

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Avaliação do Processo de Extração Líquido-
Líquido com a Adição de Sais para
Recuperação e Purificação de Ácidos
Orgânicos**

AUTORA: MSc. Luciana Lintomen Gitirana

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio 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

AGOSTO / 2007

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

G447a Gitirana, Luciana Lintomen
Avaliação do processo de extração líquido-líquido
com a adição de sais para recuperação e purificação de
ácidos orgânicos / Luciana Lintomen Gitirana.--
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Antonio
José de Almeida Meirelles
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração por solventes. 2. Equilíbrio líquido-
líquido. 3. Termodinâmica. 4. Ácidos Carboxílicos. I.
Maciel, Maria Regina Wolf. II. Meirelles, Antonio José
de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of the liquid-liquid extraction process with salt
addition for organic acid recovery and purification

Palavras-chave em Inglês: Liquid-Liquid Extraction, Liquid-Liquid Equilibrium,
Carboxylic Acids, Thermodynamics

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

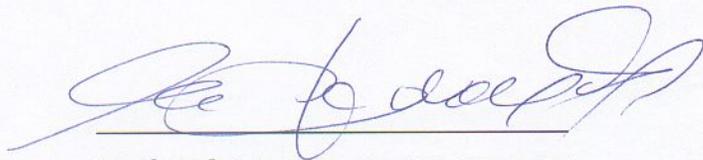
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Martin Aznar, Eduardo Augusto Caldas
Batista, Christiane Elisabete da Costa Rodrigues

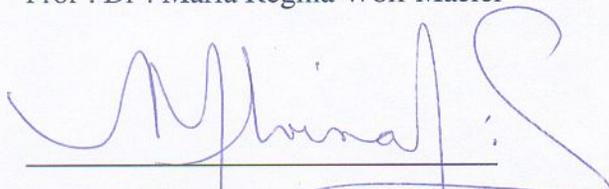
Data da defesa: 13/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Luciana Lintomen Gitirana e aprovada em 13 de agosto de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel



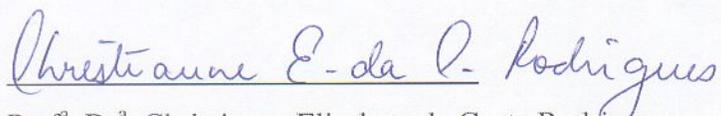
Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Martin Aznar

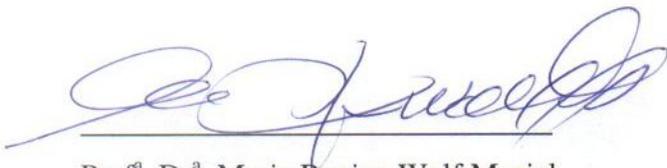


Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista



Prof.ª Dr.ª Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

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

A handwritten signature in blue ink, consisting of a series of loops and flourishes, positioned above a horizontal line.

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

À minha família, minha filha, meu marido, minha irmã e meus pais, por todo amor e confiança dedicados, sem os quais eu nada seria.

Com amor dedico a vocês esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, força e luz que recebo todos os dias da minha vida.

Ao meu marido Gerson e a minha filha Clara, pelo amor, companheirismo e muito incentivo para a finalização desse trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã e companheira Letícia, pelo amor, exemplo, e compreensão presentes em todos os momentos da minha vida.

À Prof^a. Maria Regina Wolf Maciel e ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles, meus orientadores e amigos, pelas sugestões, paciência, confiança, compreensão e exemplo que me guiaram durante esses anos.

À minha grande amiga Renata, pela amizade, confiança e apoio, e também pelos grandes momentos de diversão que alegam meus dias em Campinas.

Aos funcionários, colegas e professores da Faculdade de Engenharia Química e da Faculdade de Engenharia de Alimentos, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro durante todo o trabalho, conforme processo nº 00/00406-7.

Muito Obrigada.

RESUMO

Esse estudo objetiva uma avaliação crítica do processo de extração líquido-líquido de ácidos orgânicos, produzidos principalmente por fermentação. Os ácidos orgânicos de interesse nesse trabalho são: ácido cítrico, ácido málico, ácido succínico e ácido tartárico. O estudo engloba, de uma forma geral, a recuperação e a purificação dos ácidos orgânicos selecionados e, para esse propósito, envolve a caracterização termodinâmica dos sistemas envolvidos, a modelagem termodinâmica e a simulação do processo de extração líquido-líquido.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos a 25°C, e os alcoóis, 2- Butanol e n- Butanol foram avaliados como extratantes, considerando os sistemas ternários e os quaternários, com o efeito “*salting out*”, onde o sal $MgCl_2$ foi adicionado.

A Modelagem Termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido, através do Método de Contribuição de Grupos (UNIFAC-Larsen) e da Modelagem Molecular (NRTL e NRTL Eletrolítico), foi realizada em alguns casos considerando a presença de eletrólitos fortes provenientes da dissociação do sal nos sistemas quaternários, com efeito, “*salting out*”.

ABSTRACT

This study aims a critical evaluation of the liquid-liquid extraction process of organic acids, produced by fermentation. The organic acids of interest in this work are: citric acid, malic acid, succinic acid and tartaric acid.

The study includes the recovery and the purification of the chosen organic acids, the thermodynamic characterization of the systems, thermodynamic modelling and simulation of the liquid-liquid extraction process.

The liquid-liquid equilibrium data were obtained at 25°C, and the alcohols, 2-Butanol and n-Butanol were evaluated as extractants, considering the ternary systems and quaternary systems with salting out effect, where the salt $MgCl_2$ was added.

The Thermodynamic Modelling of the liquid-liquid equilibrium data, though the group contribution Method (UNIFAC-Larsen) and though Molecular Modelling (NRTL and the so-called electrolytic NRTL), was carried out in some cases considering the presence of strong electrolytes from the salt dissociation in the quaternary systems with salting out effect.

SUMÁRIO

	Pág.
AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
II.1 - Produção por Fermentação	04
II.2 - Recuperação dos Ácidos	05
II.3 - Equilíbrio Líquido-Líquido	06
II.4 - Extração Líquido-Líquido	12
II.5 - Seleção de Extratantes	17
II.6 - Estrutura Química dos Ácidos Orgânicos de Interesse	27
II.7 - Modelagem Termodinâmica	28
II.7.1 - Modelos Moleculares	28
II.7.1.1 - Modelo NRTL	28
II.7.1.2 - Modelo NRTL Eletrolítico	29
II.7.2 - Método de Contribuição de Grupos	33
II.7.2.1 - Método UNIFAC-Larsen	34
II.8 - Conclusões	39
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	40
III.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido:	40
III.2 - Materiais	41
III.2.1 - Reagentes	41
III.2.1 - Equipamentos	41
III.3 - Métodos	42
III.3.1 - Análises	43

III.3.1.1 - Concentração de Ácido Orgânico	43
III.2.1.2 - Concentração de Água	47
III.3.1.3 - Concentração de Álcool	47
III.3.1.4 - Concentração de Sal	48
III.3.1.5 - Medidas de Densidade	48
III.3.1.6 - Medidas de pH	49
III.3.1.7 - Medidas das Constantes de Dissociação	49
III.3.1.7.1 - Parte Experimental	49
III.4 - Conclusões	56
CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	57
IV.1 - Determinação Experimental dos Diagramas de Equilíbrio	57
IV.1.1 - Apresentação e Discussão dos Resultados	58
IV.2 - Dados de Densidade e pH	85
IV.3 - Determinação Experimental das Constantes de Dissociação	86
IV.4 - Conclusões	91
CAPÍTULO V - MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	92
V.1 - Modelos Moleculares: NRTL e NRTL Eletrolítico	92
V.2 - Método de Contribuição de Grupos: UNIFAC-Larsen	111
V.3 - Conclusões	131
CAPÍTULO VI - SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	135
VI.1 - Introdução	135
VI.2 - Técnicas Computacionais Aplicadas a Sistemas Eletrolíticos.....	136
VI.3 - Estudo da Viabilidade da Utilização do Processo de Extração Líq. - Líq. Aplicado à Recuperação de Ácidos Orgânicos	137
VI.3.1 - Introdução	137
VI.3.2 - Algoritmo Proposto.....	137
VI.3.3 - Modelos Termodinâmicos Aplicados a Sistemas Eletrolíticos	139

VI.3.4 - Simulação do Processo de Extração Líquido - Líquido	140
VI.3.4.1 - Introdução	140
VI.3.4.2 - Simulações Preliminares	147
VI.3.4.3 - Estudos de Casos	148
VI.4 - Conclusões.....	177
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES. E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	178
CAPÍTULO VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	180
ANEXO I - Dados de Densidade e pH	189
ANEXO II - Programa para Cálculo das constantes de Dissociação de Ácidos Orgânicos	212

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os ácidos orgânicos ocorrem em muitos sistemas naturais; suas funções são diversas, dentre elas, são intermediários metabólicos. Os ácidos orgânicos apresentam muitas aplicações nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica.

Na indústria alimentícia, os ácidos são adicionados por diferentes propósitos aos alimentos. As funções mais importantes dessa adição são: conservantes devido à participação em sistemas tampão, a habilidade de produzir um sabor azedo (onde o gerador é o íon hidrogênio ou hidrônio - H_3O^+) e também, como acidulante, devido à capacidade de modificar e intensificar o sabor de outros condimentos. Como conservantes, os ácidos orgânicos atuam como sequestrantes de íons metálicos através do íon carboxila, evitando a catálise de reações de oxidação nos alimentos.

A adição de acidulantes é comumente destinada às bebidas gasosas, principalmente aquelas às quais se procura dar sabor parecido ao das frutas; estas bebidas já apresentam leve teor ácido, pelo CO_2 que encerram em forma de ácido carbônico (H_2CO_3). O pequeno grau de acidez dado pelos acidulantes faz com que estes sejam empregados como recursos de melhoria de sabores. Entre outros produtos em que os acidulantes são empregados, pode-se destacar: geléias artificiais, sorvetes, balas, pós para coberturas, produtos de confeitaria, etc. Os ácidos orgânicos comumente usados na indústria de alimentos são os ácidos: acético, láctico, cítrico, málico, fumárico, succínico e tartárico (FENNEMA, 1985). O ácido fosfórico (H_3PO_4) é o único ácido inorgânico empregado extensivamente como acidulante alimentar.

