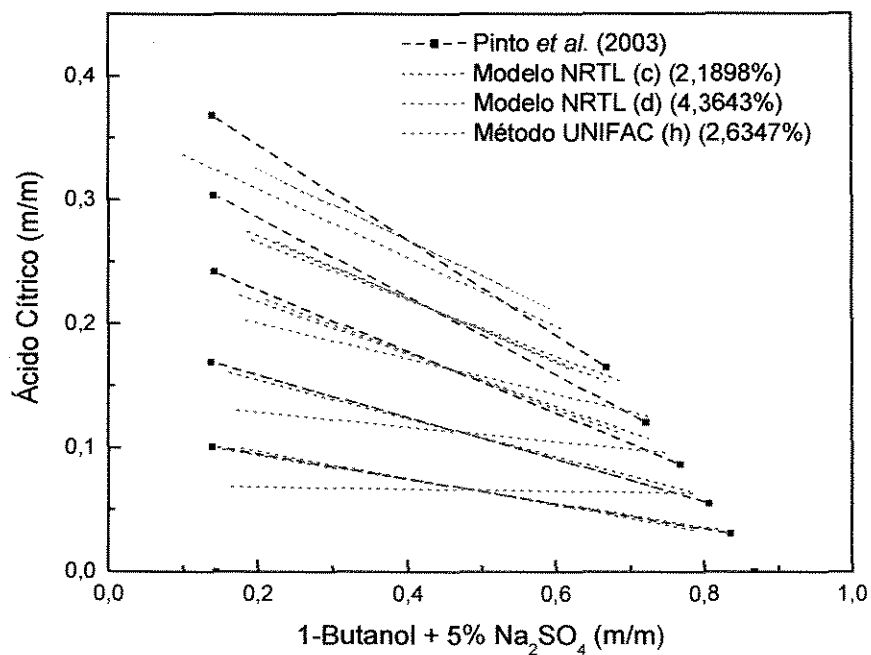


Figura V.25: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% Na₂SO₄ a 25°C

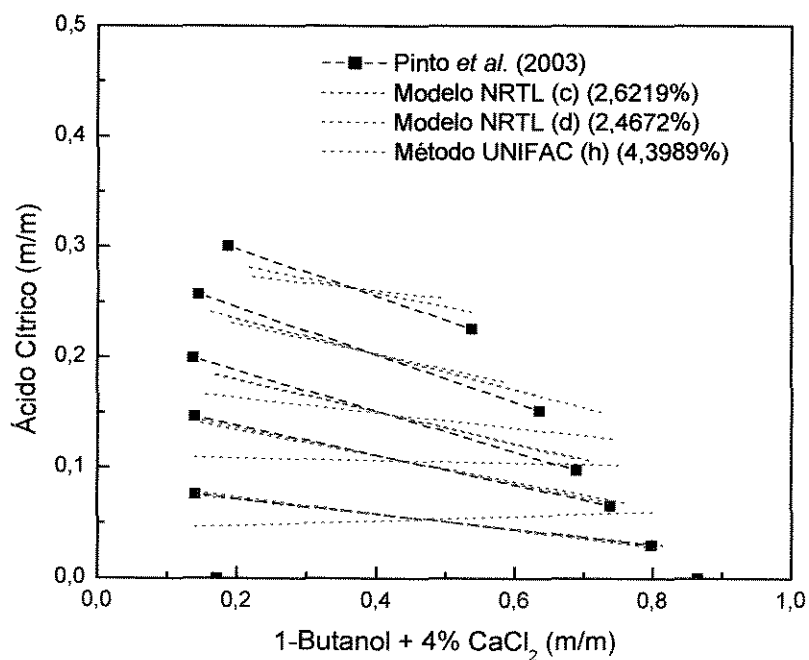


Figura V.26: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 4% CaCl₂ a 25°C

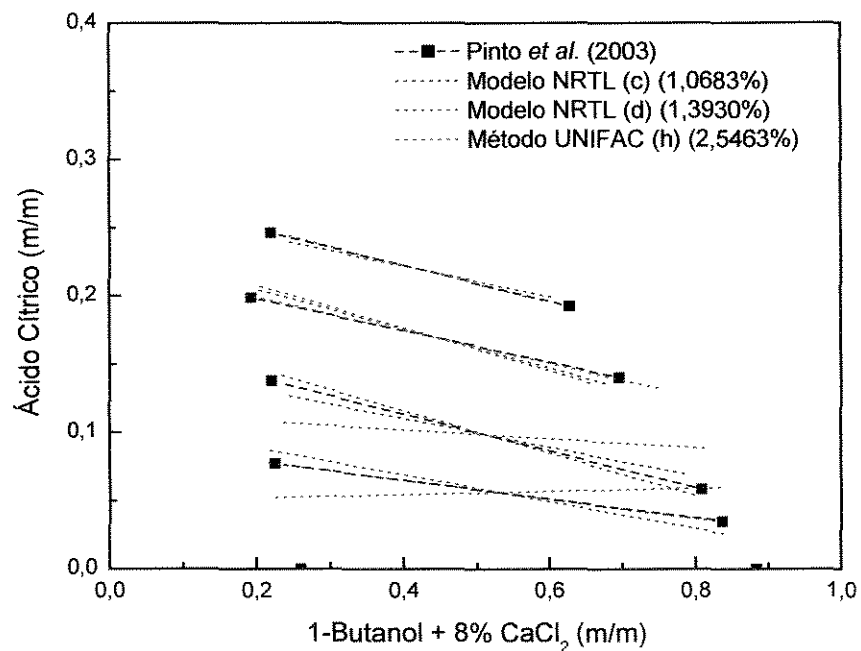


Figura V.27: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 8% CaCl_2 a 25°C