Devido à facilidade de assimilação, palatibilidade e baixa toxicidade, o ácido cítrico é um dos mais largamente utilizados como acidulante e antioxidante na indústria de alimentos. Tanto o ácido como seus sais são empregados como tampões no preparo de compotas, geléias e gelatinas e são também usados como estabilizantes em vários produtos alimentícios. Na indústria farmacêutica, seu uso se torna ideal pelo poder sequestrante e efervescente; quando combinado com carbonatos e bicarbonatos forma uma grande variedade de sais como citrato trissódico, que é utilizado para preservar o sangue e como substituto de fosfatos em detergentes. Com propósitos técnicos, o ácido cítrico tem a capacidade de agregar materiais e com seu baixo poder de ataque a aços especiais, é amplamente aplicado na limpeza de diversos tipos de instalações industriais (EVANGELISTA, 1992).

O ácido tartárico ocorre naturalmente em diversas plantas, particularmente uvas e tamarindo e é um dos principais ácidos encontrados no vinho. Esse ácido é adicionado a diversos alimentos para produzir um sabor azedo e também utilizado como antioxidante, (USLU, 2007). Na indústria farmacêutica, o ácido tartárico pode ser utilizado como preventivo na formação de cálculos renais, segundo estudo clínico reportado por RADIN *et al.* (1994).

Na indústria de cosméticos, o ácido málico é adicionado a diferentes tipos de hidratantes para pele. É também utilizado na indústria farmacêutica na preparação de remédios à base de plantas medicinais.

A fermentação como um processo para a produção industrial de ácidos orgânicos é conhecida há mais de um século, sendo atualmente amplamente aplicada por diversas indústrias. Os processos de macro-fermentação que apresentam maior sucesso industrialmente são os do ácido cítrico e do ácido láctico.

O impacto econômico dos produtos provenientes da fermentação ainda é limitado, em grande parte devido à dificuldade de recuperação do produto. Para que os ácidos provenientes da fermentação sejam utilizados na indústria, melhoras substanciais nas tecnologias de separação são necessárias.

Em relação aos processos de separação, a extração líquido-líquido se apresenta como alternativa mais viável quando se compara ao processo tradicional de precipitação. O sucesso de um processo de extração líquido-líquido depende muito da escolha do extratante mais conveniente. Para a recuperação dos ácidos orgânicos, diversos solventes já foram avaliados, entretanto, há um grande potencial para a pesquisa de novos solventes, principalmente combinações de solventes.

No estudo desenvolvido por LINTOMEN (1999), foi feita uma avaliação crítica dos dados indicados na literatura para os sistemas de extração convencionais, e concluiu-se que um bom ponto de partida para o desenvolvimento de um processo de recuperação por extração de ácidos orgânicos deve ser a identificação de um poderoso extratante como alguns organofosforados, aminas alifáticas, solventes compostos e solventes simples com a adição de sais. Os dados apresentados e avaliados no trabalho de LINTOMEN (1999) demonstram a utilização de extratantes simples, como alcoóis, com a adição de sais, os quais abrem novas possibilidades na recuperação de ácidos orgânicos provenientes de diferentes soluções, incluindo caldos de fermentação, efluentes líquidos, etc.

Como objetivos desse trabalho destacam-se:

- Levantamento de dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C, para os ácidos cítrico, málico, tartárico e succínico, utilizando como extratantes alcoóis de cadeia curta (2-Butanol e n-Butanol) e sistemas com o efeito “*salting out*” (adição de sal MgCl₂), avaliando o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários e quaternários;
- Modelagem Termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido, considerando a presença de eletrólitos fortes provenientes da dissociação dos sais nos sistemas, com efeito, “*salting out*”;
- Estudo comparativo entre a Modelagem Termodinâmica usando o Método de contribuição de Grupos (UNIFAC-Larsen) e a Modelagem Molecular (NRTL e NRTL Eletrolítico);
- Avaliação do processo de extração líquido-líquido com adição de sal, com o simulador comercial ASPEN PLUS.

Para se atingir os objetivos propostos, esse trabalho está dividido em capítulos conforme a seguinte descrição. No Capítulo II uma revisão bibliográfica dos temas abordados será apresentada. No Capítulo III encontra-se a descrição dos materiais e métodos utilizados na determinação dos dados experimentais. Nos Capítulos IV e V serão apresentados e discutidos, os resultados experimentais e a comparação entre esses e os dados calculados pelos modelos e métodos termodinâmicos estudados, respectivamente. O Capítulo VI apresentará a simulação dos processos de extração líquido-líquido e no Capítulo VII encontra-se a conclusão geral do trabalho.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Produção por Fermentação

O processo de fermentação aeróbica é o principal processo industrial para a formação de ácidos orgânicos. A glicólise (EMP – *Embden-Meyerhof Pathway*) é o caminho mais comum para a conversão fermentativa da glicose, no qual o ácido pirúvico é o intermediário metabólico chave. Esse ácido é oxidado de uma maneira cíclica, em um ciclo conhecido como TCA (*tricarboxylic acid cycle*). Algumas modificações no ciclo metabólico podem fornecer os ácidos de interesse com um rendimento maior. Na última década, diversos processos contínuos de fermentação foram descritos e revisados; entretanto, ainda mencionam-se diversos requisitos para que os processos de fermentação sejam atraentes economicamente.

Existem vários processos fermentativos para a produção de ácidos orgânicos, que diferem principalmente no tipo de fermentação e no microorganismo utilizado. Os processos podem ser em superfícies (líquidas ou sólidas) ou em meios líquidos, podendo ainda utilizar leveduras, bactérias ou fungos. A Figura II.1 expressa um diagrama de blocos simplificado da produção de ácidos orgânicos por fermentação.

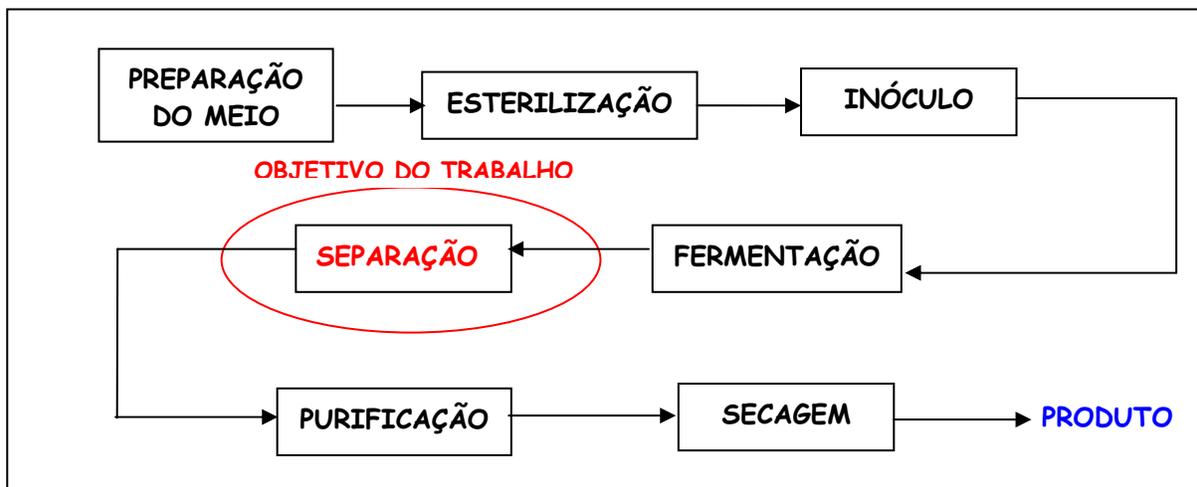


Figura II.1: Diagrama de blocos da produção de ácidos orgânicos por fermentação.

A produção de ácidos orgânicos ilustra um exemplo importante do efeito do rendimento da fermentação sobre o custo. Um processo de fermentação submerso com alto rendimento para o ácido cítrico, em torno de 70 kg de ácido para 100 kg de açúcar, apresenta um custo por volta de 15-25% menor que a fermentação em superfície, mas o custo de operação 16-26% maior. A inclusão dos custos de recuperação do ácido orgânico

deve diminuir essa percentagem pela metade quando o custo total do processo é comparado, KERTEST e KING (1986).

II.2 - Recuperação dos Ácidos

O método clássico de separação é baseado na precipitação de sais de cálcio, pela adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no caldo de fermentação. O sólido é filtrado e tratado com H_2SO_4 , para a precipitação preferencial do CaSO_4 (gesso). O ácido orgânico livre no filtrado é purificado (carbono ativado, troca iônica, etc.) e concentrado por evaporação.

A Figura II.2 apresenta, esquematicamente, o processo clássico de recuperação do ácido cítrico por precipitação.

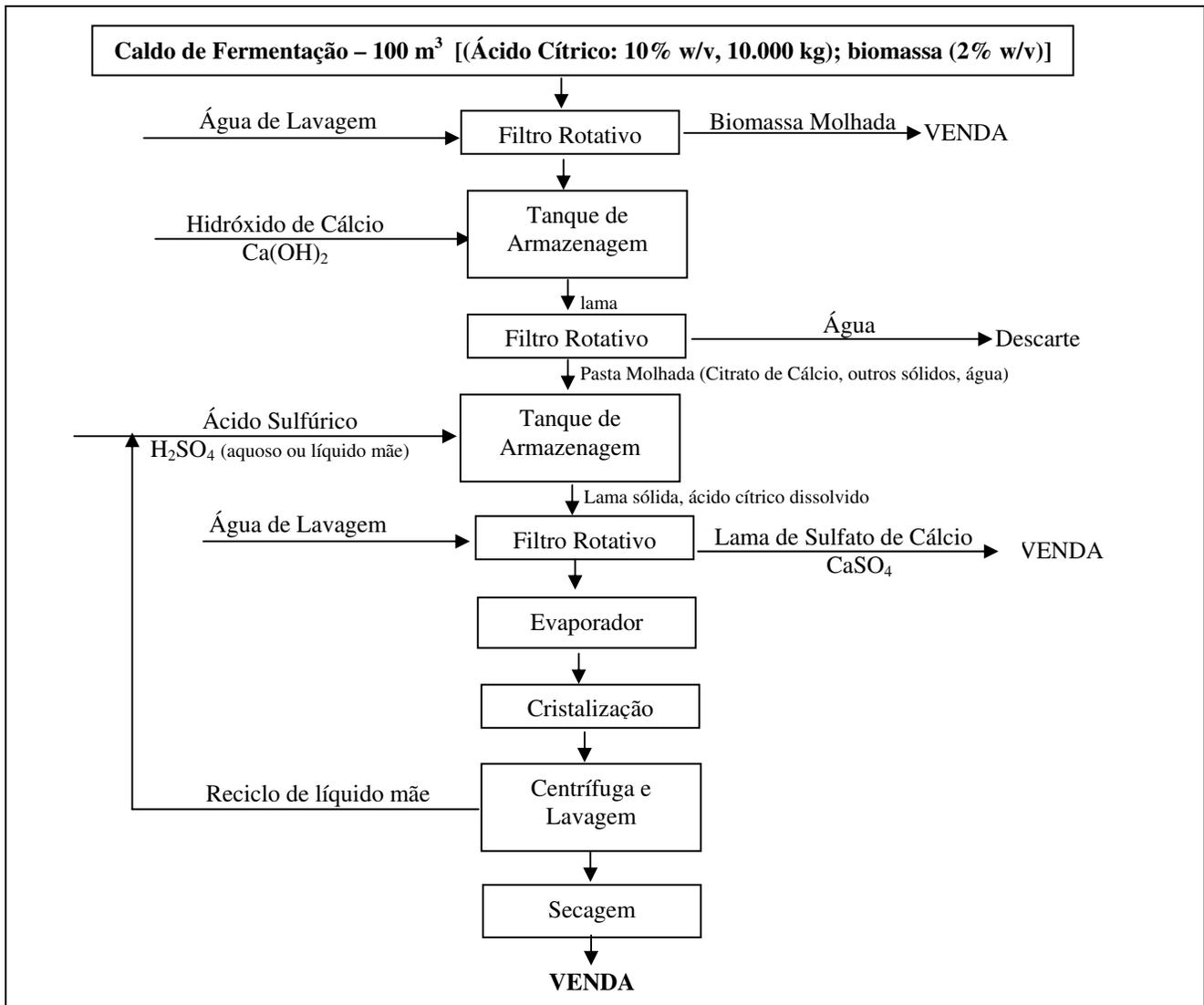


Figura II.2: Processo de Recuperação do ácido cítrico utilizando-se precipitação (PINTO, 2003).

Embora os ácidos cristalizem com grande dificuldade e baixo rendimento, a tecnologia de recuperação dos produtos da fermentação ácida usando extração líquido-líquido ainda é menos comum, devido à complexidade na escolha do extratante adequado.

O processo mais comum para recuperação dos ácidos orgânicos, ainda é a precipitação através sais de cálcio, que além de apresentar custo elevado é hostil ao meio ambiente (INCI e USLU, 2005).

Os processos de extração são favorecidos devido à seletividade e alto rendimento, os quais podem ser melhorados com a otimização do processo. Os processos de extração não afetam a estabilidade térmica dos bioprodutos e requerem uma baixa demanda de energia; apresentam, ainda, um custo de produção menor quando comparados ao método tradicional de precipitação (WENNERSTEN, 1983).

A economia do processo depende do desenvolvimento de um método de recuperação efetivo para os ácidos orgânicos do caldo de fermentação, pois as etapas de separação e purificação correspondem a mais de 50% dos custo de produção, MATSUMOTO *et al.* (2004).

A extração de bioprodutos é altamente 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. Segundo estudo de HARTL e MARR (1993), a eficiência de extração do ácido proveniente do caldo de fermentação é 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 de fermentação.

II.3 - Equilíbrio Líquido-Líquido

Existem muitos sistemas em que a formação de uma única fase líquida não satisfaz aos critérios de estabilidade, atingindo um valor mais baixo de energia livre de Gibbs mediante a separação em duas fases líquidas. Daí a importância industrial em operações de extração por solventes. Esses sistemas apresentam grandes desvios positivos, isto é, os desvios em relação à solução ideal são muito marcantes e provém de uma situação em que as forças de atração entre moléculas iguais são muito grandes comparativamente às forças existentes entre as moléculas diferentes.

No equilíbrio líquido-líquido, devido a pouca disponibilidade de dados experimentais na literatura, é necessária, muitas vezes, a utilização de modelos matemáticos relacionando as propriedades intensivas (temperatura, composição e pressão) com o objetivo de determinar as condições adequadas para o equilíbrio entre as fases líquidas. O ponto de partida é a regra das fases de Gibbs, que permite estabelecer as características geométricas da representação do equilíbrio entre fases. Em seguida, a partir do critério de equilíbrio, estabelecem-se modelos matemáticos de modo que, os mesmos descrevam convenientemente o comportamento das fases líquidas. A escolha do modelo de atividade para a descrição do comportamento das fases líquidas é um problema complexo que está relacionado com a natureza química e estrutural dos componentes da mistura.

Para uma mistura de composição conhecida a uma determinada temperatura e pressão, os cálculos de equilíbrio líquido-líquido, basicamente, consistem em saber se haverá ou não a formação de duas fases, e se houver quais as composições de cada fase. Na formação de duas fases, observa-se uma diminuição da energia de Gibbs da mistura e as composições das fases são conhecidas através da solução das equações impostas pelas condições de equilíbrio. A solução dos problemas, entretanto, requer modelos que descrevam a energia de Gibbs em função da composição e da temperatura. Os modelos, por sua vez, apresentam um conjunto de parâmetros que são, normalmente, obtidos através de informações experimentais. Desse modo, adicionalmente, é necessária uma metodologia para a correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (STRAGEVITCH, 1992).

A condição termodinâmica para o equilíbrio de fases é dada pelo critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos de cada fase, (TREYBAL, 1980):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{II.3.1})$$

O mesmo critério pode ser expresso em termos das fugacidades

$$\bar{f}_i^I(T, P, x_i^I) = \bar{f}_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \quad (\text{II.3.2})$$

onde μ_i^I , μ_i^{II} e \bar{f}_i^I , \bar{f}_i^{II} correspondem ao potencial químico e à fugacidade do componente i nas fases I e II , respectivamente (à temperatura e pressão constantes). Introduzindo-se a definição de coeficiente de atividade (γ_i), tem-se:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x_i^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x_i^{II}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.3.3})$$

As composições das fases coexistentes são representadas pelas frações molares $x_1^I, x_2^I, \dots, x_n^I, x_1^{II}, x_2^{II}, \dots, x_n^{II}$, as quais satisfazem simultaneamente às equações:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = 1 \quad e \quad \sum_{i=1}^n x_i^{II} = 1 \quad (\text{II.3.4})$$

onde n = número de componentes.

Além disso, o balanço de massa dado pela equação abaixo deve ser respeitado.

$$N_i = N_i^I + N_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{II.3.5})$$

onde N_i^I e N_i^{II} são os números de moles da espécie i na fase I e II respectivamente. N_i é o número total de moles dessa espécie.

Os coeficientes de atividade γ_i estão relacionados à energia livre de Gibbs excedente (g^e) pelas seguintes relações:

$$g^e = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.3.6})$$

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (Ng^e)}{\partial N_i} \right]_{T, P, N_j} \quad (\text{II.3.7})$$

Para que os cálculos do equilíbrio de fases líquido-líquido possam ser efetuados, precisa-se de :

1. Um modelo que forneça g^e e, conseqüentemente, γ_i em função da composição e temperatura, para uma dada pressão.
2. Dados de equilíbrio binários, ou ternários, dependendo do modelo, para estimativa dos parâmetros (SORENSEN *et al.*, 1980), do modelo.

Para se calcular o equilíbrio de fases líquido-líquido, dois tipos de equações podem ser usadas:

- Modelos Moleculares;
- Métodos de contribuição de grupos;

Os principais modelos moleculares para coeficiente de atividade são: NRTL (“Non-Random Two-Liquid”) e UNIQUAC (“Universal Quasi-Chemical”).

Dentre os métodos de contribuição de grupos citam-se: ASOG (“Analytical Solution of Groups”) e o UNIFAC (“UNIQUAC Functional Activity Coefficients”), os

quais servem para predição do equilíbrio de fases líquido-vapor e foram adaptados para prever o equilíbrio líquido-líquido.

Em relação aos métodos de contribuição de grupos, ASOG e UNIFAC são os métodos mais estabelecidos para a predição do coeficiente de atividade da fase líquida em misturas de não-eletrólitos. Esses métodos são baseados no conceito de solução de grupos. Portanto, uma mistura líquida, ao invés de ser considerada uma solução de moléculas, é considerada uma solução de grupos estruturais, como por exemplo do tipo CH_3 , OH , COOH , etc. Os coeficientes de atividade são determinados preferencialmente pelas propriedades dos grupos do que pelas moléculas. Conseqüentemente, ASOG e UNIFAC são métodos de ampla aplicabilidade e têm se tornado importantes ferramentas para a indústria química, já que coeficientes de atividade de grande número de misturas podem ser calculados a partir de parâmetros característicos para poucos grupos e de interações energéticas entre eles.

LIU e GRÉN (1989) fizeram um estudo termodinâmico em soluções contendo eletrólitos univalentes (HBr , HCl , LiBr , LiCl , KBr e KCl). As propriedades termodinâmicas dos eletrólitos em solução foram consideradas como sendo a soma de dois termos, um que leva em consideração forças de interação de curto alcance, e outro que leva em conta forças eletrostáticas de longo alcance. Três expressões de Debye-Hückel foram utilizadas como termo de contribuição de longo alcance, e três diferentes expressões de composição local diferentes (NRTL, Wilson e Wilson modificado) como contribuição de curto alcance. Os nove modelos estudados formados pelas combinações entre os 6 diferentes modelos foram comparados utilizando-se os mesmos dados experimentais e o mesmo programa de ajuste. As combinações utilizando-se a expressão de Debye-Hückel modificada por LIU e GRÉN (1989), apresentam melhores resultados, com desvios menores que as outras expressões. A expressão de composição local Wilson modificada apresentou resultados melhores que os outros modelos de composição local, provavelmente devido ao maior número de parâmetros ajustáveis.

Uma versão modificada do modelo UNIQUAC foi empregada por MACEDO *et al.* (1990), com a contribuição de Debye-Hückel sendo adicionada ao modelo. Tal abordagem foi aplicada a misturas de solvente e sal, mostrando uma boa capacidade de ajuste aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. A vantagem desse modelo proposto é o melhor embasamento teórico. Novos parâmetros de interação foram calculados

para os solventes como acetona e 1-Butanol e para os íons Cu^{+2} , Ba^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Sr^{+2} , F^- e I^- , os quais estendem a faixa de aplicabilidade do modelo.

Os trabalhos de SANDER *et al.* (1986a e 1986b) foram os primeiros a desenvolver esse tipo de modelagem, combinando UNIQUAC com o termo de Debye-Hückel, para descrever o equilíbrio líquido-vapor em uma série de diferentes sistemas contendo misturas de solventes e sais. Essa modelagem do UNIQUAC estendido deu origem a uma série de outros trabalhos além de MACEDO *et al.* (1990), KIKIC *et al.* (1991) utilizaram o modelo de SANDER *et al.* (1986a e 1986b) com algumas modificações, onde a equação UNIQUAC foi substituída pelo método de contribuição de grupos UNIFAC para prever o equilíbrio líquido-vapor em sistemas com solventes e sais. Nesse trabalho, diversos parâmetros de interação entre os grupos iônicos e grupos dos solventes foram estimados.