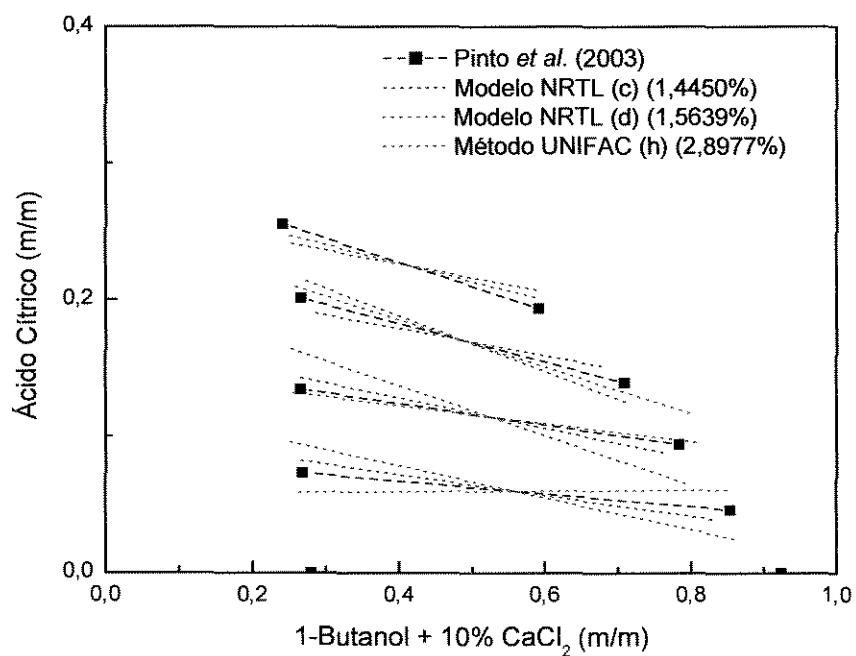


Figura V.28: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% CaCl_2 a 25°C

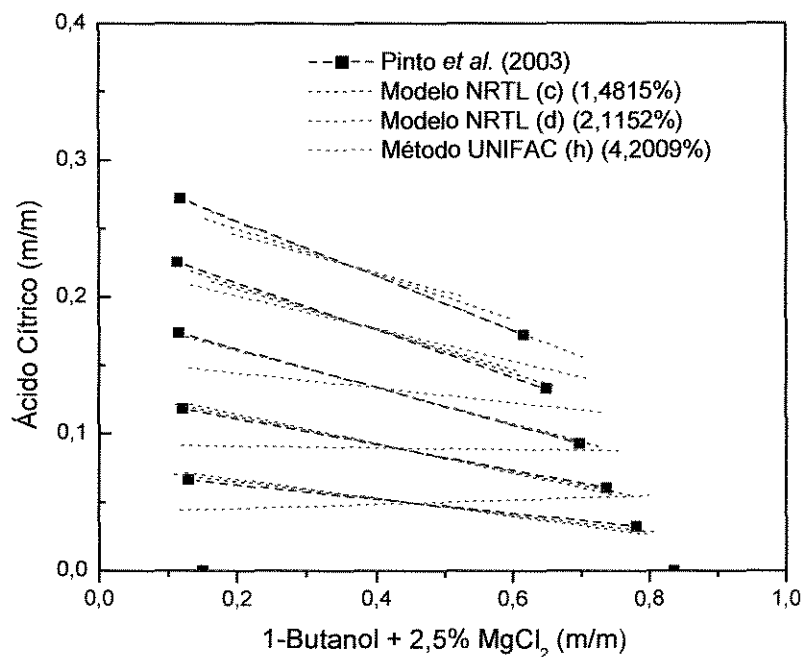


Figura V.29: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl_2 a 25°C

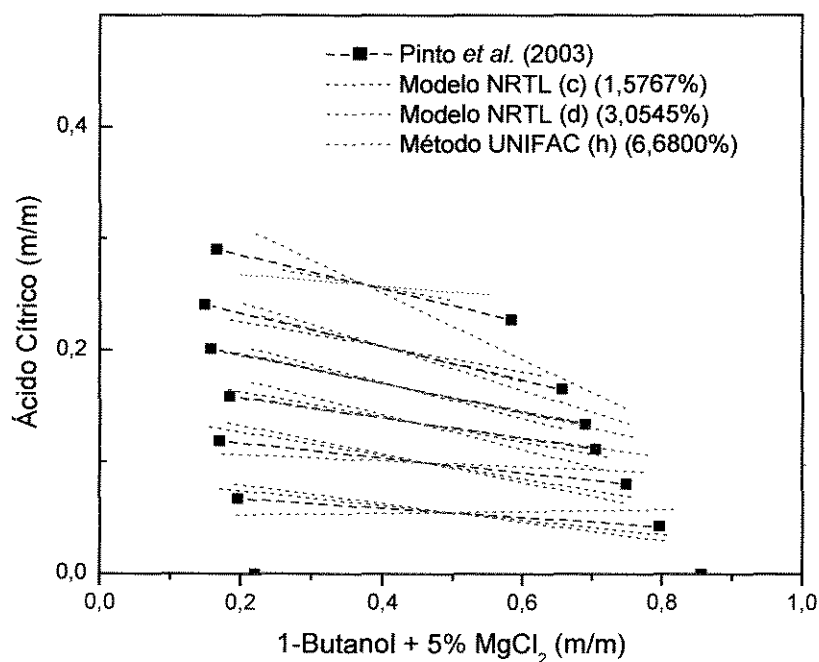


Figura V.30: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl_2 a 25°C

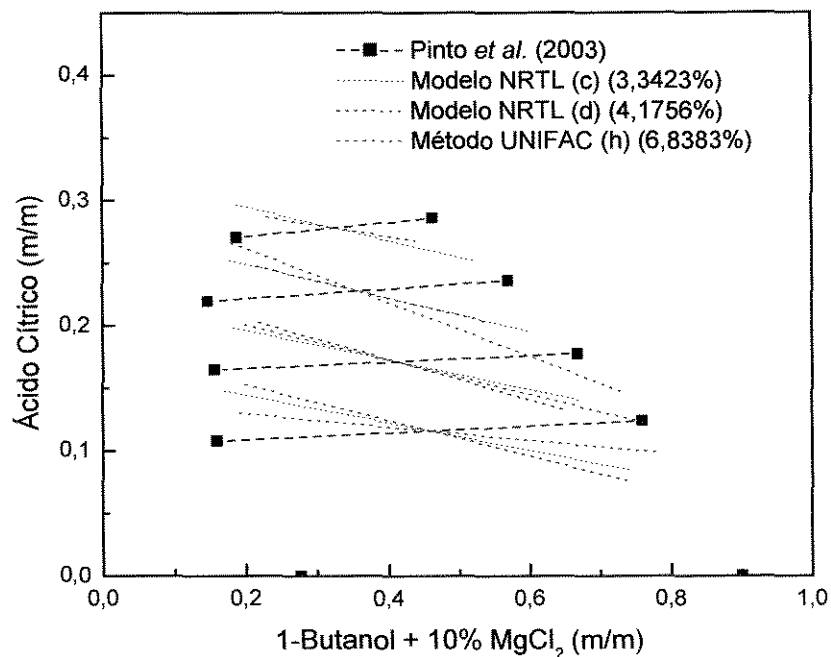


Figura V.31: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl_2 a 25°C

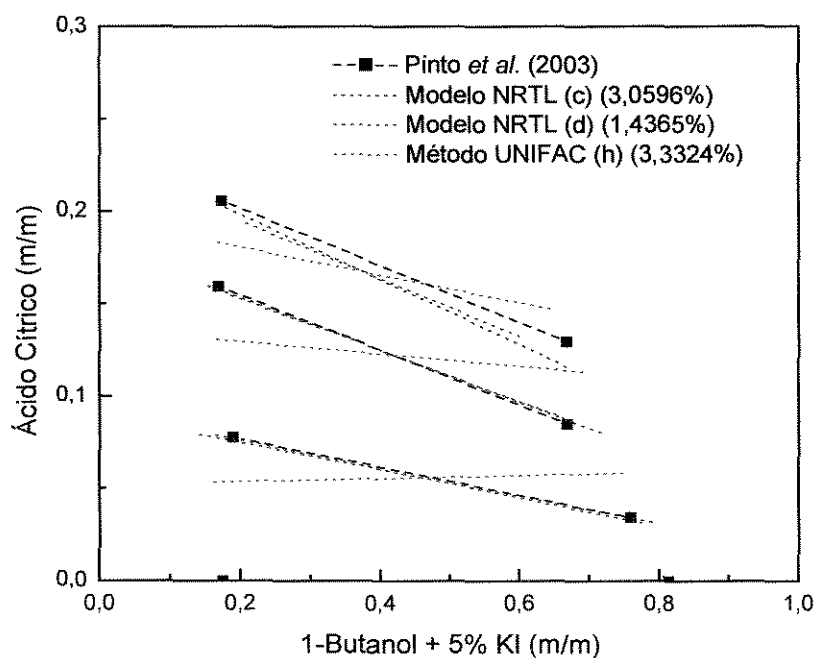


Figura V.32: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KI a 25°C

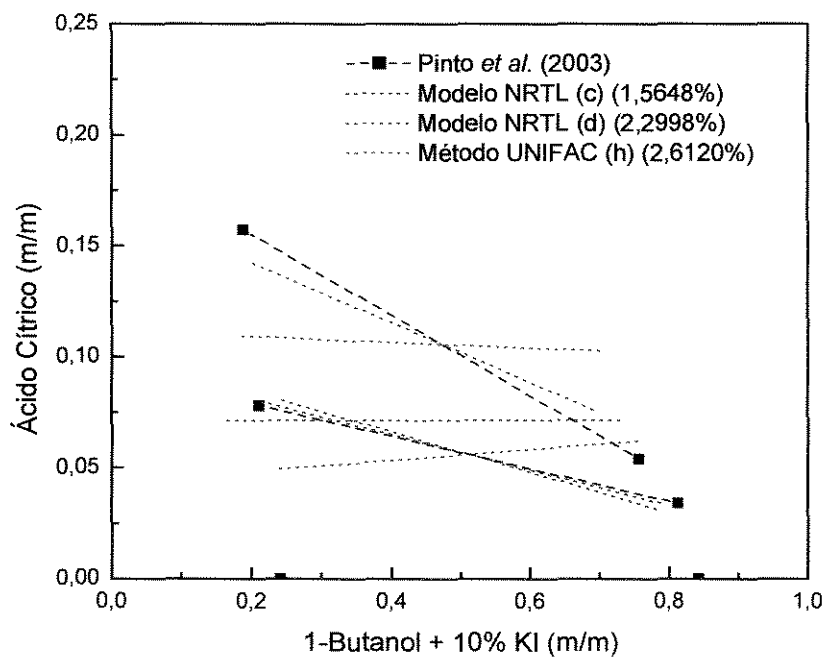


Figura V.33: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KI a 25°C

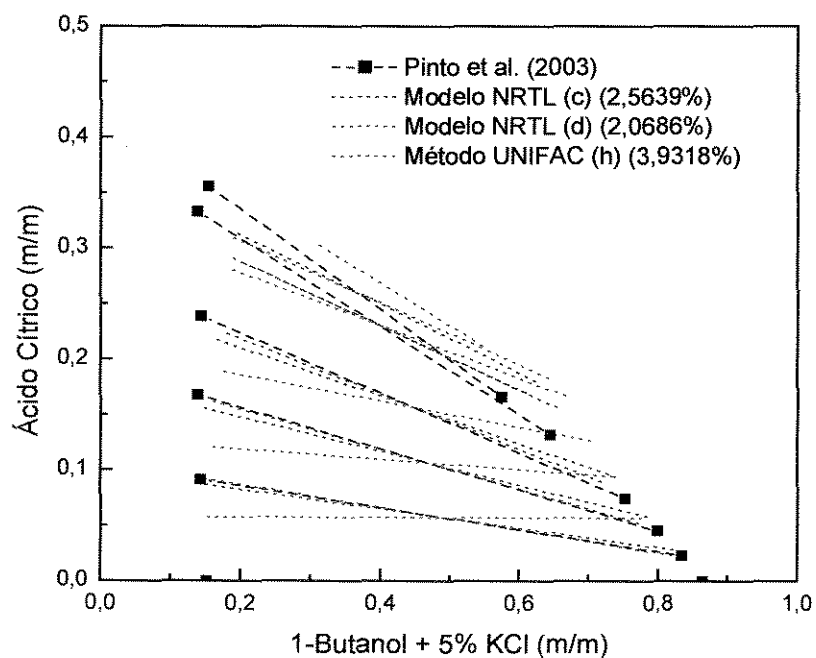


Figura V.34: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KCl a 25°C

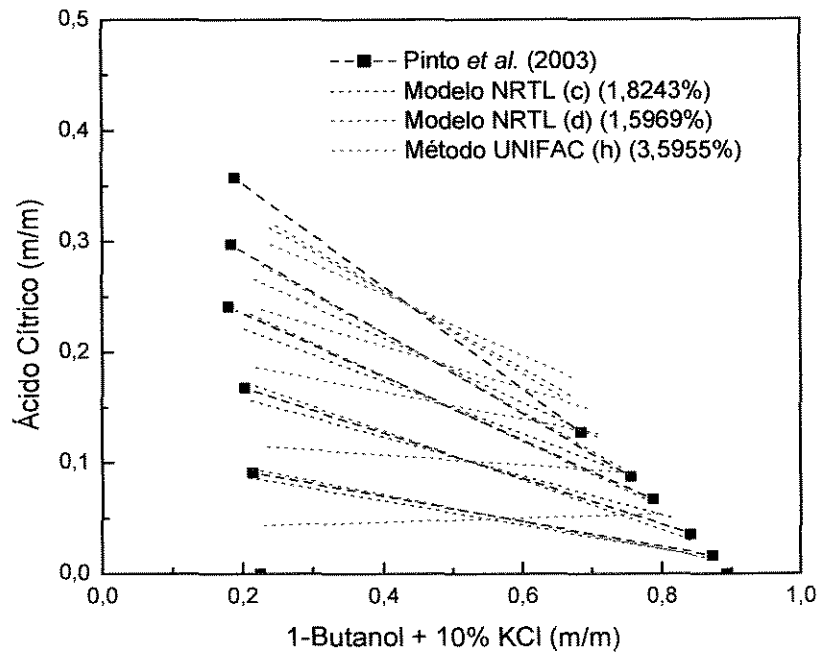


Figura V.35: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KCl a 25°C

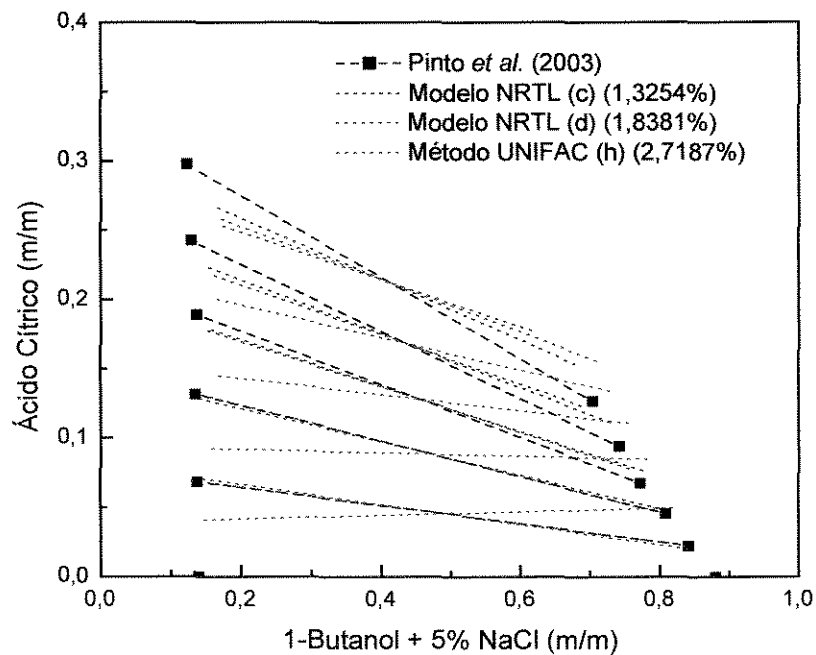


Figura V.36: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl a 25°C

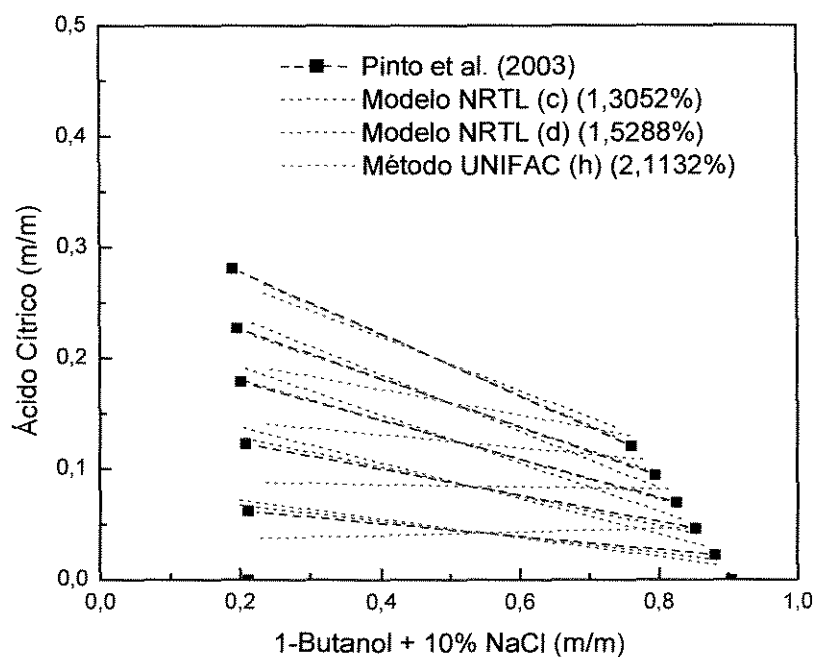


Figura V.37: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl a 25°C

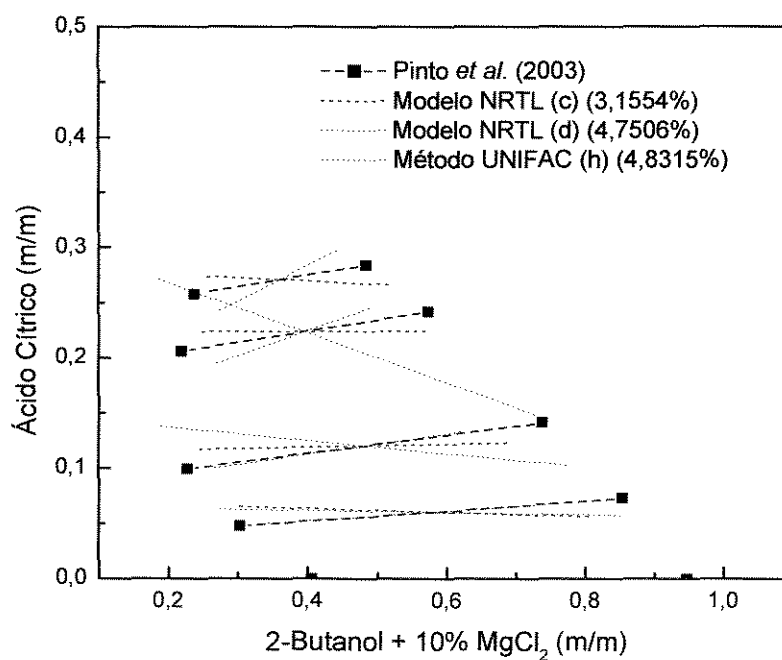


Figura V.38: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl₂ a 25°C

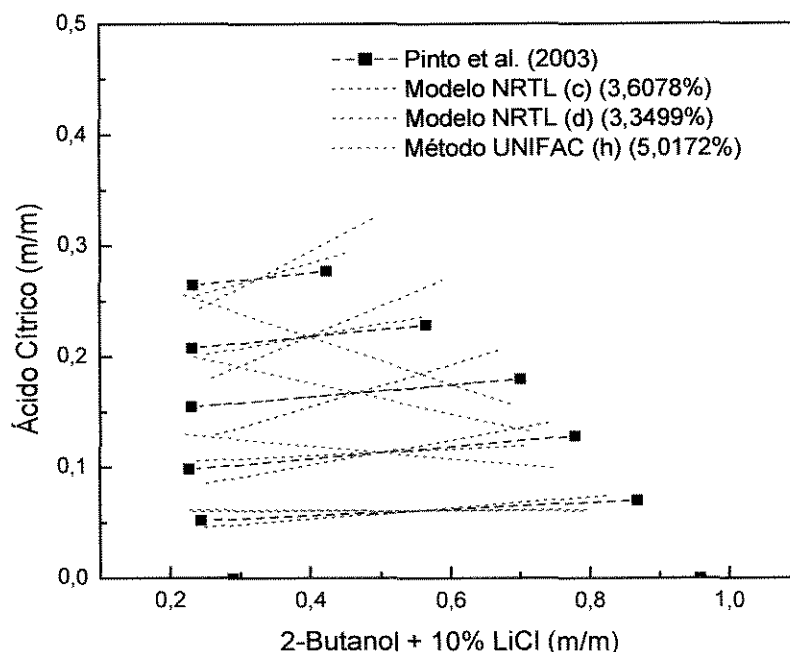


Figura V.39: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 2-Butanol + Ácido cítrico + 10% LiCl a 25°C

A introdução de sistemas envolvendo um eletrólito fraco, o ácido orgânico, introduziu uma maior instabilidade no ajuste dos dados para ambos os modelos. Esta instabilidade foi sentida nos sistemas onde o efeito *salting-out* é mais pronunciado, onde maiores desvios foram encontrados.

Os parâmetros obtidos nos ajustes denominados NRTL (c) e UNIFAC (h) foram utilizados para se avaliar os dados de equilíbrio líquido-líquido presentes na literatura. Os resultados são apresentados na Tabela V.13.

Verifica-se que, na avaliação dos sistemas da literatura, utilizando-se os parâmetros obtidos no modelo denominado NRTL (c), o desvio médio quadrático global obtido para os dados de Lintomen *et al.* (2000) se encontra, consideravelmente acima dos desvios médios quadráticos globais obtidos para os sistemas utilizados no ajuste.

Tabela V.13: Comparação dos Desvios Obtidos entre os Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido Experimentais e os Calculados, Utilizados no Ajuste e na Validação dos Parâmetros.

Sistema	Ajuste (Pinto, 2003)			Validação (Literatura)		
	UNIFAC (h)	NRTL (c)	NRTL (d)	UNIFAC (h)	NRTL (c)	NRTL (d)
	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)
Água + LiCl + 1-Butanol	3,17	1,77	1,78	2,63 ¹	2,12 ¹	2,01 ¹
Água + NaCl + 1-Butanol	1,44	1,92	1,56	1,35 ²	1,82 ²	1,43 ²
Água + KI + 1-Butanol	2,26	2,09	2,33	2,88 ¹	4,63 ¹	5,04 ¹
Água + KCl + 1-Butanol	2,35	1,77	1,14	2,12 ²	1,82 ²	1,03 ²
Água + LiCl + 2-Butanol	7,41	3,22	2,97	4,87 ³	4,37 ³	3,57 ³
Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol	-	-	1,44	15,52 ⁴	7,48 ⁴	-
Água + Ácido Cítrico + 1-Butanol	-	-	2,14 ⁵	6,10 ⁵	5,30 ⁵	-
Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol – 2,5% MgCl ₂	-	-	-	7,04 ⁶	2,84 ⁶	2,89 ⁶

1: Al-Sahhaf e Kapetanovic (1997); 2: Li *et al.* (1995); 3: Gomis *et al.* 1995; 4: Lintomen *et al.* (2000); 5: Lintomen *et al.* (2001); 6: Lintomen *et al.* (2003)

Portanto, a utilização somente das linhas de base obtidas por Lintomen *et al.* (2000) não possibilitou que os parâmetros comuns entre os sistemas (água – 1-butanol; água – 2-butanol; água – ácido cítrico, ácido cítrico – 1-butanol; ácido cítrico – 2-butanol) fossem corretamente representados. Isto pode estar relacionado à obtenção de parâmetros binários molécula – molécula, a partir de dados de equilíbrio líquido – líquido binários extrapolados para utilização em sistemas onde há o efeito *salting-out*. Este introduz fortes alterações nos sistemas e, portanto, poderá introduzir efeitos sobre a interação dos parâmetros originalmente determinados. Assim, os dados de equilíbrio líquido – líquido completos obtidos por Lintomen *et al.* (2000) foram acrescentados ao banco de dados e os parâmetros foram reajustados, sendo que o desvio médio quadrático global para todos os sistemas foi de 2,9395%, denominado modelo NRTL (d). Novamente, a validação dos parâmetros foi realizada utilizando-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado NRTL (d) para os dados presentes na literatura e os resultados são apresentados na Tabela V.13. Verifica-se que o conjunto de

parâmetros obtidos é capaz de representar adequadamente todos os sistemas avaliados apresentando desvios globais dentro da faixa obtida no ajuste.

Com relação à validação dos parâmetros de interação grupo–grupo obtidos no ajuste denominado UNIFAC (h) para predição dos dados de equilíbrio líquido–líquido obtidos por Lintomen *et al.* (2000 e 2001) e Lintomen (2003), verificam-se altos desvios entre os dados experimentais e os calculados. Isto já era esperado, visto que, para o sistema contendo MgCl_2 , altos desvios também foram obtidos durante o ajuste. Contudo, a precisão com relação aos dados ternários na ausência de um eletrólito forte pode estar relacionada ao fato de que parâmetros ajustados para sistemas eletrolíticos não seriam capazes de representar adequadamente a separação de fases em sistemas na ausência dos mesmos. Isto está de acordo com o discutido por Magnussen *et al.* (1981), que reportaram que parâmetros obtidos na ausência de eletrólitos fortes não deveriam ser utilizados para representar a separação de fases (ELL) de sistemas na presença dos mesmos.

As Tabelas V.14 e V.15 reportam os parâmetros de interação obtidos nos ajustes denominados NRTL (d) e UNIFAC (h), respectivamente.

Tabela V.14.a: Parâmetros do Modelo NRTL (A_{ij} e A_{ji}) Ajustados e Denominado Modelo NRTL (d) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄Mg ⁽¹²⁾; Ácido. Cítrico ⁽¹³⁾; K₂SO₄ ⁽¹⁴⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0,0000	-494,98	7,6831	1,7215	28,455	882,03	1174,3	8,7351	-583,20	1007,8	328,85	-40,381	-583,32	-67,768
2	-9,0159	0,0000	nc	nc	nc	1613,8	2850,1	nc	nc	nc	nc	nc	260,01	nc
3	216,26	nc	0,0000	nc	nc	2718,6	6629,4	nc	nc	nc	nc	nc	104,41	nc
4	-10,115	nc	nc	0,0000	nc	nc	2640,4	nc	nc	nc	nc	nc	1376,3	nc
5	-28,908	nc	nc	nc	0,0000	nc	3038,7	nc	nc	nc	nc	nc	1,5222	nc
6	709,91	363,96	-1925,0	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc	32,538	nc
7	692,79	-84,554	-51,772	-1583,1	-1168,2	nc	0,0000	1713,5	6575,5	16639,	13790,	244,81	903,98	5818,7
8	98,330	nc	nc	nc	nc	nc	-46,008	0,0000	nc	nc	nc	nc	23,204	nc
9	138,40	nc	nc	nc	nc	nc	3668,3	nc	0,0000	nc	nc	nc	-1137,3	nc
10	-20,183	nc	nc	nc	nc	nc	-390,83	nc	nc	0,0000	nc	nc	95,315	nc
11	-3,1437	nc	nc	nc	nc	nc	240,61	nc	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc
12	144,89	nc	nc	nc	nc	nc	1853,7	nc	nc	nc	nc	0,0000	nc	nc
13	-7,4297	-417,85	-30,111	-418,35	295,51	-259,39	-369,63	-10,684	-199,89	1,6944	nc	nc	0,0000	2002,2
14	368,32	nc	nc	nc	nc	nc	143,58	nc	nc	nc	nc	nc	2982,8	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.14.b: Parâmetros do Modelo NRTL (α_{ij} e α_{ji}) Ajustados e Denominado Modelo NRTL (d) onde: Água ⁽¹⁾; MgCl₂ ⁽²⁾; LiCl ⁽³⁾; CaCl₂ ⁽⁴⁾; NaCl ⁽⁵⁾; 2-Butanol ⁽⁶⁾; 1-Butanol ⁽⁷⁾; KI ⁽⁸⁾; KCl ⁽⁹⁾; Na₂SO₄ ⁽¹⁰⁾; KC₂H₃O₂ ⁽¹¹⁾; C₄H₆O₄Mg ⁽¹²⁾; Ácido. Cítrico ⁽¹³⁾; K₂SO₄ ⁽¹⁴⁾.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0,0000	24,95 ⁻³	28,40 ⁻³	20,03 ⁻³	26,67 ⁻³	0,41171	0,42536	20,84 ⁻³	20,00 ⁻³	96,16 ⁻³	29,94 ⁻³	27,47 ⁻³	20,00 ⁻³	0,02000
2	24,95 ⁻³	0,0000	nc	nc	nc	20,00 ⁻³	0,18149	nc	nc	nc	nc	nc	0,2358	nc
3	28,40 ⁻³	nc	0,0000	nc	nc	26,35 ⁻³	0,1287	nc	nc	nc	nc	nc	62,79 ⁻³	nc
4	20,03 ⁻³	nc	nc	0,0000	nc	nc	31,87 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	91,53 ⁻³	nc
5	26,67 ⁻³	nc	nc	nc	0,0000	nc	66,34 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	31,12 ⁻³	nc
6	0,41171	20,00 ⁻³	26,35 ⁻³	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,49767	nc
7	0,42536	0,18149	0,1287	31,87 ⁻³	66,34 ⁻³	nc	0,0000	26,38 ⁻³	0,13377	25,21 ⁻³	21,08 ⁻³	24,64 ⁻³	0,10413	23,25 ⁻³
8	20,84 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	26,38 ⁻³	0,0000	nc	nc	nc	nc	0,43535	nc
9	20,00 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	0,13377	nc	0,0000	nc	nc	nc	0,45593	nc
10	96,19 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	25,21 ⁻³	nc	nc	0,0000	nc	nc	0,4999	nc
11	29,94 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	21,08 ⁻³	nc	nc	nc	0,0000	nc	nc	nc
12	27,47 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	24,64 ⁻³	nc	nc	nc	nc	0,0000	nc	nc
13	20,00 ⁻³	0,2358	62,79 ⁻³	91,53 ⁻³	31,12 ⁻³	0,49767	0,10413	0,43535	0,45593	0,4999	nc	nc	0,0000	0,48134
14	0,02000	nc	nc	nc	nc	nc	23,25 ⁻³	nc	nc	nc	nc	nc	0,48134	0,0000

nc: não calculado

Tabela V.15: Parâmetros de Grupos do Método UNIFAC (A_{ij} e A_{ji}) Ajustados

	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	CH	C	OH	Mg ⁺²	Cl ⁻	Li ⁺	Ca ⁺²	Na ⁺	K ⁺	I ⁻	SO ₄ ⁻²	Ac ⁻	COOH
H ₂ O	0.0000	409,34	409,34	409,34	409,34	-133,20	-5552,5	-410,04	42,540	-1212,2	71,238	57,108	813,14	-471,04	-2,4112	11946,
CH ₃	14625,	0.0000	0.0000	0.0000	0,0000	366,62	-5922,6	11,062	487,57	-62,229	-276,99	42,184	-728,57	29,683	440,45	-553,21
CH ₂	14625,	0.0000	0.0000	0.0000	0,0000	366,62	-5922,6	11,062	487,57	-62,229	-276,99	42,184	-728,57	29,683	440,45	-553,21
CH	14625,	0.0000	0.0000	0.0000	0,0000	366,62	-5922,6	11,062	487,57	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-553,21
C	14625,	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	194,77	-5643,5	12,691	465,77	-35,498	1453,0	92,740	-1047,5	29,06	nc	-516,51
OH	-21,230	339,56	339,56	339,56	27,556	0.0000	3620,4	37,548	0,3288	17608,	1636,5	-28,783	19876,	-381,05	1750,9	-386,80
Mg ⁺²	-798,00	1219,5	1219,5	1219,5	823,59	4,4758	0.0000	-896,50	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-73,414	10,654
Cl ⁻	-327,52	2406,7	2406,7	2406,7	2189,2	-63,687	-398,29	0.0000	30412,	-2237,2	-757,63	-111,08	nc	nc	nc	33,270
Li ⁺	2032,5	3035,1	3035,1	3035,1	2271,8	153,87	nc	725,94	0.0000	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-519,22
Ca ⁺²	-911,13	2201,4	2201,4	nc	2722,4	164,27	nc	-85,024	nc	0.0000	nc	nc	nc	nc	nc	512,77
Na ⁺	-442,26	3655,3	3655,3	nc	1495,3	376,13	nc	106,28	nc	nc	0.0000	nc	nc	-852,10	nc	1730,8
K ⁺	-2,3722	1314,0	1314,0	nc	2087,1	147,76	nc	66,586	nc	nc	nc	0.0000	-844,82	221,77	5946,1	-5,0862
I ⁻	-730,96	1423,1	1423,1	nc	1903,5	-805,50	nc	nc	nc	nc	nc	-1988,2	0.0000	nc	nc	-652,88
SO ₄ ⁻²	14582,	12727,	12727,	nc	12649	4,0367	nc	nc	nc	nc	43,409	1321,9	nc	0.0000	nc	239,06
Ac ^{- (*)}	-451,47	3561,7	3561,7	nc	nc	-17,150	-7080,1	nc	nc	nc	nc	666,18	nc	nc	0.0000	nc
COOH	1062,3	9154,1	9154,1	9154,1	7893,4	-430,55	-253,38	-171,64	2837,5	-79,072	428,26	24,088	57,018	296,95	nc	0,0000

(*) Ac⁻: CH₃COO⁻; nc: não calculado

V.4 - Modelo NRTL Eletrolítico

V.4.1 - Introdução

O modelo NRTL eletrolítico é considerado uma ferramenta útil na representação do equilíbrio de fase líquido-vapor de sistemas eletrolíticos. Contudo, como relatado em diversos trabalhos, a precisão e a consistência da representação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas eletrolíticos utilizando-se solventes mistos (com o modelo NRTL eletrolítico) ainda permanece um dos mais abertos campos para pesquisa dentro das engenharia química.

Portanto, devido às dificuldades encontradas envolvendo a aplicação do modelo, poucos sistemas foram estudados, possibilitando-se somente uma representação qualitativa dos sistemas.

A representação dos sistemas estudados foi realizada individualmente, onde parâmetros para cada sistema foram obtidos. Portanto, não foi possível, para este modelo, se obter parâmetros válidos para um banco de dados geral capaz de representar globalmente os sistemas aqui estudados.

Os sistemas avaliados foram determinados em função de um sistema no qual a adição de um eletrólito não alterou significativamente o coeficiente de distribuição (NaCl) e um eletrólito o qual influenciou drasticamente o coeficiente de distribuição (MgCl_2).

V.4.2 - Resultados

Os resultados publicados por Pinto *et al.* (2002) foram ajustados utilizando a simplificação proposta por Liu e Watanasiri (1996), onde considerou-se a ausência de eletrólitos na fase orgânica. Estes resultados foram reajustados para levar em conta as interações solvente-eletrólito e ácido orgânico-eletrólito, objetivando-se uma melhor representação do modelo NRTL eletrolítico para os sistemas água – 1 butanol – ácido cítrico – NaCl e água – 1 butanol – ácido cítrico – MgCl_2 . Os resultados são apresentados nas Figuras V.40 a V.44.

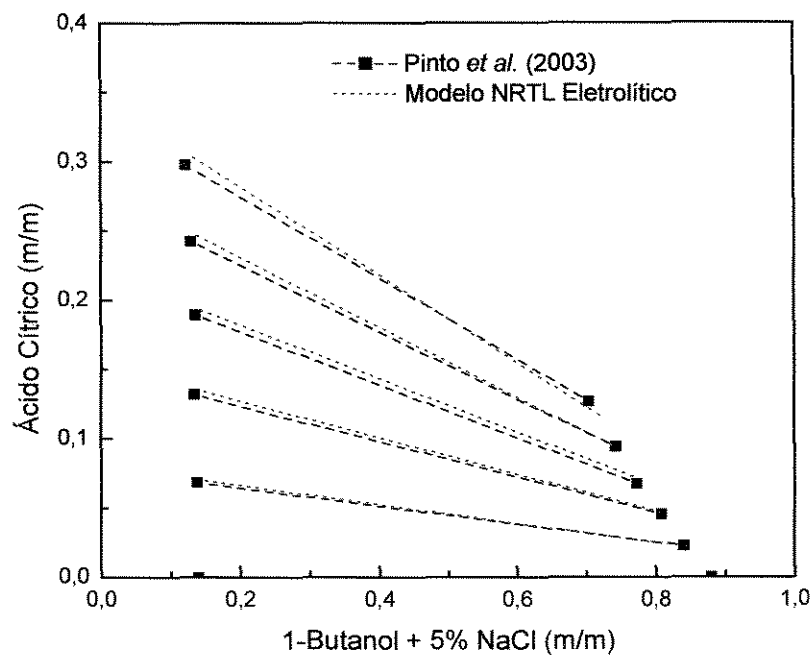


Figura V.40: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl a 25°C

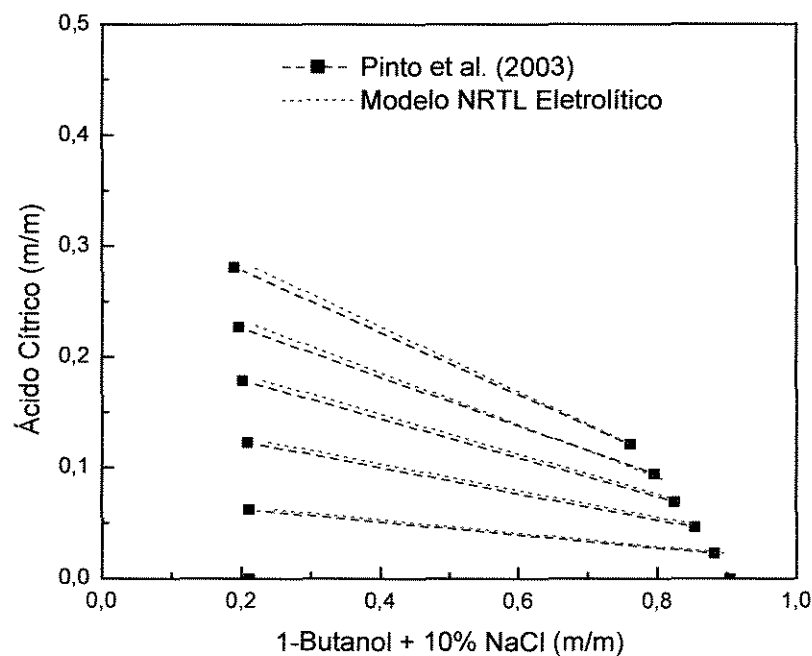


Figura V.41: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl a 25°C

Comparando-se os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais com aqueles obtidos pela regressão destes através da utilização do software Aspen Plus verifica-se que, para o sistema água + 1-butanol + ácido cítrico + NaCl, os resultados da correlação para o equilíbrio líquido-líquido a 5 e 10% em fração mássica de sal, podem representar de forma adequada os sistema em estudo, mesmo que grandes desvios foram obtidos para as concentrações de NaCl na fase orgânica (Figuras V.40 a V.41). A Tabela V.16 e V.17 apresentam os desvios obtidos para cada componente em ambas as fases e os parâmetros de interação regredidos.

Tabela V.16: Desvios obtidos para o Ajuste do Modelo NRTL Eletrolítico

	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl				Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl			
	Água	Ácido Cítrico	1-Butanol	NaCl	Água	Ácido Cítrico	1-Butanol	NaCl
FA	3,13%	1,86%	1,82%	24%	0,4%	0,23%	2,1%	70%
FO	0,5%	4%	1,37%	1,87%	1,2%	2,71%	5,09%	258%

FA: fase aquosa

FO: fase orgânica

Com relação aos dados quaternário água + 1-butanol + ácido cítrico + MgCl_2 , pode ser verificado que aumentando-se a concentração de sal na fase global, os desvios entre os dados calculados e os experimentais aumentam também, onde maiores desvios foram obtidos para a concentração de ácido cítrico na fase orgânica e para a concentração de sal em ambas as fases. Este efeito é esperado devido ao fato de que, como relatado por Bochove *et al.* (2000), o modelo NRTL eletrolítico é capaz de descrever melhor sistemas a baixas concentrações de sal (Figuras V.42 a V.43). A Tabela V.18 apresenta os desvios obtidos para cada componente em ambas as fases.

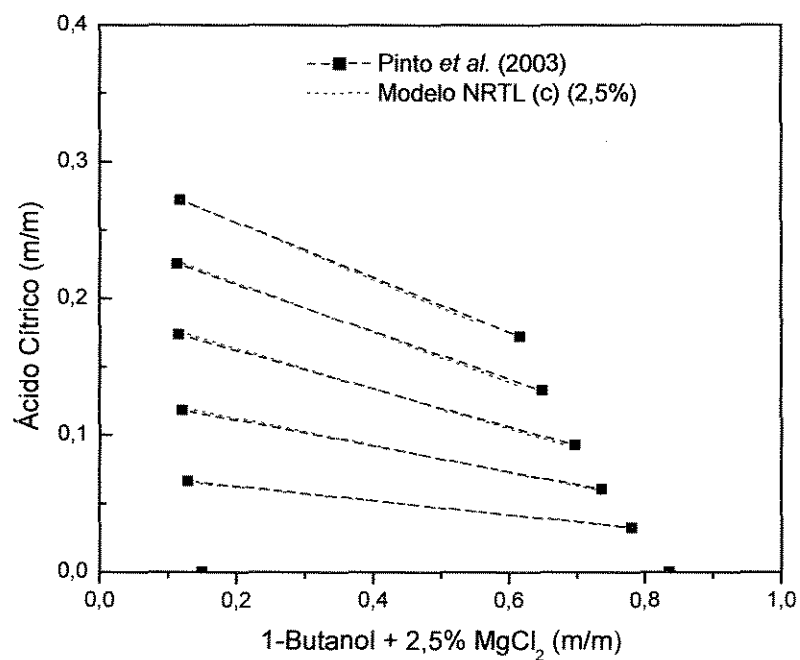


Figura V.42: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Sistema Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl₂ a 25°C

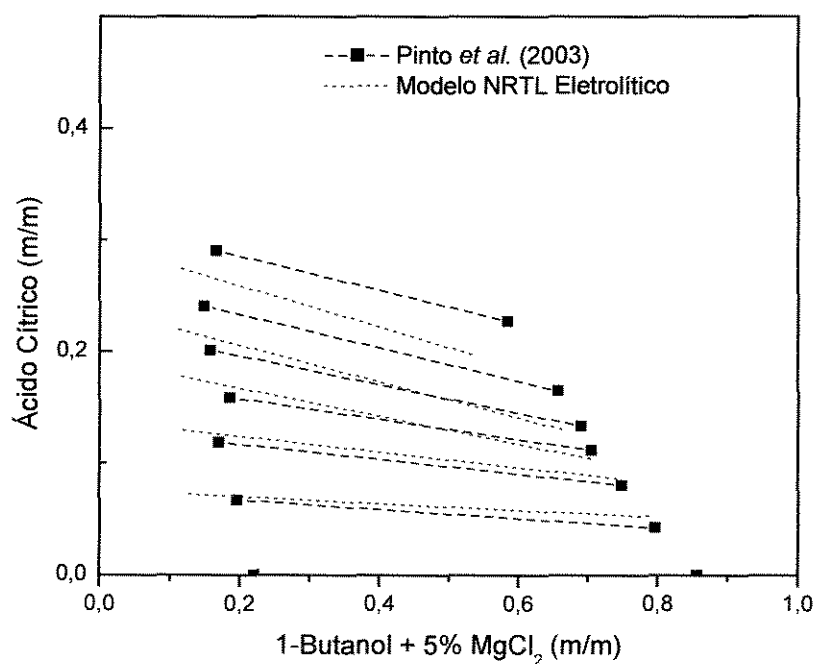


Figura V.43: Comparação entre Linhas de Amarração Experimentais e Calculadas para o Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl₂ a 25°C

Tabela V.18: Desvios obtidos para o Ajuste do Modelo NRTL Eletrolítico

	Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl ₂				Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl ₂			
	Água	Ácido Cítrico	1-Butanol	MgCl ₂	Água	Ácido Cítrico	1-Butanol	MgCl ₂
FA	3,22%	4,06%	1,81%	31,1%	12,4%	10,54%	1,35%	70,3%
FO	6,81%	3,17%	0,95%	74,4%	2,38%	12,05%	4,39%	69,9%

FA: fase aquosa

FO: fase orgânica

Os resultados mais representativos obtidos para o NaCl, quando comparado com o MgCl₂, podem ser justificados, pelo fato de que sistemas apresentando grandes efeitos *salting-out*, podem introduzir forças iônicas mais fortes, causando grandes instabilidade nos dados calculados com o modelo.

V.5 – Conclusões

Os ajustes do modelo NRTL e UNIFAC apresentaram de forma adequada os sistemas ternários e apresentam uma sub ou super estimativa da concentração de ácido cítrico entre as fases. Os ajustes realizados utilizando o modelo NRTL eletrolítico mostraram que a utilização de modelos mais robustos, i.e., podem representar de forma adequada sistemas que apresentam um efeito *salting-out* menor.

VI – Simulação e Otimização do Processo de Extração Líquido-Líquido

VI.1 – Introdução

As simulações do processo de extração líquido-líquido do ácido cítrico foram realizadas utilizando-se os resultados obtidos dos ajustes dos parâmetros do modelo NRTL eletrolítico. O software comercial de processos Aspen Plus versão 11.0 foi utilizado. Para a verificação da viabilidade da utilização de solventes mistos, i.e., envolvendo um solvente orgânico e um eletrólito, um algoritmo de análise do processo de extração líquido – líquido foi desenvolvido. O algoritmo é composto por três partes: a primeira, consiste na análise e definição do problema; a segunda, consiste na avaliação termodinâmica do sistema, e a última parte consiste da simulação do processo propriamente dita.

Sabe-se, que o conhecimento das propriedades termodinâmicas do sistema em estudo é de fundamental importância para determinação do solvente apropriado para o processo. Para isto, determinações dos diagramas de fases são necessárias. Com a análise destes diagramas, torna-se possível se conhecer como o soluto se distribui entre as fases. Com os dados de equilíbrio, determina-se o coeficiente de distribuição do soluto e a seletividade do solvente selecionado.

VI.2 – Algoritmo de Análise

O algoritmo de análise desenvolvido combina a geração de um diagrama de fases para representar os dados de equilíbrio líquido-líquido, utilizando-se um modelo termodinâmico apropriado e, assim, a caracterização do sistema é feita. Após, utiliza-se o eficiente programa computacional do Aspen para a simulação do processo proposto. Com isto, os problemas relacionados à análise e o projeto do processo de extração líquido-líquido são resolvidos de uma forma integrada e rápida.

Escolhendo-se um ponto de mistura na região heterogênea do diagrama, é possível se conhecer o balanço de massa das fases em equilíbrio (linhas de amarração), possibilitando a obtenção de uma estimativa inicial das condições

operacionais do processo de extração. É importante enfatizar que uma correta seleção do modelo termodinâmico e de seus parâmetros de interação do modelo são de fundamental importância para a obtenção de resultados significativos quando a simulação do processo for realizada.

Portanto, o algoritmo de análise deve considerar a escolha apropriada do modelo termodinâmico e sua habilidade para calcular os parâmetros do modelo e representar o sistema em estudo, quando os mesmos não se encontram disponíveis. A Figura VI.1 apresenta os principais passos do algoritmo proposto.