Segundo STRAGEVITCH e d'ÁVILA (1998), a disponibilidade de dados medidos de boa qualidade é essencial para o estudo de qualquer processo de extração líquido-líquido. Entretanto, a maioria dos dados disponíveis na literatura são incompletos e muitas vezes fora das temperaturas de interesse. Os métodos de predição UNIFAC-ELL (MAGNUSSEN *et al.*, 1981 e 1980) e UNIFAC Modificado (GMEHLING *et al.*, 1993) são bastante limitados e dificilmente poderiam ser empregados para cálculos de equilíbrio líquido-líquido quantitativos, segundo AZNAR *et al.* (1997) citado também por STRAGEVITCH e d'ÁVILA (1998). Devido a isso, é fundamental a disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido completos e de boa qualidade.

No trabalho de AZNAR *et al.* (1998), foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo eletrólitos fortes a 25 e 40 °C, que foram correlacionados pelo modelo de contribuição de grupos UNIFAC-Dotmund. Foram determinados novos parâmetros de interação entre íons (Na^+ , Ca^{+2} , Cl^- e ACE^-) e solventes (CH_2 , OH e H_2O); já os parâmetros de interações entre os solventes foram representados por valores retirados da literatura. Ânions e Cátions foram considerados como grupos funcionais independentes. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, com um valor de erro global de 0,9%. Outra conclusão muito importante no trabalho diz respeito à influência da temperatura, tendo sido observado que essa, aparentemente, tem um pequeno efeito no equilíbrio líquido-líquido do eletrólito, os dados experimentais a 25 e 40 °C apresentam a mesma trajetória e, algumas vezes, são quase iguais.

Diversos estudos, apresentados na literatura aberta, apontam o método UNIFAC-Larsen como promissor na predição do equilíbrio líquido-líquido para sistemas com compostos orgânicos.

No trabalho desenvolvido por KURAMOCHI *et al.* (1998), foram examinadas várias versões do método UNIFAC com o objetivo de representar o comportamento do equilíbrio de fases em sistemas bioquímicos contendo aminoácidos. O método UNIFAC original e três de suas modificações foram testadas. Conclui-se que os métodos UNIFAC original e o UNIFAC-Larsen foram satisfatórios para a predição do equilíbrio nos sistemas estudados.

Em outro trabalho, KURAMOCHI *et al.* (1997) utilizaram dados de coeficientes de atividade para os sistemas ternários água/ aminoácido/ uréia (ou sacarose) para determinar parâmetros de interação entre os grupos do aminoácido e do segundo soluto, uréia ou sacarose, para o método UNIFAC-Larsen. A expressão de Pitzer-Debye-Hückel foi adicionada à equação UNIFAC, com o objetivo de considerar interações eletrostáticas de longo alcance entre os íons orgânicos e inorgânico. Os resultados correlacionados para os sistemas contendo uréia se apresentaram de acordo com os dados experimentais.

Na literatura, pode-se encontrar algumas tentativas para descrever as propriedades termodinâmicas de sistemas contendo ácidos orgânicos. A particularidade mais importante desses sistemas é a dissociação parcial dos ácidos. ACHARD *et al.* (1994) desenvolveram um procedimento numérico para descrever o comportamento de eletrólitos fracos em sistemas aquosos, que está baseado no balanço de massa, na hipótese de eletroneutralidade e nas constantes de dissociação. Segundo os autores, com esse modelo, podem ser obtidas diversas propriedades físico-químicas, tais como: atividade de água, pontos de ebulição e congelamento, propriedades osmóticas, pH etc.

II.4 - Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, é a separação de constituintes de uma solução líquida em contato com outro líquido insolúvel. Se a substância a ser separada da solução original distribui-se entre as duas fases líquidas, certo grau de separação é obtido.

O processo de extração líquido-líquido é um método alternativo para a separação de dois compostos em uma mistura complexa, para a qual outros processos de separação como por exemplo a destilação ou a cristalização, não se aplicam adequadamente. Os componentes são separados usando um terceiro componente, um solvente extratante ou somente extratante. O extratante é usado para separar um dos componentes (soluto) de outro líquido (solvente da alimentação ou diluente). Esta separação é acompanhada pela escolha de um extratante que é parcialmente miscível ou imiscível no solvente da alimentação e tem uma alta afinidade com o soluto.

Devido à baixa miscibilidade entre o solvente da alimentação e o extratante, duas fases irão se formar, com o soluto distribuído entre elas. A escolha de um extratante apropriado é o fator de maior influência no desempenho e custo do processo de extração líquido-líquido. O extratante deve apresentar um alto grau de seletividade para o soluto; de outro modo, grandes quantidades de extratante seriam utilizadas; é conveniente também que a solubilidade mútua entre extratante e o solvente da alimentação seja muito baixa, para evitar perda do extratante e dificuldades na recuperação do soluto, caso uma grande quantidade do solvente da alimentação seja extraído com ele. Atualmente, com as novas regulamentações ambientais, a não toxicidade do extratante deve ser rigorosamente considerada.

Geralmente, o equilíbrio de fases líquido-líquido de um sistema ocorre dentro de certa faixa de temperatura, limitada pelas temperaturas consolutas inferior e superior; para cada temperatura existe uma faixa de composição na qual a separação é possível. A extração por solvente envolve sistemas compostos por, no mínimo, três componentes e apesar das duas fases insolúveis serem quimicamente diferentes, geralmente todos os componentes estão presentes em alguma extensão, em ambas as fases.

Em um sistema ternário, segundo o diagrama em coordenadas triangulares apresentado na Figura II.3, α e β são substâncias líquidas puras parcialmente insolúveis e χ é o soluto distribuído entre as fases. As misturas a serem separadas são compostas por α

(diluyente ou solvente da alimentação), χ (soluto) e β (solvente extrator ou extratante). No diagrama, cada vértice do triângulo representa um componente puro, como indicado. A quantidade de cada componente em uma mistura é dada pelo comprimento perpendicular que une o ponto de mistura ao lado oposto do vértice do componente de interesse; conseqüentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária. A curva KMPOL é a curva binodal de solubilidade. Qualquer mistura ternária fora da região delimitada por esta curva será uma solução homogênea, portanto com apenas uma fase líquida e qualquer mistura ternária abaixo da curva binodal, como o ponto N, apresentará duas fases líquidas insolúveis em equilíbrio, com composições indicadas por M (rica em α) e O (rica em β). A linha MO que liga essas composições de equilíbrio é chamada de linha de amarração (“*tie-line*”) e deve necessariamente passar pelo ponto N, que representa a mistura como um todo (ponto de mistura). Existe um número infinito de linhas de amarração na região bifásica, mas poucas estão representadas e são, realmente, determinadas na prática. O ponto P (“*plait point*”) é o último ponto das linhas de amarração e é o ponto para onde as curvas de solubilidade das fases ricas em α e em β convergem (MONNERAT, 1994).

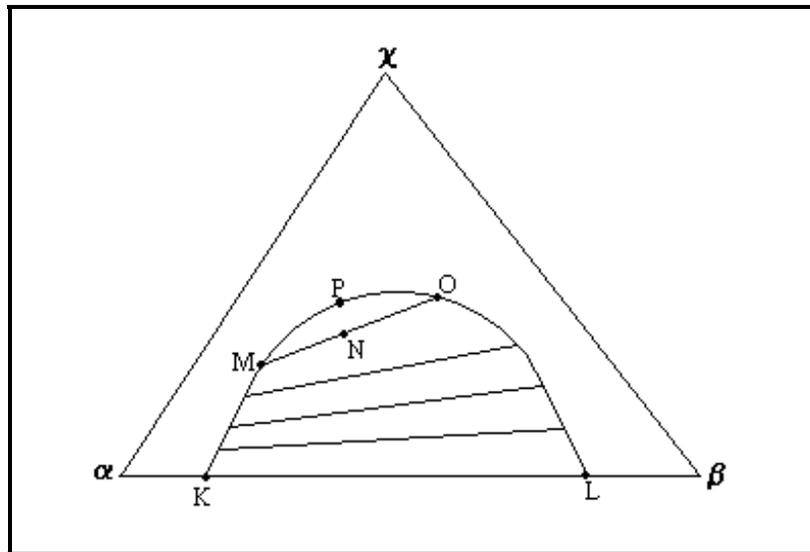


Figura II.3: Sistema composto por três líquidos, com α e β parcialmente insolúveis - (coordenadas triangulares).

Os sistemas de interesse no desenvolvimento de processos de extração por solvente são aqueles que apresentam miscibilidade parcial. Para uma determinada temperatura e pressão, o número máximo de fases presentes é igual ao número de componentes, desde que se esteja tratando com sistemas ternários. As (regra das fases de Gibbs) únicas

possibilidades são sistemas conter em um, dois ou três pares de líquidos parcialmente miscíveis. Estes sistemas são conhecidos como:

- **Tipo I** - Possui um par de líquidos parcialmente miscível. São os mais utilizados na extração por solvente, pois é usualmente desejável que o solvente seja completamente miscível com o soluto e totalmente imiscível com o outro componente. Deste modo, o solvente possui alta seletividade para um componente e baixa seletividade para o outro (fácil separação).
- **Tipo II** - Possui dois pares de líquidos parcialmente miscíveis. Neste caso, a diferença de seletividade é muito menor, implicando em um aumento no número de estágios para se conseguir a separação desejada.
- **Tipo III** - Possui três pares de líquidos parcialmente miscíveis. Não tem aplicação prática para a extração por solvente.

Por ser uma operação de transferência de massa, a extração líquido-líquido é fortemente afetada pelo equilíbrio de fases. O parâmetro fundamental para o estudo de equilíbrio é o coeficiente de distribuição (K_i):

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} \quad (\text{II.4.1})$$

onde x_i^{II} é a composição do componente i no extrato (corrente rica no extratante) e x_i^I a composição do componente i no refinado (corrente rica no diluente), quando estas correntes atingem o equilíbrio.

O uso de um extratante, em particular para separar os componentes de uma mistura líquida binária pela extração líquido-líquido está baseado no conceito de seletividade, definida como:

$$S_{i/j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (\text{II.4.2})$$

onde $S_{i/j}$ é a seletividade do extratante em relação aos componentes i (soluto) e j (diluente), sendo K_i e K_j os coeficientes de distribuição dos componentes i e j , respectivamente. O componente i , neste caso, é o soluto (substância desejada) e o componente j a substância que deverá permanecer no refinado (solvente da alimentação). Para que a separação seja possível, $S_{i/j}$, isto é, a seletividade, deve ser maior que 1,0. Quanto maior a seletividade, melhor será a separação.