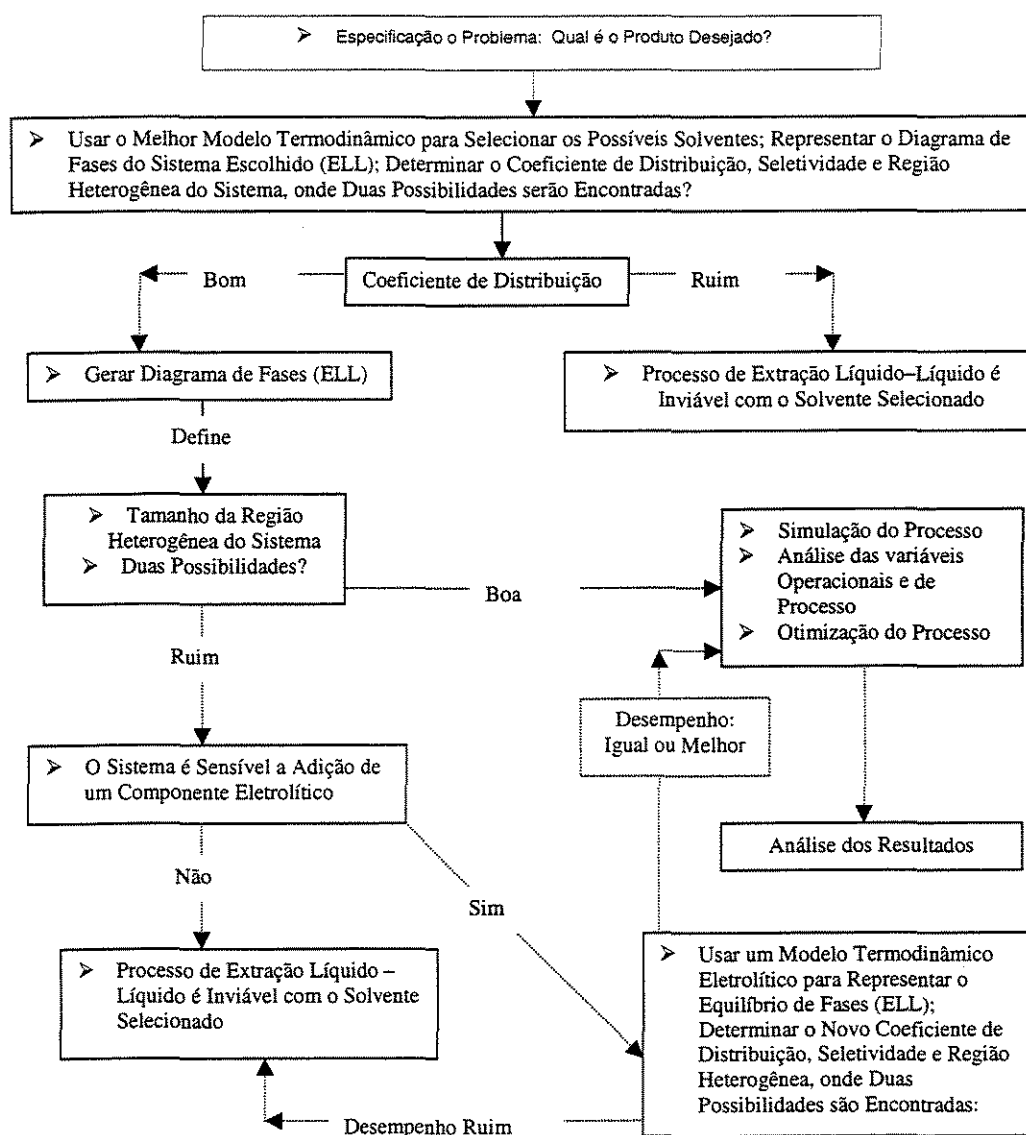


Figura VI.1: Algoritmo de Análise

VI.3 – Resultados

VI.3.1 – Caso 1 (Pinto *et al.* 2000)

Com o objetivo de validar o algoritmo proposto, Lintomen *et al.* (2000), realizou um estudo utilizando-se um componente eletrolítico, NaCl, no sistema água + ácido cítrico + 2-butanol. A simulação do processo foi realizada utilizando-se o simulador comercial Aspen Plus versão 10.0. Como o banco de dados do simulador não continha alguns dos parâmetros necessários para se representar o sistema em estudo o (parâmetros do Modelo NRTL eletrolítico), a obtenção dos mesmo foi feita utilizando-se os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, obtidos por Lintomen *et al.* (2000), para os sistemas água + 2-butanol + ácido cítrico e água + 2-butanol + ácido cítrico + NaCl. Os resultados obtidos podem ser utilizados somente de forma qualitativa. Para a obtenção de parâmetros de interação mais representativos, aplicáveis a representação de dados de equilíbrio líquido-liquido eletrolíticos, melhorias nos modelos devem ser realizadas, o que possibilitará que ajustes mais confiáveis sejam obtidos. A simulação do processo foi realizada objetivando-se avaliar o efeito da variação da razão solvente / alimentação, do número de estágios da coluna e da concentração de sal no fluxo de solvente.

Através da otimização dos parâmetros chaves do processo (número de estágios e razão solvente/alimentação) foi possível melhorar o coeficiente de distribuição do ácido cítrico. A concentração de sal, em fração mássica, foi delimitada dentro da faixa dos dados experimentais obtidos. Os parâmetros otimizados foram a taxa de fluxo de solvente, a posição de alimentação do sal e o número de estágios da coluna. Dados operacionais da coluna foram pressão de 1 atm e 298,15 K de temperatura. Análises de sensibilidade foram realizadas verificando-se como a variação da razão solvente/alimentação e concentração de sal em massa no fluxo de solvente afetariam a recuperação de ácido cítrico no topo da coluna. Estas análises foram realizadas para 3 opções de números de estágios na coluna (5, 10 e 15). Os resultados podem ser verificados nas Figuras VI.2 VI.3, respectivamente.

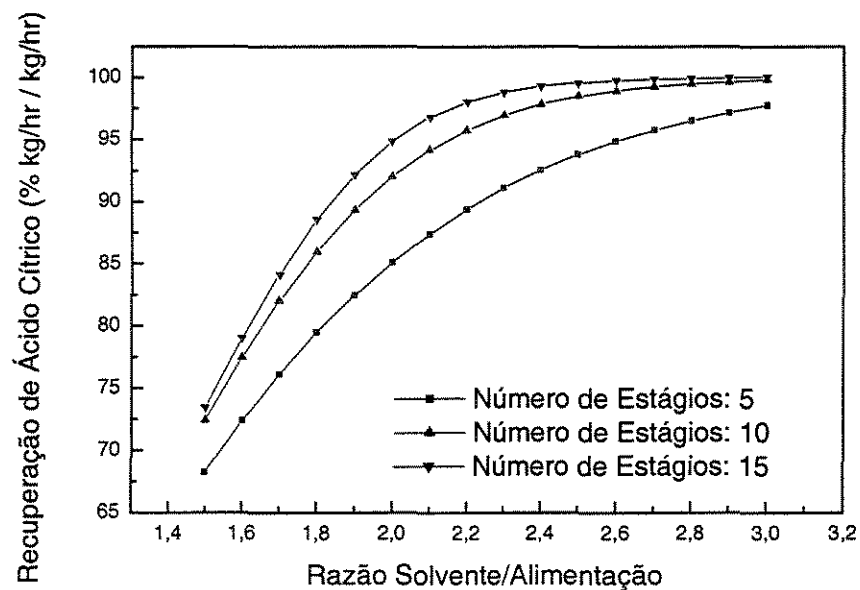


Figura VI.2: Influência da razão Solvente/Alimentação na Recuperação de Ácido Cítrico

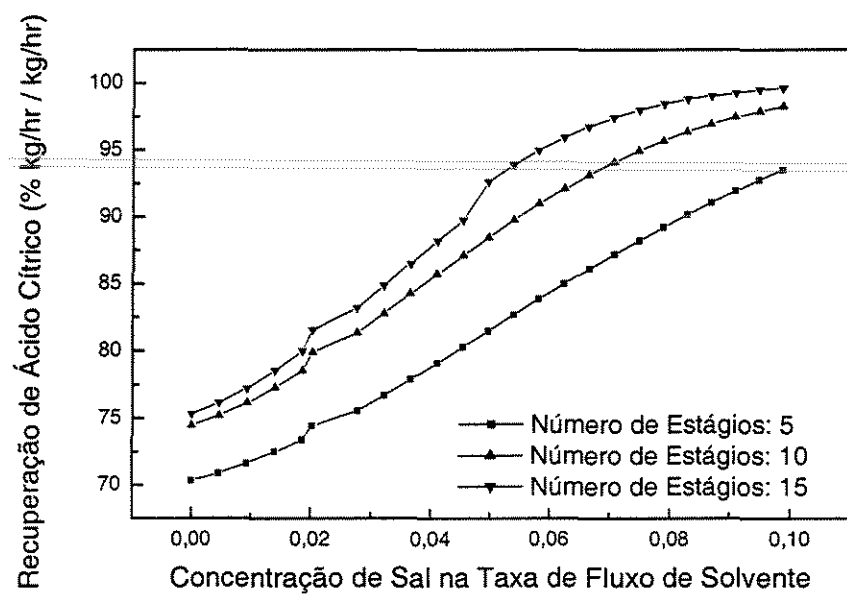


Figura VI.3: Influência da Concentração de Sal no Fluxo de Solvente na Recuperação do Ácido Cítrico

Os resultados mostram que, para se obter altas taxas de recuperação de ácido cítrico, altas razões solvente/alimentação são necessárias. Também pode ser verificado, que aumentando-se a concentração de sal no sistema, aumenta-se a recuperação do ácido cítrico, mas seu valor é limitado por sua solubilidade no sistema.

VI.3.2 – Caso 2 (Pinto *et al.* 2002)

Com o auxílio do algoritmo proposto por Pinto *et al.* (2000) juntamente com os resultados experimentais obtidos, os sistemas água + ácido cítrico + 1-butanol + MgCl_2 e água + ácido cítrico + 1-butanol + NaCl foram escolhidos para realizar o estudo da simulação e otimização do processo. O primeiro sistema foi escolhido pelo fato de que a adição do MgCl_2 ao sistema ternário água + 1-butanol + ácido cítrico proporcionou um grande aumento no coeficiente de distribuição e na seletividade. O segundo sistema foi escolhido levando-se em conta dois motivos: avaliar a separação utilizando-se um eletrólito o qual acarretou um pequeno decréscimo no coeficiente de distribuição e, posteriormente, possibilitar uma análise comparativa, dos resultados obtidos para um mesmo eletrólito quando diferentes solventes foram utilizados (1-butanol e 2-butanol).

As simulações foram realizadas utilizando-se os mesmos procedimentos do item VI.3.1. No entanto, uma versão mais atualizada do simulador Aspen Plus, versão 10.1, foi utilizada para se realizar as regressões dos parâmetros do modelo termodinâmico NRTL eletrolítico e as simulações e otimizações do processo. A simplificação adotada por Liu e Watanasiri (1996) foi utilizada durante a obtenção dos parâmetros de interação para os sistemas em estudo.

A partir dos resultados obtidos para as regressões do sistema contendo MgCl_2 e comparando os resultados experimentais com os calculados pelo modelo NRTL eletrolítico em ambas as fases (orgânica e aquosa), os autores concluíram que, se os parâmetros obtidos através da regressão dos dados experimentais, fossem utilizados, para se realizar as simulações com o sistema contendo MgCl_2 , uma representação fraca do processo poderia ser esperada, visto que os perfis de

concentração experimental *versus* calculado não podem representar nem de forma qualitativa a distribuição do ácido cítrico entre as fases (Pinto *et al.* 2002).

Portanto, somente os sistemas quaternários água + 1-butanol + ácido cítrico + NaCl (5 e 10%_m), onde uma boa representação para a distribuição do ácido cítrico entre as fases foi obtida, foram considerados para a simulação do processo de extração líquido – líquido.

O número de estágios da coluna foi fixado em 10, de acordo com os resultados obtidos por Pinto *et al.* (2000), onde uma análise da Figura VI.2 mostra que o aumento no número de estágios de 10 para 15 não influenciou significativamente a recuperação de ácido cítrico na corrente extrato. As simulações foram realizadas nas mesmas condições operacionais do caso 1, isto é, 1 atm e 298,15 K. Também em termos de critério de convergência nenhuma especificação do fluxo do produto foi realizada. A otimização do processo foi realizada objetivando-se maximizar a concentração de ácido cítrico na fase extrato. Os parâmetros que apresentaram grande influência sobre o processo foram os mesmos do caso 1, isto é, razão do fluxo de solvente / alimentação e composição da fase solvente. Os resultados da simulação são mostrados na Figura VI.4.

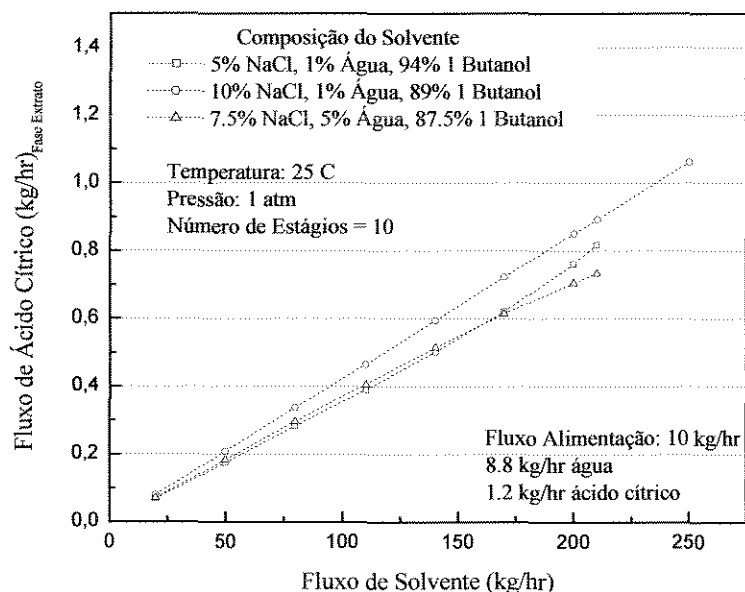


Figura VI.4: Ácido Cítrico (kg/h) versus Solvente (kg/h)

Os resultados mostrados na Figura VI.4, mostram que grandes quantidades de solvente são necessárias para se obter uma razoável recuperação do ácido cítrico a partir do fluxo de alimentação. Através das simulações, nota-se uma recuperação máxima de ácido cítrico na fase extrato em relação ao ácido cítrico no fluxo de alimentação de 88,43% em massa foi obtido. Os resultados mostram também a influência da composição do fluxo de solvente na recuperação de ácido cítrico, onde o aumento da concentração de sal ocasionou um aumento na recuperação do ácido cítrico, sendo este efeito limitado pela quantidade de água presente na composição do fluxo de solvente. A água é utilizada para facilitar a dissociação do sal.

VI.3.3 – Caso 3

Visando-se obter uma melhor representação dos sistema água + 1-butanol + ácido cítrico + NaCl, os parâmetros de interação solvente – eletrólito e ácido cítrico – eletrólito foram regredidos simultaneamente com os parâmetros molécula – molécula. Os resultados foram apresentados no Capítulo V, item V.3.2. Com os novos parâmetros de interação, o estudo de caso 2 foi reanalisado.

Primeiramente, reavaliou-se o efeito do número de estágios sobre a recuperação (kg/h) de ácido cítrico em função da variação de fluxo de solvente. Os dados de entrada do processo foram:

- Alimentação: 100 kg/h (88% de água e 12 % de ácido cítrico, em massa)
- Solvente: 100 kg/h (5% água, 5% NaCl e 90% 1-butanol)
- Análise sensibilidade: Variação de solvente entre 100 a 2500 kg/h
- Temperatura: 25°C
- Pressão: 1 atm.

Foram obtidos perfis para 3 diferentes números de estágios da coluna com as especificações acima fornecidas (Figura VI.5). Os cálculos mantêm a composição relativa de sal em 5%.

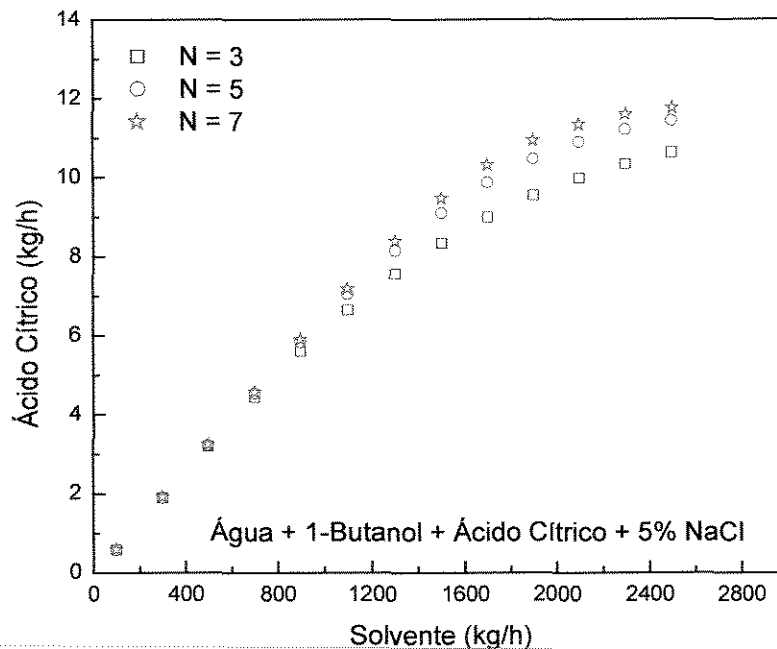


Figura VI.5: Recuperação Ácido Cítrico em Função da Variação do Fluxo de Solvente e Número de Estágios da Coluna

Os resultados mostram que como, anteriormente (item VI.3.2) verificado, a recuperação de ácido cítrico aumenta com o aumento do fluxo de solvente e aumento do número de estágios da coluna. A melhor representação do equilíbrio de fases, entre os dados calculados e experimentais, refletiu no aumento da recuperação de ácido cítrico na fase extrato (95,5%), requerendo menos estágios de equilíbrio para a separação ($N = 5$). Contudo altas razões solvente / alimentação continuam sendo necessárias.

A simulação para o processo na ausência de sal foi realizada com os seguintes dados de entrada:

- $N = 5$ (número de estágios)
- Alimentação: 100 kg/h (88% de água e 12 % de ácido cítrico, em massa)
- Solvente: 100 kg/h (100% 1-butanol)
- Análise sensibilidade: Variação de solvente entre 100 a 1200 kg/h

- Temperatura: 25⁰C
- Pressão: 1 atm.

Os resultados (Figura VI.6) foram comparados com a simulação da Figura VI.5 para N = 5 (número de estágios). Verificou-se que para o sistema na ausência de eletrólitos uma menor relação solvente/alimentação foi necessária para se realizar a separação. A adição do eletrólito no sistema aumenta a seletividade em relação ao sistema ternário original, aumentando a razão solvente/alimentação disponível para realizar a separação.

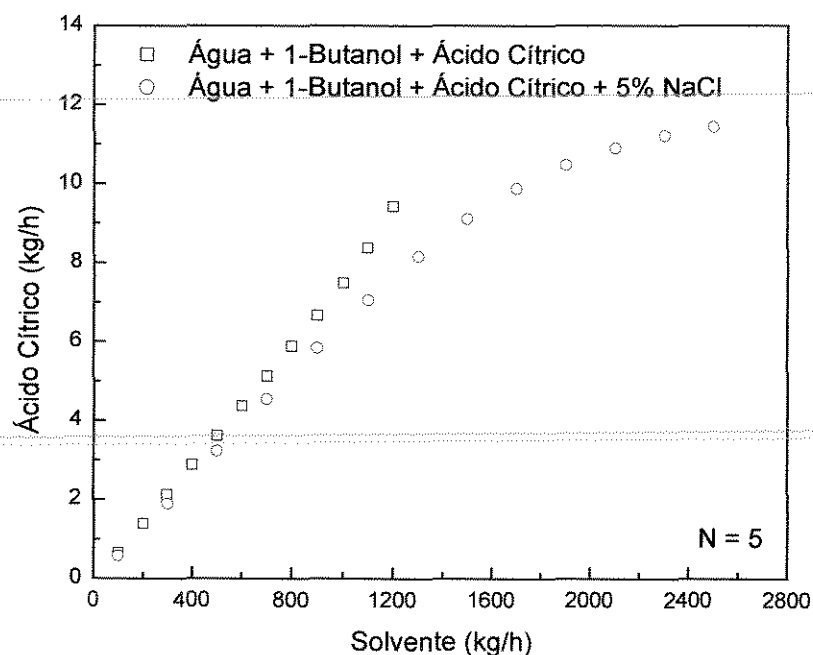


Figura VI.6: Recuperação Ácido Cítrico em Função da Variação do Fluxo de Solvente

As Figuras VI.7 e VI.8 apresentam a influência da concentração de sal no fluxo de solvente sobre a recuperação de ácido cítrico na fase extrato e, também, permite realizar uma análise da consideração (presença) ou não (ausência) da influência da utilização dos parâmetros de interação solvente – eletrólito e ácido

cítrico – eletrólito durante a simulação do processo. Os dados de entrada do processo foram:

- $N = 5$
- Alimentação: 100 kg/h (88% de água e 12 % de ácido cítrico, em massa)
- Solvente: 1000 kg/h ($a_{m/m}$ água, $b_{m/m}$ NaCl e $c_{m/m}$ 1-butanol, em fração mássica)
- Temperatura: 25°C
- Pressão: 1 atm.

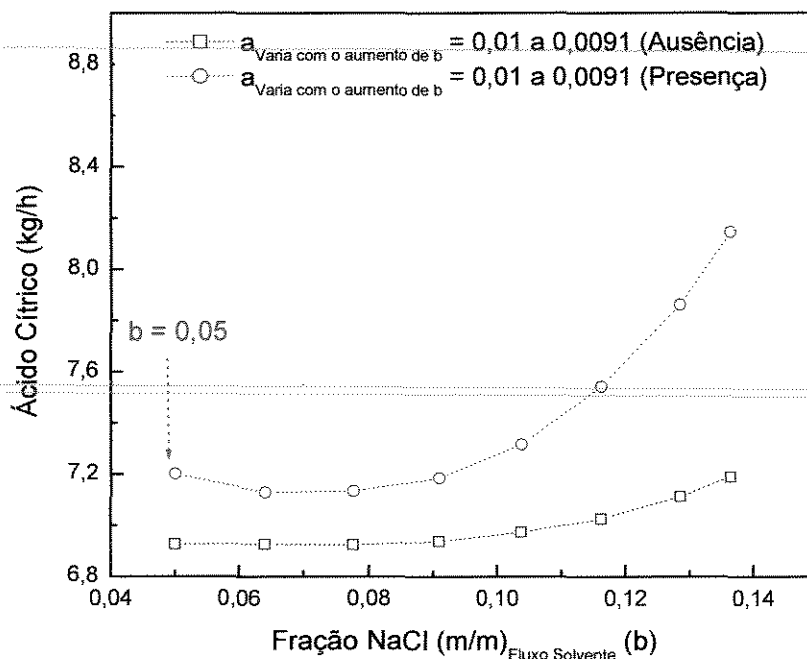


Figura VI.7: Efeito da Influência da Concentração de Sal na Recuperação de Ácido Cítrico

Os cálculos das frações mássicas de cada componente no fluxo de solvente foram calculados da seguinte forma: no ponto indicado pela seta na Figura VI.7 $b = 0,05$. Sabendo-se que, para este ponto $a = 0,01$, e considerando que " $a + b + c = 1$ " em fração mássica, conclui-se que $c = 1 - 0,01 - 0,05 = 0,94$. A partir deste ponto,

um aumento na fração mássica de sal no fluxo de solvente acarreta em uma diminuição proporcional nas frações de água e solvente contidos nesta corrente. Para as Figuras VI.8 e VI.9 os cálculos foram realizados utilizando o mesmo procedimento.

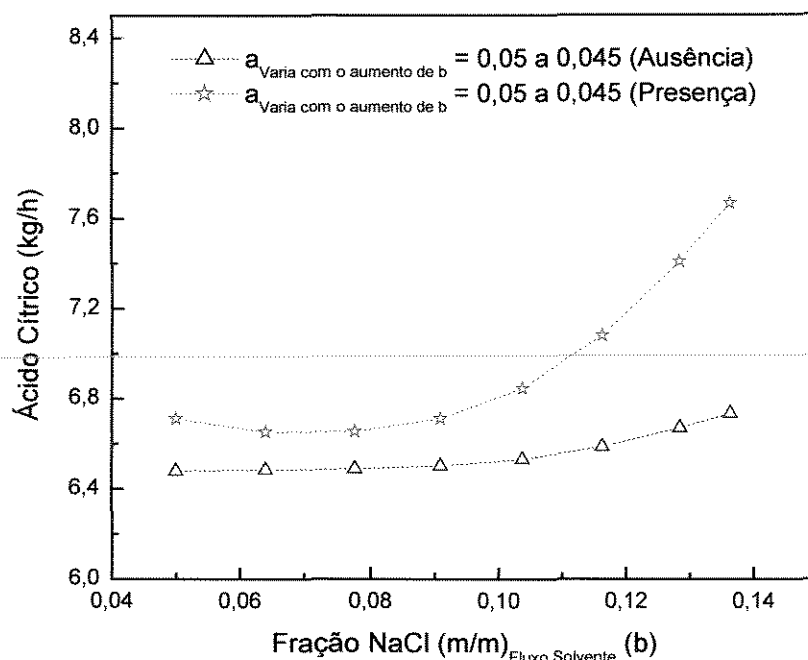


Figura VI.8: Efeito da Influência da Concentração de Sal na Recuperação de Ácido Cítrico

Verifica-se que o aumento da concentração de sal no fluxo de solvente aumenta a recuperação do ácido cítrico na fase extrato. A utilização de um modelo mais robusto para a representação do sistema alterou significativamente a recuperação do ácido cítrico, visto que uma melhor representação da distribuição do ácido entre as fases foi obtida.

A Figura VI.9 apresenta os resultados para a influência da variação da fração mássica de água no fluxo de solvente. Verifica-se que a recuperação do ácido cítrico diminui com o aumento da concentração de água no fluxo de solvente.

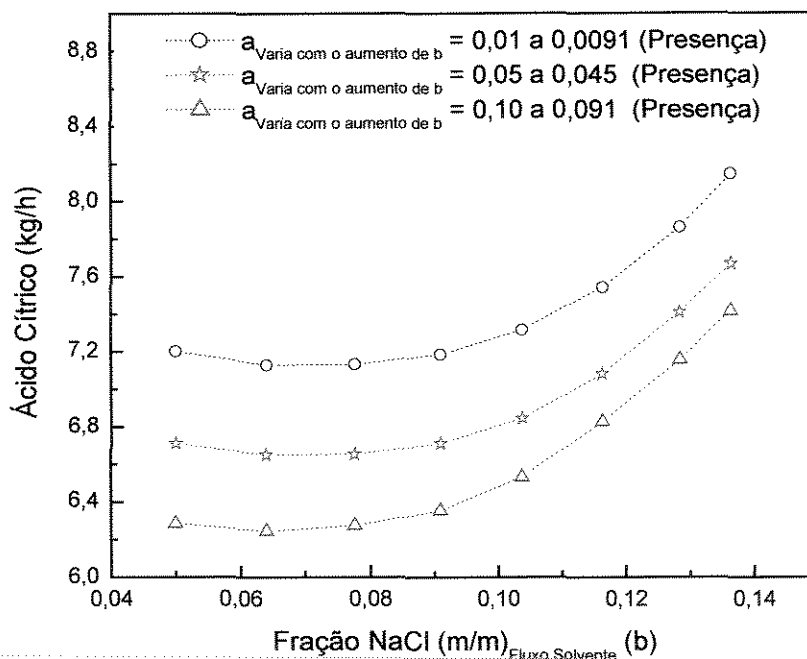


Figura VI.9: Efeito da Influência da Concentração de Sal na Recuperação de Ácido Cítrico

VI.4 – Conclusões

Os resultados dos estudos de caso analisados neste capítulo mostram uma ampla aplicação do processo de extração líquido-líquido para a recuperação de ácidos orgânicos utilizando-se o efeito *salting-out*. Esta aplicação é dependente do tipo de eletrólito utilizado. Uma representação, mais quantitativa dos resultados obtidos via simulação de processos, é dependente de melhorias a serem efetuadas nos modelos termodinâmicos capazes de representar o equilíbrio líquido-líquido de solventes mistos.

Capítulo VII – Conclusões

Este trabalho proporcionou um amplo estudo do efeito *salting-out* aplicado à recuperação do ácido cítrico através da determinação de diagramas de equilíbrio líquido-líquido experimentais. Os solventes utilizados foram o 1-butanol e o 2-butanol. Os resultados se mostram promissores, visto que dependendo do tipo de sal utilizado e de sua composição no ponto de mistura, os coeficientes de distribuição do soluto entre as fases, a seletividade e a região heterogênea foram altamente influenciados. Os sais que se mostraram mais promissores foram: CaCl_2 , LiCl e MgCl_2 . Dentre estes três, o MgCl_2 se comporta como o melhor, visto que o LiCl apresenta o fenômeno da solvatação mista, i.e., os íons são solvatados tanto pela água como pelo solvente, efeito este verificado pelo aumento da concentração de sal na fase orgânica. A presença de altas concentrações de LiCl na fase orgânica se apresenta fora do interesse de estudo quando a avaliação do processo é feita. Isto se deve ao fato de que a presença de eletrólitos na fase orgânica acarretaria problemas durante a purificação final do produto desejado contido na fase extrato.

De uma maneira geral, todos os modelos termodinâmicos apresentam problemas na representação dos sistemas estudados. Uma representação qualitativa dos sistemas foi obtida através do ajuste utilizando o modelo NRTL. Contudo, a concentração de ácido cítrico entre as fases apresenta-se sub ou super estimada na maioria dos casos. O modelo UNIFAC pode representar bem sistemas eletrolíticos na ausência de ácidos orgânicos. A introdução do ácido orgânico influencia significativamente a reprodução dos dados através dos parâmetros obtidos. Os ajustes se tornam mais instáveis para os sistemas que apresentaram maior efeito *salting-out*. A utilização do modelo NRTL eletrolítico, mostrou duas dependências : 1 - tipo de eletrólito utilizado : Sais que apresentam efeito *salting-out* elevado apresentaram altos desvios na determinação da concentração de ácido cítrico entre as fases, sendo este efeito pronunciado com o aumento da concentração de eletrólito no meio; 2 - considerações efetuadas : durante a realização do ajuste utilizando o modelo NRTL eletrolítico, a utilização de modelos mais robustos (com as interações solvente/sal; ácido cítrico/sal) apresentou melhores resultados.

Todo o embasamento experimental efetuado neste trabalho teve como objetivo final a avaliação do processo de extração líquido-líquido para a recuperação de ácidos orgânicos. Utilizou-se como ferramenta o software de processos Aspen Plus. Os resultados dos ajustes mostraram que a consideração de uma modelo termodinâmico mais robusto influenciou significativamente o número de estágios da coluna requerido para realizar a simulação com alta recuperação de ácido cítrico. Além disso, nota-se que a porcentagem de água presente no solvente (misto) influencia negativamente a recuperação do ácido cítrico para o sistema estudado (água + 1-butanol + ácido cítrico + NaCl). Alta razão solvente/alimentação foi requerida para obter alta recuperação de ácido cítrico.

Melhorias nos modelos termodinâmicos para se obter uma adequada representação de sistemas eletrolíticos com efeitos *salting-out* elevados, como observado experimentalmente para o sistema água + 1-butanol ou 2-butanol + ácido cítrico + MgCl_2 , são necessárias para uma melhor representação dos sistemas, possibilitando que os resultados das simulações dos processos possam ser analisados de uma maneira mais quantitativa.

VIII - Referências Bibliográficas

- ABOVSKY, V.; LIU, Y.; WATANASIRI, S. Representation of Nonideality in Concentrated Electrolyte Solutions using the Electrolyte NRTL Model with Concentration-dependent Parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151. (1998) 277-286.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. *Fluid Phase Equil.* 98 (1994) 71-89.
- AL-SAHHAIFY, A.T.; KAPETANOVIC, E. Salt Effects of Lithium Chloride, Sodium Bromide, or Potassium Iodide on Liquid-Liquid Equilibrium in the System Water + 1-Butanol. *Journal of Chemical Engineering Data*, 42, 7 (1997) 74-77.
- AZNAR, M., ARAÚJO, R.N., ROMANATO, J.F., SANTOS, G.R., AND D'ÁVILA, S.G. Salt Effects on Liquid-Liquid Equilibrium in Water + Ethanol + Alcohol + Salt Systems. *J. Chem. Eng. Data*. 45 (2000) 1055-1059.
- BAILEY, J.E.; OLLIS, D.F. *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill, Inc. New York (1986) 785.
- BOCHOVE, G.H. van; KROOSHOF, G.J.P.; LOOS, T.W. de. Modelling of liquid-liquid equilibria of mixed solvent electrolyte systems using the extended electrolyte NRTL. *Fluid Phase Equil.* 171 (2000) 45-58.
- BROMLEY, L.A. *Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solution*. *AIChE J.* 19 (1973) 313-320.
- CHEN, C.C.; BOSTOM, J.F.; EVANS L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 28, (1982) 588-596.
- CHEN, C.C.; EVANS L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE Journal*, 32 (1986) 444-454.
- DERR, E.L.; DEAL, C.H. Analytical Solution of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters. *Ind. Eng. Chem. Symp. Ser.* 32 (1969) 40-51.
- DESAI, M.; EISEN, E. Salt Effects in Liquid – Liquid Equilibria. *J. Chem. Eng. Data*. 16 (1971) 200-202.
- EISEN, E.O.; JOFFE, J. Salt Effects in Liquid – Liquid Equilibria. *J. Chem. Eng. Data*. 4 (1966) 480-484.

- GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; Jakob, A.; LI, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4876-4882.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 178-193.
- GOMIS, V.; RUIZ, F.; BOLUDA, N.; SAQUETE, M.D. Unusual s-shaped bonodal curve of the equilibrium of the systems water + lithium chloride + 1-butanol or 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluids Phase Equilibria*. 155 (1999) 241-249.
- GOMIS, V.; RUIZ, F.; DE VERA, G.; LÓPEZ, E.; SAQUETE, M.D. Liquid – Liquid – Solid equilibria for the ternary Systems water – sodium chloride or potassium chloride – 1-propanol or 2-propanol. *Fluid Phase Equilibria*. 98 (1994) 141-147.

- GRINBERG, A.; POVIMONSKI, D.; APELBLAT, A. Liquid – Liquid Distribution Equilibrium in the Ternary system: Citric Acid – 2-Butanol – Water at 298.15 K. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 9, 1 (1991) 127-135.
- HAQ, I.; ALI, S.; IQBAL, J. Direct Production of Citric Acid from raw Starch by *Aspergillus Niger*. *Process Biochemistry*. 38 (2003) 921-924.

- HAQ, I.; ALI, S.; QADEER, M.A.; IQBAL, J. Simulatory Effect of Alcohols (methanol and ethanol) on citric acid productivity by a 2-deoxy d-glucose Resistant Culture of *Aspergillus Niger* GCB-47. *Bioresource Technology*. 86 (2003) 227-233.
- KIKIC, I.; FERMEGLIA, M.; RASMUSSEN, P. UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium in Mixed Solvent-Salt Systems. *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 2775-2780.
- JARETUN, A.; ALY, G. New Local composition model for electrolyte solutions: single solvent, single electrolyte systems. *Fluids Phase Equilibria*. 163 (1999) 175-193.
- JARETUN, A.; ALY, G. New Local Composition Model for Electrolyte Solutions: Single Solvent, Single Electrolyte Systems. *Fluid Phase Equilibria*, 163, (1995) 175-193.
- JOHNSON, A.I.; FURTER, W.F. Salt Effect in vapor-Liquid equilibrium II. *Can. J. Chem. Eng.* 37 (1960) 78-82.

- JUANG, R.; CHANG, H. Distribution Equilibrium of Citric Acid between Aqueous Solutions and Tri-n-octylamine-Impregnated Macroporous Resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4, (1995) 1294-1301.
- KUMAR, D.; JAIN, V.K.; SHANKER, G.; SRIVASTAVA, A. Citric Acid Production by Solid State Fermentation using Sugarcane Bagasse. *Process Biochemistry*. (2002), Article in Press.
- KURBANOGLU, E.B.; KURBANOGLU, N.I. Production of Citric Acid from Ram Horn Hydrolysate by *Aspergillus Niger*. *Process Biochemistry* (2003), Article in Press.
- LI, Z.; TANG, Y.; LIU, Y.; LI, Y. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol – water and butanone – water. 1. Determination and correlation of liquid – liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*. 103 (1995) 143-153.
- LINTOMEN, L. Tese de Doutorado em andamento (2003).
- LINTOMEN, L., PINTO, R. T. P., BATISTA, E., MEIRELLES, A. J. A., MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium of the Water + Citric Acid + Short Chain Alcohols + Tricaprylin System at 298.15 K. *J. of Chem. and Eng. Data*, 46, (2001) 546 - 550.
- LINTOMEN, L., PINTO, R. T. P., BATISTA, E., MEIRELLES, A. J. A., MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium of The Water + Citric Acid + 2-Butanol + Sodium Chloride System at 298.15 K. *J. of Chem. and Eng. Data*, 45 (2000) 1211 - 1214.
- LINTOMEN, L. Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido para Recuperação e Purificação do Ácido Cítrico. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 90p.
- LIU, Y.; WATANASIRI, S. Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed-solvent Electrolyte Systems using the Extended Electrolyte NRTL Model. *Fluid Phase Equilibria*, 116 (1996) 193-200.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20 (1981) 331-339.

- MARCILHA, A.; RUIZ, F.; GARCIA, A.N. Liquid – Liquid – Solid equilibria of quaternary system water – ethanol – 1-butanol – sodium chloride at 25⁰C. Fluid Phase Equilibria. 105 (1995) 71-91.
 - MITCHELL, R.J.; ARROWSMITH, A.; ASHTON, N. Mixed Solvent Systems for Recovery of Ethanol from Dilute Aqueous Solution by Liquid-Liquid Extraction Biotechnology and Bioengineering, 30 (1987) 348-351.
 - MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN,C.C. Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-solvent Electrolyte Systems. AIChE Journal, 32 (1986) 1655-1664.
 - MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN,C.C. Proceedings Boston Summer Computation Simulation Conference, July, 1984.
 - MONNERAT, S.M. Campinas: FEA/UNICAMP (1994) Tese de Mestrado.
-
- PERRY, R.H.; GREEN, D. Perrys Chemical Engineering Handbook, Sixth Edition, (1984).
 - PINTO, R. T. P.; LINTOMEN, L.; BROGLIO, M. I.; LUZ JR., L. F. L.; MEIRELLES, A. J. A.; MACIEL, M. R.W. Reactive Extraction Process for Concentrating Citric Acid Using an Electrolyte Mixed Solvent. 12 European Symposium on Computer Aided Process Engineering ed.Amsterdan : Elsevier Science, 2002.
-
- PINTO, R.T.P.; LINTOMEN, L.; MEIRELLES, A.J.A., MACIEL, M.R.W. An Algorithm for Analysis of Electrolytic Liquid - Liquid Extraction Process for Concentration of Organic Acids. 10 European Symposium on Computer Aided Process Engineering. ed.Amsterdan : Elsevier Science, 2000.
 - PITZER, K.S. Thermodynamics of Electrolytes. I Theoretical Basis and General Equations. J. Phys. Chem. 77, 2 (1973) 268-277.
 - PROCHÁZKA, J., HEYBERGER, A. AND VOLAUFOVÁ, E. Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 3. Effect of Modifiers on Citric Acid Extraction. Ind. & Eng. Chem. Res. 36, 7 (1997) 2799-2807.
 - RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. AIChE Journal, 14, 1 (1968) 135-144.