De acordo com KIM e PARK (2005), o fator mais importante na extração líquido-líquido é a seletividade do extratante. Extratantes com alto coeficiente de distribuição e seletividade para o soluto, devem ser selecionados considerando-se também a recuperação, a estabilidade química, os pontos de ebulição e congelamento, a corrosão, a densidade entre outros fatores. Além disso, o uso de compostos orgânicos voláteis são indesejados em função de razões ambientais (MATSUMOTO *et al.*, 2004). Dados de solubilidade e equilíbrio líquido-líquido publicados ajudam a limitar o número de extratantes.

A revisão de MAURER (2006) relata que o aumento no coeficiente de distribuição do ácido com o aumento da composição do ácido carboxílico na fase aquosa é causado pelo equilíbrio na dissociação do ácido carboxílico na fase aquosa. Foi considerado que apenas o ácido carboxílico não dissociado, chamado de ácido carboxílico “*neutro*”, pode ser extraído. A baixas concentrações de ácido, a maior parte está dissociada e não disponível para extração. Com o aumento da composição de ácido, o equilíbrio da dissociação promove mais espécies de ácido “*neutro*”, resultando em um aumento da extração para a fase orgânica.

Para ser usado no processo de extração, o solvente deve possuir certas propriedades especiais que o tornem adequado para o método, e com isto se tenha um bom rendimento na operação (CUSACK *et al.*, 1991; KING, 1980; TREYBAL, 1980; MITCHELL *et al.*, 1987; MUNSON e KING, 1984; CUSACK, 1996):

- Alta seletividade: normalmente o fator mais importante a ser analisado. Deseja-se um solvente no qual o coeficiente de distribuição do soluto a ser extraído seja alto, enquanto que o coeficiente de distribuição do material a ser deixado no refinado seja baixo. Quando isto ocorrer, o solvente é dito seletivo.

- Fácil regeneração: quase tão importante quanto à seletividade, pois na extração, o solvente deve ser recuperado e reciclado no extrator por razões econômicas e ambientais. A destilação é o meio mais usual de recuperação do solvente, exigindo portanto, que a volatilidade do solvente e a dos componentes na mistura sejam favoráveis. É desejável também que o calor de vaporização dos componentes voláteis seja baixo.

- Baixa miscibilidade com a solução de alimentação: assim como se procura alta seletividade para minimizar a quantidade de material alimentado indesejado na fase do solvente, também se procura baixa miscibilidade entre alimentação e solvente para

minimizar a quantidade de solvente que sai no refinado, diminuindo, desta forma, os custos de recuperação do solvente.

- Diferença significativa de densidades entre solvente e alimentação: na extração, duas fases líquidas são misturadas e deixadas para decantar para, então, separá-las. Para que a separação ocorra é necessário que exista uma diferença entre as densidades das fases. É importante que esta diferença seja significativa (maior que 2% e preferencialmente superior a 5%) para que o tempo de decantação seja minimizado.

- Tensão interfacial moderada: assim como a diferença de densidade afeta o tempo de decantação, a tensão interfacial também afeta a mistura. Quanto menor a tensão interfacial, menos energia é necessária para criar uma gotícula dispersa. Contudo, para um valor muito baixo (menor que 1 dyn/cm) pode haver a formação de emulsões que são difíceis de decantar e separar. Por outro lado, um alto valor (da ordem de 50 dyn/cm) implica no fornecimento de uma alta quantidade de energia para formar gotículas, as quais tenderão a recoalescência. É muito comum a utilização de uma grande tensão interfacial para que a coalescência das gotículas dispersas no líquido seja rápida, juntamente com a agitação mecânica.

- Baixa viscosidade: geralmente é desejável operar sistemas extrativos com viscosidades menores que 10 cP para minimizar as resistências à transferência de massa e à capacidade de processamento. Ainda que a viscosidade da alimentação seja fixada pelo processo, alguma flexibilidade pode ser possível variando-se a temperatura da extração. Quanto ao solvente, é aconselhável escolher o de menor viscosidade, pois isto facilita o bombeamento.

- Baixa corrosividade: assim como a viscosidade, a natureza corrosiva da solução de alimentação é fixada pelo processo, embora alguma modificação seja possível através do ajuste das condições operacionais como temperatura e pH. Preferencialmente, deve-se escolher um solvente que seja menos corrosivo que a solução de alimentação. Ou seja, a seleção de materiais para a construção do equipamento deve ser feita considerando-se a solução de alimentação e não o solvente.

- Baixa inflamabilidade e toxidez: quando não for possível escolher um solvente com baixa inflamabilidade, o equipamento e as condições de operação devem ser selecionadas para minimizar o aquecimento do solvente. Se o solvente escolhido for

altamente tóxico, deve-se dar importância especial à sua recuperação nas correntes de saída do processo.

- Baixo custo e disponibilidade: mesmo que um solvente apresente as características acima, ele não será de muito valor se não tiver baixo custo e boa disponibilidade no mercado.

Dependendo do tipo de indústria e do produto que se deseja, a seleção do solvente a ser usado pode sofrer alguma modificação. No caso de indústrias alimentícias, por exemplo, existe uma restrição maior no uso de solventes. A importância de se remover todo o solvente a temperaturas baixas, a fim de não causar danos aos compostos alimentícios de interesse, faz com que seja essencial utilizar solventes com baixo ponto de ebulição. Em indústrias alimentícias e farmacêuticas, a toxidez do solvente também é um fator bastante relevante (LINTOMEN, 1999).

II.5 - Seleção de Extratantes

A eficiência da separação de ácidos carboxílicos de soluções aquosas é muito importante na fermentação química industrial, onde diversos solventes têm sido testados objetivando melhoras no processo de recuperação. Três principais fatores influenciam as características do equilíbrio na extração por solvente dos ácidos carboxílicos de soluções aquosas: a natureza do ácido, a composição do ácido e o tipo do solvente orgânico. Simultaneamente, existem outros fatores de controle adicionais, o efeito de solventes mistos e a formação de uma terceira fase, também podem modificar o equilíbrio (SENOL, 2004 e 2005a)

Devido à sua natureza hidrofílica, os ácidos carboxílicos e hidroxipolicarboxílicos são pouco extraídos por solventes orgânicos comuns, desta forma, a extração reativa de soluções aquosas tem sido muito investigada.

MITCHELL *et al.* (1987) relataram que pesquisas sobre um grande número de soluções orgânicas têm demonstrado que solventes puros não possuem um alto coeficiente de distribuição para ácidos orgânicos, como desejado, e avaliações de dados de combinação de solventes são muito raras e limitadas.

SENOL (2004 e 2005b) relata que a maioria dos n-alcoóis usados como extratantes de ácidos carboxílicos apresentam um coeficiente de distribuição menor que 1. Entretanto, estes trabalhos, além de outros propósitos, são indispensáveis na calibração e

verificação de modelos analíticos. Dados de equilíbrio líquido-líquido com alcoóis cíclicos são escassos na literatura aberta.

Conseqüentemente, a extração reativa utilizando extratantes com grupos funcionais capazes de formar um complexo reversível com o ácido tem sido usada. Extratantes como organofosforados e aminas têm sido propostos (INCI e USLU, 2005).

As aminas alifáticas ($C_8 - C_{10}$), como por exemplo Alamina 338 e 308, dissolvidas em solventes orgânicos adequados, são poderosos extratantes para ácidos carboxílicos. Recentemente, tem aumentado muito o interesse da indústria, na extração para recuperação de ácidos orgânicos de soluções aquosas, como caldo de fermentação e efluentes industriais, com concentrações inferiores a 10% m/m, por solventes tipo amina/orgânico, (SENOL, 2005a).

A extração com amina tem sido um excelente método de separação de ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos em solução aquosa. Segundo JUANG e CHANG (1995), devido à dificuldade, ao baixo rendimento da cristalização de ácidos e ao alto consumo de produtos químicos, a extração com amina também tem sido recomendada como uma alternativa conveniente para o método convencional da precipitação. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com extração líquido-líquido para diversos ácidos orgânicos utilizando aminas terciárias como extratante.

SMITH e PAGE, citados por WENNERSTEN (1983), foram alguns dos primeiros autores a documentar o uso das propriedades de ligação do ácido com a amina alifática terciária, utilizada como extratante na extração. O mecanismo de extração é do tipo neutralização ácido-base, portanto uma extração reativa. O ácido na fase aquosa é transferido para a fase extrato onde forma um complexo com a amina. Se a amina for suficientemente insolúvel em água, a reação do complexo permanece quase que totalmente na fase extrato.



onde HA corresponde ao ácido não dissociado na fase aquosa, B à amina na fase orgânica e BHA corresponde ao complexo na fase orgânica, denominado sal ou par iônico.

Aminas terciárias insolúveis em água, extraem ácidos carboxílicos como complexos, da fase aquosa para a fase orgânica, o equilíbrio de reação química de formação do complexo é um dos elementos mais importantes para caracterização termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (MAURER, 2006).

WENNERSTEN (1983) concluiu que as aminas terciárias são muito mais eficazes nas ligações com o ácido que as aminas secundárias e primárias; as aminas terciárias são mais estáveis, em geral menos solúveis em água que as demais, e são preferencialmente utilizadas em escala industrial. As propriedades de ligação do complexo ácido-amina aumentam com o aumento da cadeia carbônica; um ponto ótimo é encontrado na faixa de 8-10 carbonos em cadeias trialquil. Esta tendência do poder de extração é ditado pela basicidade da amina. A constante de associação do próton é maior para as aminas terciárias e aumenta com o número de carbonos, apesar da natureza do meio também ter um efeito marcante na magnitude da constante de associação do próton.

Com o objetivo de modificar as propriedades físicas, como viscosidade e densidade, e aumentar a solubilidade do complexo ácido-amina na fase orgânica, evitando, assim a formação de uma terceira fase também orgânica, a amina é usualmente dissolvida em um diluente orgânico, o que mostra que a escolha do diluente é um passo crucial, o qual pode afetar o processo de vários modos. A adição do diluente pode acarretar um aumento significativo de água na fase extrato, diminuindo, então, a eficiência da extração para a separação de ácidos orgânicos. Para a escolha do diluente, diversos parâmetros devem ser analisados; dentre eles se destacam: coeficiente de distribuição, seletividade, toxidez, baixa solubilidade em água, viscosidade e densidade baixas e estabilidade química. A estequiometria do complexo formado entre o ácido e a amina, o poder de extração da amina e a formação da terceira fase, são influenciados pelo diluente, (USLU, 2007). Um estudo importante sobre a influência do diluente na extração de ácidos carboxílicos por aminas foi desenvolvido por TAMADA *et al.* (1990) e TAMADA e KING (1990).