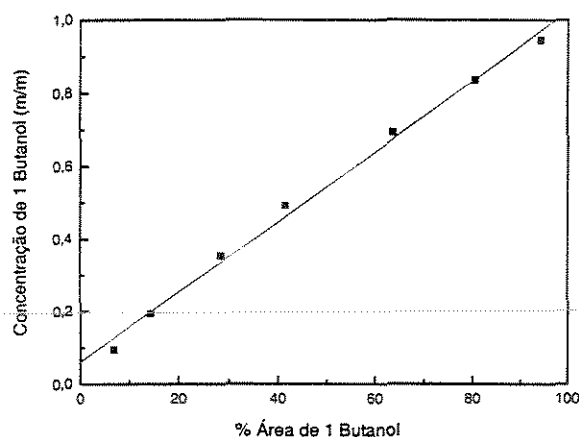
- SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation. *Chemical Engineering Science*, 41, 5 (1968.a) 1171-1183.
- SANDER, B.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Nitric Acid-Water-Nitrate Salt System using an Extended UNIQUAC Equation. *Chemical Engineering Science*, 41, 5 (1968b) 1185-1195.
- SARAVANAN, G.; SRINIVASAN, D. Liquid-Liquid Equilibria for the System Ethyl Acetate, Acetic Acid, Water in the Presence of Dissolved Inorganic Salt. *Journal of Chemical Engineering Data*, 30, (1985) 166-172, 1985.
- SHAH, D.J.; TIWARI, K.K. Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid between Water and Organic Solved. *Journal of Chemical Engineering Data*, 26 (1981) 375-378.
- SOLIMO, H.N.; MARTINEZ, H.N.; RIGGIO, R. Liquid – Liquid Extraction of Ethanol from Aqueous Solution with Amyl Acetate, Benzyl Alcohol, and Methyl Isobutyl Ketone at 298.15K. *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 176-179.
- STOKES, R.H.; ROBINSON, R.A. Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions. *J. Solution Chem.* 2 (1973) 173-191.
- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S.G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid – Liquid Equilibrium Data. *Braz. J. Chem. Eng.* 14 (1997) 41-52.
- TAKANO, K; GANI, R. ISHIKAWA, T; KOLAR, P. Computer Aided Desing and Analysis of Separation Processes with Electrolyte Systems. *Computers and Chemical Engineering*, 24 (2000) 645-651.
- TIWARI, R.D.; SHARMA, J.P. The Determination of Carboxylic Functional Groups. New York: Pergamon Press, 1970. 130p.
- VALENÇA, G.P. Comunicação Pessoal – DPQ/FEQ/UNICAMP (2002).
- WENNERSTEN, R. The Extraction of Citric Acid from Fermentation Broth Using a Solution of a Ternary Amine. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, 33B, (1983) 85-94.

- YAN, W.; Topphoff, M.; Rose, C.; Gmehling, J. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed-Solvent Electrolyte Systems Using the Group Contribution Concept. *Fluid Phase Equil.* 162 (1999) 97-113.
 - ZHAO, E.; YU, M.; SAUVÉ, R.E.; KHOSKBARCHI, M.K. Extension of the Wilson Model to Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilibria.* 173 (2000) 161-175.
 - ZERRES, H.; PRAUSNITZ, M. Thermodynamic of Phase equilibria in Aqueous – Organic Systems with salt. *AIChE J.* 40 (1994) 676-391.
-
-

Apêndices

Apêndice 1: Curvas de Calibração do Cromatógrafo VARIAN CG 3400

Sistema 1: Água – 1 Butanol

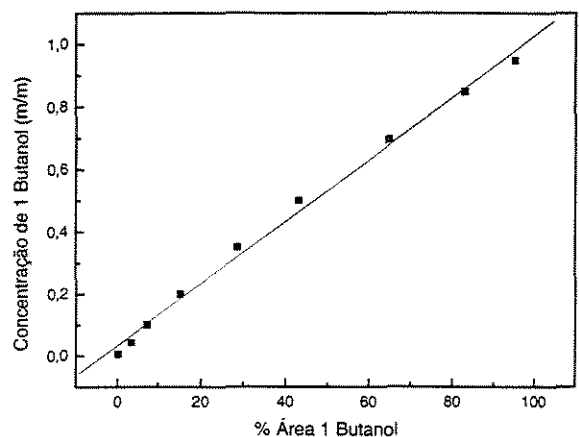


■ B
[14/08/02 17:45 "/Graph1" (2452500)]
Linear Regression for Data1_B:
 $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error
A	0.06105	0.01809
B	0.00965	3.21158E-4

R	SD	N	P
0.99724	0.02628	7	<0.0001

(a)

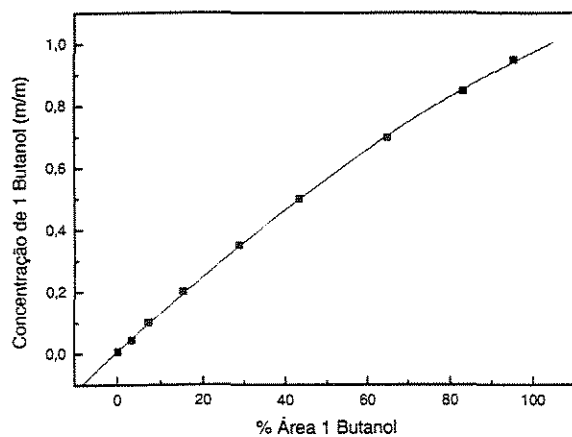


[26/5/2003 15:54 "/Graph1" (2452785)]
Linear Regression for Data1_B:
 $Y = A + B * X$

Parameter	Value	Error
A	0,03514	0,01433
B	0,00993	2,82702E-4

R	SD	N	P
0,99717	0.02858	9	<0.0001

(b)



[26/5/2003 15:50 "/Graph1" (2452785)]
 Polynomial Regression for DATA1_B:
 $Y = A + B1 \cdot X + B2 \cdot X^2$

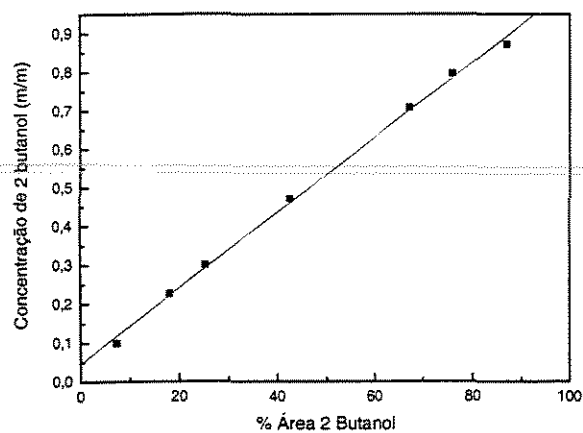
Parameter	Value	Error
A	0,00713	0,0039
B1	0,01276	2,4526E-4
B2	-3,08078E-5	2,58447E-6

R-Square(COD)	SD	N	P
0,99977	0,00621	9	<0.0001

(c)

Figura 1: Curvas de Calibração: Água – 1 Butanol

Sistema 2: Água – 2 Butanol

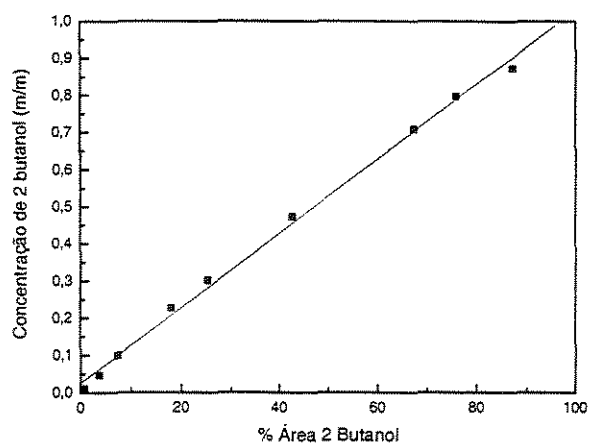


[24/07/02 19:48 "/Graph1" (2452479)]
 Linear Regression for Data1_B:
 $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Value	Error
A	0.04662	0.0108
B	0.00973	1.98572E-4

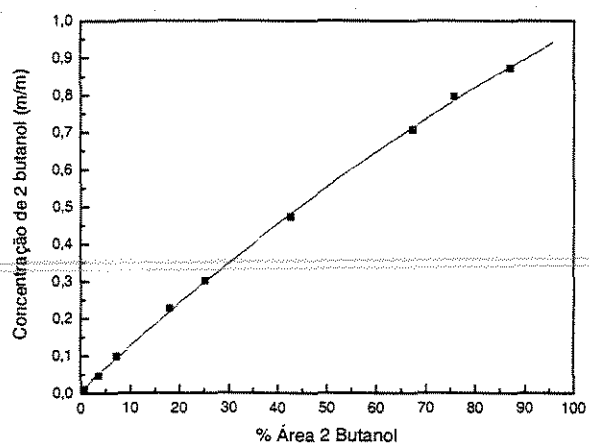
R	SD	N	P
0.99896	0.01507	7	<0.0001

(a)



[26/5/2003 16:51 "/>

(b)



[26/5/2003 16:53 "/>

(c)

Figura 2: Curvas de Calibração: Água – 2 Butanol

Apêndice 2 – Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido

2.1 Dados Ternários

Tabela 1: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – NaCl (W_3) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8074	0,0003
0,8555	0,0305	0,1141	0,4796	0,4646	0,0558	0,1224	0,8759	0,0017
0,8456	0,0275	0,1269	0,4708	0,4673	0,0619	0,1037	0,8951	0,0012
0,8029	0,0188	0,1783	0,4601	0,4483	0,0916	0,0987	0,8994	0,0019
0,7590	0,0138	0,2272	0,4436	0,4354	0,1211	0,0739	0,9242	0,0019

Tabela 2: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – $MgCl_2$ (W_3) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,9198	0,0573	0,0229	0,5035	0,4810	0,0155	0,1650	0,8335	0,0015
0,9061	0,0494	0,0445	0,4945	0,4780	0,0276	0,1482	0,8485	0,0033
0,8800	0,0465	0,0735	0,5090	0,4481	0,0429	0,1336	0,8629	0,0035
0,8680	0,0376	0,0944	0,5056	0,4374	0,0570	0,1212	0,8750	0,0037
0,8394	0,0346	0,1260	0,5040	0,4254	0,0706	0,0759	0,9203	0,0039
0,8245	0,0309	0,1446	0,5066	0,4092	0,0742	0,0738	0,9216	0,0046

Tabela 3: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água
(W₁) – 1 Butanol (W₂) – LiCl (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8586	0,0359	0,1055	0,4771	0,4733	0,0496	0,1191	0,8761	0,0048
0,7930	0,0229	0,1841	0,4486	0,4522	0,0992	0,0961	0,8737	0,0302
0,7321	0,0166	0,2513	0,4238	0,4227	0,1535	0,0977	0,8284	0,0739
0,6790	0,0109	0,3101	0,3995	0,3966	0,2039	0,0942	0,8166	0,0892
0,6254	0,0083	0,3663	0,3768	0,3722	0,2510	0,0873	0,7956	0,1171

Tabela 4: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água
(W₁) – 1 Butanol (W₂) – Na₂SO₄ (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8952	0,0401	0,0648	0,4829	0,4900	0,0271	0,1567	0,8406	0,0027
0,8528	0,0266	0,1206	0,4747	0,4708	0,0545	0,1362	0,8610	0,0028
0,8169	0,0163	0,1667	0,4610	0,4618	0,0771	0,1334	0,8638	0,0028

Tabela 5: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água
(W₁) – 1 Butanol (W₂) – KI (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8355	0,0608	0,1037	0,4755	0,4729	0,0516	0,1594	0,8343	0,0063
0,7578	0,0508	0,1914	0,4503	0,4482	0,1014	0,1572	0,8230	0,0197
0,6879	0,0424	0,2697	0,4275	0,4208	0,1517	0,1510	0,8157	0,0334
0,6205	0,0338	0,3457	0,3987	0,3988	0,2025	0,1434	0,8106	0,0460

Tabela 6: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água
(W₁) – 1 Butanol (W₂) – KCl (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8841	0,0486	0,0673	0,4839	0,4850	0,0311	0,1425	0,7571	0,0004
0,8305	0,0321	0,1374	0,4582	0,4768	0,0650	0,1170	0,8815	0,0015
0,7956	0,0257	0,1786	0,4567	0,4537	0,0896	0,1039	0,8944	0,0017
0,7489	0,0176	0,2335	0,4401	0,4382	0,1217	0,0900	0,9083	0,0017

Tabela 7: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W₁) – 1 Butanol (W₂) – CaCl₂ (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8873	0,0512	0,0615	0,4937	0,4828	0,0235	0,1309	0,8687	0,0004
0,8284	0,0368	0,1347	0,4838	0,4686	0,0476	0,1051	0,8935	0,0014
0,8015	0,0311	0,1673	0,4813	0,4487	0,0700	0,0990	0,8973	0,0037
0,7424	0,0202	0,2374	0,4657	0,4206	0,1137	0,0854	0,9059	0,0087
0,6576	0,0125	0,3299	0,4425	0,3905	0,1670	0,0727	0,9055	0,0217

Tabela 8: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W₁) – 1 Butanol (W₂) – Acetato de Magnésio (W₃) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,9262	0,0738	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8784	0,0547	0,0669	0,4971	0,4688	0,0341	0,0699	0,9301	0,0000
0,8175	0,0430	0,1395	0,4894	0,4432	0,0674	0,1110	0,8837	0,0053
0,7664	0,0338	0,1998	0,4756	0,4236	0,1008	0,1095	0,8872	0,0033
0,7297	0,0282	0,2422	0,4763	0,3913	0,1323	0,1004	0,8945	0,0051

Tabela 9: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Acetato de Potássio (W_3) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,9374	0,0626	0,0000	0,4987	0,5013	0,0000	0,1924	0,8076	0,0000
0,8250	0,0456	0,1294	0,4762	0,4731	0,0507	0,1307	0,8677	0,0016
0,7522	0,0304	0,2173	0,4521	0,4490	0,0989	0,1026	0,8939	0,0035
0,6885	0,0215	0,2900	0,4250	0,4255	0,1495	0,0822	0,9115	0,0063
0,6333	0,0171	0,3496	0,3975	0,4036	0,1991	0,0670	0,9234	0,0096
0,5732	0,0113	0,4155	0,3696	0,3696	0,2541	0,0567	0,9275	0,0158

Tabela 10: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) a 15°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,9217	0,0783	0,0000	0,4945	0,5055	0,0000	0,1909	0,8091	0,0000
0,8482	0,0831	0,0686	0,4783	0,4756	0,0461	0,2077	0,7622	0,0301
0,7867	0,0763	0,1371	0,4588	0,4462	0,0950	0,2350	0,6995	0,0655
0,7200	0,0865	0,1935	0,4388	0,4225	0,1387	0,2664	0,6307	0,1029
0,6449	0,1066	0,2485	0,4190	0,3949	0,1861	0,3225	0,5252	0,1523

Tabela 11: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) a 5,5°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,9181	0,0819	0,0000	0,5002	0,4998	0,0000	0,1823	0,8177	0,0000
0,8380	0,0843	0,0777	0,4766	0,4694	0,0540	0,2005	0,7643	0,0353
0,8142	0,0843	0,1015	0,4730	0,4554	0,0716	0,2095	0,7417	0,0489
0,7747	0,0821	0,1431	0,4418	0,4635	0,0947	0,2191	0,7224	0,0584
0,7216	0,0859	0,1925	0,4358	0,4251	0,1391	0,2628	0,9339	0,1033
0,6393	0,1126	0,2481	0,4128	0,3979	0,1892	0,3292	0,5061	0,1647

Tabela 12: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 2 Butanol (W_2) – LiCl (W_3) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,8044	0,1956	0,0000	0,5059	0,4941	0,0000	0,3597	0,6403	0,0000
0,7943	0,0827	0,1230	0,4662	0,4720	0,0618	0,0745	0,9198	0,0057
0,7270	0,0585	0,2145	0,4402	0,4357	0,1240	0,0478	0,9334	0,0188
0,6597	0,0464	0,2939	0,4045	0,4164	0,1790	0,0373	0,9141	0,0486
0,6163	0,0366	0,3471	0,3781	0,3808	0,2411	0,0328	0,8676	0,0996
0,5192	0,0282	0,4526	0,3553	0,3481	0,2966	0,0233	0,8493	0,1274

Tabela 13: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Ternários para o Sistema Água (W_1) – 2 Butanol (W_2) – $MgCl_2$ (W_3) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa			Ponto de Mistura			Fase Orgânica		
W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3	W_1	W_2	W_3
0,8044	0,1956	0,0000	0,5059	0,4941	0,0000	0,3597	0,6403	0,0000
0,8195	0,1074	0,0732	0,5083	0,4494	0,0423	0,1392	0,8550	0,0058
0,7951	0,0890	0,01159	0,4981	0,4305	0,0714	0,0821	0,9113	0,0066
0,7598	0,0712	0,1690	0,5040	0,3820	0,1140	0,0504	0,9397	0,0099
0,7289	0,0636	0,2075	0,5204	0,3324	0,1427	0,0426	0,9431	0,0144
0,6859	0,0537	0,2604	0,5138	0,3063	0,1799	0,0214	0,9524	0,0262

2.2 Dados Quaternários

Tabela 14: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% LiCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7985	0,0344	0,0000	0,1670	0,4780	0,4736	0,0000	0,0484	0,1213	0,8697	0,0000	0,0090
0,7503	0,0329	0,0628	0,1540	0,4486	0,4383	0,0556	0,0575	0,1331	0,7974	0,0454	0,0241
0,7189	0,0341	0,1289	0,1182	0,4257	0,4088	0,1128	0,0527	0,1536	0,7366	0,0855	0,0243
0,6423	0,0381	0,1998	0,1198	0,3948	0,3780	0,1749	0,0523	0,1770	0,6453	0,1296	0,0481
0,5971	0,0428	0,2452	0,1149	0,3764	0,3513	0,2185	0,0538	0,2120	0,5544	0,1804	0,0531
0,5787	0,0438	0,2654	0,1121	0,3762	0,3297	0,2396	0,0546	0,2223	0,5025	0,1964	0,0788