KERTEST e KING (1986) analisaram os coeficientes de distribuição de 11 ácidos orgânicos, todos fracos e a maioria solúvel em água, em alguns alcoóis e em outros extratantes polares; entre eles se encontram todos os ácidos de interesse neste trabalho. Na Tabela II.1, pode-se observar os coeficientes de distribuição para os ácidos em alguns extratantes apresentados neste trabalho.

Tabela II.1: Coeficiente de distribuição (K_D) a 25°C (KERTEST e KING, 1986).

ÁCIDO	EXTRATANTE	K_D
Lático	Éter dietílico	0,10
	Éter diisopropílico	0,04
	Metilisobutil cetona	0,14
	Isobutanol	0,66
	n-Pentanol	0,40
	n-Hexanol	0,37
	n-Octanol	0,32
Succínico	Éter dietílico	0,15
	Metilisobutil cetona	0,19
	Isobutanol	0,96
Succínico	n-Pentanol	0,66
	n-Octanol	0,26
Málico	Éter dietílico	0,02
	Metilisobutil cetona	0,04
	Isobutanol	0,36
Tartárico	Éter dietílico	0,003
	Metilisobutil cetona	0,02
Cítrico	Éter dietílico	0,009
	Metilisobutil cetona	0,09
	Isobutanol	0,30

Os fatores mais importantes associados às características dos ácidos e que afetam a extração devem ser identificados como: número de carboxilas, força do ácido, a natureza e o número de grupos funcionais (como ceto ácidos, hidroxíácidos) nas moléculas e o tamanho e a hidratação do ânion. Como somente ácidos não-dissociados são extraídos, a determinação experimental do valor do coeficiente de partição depende muito da força do ácido. No caso de ácidos polipróticos, é essencialmente a primeira constante de dissociação que determina a força do ácido, a contribuição das outras se torna desprezível. Portanto, ácidos mono-carboxílicos são mais facilmente extraídos que ácidos di ou polipróticos com um número igual de carbonos na cadeia, devido ao aumento da afinidade com a fase aquosa

na presença de dois ou mais grupos funcionais. A hidrofiliçidade do radical ácido aumenta com grupos hidroxí ou ceto e as diferenças no coeficiente de partição são muito consideráveis.

O aumento da hidratação do ácido e a energia de ligação com as moléculas de água obviamente são fatores que afetam a extração do ácido. Espera-se que o coeficiente de partição do ácido aumente quando a solução aquosa contenha um eletrólito inextraível, efeito “*salting out*” (Ex. adição de H_2SO_4). O efeito da adição de ácidos inorgânicos fortes inibe a dissociação do ácido fraco, aumentando, então, a sua extração.

Como uma conseqüência da forte interação doador-receptor, as moléculas de ácidos extraídas irão dimerizar apenas em uma pequena porção, e a ligação soluto-solvente será mais forte que a ligação soluto-soluto que permite a formação do dímero. Estes sistemas com baixos valores de distribuição exibem baixos valores do coeficiente de dimerização. A constante de dimerização diminui com o aumento da constante dielétrica e do momento dipolo do solvente. O coeficiente de partição muda na direção oposta com a solubilidade mútua do par solvente-água, o que reduz a diferença entre a constante dielétrica e o momento dipolo entre as duas fases. É importante lembrar que praticamente não há dimerização do ácido quando se utiliza um extratante que apresenta um grupo funcional com presença de oxigênio e, nesses extratantes, o coeficiente de partição é suavemente afetado pela temperatura.

A diversidade da extração é devido ao tipo de reação que governa a transferência de massa, a qual depende somente do extratante ou do solvente usado. KERTEST e KING (1986) dividiram a extração dos ácidos em três categorias: (i) extração do ácido por um extratante com características de formação de ligação C-O (hidrocarbonetos, éteres, cetonas e alcoóis); (ii) extração do ácido por um extratante com características de formação de ligação P-O (organofosforados); (iii) extração do ácido pela transferência de prótons ou pela formação do par iônico (aminas alifáticas de alto peso molecular como extratantes). Também concluíram que as aminas terciárias são os melhores extratantes para os ácidos orgânicos obtidos via fermentação.

Recentemente, a utilização de triglicerídeos e óleos vegetais para recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas tem sido largamente estudada devido à baixa toxicidade destes compostos. Desse ponto de vista, a utilização desses compostos na

recuperação de substâncias utilizadas nas indústrias farmacêutica e alimentícia se torna bastante interessante.

WELSH e WILLIAMS (1989) testaram diversos tipos de óleos vegetais como óleos de milho, de canola, de oliva e outros, como extratantes para recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas. Alcoóis de cadeia curta e ácidos orgânicos apresentaram uma baixa recuperação, com baixos coeficientes de distribuição. A maioria dos ésteres, aldeídos e compostos aromáticos testados apresentaram uma recuperação bastante satisfatória.

Vários trabalhos relatam a importância de se estudar o efeito da adição de sais em processos de separação biológicos tais como purificação de proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos e outros.

O equilíbrio líquido-líquido é fortemente influenciado pela presença de sais inorgânicos, geralmente a atividade da água diminui com o aumento da composição do sal, assim como com o aumento da composição do ácido orgânico, SCHUNK e MAURER (2004). A maioria dos eletrólitos fortes reduzem a solubilidade de um composto orgânico em solução aquosa, *i.e.*, o fenômeno “*salting out*” é observado. Desta forma espera-se que a adição de um eletrólito forte à solução aquosa, aumente a afinidade do ácido carboxílico na fase orgânica, resultando em um aumento no coeficiente de distribuição do ácido, (MAURER, 2006).

VAKILI-NEZHAAD *et al.* (2004), relataram que, quando um sal é adicionado a uma solução aquosa de não eletrólito, o coeficiente de atividade do não eletrólito muda. Um aumento no coeficiente de atividade é chamado de efeito “*salting out*”, enquanto que uma diminuição no mesmo se denomina efeito “*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.

AL-SAHHAIFY 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 a 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).

No estudo de ROTHMUND (1925), citado por SHAH e TIWARI (1981), foi relatado 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 acontece devido à orientação preferencial das moléculas de água em torno dos íons dos sais, formando íons hidratados. 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), citados por SHAH e TIWARI (1981), a contração do 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 efeito “*salting out*”. Um aumento no volume total em função da adição de um sal produziria o efeito contrário chamado “*salting in*”.

Segundo AZNAR *et al.* (1998), soluções contendo eletrólitos não voláteis, especificamente sais, são de grande importância e influenciam muito os processos de separação na Engenharia Química. A influência do eletrólito deve ser considerada, tanto no projeto quanto na operação, pois isto afeta drasticamente o equilíbrio do sistema. O efeito da adição de um sal no equilíbrio termodinâmico pode ser observado de duas maneiras:

- Qualitativamente, pela variação no tamanho da região heterogênea e por mudanças na inclinação das linhas de amarração;
- Quantitativamente, pela variação no coeficiente de distribuição do soluto e por mudanças na seletividade do solvente.

SARAVANAN e SRINIVASAN (1985) relataram que o efeito “*salting out*” pode ser aplicado com bastante sucesso no processo de extração por solventes, com o objetivo de aumentar a recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas.

Recentemente, diversos trabalhos objetivam gerar dados experimentais reprodutíveis para os sistemas contendo sais. O efeito “*salting out*” nos sistemas de equilíbrio líquido-líquido é um tópico de investigação no processo de separação usando preferenciais solventes orgânicos. Diversos modelos termodinâmicos têm sido desenvolvidos para o cálculo do equilíbrio de fases destes sistemas, VAKILI-NEZHAAD *et al.* (2004).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura aberta relatando estudos de dados de equilíbrio líquido-líquido na presença de sal são referentes, principalmente, aos ácidos acético, fórmico, propiônico e butírico. Portanto, para os ácidos orgânicos de interesse neste trabalho, não foram encontrados dados publicados.

PINTO (2003) apresentou um estudo do efeito da adição de diversos sais orgânicos e inorgânicos na recuperação do ácido cítrico por extração líquido-líquido. O efeito da adição destes sais no coeficiente de distribuição do ácido, seletividade e região heterogênea do sistema ternário Água + Ácido Cítrico + 1-Butanol foi analisado. Os dados mostraram que, para a maioria dos sais estudados, houve aumento no coeficiente de extração, seletividade e região heterogênea.

O efeito “*salting out*” causado pela adição dos sais NaCl e KCl ao sistema ternário Água + Ácido Acético + 1-Butanol, foi estudado por TAN e ARAVINTH (1999). Ambos os sais apresentaram um aumento na região de duas fases; diminuição da solubilidade mútua entre Água-1-Butanol, diminuição da composição de ácido acético e 1-butanol na fase aquosa e um conseqüente aumento da composição destes componentes na fase orgânica. Os resultados experimentais mostram que ambos os sais, NaCl e KCl, apresentaram efeitos similares quando comparados.

No estudo de SANTOS *et al.* (2001) foi comparado o efeito “*salting out*” entre sais orgânico (Acetato de Sódio – NaAc) e inorgânico (Cloreto de Sódio – NaCl) adicionados ao sistema Água + 1-Butanol + Acetona. O efeito “*salting out*” foi observado com o aumento da região heterogênea e alteração na inclinação das linhas de amarração (aumento do coeficiente de distribuição), o efeito na adição do NaCl foi mais significativo que na adição do NaAc.

ZURITA *et al.*(1998) e SÓLIMO *et al.*(1997) estudaram a influência da adição dos sais CaCl_2 e NaCl a diferentes concentrações, respectivamente, no sistema ternário Água + Ácido Propiônico + 1-Butanol. No estudo de ZURITA *et al.*(1998) foi feita uma análise do impacto no equilíbrio em função da substituição do cátion univalente (Na^+) pelo cátion divalente (Ca^{2+}). Ambos os sistemas apresentam aumentos significativos nos coeficientes de distribuição do ácido, seletividade de extratante e região heterogênea. Foi observado também que o efeito “*salting out*” é mais acentuado nos sistemas com adição de CaCl_2 . Outra vantagem na adição de CaCl_2 é a não precipitação de sal nas concentrações estudadas (4,3; 9,3; 15,1 e 20,3 % m/m). Os sistemas com adição de NaCl apresentaram precipitação de sal em concentrações em torno de 5 % m/m .

Ácidos Carboxílicos são comumente recuperados de soluções aquosas diluídas, pela extração reativa com aminas orgânicas insolúveis em água, SCHUNK e MAURER (2004). As aminas são poderosos extratantes para ácidos orgânicos, como citado em diversos trabalhos recentes da literatura (SCHUNK *et al.*, 2004; KYUCHOUKOV *et al.*, 2004 e LI *et al.*, 2003). A extração com as aminas apresenta elevados coeficientes de distribuição para ácidos orgânicos, a extração do ácido cítrico com Alamina 366 + nitrobenzeno como extratante a 25 °C tem um coeficiente de distribuição de 97,6. O valor do coeficiente de distribuição é uma função da polaridade do diluente da amina e de sua habilidade de formar ligações de hidrogênio, como foi expresso pelos parâmetros de solubilidade, citado por WENNERSTEN (1983).

SCHUNK e MAURER (2005) apresentaram novos dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistema: Água + Ácido Cítrico + Tolueno + Tri-*n*-Octilamina) na presença de alguns sais de sódio (nitrato de sódio, cloreto de sódio, citrato de sódio e cloreto de sódio) a 25 °C. O efeito “*salting out*” na presença de sistemas com aminas, apresentou resultados muito diferentes dos obtidos em outros sistemas. Foi observada uma drástica diminuição no coeficiente de distribuição do ácido cítrico quando um eletrólito inorgânico forte é adicionado ao sistema. Este comportamento é causado pela captura do extratante pelo ácido inorgânico, *i.e.*, ambos os ácidos (ácido carboxílico e o ácido inorgânico forte, formado pelo eletrólito dissolvido do sal) competem pelo cátion do eletrólito forte (do sal) na fase aquosa, e pela amina na fase orgânica. No equilíbrio de fases, a amina é carregada pelo ácido inorgânico enquanto que algum ácido carboxílico permanece na fase aquosa. Em sistemas similares contendo Metilisobutilcetona como solvente orgânico, ao invés de

tolueno, o coeficiente de distribuição do ácido orgânico é de aproximadamente 40 para os sistemas livres de sal e cai para, aproximadamente, 10 na presença de 0,02 mol de NaCl. Sistemas com ácido acético e Metilisobutilcetona como solvente orgânico apresentaram comportamento similar e foram apresentados no estudo posterior de SCHUNK e MAURER (2006).

Como grande parte da produção de ácidos orgânicos é voltada para as indústrias alimentícia e farmacêutica, devido à alta toxidez das aminas, à dificuldade analítica na determinação da composição das fases dos sistemas com aminas e à utilização como extratante estar sendo exaustivamente investigada, optou-se como objetivo deste trabalho, o estudo de diferentes extratantes, de menor toxidez, como a utilização de alcoóis de cadeia curta (n-Butanol e 2-Butanol) e estudo de sistemas com o a adição de sal.

II.6 - Estrutura Química dos Ácidos Orgânicos de Interesse

Na Figura II.4 abaixo, são apresentadas as estruturas químicas dos ácidos orgânicos envolvidos neste estudo. Com exceção do succínico que é apenas dicarboxílico, os ácidos orgânicos de interesse são hidroxipolicarboxílicos.

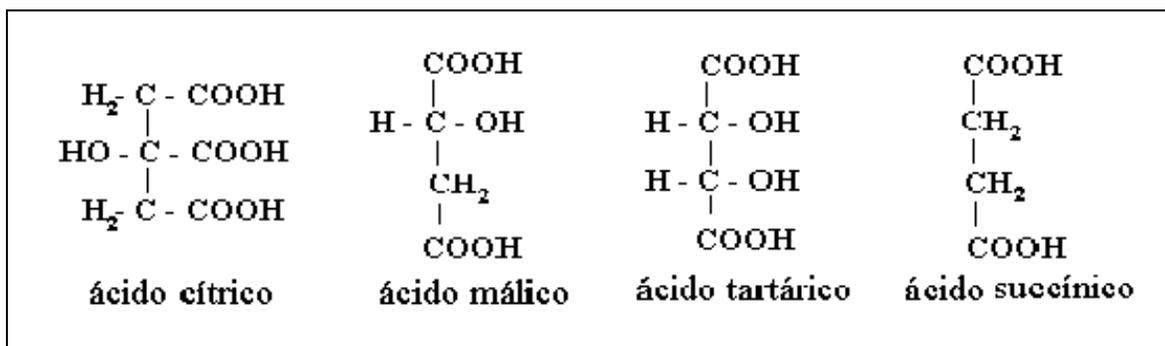


Figura II.4: Estrutura química dos ácidos orgânicos estudados neste trabalho.

Na modelagem termodinâmica dos sistemas usando-se método de contribuição de grupos, estão disponíveis na literatura muitos parâmetros de interação entre grupos para o método UNIFAC original (FREDENSLUND *et al.*, 1975) e outros métodos de contribuição de grupos modificados como o UNIFAC-Larsen (LARSEN *et al.*, 1987). Levando-se em conta que os ácidos orgânicos de interesse neste trabalho são estruturas moleculares que contém grupos fortemente polares na mesma molécula como, COOH e OH, objetivou-se o reajuste de alguns parâmetros de interação entre grupos. Esta opção leva em consideração algumas observações recentes citadas na literatura sobre as dificuldades dos métodos de contribuição de grupos em diferenciarem isômeros e em incorporarem o efeito da proximidade, derivado da presença de grupos fortemente polares em uma mesma estrutura, como nas moléculas de ácidos orgânicos contendo hidroxilas ou de ácidos policarboxílicos (VELEZMORO, 1998).

II.7 - Modelagem Termodinâmica

A modelagem de propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases, envolvendo associação de componentes capazes de formação de pontes de hidrogênio, como ácidos e alcoóis, ainda é um grande desafio devido ao comportamento fortemente não ideal destes sistemas, (SENOL 2005b). Métodos de composição de grupos são capazes de estimar quantitativamente o comportamento do equilíbrio líquido-líquido de sistemas usando diversos parâmetros ajustados, dependentes da temperatura e da densidade. A forte composição local causada pela presença de pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo não são levados em conta explicitamente em modelos (SENOL, 2004).

II.7.1 - Modelos Moleculares

Modelos moleculares são os modelos para os quais os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies da mistura. Diversos modelos moleculares como Wilson, NRTL e UNIQUAC basearam-se no conceito de composição local. Basicamente, o conceito de composição estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma dada molécula não é igual à composição global do sistema, por causa das forças intermoleculares.

II.7.1.1 - Modelo NRTL

O desenvolvimento do modelo NRTL (“Non-Random Two Liquid Model”) foi baseado no conceito de composição local. Uma das vantagens deste modelo é a aplicabilidade tanto ao equilíbrio líquido-vapor como para o líquido-líquido.

Para sistemas ideais ou moderadamente ideais, o modelo NRTL não oferece muitas vantagens sobre outros modelos termodinâmicos, mas para sistemas fortemente não ideais pode fornecer uma boa representação do dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os 3 parâmetros do modelo. O modelo NRTL pode facilmente ser estendido para misturas multicomponentes.

No modelo NRTL, o coeficiente de atividade, quando se emprega a composição expressa em fração mássica, assume a seguinte forma:

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

onde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{II.2})$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} / T \quad (\text{II.3})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{II.4})$$

onde: C é número de componentes, τ_{ij} e G_{ij} são parâmetros do modelo, γ_i , w_i e M_i correspondem ao coeficiente de atividade, fração mássica e o peso molecular do componente i . A_{ij} , A_{ji} (parâmetros de interação) e α_{ij} (fator de não aleatoriedade) são os parâmetros ajustáveis do modelo termodinâmico.

II.7.1.2 - Modelo NRTL Eletrolítico

O modelo NRTL eletrolítico 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 ampla faixa de concentrações de eletrólitos. Este modelo pode calcular coeficientes de atividade para espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos e mistos. O modelo se reduz ao conhecido modelo NRTL quando concentrações eletrolíticas tornam-se zero (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

Este modelo considera a solução aquosa à diluição infinita como o estado de referência para íons, utilizando a equação de Born para representar a transformação do estado de referência de íons a partir da solução de solvente misto de diluição infinita para a solução aquosa de diluição infinita. A 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.

Originalmente, o modelo NRTL eletrolítico foi proposto por CHEN *et al.* (1982), para sistemas eletrolíticos aquosos. Estudos posteriores de MOCK *et al.* (1986 e 1984) estenderam o modelo para sistemas eletrolíticos de solventes mistos.

O modelo é baseado em duas suposições fundamentais:

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

Foi proposto por CHEN *et al.* (1982) uma expressão para a energia livre de Gibbs excedente, que 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 para as interações locais que existem na vizinhança imediata de alguma espécie central.

No modelo, a expressão de Pitzer-Debye-Hückel não simétrico e a equação de Born são utilizadas para representar as contribuições de interações íon - íon de longo alcance e a teoria Non-Random Two Liquid (NRTL) é utilizada para representar as interações locais. O modelo de contribuição por interação local é desenvolvido como um modelo simétrico, baseado sobre estados de referência de solvente puro e eletrólitos como líquido puro completamente dissociado. A normalização do modelo é feita para coeficientes de atividade à diluição infinita, com o objetivo de 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 energia livre de Gibbs excedente:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,I_c}}{RT} \quad (\text{II.5})$$

onde:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left(1 + \rho I_x^{1/2} \right) \quad (\text{II.6})$$

onde: R : constante universal dos gases; T : temperatura (K); x_k = fração molar do componente k ; M_b = massa molar do solvente B e A_ϕ = parâmetro de Debye-Hückel.