Tabela 15: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% K_2SO_4 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,6895	0,0295	0,1822	0,0988	0,4151	0,4136	0,1207	0,0505	0,1517	0,8052	0,0431	0,0000
0,6186	0,0299	0,2576	0,0940	0,4123	0,3692	0,1710	0,0475	0,1613	0,7659	0,0729	0,0000
0,5565	0,0310	0,3223	0,0902	0,3530	0,3558	0,2410	0,0502	0,1725	0,7180	0,1095	0,0000
0,5056	0,0293	0,3822	0,0829	0,3248	0,3269	0,2985	0,0499	0,1826	0,6682	0,1490	0,0000

Tabela 16: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% Na_2SO_4 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8568	0,0244	0,0000	0,1188	0,4729	0,4737	0,0000	0,0534	0,1322	0,8675	0,0000	0,0003
0,7604	0,0250	0,1010	0,1136	0,4301	0,4538	0,0650	0,0511	0,1327	0,8354	0,0308	0,0011
0,6938	0,0233	0,1691	0,1139	0,4273	0,4099	0,1129	0,0499	0,1375	0,8032	0,0557	0,0037
0,6163	0,0240	0,2416	0,1181	0,3985	0,3802	0,1686	0,0527	0,1457	0,7629	0,0864	0,0051
0,5549	0,0244	0,3042	0,1165	0,3734	0,3548	0,2204	0,0514	0,1574	0,7137	0,1203	0,0087
0,4933	0,0247	0,3678	0,1143	0,3476	0,3212	0,2800	0,0512	0,1675	0,6561	0,1648	0,0117

Tabela 17: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 4% CaCl_2 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8286	0,0391	0,0000	0,1324	0,4970	0,4557	0,0000	0,0474	0,1349	0,8625	0,0000	0,0025
0,7834	0,0398	0,0760	0,1009	0,4619	0,4422	0,0557	0,0403	0,1723	0,7792	0,0302	0,0183
0,7148	0,0377	0,1465	0,1010	0,4354	0,4150	0,1097	0,0399	0,1957	0,7197	0,0656	0,0190
0,6634	0,0426	0,1997	0,0943	0,4253	0,3817	0,1551	0,0379	0,2128	0,6377	0,0978	0,0517
0,5991	0,0441	0,2571	0,0996	0,4050	0,3443	0,2104	0,0403	0,2133	0,5728	0,1517	0,0622
0,5120	0,0948	0,3005	0,0926	0,3866	0,3009	0,2727	0,0397	0,2373	0,4340	0,2254	0,1033

Tabela 18: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 8% CaCl_2 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7396	0,0263	0,0000	0,2342	0,4823	0,4410	0,0000	0,0767	0,1162	0,8788	0,0000	0,0050
0,6974	0,0268	0,0770	0,1989	0,4528	0,4019	0,0627	0,0825	0,1287	0,8248	0,0349	0,0115
0,6420	0,0248	0,1379	0,1953	0,4187	0,3845	0,1124	0,0844	0,1336	0,7735	0,0582	0,0347
0,6079	0,0317	0,1987	0,1617	0,4128	0,3476	0,1644	0,0752	0,1647	0,6803	0,1401	0,0149
0,5341	0,0344	0,2461	0,1854	0,3780	0,3231	0,2197	0,0791	0,1798	0,5856	0,1921	0,0425

Tabela 19: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% CaCl_2 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7205	0,0218	0,0000	0,2577	0,4691	0,4302	0,0000	0,1007	0,0760	0,9166	0,0000	0,0074
0,6598	0,0218	0,0730	0,2454	0,4371	0,4023	0,0581	0,1025	0,0995	0,8528	0,0462	0,0014
0,5999	0,0242	0,1343	0,2416	0,4088	0,3796	0,1122	0,0994	0,1226	0,7773	0,0943	0,0055
0,5328	0,0284	0,2011	0,2377	0,3864	0,3396	0,1743	0,0997	0,1513	0,6711	0,1395	0,0381
0,5041	0,0404	0,2555	0,2000	0,3701	0,3079	0,2245	0,0976	0,2148	0,5450	0,1936	0,0466

Tabela 20: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 2,5% MgCl_2 (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8506	0,0453	0,0000	0,1041	0,5079	0,4680	0,0000	0,0241	0,1645	0,8344	0,0000	0,0011
0,8049	0,0475	0,0663	0,0813	0,4796	0,4481	0,0492	0,0231	0,1877	0,7713	0,0325	0,0086
0,7599	0,0455	0,1185	0,0762	0,4691	0,4172	0,0904	0,0233	0,2028	0,7223	0,0606	0,0143
0,7115	0,0442	0,1736	0,0708	0,4379	0,4031	0,1357	0,0233	0,2105	0,6625	0,0928	0,0342
0,6613	0,0469	0,2255	0,0663	0,4149	0,3763	0,1834	0,0254	0,2180	0,6079	0,1328	0,0413
0,6102	0,0521	0,2721	0,0655	0,4097	0,3337	0,2301	0,0264	0,2125	0,5461	0,1722	0,0693

Tabela 21: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% $MgCl_2$ (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7793	0,0368	0,0000	0,1838	0,5163	0,4337	0,0000	0,0500	0,1436	0,8523	0,0000	0,0041
0,7378	0,0357	0,0671	0,1595	0,4751	0,4210	0,0559	0,0481	0,1621	0,7809	0,0423	0,0147
0,7110	0,0358	0,1187	0,1345	0,4604	0,3893	0,1031	0,0472	0,1707	0,7300	0,0803	0,0189
0,6563	0,0329	0,1588	0,1520	0,4241	0,3884	0,1399	0,0477	0,1835	0,6542	0,1118	0,0505
0,6412	0,0347	0,2012	0,1229	0,4201	0,3607	0,1748	0,0444	0,1771	0,6209	0,1334	0,0686
0,6114	0,0387	0,2405	0,1093	0,3946	0,3386	0,2200	0,0469	0,1777	0,5565	0,1650	0,1008
0,5439	0,0528	0,2901	0,1132	0,3820	0,2924	0,2810	0,0446	0,1893	0,4491	0,2271	0,1344

Tabela 22: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% $MgCl_2$ (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7235	0,0261	0,0000	0,2504	0,4929	0,4097	0,0000	0,0975	0,0994	0,8926	0,0000	0,0080
0,7326	0,0319	0,1079	0,1277	0,4568	0,3312	0,1144	0,0975	0,1168	0,7108	0,1238	0,0486
0,6794	0,0329	0,1648	0,1229	0,4278	0,3017	0,1723	0,0983	0,1546	0,5867	0,1775	0,0812
0,6335	0,0428	0,2193	0,1045	0,4143	0,2611	0,2257	0,0989	0,1953	0,4870	0,2362	0,0816
0,5424	0,0827	0,2703	0,1046	0,3865	0,2404	0,2790	0,0941	0,2515	0,3829	0,2859	0,0997

Tabela 23: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% NaCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8608	0,0326	0,0000	0,1067	0,4763	0,4726	0,0000	0,0511	0,1292	0,8669	0,0000	0,0038
0,7938	0,0324	0,0685	0,1053	0,4551	0,4479	0,0466	0,0504	0,1364	0,8316	0,0224	0,0096
0,7336	0,0323	0,1318	0,1024	0,4356	0,4220	0,0918	0,0505	0,1462	0,7847	0,0454	0,0237
0,6744	0,0326	0,1892	0,1038	0,4151	0,3950	0,1391	0,0508	0,1600	0,7359	0,0674	0,0366
0,6280	0,0348	0,2424	0,0947	0,4158	0,3499	0,1853	0,0490	0,1641	0,7000	0,0941	0,0418
0,5799	0,0320	0,2977	0,0904	0,3856	0,3321	0,2313	0,0510	0,1697	0,6458	0,1266	0,0579

Tabela 24: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% NaCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7886	0,0170	0,0000	0,1944	0,4516	0,4481	0,0000	0,1002	0,0956	0,8994	0,0000	0,0050
0,7263	0,0158	0,0622	0,1958	0,4346	0,4177	0,0456	0,1020	0,0954	0,8744	0,0227	0,0075
0,6682	0,0156	0,1228	0,1934	0,4003	0,4078	0,0911	0,1008	0,1004	0,8331	0,0464	0,0201
0,6191	0,0165	0,1787	0,1858	0,3889	0,3738	0,1371	0,1003	0,1052	0,7942	0,0697	0,0309
0,5769	0,0176	0,2270	0,1785	0,3666	0,3567	0,1787	0,0979	0,1101	0,7428	0,0945	0,0526
0,5287	0,0199	0,2809	0,1705	0,3636	0,3014	0,2340	0,1010	0,1183	0,6775	0,1209	0,0834

Tabela 25: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% KI (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8249	0,0643	0,0000	0,1108	0,4802	0,4632	0,0000	0,0566	0,1864	0,8029	0,0000	0,0107
0,7632	0,0627	0,0774	0,0968	0,4595	0,4314	0,0547	0,0545	0,2070	0,7497	0,0343	0,0090
0,6715	0,0749	0,1594	0,0942	0,4165	0,4097	0,1170	0,0568	0,2467	0,6544	0,0850	0,0139
0,6208	0,0951	0,2057	0,0784	0,4064	0,3677	0,1666	0,0593	0,2956	0,5376	0,1295	0,0373

Tabela 26: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% KI (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7578	0,0508	0,0000	0,1914	0,4503	0,4482	0,0000	0,1014	0,1572	0,8230	0,0000	0,0197
0,7108	0,0558	0,0780	0,1554	0,4253	0,4174	0,0563	0,1010	0,1534	0,7936	0,0341	0,0189
0,6550	0,0749	0,1573	0,1128	0,4054	0,3802	0,1132	0,1012	0,1896	0,7561	0,0541	0,0002

Tabela 27: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 5% KCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,8470	0,0353	0,0000	0,1177	0,4684	0,4755	0,0000	0,0561	0,1354	0,8640	0,0000	0,0007
0,7651	0,0375	0,0912	0,1062	0,4475	0,4477	0,0549	0,0499	0,1430	0,8265	0,0228	0,0078
0,6938	0,0369	0,1676	0,1018	0,4191	0,4247	0,1060	0,0502	0,1561	0,7804	0,0451	0,0184
0,6176	0,0365	0,2386	0,1073	0,3963	0,3849	0,1664	0,0524	0,1736	0,7218	0,0744	0,0302
0,5291	0,0418	0,3328	0,0964	0,3507	0,3557	0,2417	0,0519	0,2230	0,5758	0,1320	0,0693
0,4893	0,0529	0,3556	0,1022	0,3502	0,3231	0,2762	0,0504	0,2604	0,5008	0,1660	0,0728

Tabela 28: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 1 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% KCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7749	0,0232	0,0000	0,2019	0,4452	0,4512	0,0000	0,1036	0,1065	0,8920	0,0000	0,0016
0,6941	0,0301	0,0912	0,1846	0,4248	0,4170	0,0572	0,1011	0,1111	0,8677	0,0162	0,0051
0,6294	0,0223	0,1676	0,1807	0,4005	0,3833	0,1114	0,1048	0,1223	0,8278	0,0359	0,0140
0,5792	0,0268	0,2409	0,1531	0,3853	0,3653	0,1679	0,0816	0,1463	0,7598	0,0670	0,0269
0,5197	0,0312	0,2972	0,1519	0,3435	0,3435	0,2141	0,0989	0,1571	0,7144	0,0877	0,0408
0,4537	0,0350	0,3572	0,1541	0,3257	0,2937	0,2769	0,1036	0,1880	0,6124	0,1278	0,0718

Tabela 29: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 2 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% LiCl (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,7113	0,0626	0,0000	0,2261	0,4470	0,4475	0,0000	0,1056	0,0417	0,9434	0,0000	0,0150
0,7039	0,0636	0,0520	0,1806	0,4159	0,4249	0,0591	0,1001	0,0616	0,8595	0,0702	0,0087
0,6739	0,0652	0,0985	0,1624	0,3937	0,3913	0,1126	0,1025	0,0931	0,7433	0,1284	0,0352
0,6146	0,0671	0,1548	0,1635	0,3731	0,3569	0,1665	0,1035	0,1195	0,6340	0,1796	0,0669
0,5607	0,0745	0,2074	0,1574	0,3484	0,3240	0,2207	0,1070	0,2062	0,4852	0,2284	0,0803
0,5022	0,1130	0,2643	0,1206	0,3222	0,2998	0,2734	0,1047	0,2991	0,3280	0,2777	0,0952

Tabela 30: Dados de Equilíbrio Líquido – Líquido Quaternários para o Sistema Água (W_1) – 2 Butanol (W_2) – Ácido Cítrico (W_3) – 10% MgCl₂ (W_4) a 25°C (Fração Mássica)

Fase Aquosa				Ponto de Mistura				Fase Orgânica			
W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4	W_1	W_2	W_3	W_4
0,5945	0,0578	0,0000	0,3477	0,5090	0,3863	0,0000	0,1047	0,0534	0,9466	0,0000	0,0000
0,6495	0,0677	0,0477	0,2351	0,4773	0,3648	0,5870	0,0992	0,0741	0,8534	0,0726	0,0000
0,6728	0,0754	0,0993	0,1525	0,4519	0,3334	0,1124	0,1023	0,1208	0,7330	0,1413	0,0049
0,5876	0,0745	0,1599	0,1780	0,4236	0,3012	0,1771	0,0981	0,1525	0,6382	0,1967	0,0126
0,5750	0,0875	0,2059	0,1316	0,4084	0,2700	0,2218	0,0998	0,1857	0,5268	0,2417	0,0458
0,5046	0,1070	0,2576	0,1308	0,3836	0,2442	0,2710	0,1012	0,2328	0,4055	0,2840	0,0777

Apêndice 3: Validação Experimental

As Figuras 3 a 5 mostram a comparação entre os dados obtidos neste trabalho e os dados disponíveis na literatura para os sistemas ternários água + 1-butanol + NaCl, água + 1-butanol + LiCl e água + 1-butanol + KI a 25°C. A Curva de Calibração inicial do cromatógrafo está representada pelas Figuras 1.(a) e 1.(b), do Apêndice 1. Uma comparação dos dados apresentados nas Figuras 3.(a) e 5.(a), permite verificar grandes desvios em relação aos dados da fase aquosa. Analisando-se a Figura 1.(a) (Apêndice 1), verifica-se que esta curva foi obtida para uma concentração mínima de 1 butanol, em fração mássica, em torno de 9% de 1-butanol, representando uma área em torno de 7%. Contudo, os dados das análises cromatográficas obtidos apresentam uma faixa de 0,45 a 10% em área de 1-butanol na fase aquosa. Portanto, os desvios apresentados pelas Figuras 3.(a) e 5.(a), estão diretamente ligados à extrapolação da Curva de Calibração fora dos limites de onde ela foi obtida. Devido a isto, uma nova curva de calibração abrangendo uma faixa mais ampla foi obtida.

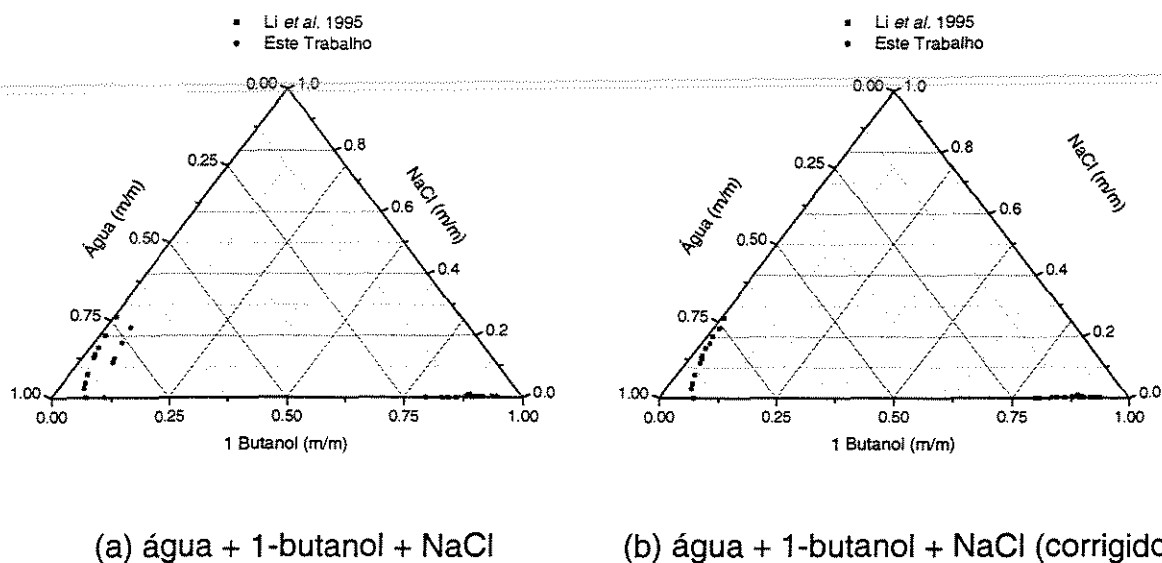
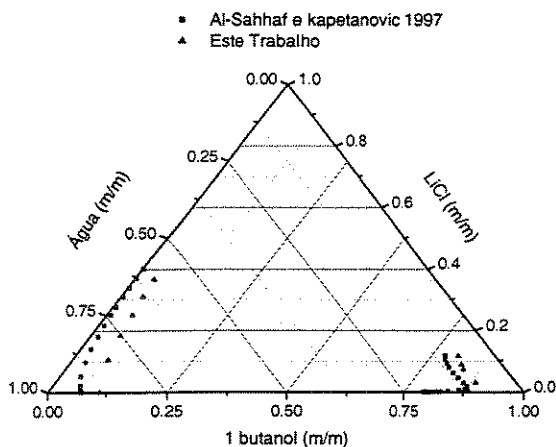
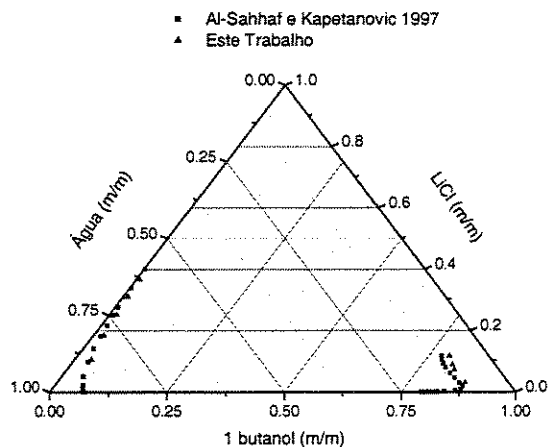


Figura 3: Comparação com Dados da Literatura

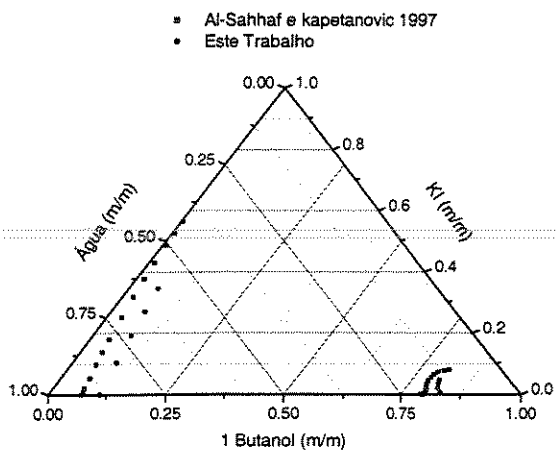


(a) água + 1-butanol + LiCl

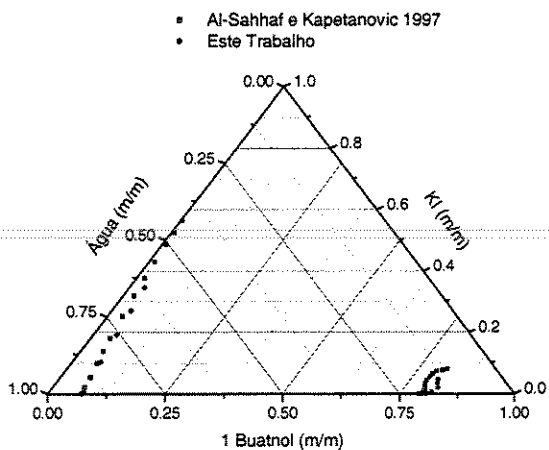


(b) água + 1-butanol + LiCl (corrigido)

Figura 4: Comparação com Dados da Literatura



(a) água + 1-butanol + KI



(b) água + 1-butanol + KI (corrigido)

Figura 5: Comparação com Dados da Literatura

Esta nova curva é representada nas Figuras 1 (b e c) (Apêndice 1). Verifica-se que, com a utilização de uma regressão polinomial de segunda ordem para obtenção da equação de conversão dos dados, obteve-se um menor desvio quadrático do que quando uma regressão linear foi utilizada. Os dados experimentais de equilíbrio de ambas as fases foram, então, recalculados

utilizando-se a nova curva, e os resultados foram novamente comparados com os dados da literatura como pode ser visto nas Figuras 3.(b) a 5.(b).

Os resultados das Figuras 3.(b) a X.5.(b), mostram que com a utilização da nova curva de calibração, os dados de equilíbrio reproduzem de maneira satisfatória os dados de equilíbrio já publicados. Deste modo, todos os dados de equilíbrio líquido-líquido foram, então, recalculados, utilizando-se as curva da Figura 1.(c) e 2.(c) (Apêndice 1).

Apêndice 4: Problemáticas Encontradas

Como discutido no Capítulo VI (item VI.3.2.1), os sistemas estudados à 10% em massa no ponto de mistura de MgCl_2 e LiCl também apresentaram problemas durante a realização das análises gravimétricas, com o mesmo problema de encapsulamento das amostras. Para se confirmar o problema em questão, o sistema com 10% em massa no ponto de mistura de MgCl_2 foi novamente montado, para que erros durante a montagem e preparação das células fossem descartados. O sistema foi remontado, reavaliado e apresentou as mesmas características do primeiro sistema, i.e., instabilidade na realização da análise gravimétrica, ocorrendo o encapsulamento das amostras.

Contudo, a presença de ácido cítrico nestes sistemas impossibilita a tentativa de se realizar estas análises a uma temperatura controlada de 100°C , devido à degradação do ácido cítrico a esta temperatura. Portanto, uma técnica que possibilita o aumento da superfície de contato, utilizando-se esferas de vidro dentro da técnica gravimétrica utilizada por Lintomen (1999) (secagem em estufa à temperatura controlada a 60°C), foi utilizadas, tentando, assim, evitar o encapsulamento das amostras e obtenção de resultados confiáveis. A utilização desta nova técnica nos forneceu resultados confiáveis para a determinação da concentração de sal nas amostras, embora o tempo para realização destas análises tenha sido extremamente elevado. Portanto, recomenda-se que quando novos estudos forem realizados, novas metodologias analíticas devam ser avaliadas, visando-se minimizar o tempo e erro experimentais. Uma sugestão

seria a utilização de um fotômetro para determinação das concentrações de sais em solução.

Verificou-se também que o sistema água + 1-butanol + ácido cítrico + 10% LiCl apresentou alta instabilidade na metodologia analítica utilizada para se determinar a concentração de ácido cítrico nas fases, sendo que os resultados obtidos para este sistema não possibilitaram o fechamento do balanço de massa das linhas de amarração. Optou-se, portanto, pelo estudo do tempo total de equilíbrio para o sistema atingir o equilíbrio. Estes experimentos foram realizados montando-se células de equilíbrio com aproximadamente as mesmas concentrações de ácido cítrico e LiCl (24% ácido cítrico e 10% LiCl em massa), sendo que cada célula foi exposta a tempos diferentes de equilíbrio (1h, 3h, 5h, 8h, 16h e 24 h). As amostras de cada fase (aquosa e orgânica) foram analisadas imediatamente após a coleta das mesmas. A Figura 6 apresenta o coeficiente de distribuição do ácido cítrico entre as fases versus tempo.

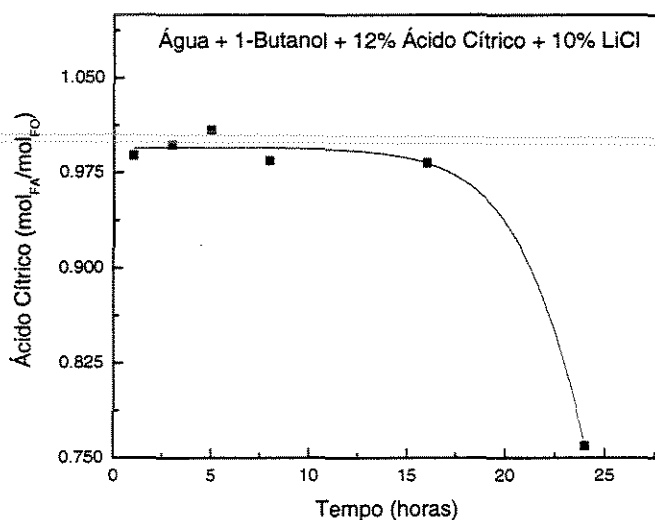


Figura 6: Distribuição do Ácido Cítrico entre as Fases em Função do Tempo

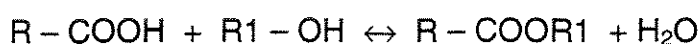
Os resultados mostraram que o tempo de 5 horas é o ideal para que o equilíbrio seja atingido, observando que, se um tempo superior a 16 horas (24

horas) fosse utilizado, uma diminuição, de aproximadamente 23%, no coeficiente de distribuição do ácido cítrico é obtido.

Alguns dos sistemas, tais como, água + 1-butanol + ácido cítrico + 10% Na₂SO₄ e água + 1-butanol + ácido cítrico + 10% K₂SO₄, apresentaram ELLS em quaisquer concentrações de ácido cítrico contido no ponto de mistura. Portanto, estes sistemas não se apresentaram como de interesse neste estudo e não foram quantificados.

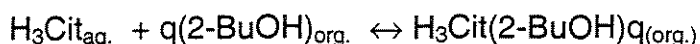
O sistema na presença de acetato de magnésio apresentou os seguintes resultados. Durante a realização das rotinas de cálculos, verificou-se que este sistema apresentou uma fração de sólidos negativa, o que significa que perdas no sistema estavam ocorrendo. Para se ter certeza destes valores, as análises gravimétricas foram refeitas e os valores negativos foram novamente encontrados. Verificou, também, nos cromatogramas destes sistemas, a presença de um pico muito bem definido, indicando que algum componente poderia estar se formando através de possíveis reações químicas no sistema. Portanto, primeiramente, tentou-se explicar teoricamente o que poderia estar ocorrendo no sistema. Através de uma revisão bibliográfica, chegamos às seguintes possibilidades:

De acordo com Morrison e Boyd (ano) um ácido carboxílico reage com um álcool formando um éster:



onde: Reatividade de R1 - OH: Prim. > Séc. (> Terc).

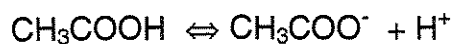
De acordo com Grinberg *et al.* (1991), o sistema formado por ácido cítrico + 2-butanol + água apresenta a formação do seguinte complexo:



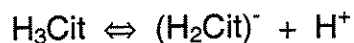
Posteriormente, em busca de uma explicação teórica, Valença (2002) propôs:



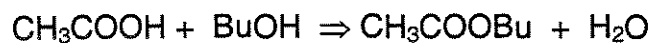
$$\text{Com: } K = (\{(\text{H}_2\text{Cit})^-\} \{ \text{CH}_3\text{COOH} \}) / (\{ \text{CH}_3\text{COO}^- \} \{ \text{H}_3\text{Cit} \})$$



$$\text{Com: } K_A = (\{ \text{CH}_3\text{COO}^- \} \{ \text{H}^+ \}) / \{ \text{CH}_3\text{COOH} \}$$



$$\text{Com: } K_{A1} = (\{(\text{H}_2\text{Cit})^-\} \{ \text{H}^+ \}) / \{ \text{H}_3\text{Cit} \}$$



As equações acima mostram as reações possíveis de se ocorrer no sistema em estudo podendo formar os seguintes compostos:

- Ácido Acético
- Acetato de Butila
- Citrato de Butila

Portanto, após a realização de toda esta discussão teórica, experimentos foram realizados a fim de se determinar a presença de um ou mais compostos acima citados.

Na determinação da formação de ácido acético e acetato de butila nas amostras, a coluna PORAPAK-Q 80/100 foi utilizada. Uma das maneiras de se determinar a presença de citratos, seria a utilização de uma balança termostática a ar, aquecendo-a de 25 a 900°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min. A confirmação da formação de citratos não será realizada por não dispormos do equipamento citado, nem de outro equipamento capaz de detectá-lo. Portanto as análises preliminares foram realizadas visando-se a determinação da presença de ácido acético e acetato de butila nas amostras. Resultados preliminares mostram a presença de ácido acético nas amostras.

Como, consequência da formação de ácido acético no sistema, teremos a introdução de um outro problema analítico, ligado a determinação de ácido cítrico no sistema. Sendo a concentração de ácido cítrico obtida por titulação ácido – base, não estaríamos mais determinando a concentração de ácido cítrico, mas sim a concentração do ácido cítrico + ácido acético. Portanto, este sistema também não se apresentou como de interesse neste estudo, não justificando que um estudo mais profundo fosse realizado.

Apêndice V – Etapas da Modelagem UNIFAC Envolvendo os Sistemas Ternários e Quaternários Juntamente

Para possibilitar uma melhor avaliação comparativa do estudo realizado até o momento, os sistemas aqui avaliados serão denominados como:

1. Água + 1-Butanol + $MgCl_2$
2. Água + 1-Butanol + $LiCl$
3. Água + 1-Butanol + $CaCl_2$
4. Água + 1-Butanol + $NaCl$
5. Água + 1-Butanol + KI

6. Água + 1-Butanol + KCl
7. Água + 1-Butanol + Na₂SO₄
8. Água + 1-Butanol + KC₂H₃O₂
9. Água + 1-Butanol + C₄H₆O₄Mg
10. Água + 2-Butanol + LiCl
11. Água + 2-Butanol + MgCl₂
12. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% LiCl
13. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% K₂SO₄
14. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% Na₂SO₄
15. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 4% CaCl₂

16. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 8% CaCl₂
17. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% CaCl₂
18. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 2,5% MgCl₂
19. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% MgCl₂
20. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl₂

21. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% NaCl
22. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% NaCl
23. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KI
24. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KI
25. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 5% KCl
26. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% KCl
27. Água + 2-Butanol + Ácido Cítrico + 10% LiCl
28. Água + 1-Butanol + Ácido Cítrico + 10% MgCl₂

Portanto, primeiramente os dados de equilíbrio líquido – líquido quaternários foram introduzidos no banco de dados do ajuste UNIFAC (item

VII.1.2). Os parâmetros previamente ajustados com os dados de equilíbrio ternários foram guardados fixos, e somente os parâmetros restantes foram ajustados. O arquivo de saída obtido foi denominado de ajuste UNIFAC (a).

Analisando o arquivo de saída gerado pelo ajuste denominado UNIFAC (a), verificou-se que os sistemas que apresentaram os maiores desvios, apresentaram também, uma *tie-line*, com desvios muito superiores as demais. Estes desvios estavam relacionados com a primeira ou última *tie-line*, exceto para os sistemas 19 e 20 nos quais todas as *tie-lines* calculadas apresentaram desvios altos. Portanto, estas *tie-lines* foram omitidas no arquivo de entrada e ajuste foi novamente feito. Os resultados deste ajuste foi denominado de UNIFAC (b). As *tie-lines* omitidas foram as seguintes: Sistema 10 e 11: primeira; Sistema 12, 15, 16, 17, 21, 27 e 28: última. A Tabela 31 apresenta os respectivos desvios obtidos para cada sistema em cada procedimento de ajuste realizado.

Os resultados mostraram que a omissão das *tie-lines* nos sistemas acima descritos apresentaram uma melhora geral no ajuste dos dados, através da diminuição de alguns dos desvios dos sistemas, diminuindo também o desvio global de todos os sistemas (Modelo UNIFAC b).

Visando-se a obtenção de parâmetros mais representativos, e tratando-se de sistemas altamente não ideais, espera-se que a modelagem destes sistemas se tornem difíceis de se realizar, como observado nos desvios obtidos e apresentados na Tabela 31. Portanto, vários procedimentos foram realizados visando-se a minimização da função objetivo e do desvio padrão de cada sistema. As ações realizadas seguiram a seguinte ordem:

- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre H₂O – grupo. Os resultados foram denominados de ajuste UNIFAC (c).
- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre grupos C – grupo. O programa alcançou convergência, calculou os parâmetros, mas apresentou erro no cálculo dos desvios a partir do sistema 2. Portanto os resultados deste

procedimento foram considerados não realísticos (erro apresentado: DOMAIN ERROR).

- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre grupos OH – grupo, sem considerar as interações entre H₂O-OH e grupos C-OH. Os resultados foram denominados ajuste UNIFAC (d).
- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre grupos OH – grupo, inclusive considerando as interações entre H₂O-OH e grupos C-OH. Os resultados foram denominados ajuste UNIFAC (e).
- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre grupos COOH – grupo. Os resultados foram denominados ajuste UNIFAC (f).
- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre H₂O – grupo e OH – grupo. O programa alcançou convergência, calculou os parâmetros, mas apresentou erro no cálculo dos desvios a partir do sistema 2. Portanto os resultados deste procedimento foram considerados não realísticos (erro apresentado: DOMAIN ERROR).
- Utilizou-se os parâmetros obtidos no ajuste denominado UNIFAC (e), regredindo-se somente os parâmetros com interação entre H₂O – grupo. Os resultados foram denominados ajuste UNIFAC (g).
- Utilizando-se os resultados obtidos no ajuste denominado UNIFAC (b), todos os parâmetros foram regredidos simultaneamente. Os resultados foram denominados de UNIFAC (h).

Os resultados obtidos para o ajuste denominado UNIFAC (h) foram comparados com os dados experimentais obtidos e seus respectivos parâmetros foram utilizados para se predizer os sistemas disponíveis na literatura (item VII.2.3).

Tabela 30: Desvios Obtidos nos Diferentes Procedimentos Realizados no Ajustes do Modelo UNIFAC

	UNIFAC (a)	UNIFAC (b)	UNIFAC (c)	UNIFAC (d)	UNIFAC (e)	UNIFAC (f)	UNIFAC (g)	UNIFAC (h)
Sistema	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)	Δx (%)
1	0,98	1,04	2,27	1,04	1,11	1,04	1,91	1,67
2	3,68	4,03	3,49	4,05	3,62	4,03	3,15	3,17
3	1,37	1,37	1,41	1,44	1,61	1,37	1,40	1,66
4	0,63	0,63	0,64	0,62	1,16	0,63	1,05	1,44
5	1,24	1,24	15,36	1,24	1,51	1,24	3,01	2,26
6	1,57	1,57	2,07	1,54	1,65	1,57	1,65	2,35
7	0,81	0,81	0,75	1,49	1,23	0,81	1,19	1,67
8	0,93	0,93	0,94	0,93	1,41	0,93	1,01	1,50
9	1,51	1,51	1,43	1,51	1,99	1,51	1,52	1,84
10	6,10	6,10	7,23	6,10	6,92	6,10	7,23	7,41
11	5,09	5,09	6,41	5,09	6,35	5,09	6,66	6,82
12	4,69	3,36	2,72	3,29	3,10	3,46	3,29	2,38
13	5,37	6,20	5,49	6,09	5,03	4,38	3,93	4,45
14	3,14	4,16	3,74	3,29	3,12	4,28	2,27	2,63
15	6,18	4,35	3,99	4,37	4,40	4,44	4,63	4,39
16	7,95	2,72	2,22	2,75	2,64	2,84	2,88	2,54
17	7,34	3,36	2,82	3,18	3,37	3,62	3,78	2,89
18	5,44	5,31	3,41	5,30	5,08	5,35	4,11	4,20
19	9,31	9,32	5,88	9,32	6,14	9,34	6,84	6,68
20	10,57	10,57	6,04	10,56	6,85	10,58	7,19	6,83
21	3,70	3,44	3,39	3,47	3,44	3,42	3,52	2,71
22	8,50	2,45	2,42	2,50	2,34	2,41	2,38	2,11
23	3,46	2,94	7,85	2,94	3,86	3,07	3,10	3,33
24	1,77	2,40	9,48	2,48	2,62	1,99	2,88	2,61
25	4,89	4,74	4,51	4,82	4,77	4,97	4,43	3,93
26	4,83	4,50	4,43	4,69	4,55	3,43	3,55	3,59
27	7,75	5,48	5,36	5,39	5,65	5,63	5,92	5,01
28	5,84	4,07	4,26	3,98	4,05	4,15	5,21	4,83
Desvio Global	5,55	4,61	5,08	4,58	4,11	4,54	4,13	3,98