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^e}{\epsilon_w k T} \right)^{3/2} \quad (\text{II.7})$$

onde: N_A = Numero de Avogadro; d = densidade do solvente; Q_e = carga do elétron; ϵ_w = constante dielétrica da água; k = constante de Boltzmann e I_x = força Iônica (escala de fração molar)

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (\text{II.8})$$

x_i = fração molar do componente i ; z_i = número de carga do componente i e ρ = parâmetro de “*Closest approach*”

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left(\frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (\text{II.9})$$

onde: r_i = raio de Born

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a} \tau_{jc,a}}{\sum_k X_k G_{kc,a}} + \sum_a X_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c} \tau_{ja,c}}{\sum_k X_k G_{ka,c}} \quad (\text{II.10})$$

onde: j e k podem ser qualquer espécies (a , C , ou B)

Através da equação II.5 pode-se chegar à:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{8Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad (\text{II.11})$$

onde:

$$\ln \gamma_i^{PDH} = - \left(\frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad (\text{II.12})$$

$$\ln \gamma_i^{Born} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (\text{II.13})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_B^{lc} &= \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_B \frac{X_B G_{BB'}}{\sum_k X_k G_{kB'}} \left(\tau_{BB'} - \frac{\sum_k X_k G_{kB'} \tau_{kB'}}{\sum_k X_k G_{kB'}} \right) + \sum_c \sum_{a''} \frac{X_a}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{Bc,a''}}{\sum_k X_k G_{kc,a''}} \left(\tau_{Bc,a''} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a''} \tau_{kc,a''}}{\sum_k X_k G_{kc,a''}} \right) \\ &+ \sum_a \sum_{c''} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{Ba,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{Bc,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad (\text{II.15})$$

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{jc} = \sum_B \frac{X_B'}{\sum_{a'} X_{a'}} \left(\frac{\sum_k X_k G_{kca'} \tau_{kca'}}{\sum_k X_k G_{kca'}} \right) + \sum_B \frac{X_B G_{cB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{cB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c \sum_{c''} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{X_c G_{cac'a}}{\sum_k X_k G_{kca'a}} \left(\tau_{cac'a} - \frac{\sum_k X_k G_{kca'a} \tau_{kca'a}}{\sum_k X_k G_{kca'a}} \right) \quad (\text{II.16})$$

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

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{ca} = \sum_c \frac{X_c'}{\sum_{c''} X_{c''}} \left(\frac{\sum_k X_k G_{kca'} \tau_{kca'}}{\sum_k X_k G_{kca'}} \right) + \sum_B \frac{X_B G_{aB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{aB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c \sum_{a''} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{X_c G_{aca''}}{\sum_k X_k G_{kca''}} \left(\tau_{aca''} - \frac{\sum_k X_k G_{kca''} \tau_{kca''}}{\sum_k X_k G_{kca''}} \right) \quad (\text{II.19})$$

$$\tau_{c'a,c'a} = C_{c'a,c'a} + \frac{D_{c'a,c'a}}{T} + E_{c'a,c'a} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (\text{II.20})$$

$$\tau_{c'a,c'a''} = C_{c'a,c'a''} + \frac{D_{c'a,c'a''}}{T} + E_{c'a,c'a''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (\text{II.21})$$

É importante ressaltar que a notação $*$ utilizada para denotar um estado de referência não simétrico é bem aceito em termodinâmica eletrolítica e será mantida aqui. Deve-se estar atento para não confundir com o significado termodinâmico clássico em que é conhecido o símbolo $*$ de acordo com a IUPAC/ISSO, referente à propriedade de componente puro. Realmente, no contexto de G ou γ , o asterisco 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 livres de Gibbs para sistemas eletrolíticos. Os parâmetros que o simulador pode ajustar são:

- Coeficientes de constante dielétrica de componente puro de solventes não aquosos,
- Raio de Born de espécies iônicas e
- Parâmetros NRTL para pares de molécula - molécula, molécula-eletrólito e eletrólito-eletrólito.

II.7.2 - Método de Contribuição de Grupos

A idéia dos métodos de predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupos é o uso de dados de equilíbrio existentes para predizer o equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados disponíveis (STRAGEVITCH, 1992). Portanto, qualquer molécula pode ser “construída” utilizando grupos funcionais adequados. O conceito de contribuição de grupo admite que uma mistura não consista de moléculas, mas de grupos funcionais. Desta maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma. É possível, então, com uma quantidade pequena de grupos, representar uma grande quantidade de misturas. No entanto, a hipótese da aditividade é necessariamente aproximada, já que a presença de outros grupos na mistura afetará a influência específica de um dado grupo. A mesma técnica pode ser aplicada ao cálculo dos coeficientes de atividade.

II.7.2.1 - Método UNIFAC-Larsen

O método de contribuição de grupo UNIFAC é amplamente aplicado na predição do coeficiente de atividade em fase líquida de misturas não eletrolíticas e não poliméricas a baixa e moderadas pressões e a temperaturas entre 275 e 425 K. Os parâmetros necessários para o uso do UNIFAC são os parâmetros relacionados ao volume (R_K) e a área superficial (Q_K) e os parâmetros de interação entre grupos (a_{mn} e a_{nm}). A cada ano, surgem diversos trabalhos científicos apresentando tabelas com valores de parâmetros de interação entre grupos revisados e atualizados.

Uma das falhas do método UNIFAC é a dependência interna da temperatura, não adequada para a representação e a predição simultâneas, do equilíbrio líquido-vapor e da entalpia de excesso.

LARSEN *et al.* (1987) apresentaram uma modificação do método UNIFAC, a qual permite a representação simultânea e predição do equilíbrio líquido-vapor e da entalpia de excesso através da introdução de parâmetros de interação entre grupos dependentes da temperatura. Para modificar a parte combinatorial, a sugestão de KIKIC *et al.* (1980) foi adotada, segundo a qual a correção de Sateverman-Guggenheim sobre o termo original de Flory-Huggins é muito pequena e pode, na maioria dos casos, ser desprezada.

Nos modelos UNIQUAC e UNIFAC a função de Gibbs em excesso é calculada como a soma dos termos combinatorial e residual:

$$g^E = g_c^E + g_r^E \quad (\text{II.22})$$

onde g^E é a função de Gibbs em excesso; g_c^E é g_r^E são as funções de Gibbs em excesso combinatorial e residual, respectivamente.

- **Termo Combinatorial:** é assumido que para misturas contendo somente alcanos, a função de Gibbs em excesso residual é zero. Assim, misturas contendo diferentes alcanos são descritas somente pelo termo combinatorial. Deve-se, então, procurar uma expressão para o termo combinatorial, a qual possa descrever tão bem quanto possível o coeficiente de atividade de alcanos em misturas com outros alcanos.

A expressão combinatorial pode ser obtida da mecânica estatística. A expressão combinatorial de Flory-Huggins pode ser descrita como:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad (\text{II.23})$$

onde: γ_i^c é o coeficiente de atividade (parte combinatorial); Φ_i é a fração de volume do componente i na mistura e x_i é a fração molar do componente i na mistura.

Enquanto que a expressão combinatorial de Staverman-Guggenheim que é usada nos UNIQUAC e UNIFAC é descrita como:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{II.24})$$

onde: z é o número de coordenação (*lattice*) e θ_i é a fração de área superficial do componente i na mistura.

As frações de volume molar (Φ_i) e de área superficial (θ_i) são definidas como funções de r_i e $[(z/2) \cdot q]$ como mostrado na equação abaixo.

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}; \quad e \quad \theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (\text{II.25})$$

onde: r_i é o parâmetro de volume molecular e q_i é o parâmetro de área superficial molecular para o componente i .

É importante assinalar que, no método UNIFAC-Larsen, os valores de r_i e $[(z/2) \cdot q]$ são calculados a partir do volume e área superficial de van der Waals. O último termo da equação (II.24) é conhecido como correção de Staverman-Guggenheim introduzido à expressão combinatorial de Flory-Huggins. O efeito da correção de Staverman-Guggenheim é, freqüentemente, muito pequeno. Entretanto, em alguns casos, fornece um valor alto levando a valores negativos da entropia combinatorial de excesso, o que não é realístico. Como consequência disto, a correção de Staverman-Guggenheim é removida nos métodos UNIFAC e UNIQUAC modificados. Então, a expressão combinatorial adquire a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \left(\frac{W_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{W_i}{x_i} \quad (\text{II.26})$$

com a fração de volume molar modificada por KIKIC *et al.* (1980):

$$W_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum_j x_j r_j^{2/3}} \quad (\text{II.27})$$

Diversos trabalhos comprovam que a expressão combinatorial modificada ($r^{2/3}$) de Flory-Huggins é mais eficiente na descrição de equilíbrio líquido-vapor de misturas de alcanos que a expressão combinatorial de Staverman-Guggenheim, especialmente quando a diferença entre os tamanhos das moléculas é grande.

Em termos de g^E , a expressão combinatorial do método UNIFAC-Larsen é dada por:

$$\frac{g_c^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{W_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.28})$$

- **Termo Residual:** A contribuição residual é:

$$\frac{g_r^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_{ii}}{\theta_i} \right) \quad (\text{II.29})$$

onde θ_{ii} é a fração de área superficial local.

No modelo UNIQUAC modificado, a fração de área superficial é calculada através dos parâmetros do número de moléculas em contato ($[(z/2).q]$) como mostrado pela equação (II.25) e a fração de área local é dada pela seguinte equação:

$$\theta_{ji} = \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_m \theta_m \tau_{mi}} \quad (\text{II.30})$$

O fator de Boltzman (τ_{ij}) é obtido por parâmetros de interação dependentes da temperatura (a_{ji}) como:

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (\text{II.31})$$

Três coeficientes são utilizados para descrever a dependência da temperatura (T) nos parâmetros de interação,

$$a_{ji} = a_{ji,1} + a_{ji,2}(T - T_0) + a_{ji,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (\text{II.32})$$

onde T_0 é uma temperatura arbitrária de referência (298,15 K). A dependência da temperatura mostrada na equação acima foi escolhida através da consideração de a_{ji} como função da energia de Gibbs (Δg_{ji}).

$$\Delta g_{ji} = a_{ji} \cdot k \quad (\text{II.33})$$

Nesse caso, a entalpia de interação (Δh_{ji}) é:

$$\Delta h_{ji} = (a_{ji,1} - a_{ji,2}T_0) + a_{ji,3}(T - T_0)k \quad (\text{II.34})$$

e a capacidade calorífica de interação:

$$\Delta c_{ji} = a_{ji,3}.k \quad (\text{II.35})$$

onde k é a constante de Boltzman.

Deve ser observado que na equação (II.29), à temperatura de referência g^E depende somente do primeiro coeficiente de interação do parâmetro de Gibbs, enquanto que a entalpia de excesso (h^E) depende do primeiro e do segundo coeficientes. A capacidade calorífica em excesso (C_p^E) depende de todos os três componentes.

Os parâmetros de volume molecular (r) são calculados como no modelo UNIQUAC, enquanto que os parâmetros de número do contato ($[(z/2).q]$) são calculados como q do UNIQUAC, isto é:

$$r = \frac{V_w}{15,17} \quad (V_w \text{ em cm}^3/\text{mol}) \quad (\text{II.36})$$

$$\frac{z}{2}q = \frac{A_w}{2,5.10^9} \quad (A_w \text{ em cm}^2/\text{mol}) \quad (\text{II.37})$$

onde V_w é o volume de van de Waals e A_w é a área molecular de van de Waals (ABRANS e PRAUSNITZ, 1975).

Uma diferenciação de g^E conduz às seguintes expressões do coeficiente para o método UNIFAC modificado:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{II.38})$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{W_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{W_i}{x_i} \right) \quad (\text{II.39})$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{II.40})$$

onde ν_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo k na composição da mistura, e Γ_k^i é o coeficiente de atividade do grupo k a uma composição de grupo correspondente ao componente i puro.

Γ_k e Γ_k^i são calculados pela equação abaixo:

$$\ln \Gamma_k = \frac{z}{2} Q_k \left(- \left[\ln \left(\sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) \right] + 1 - \frac{\theta_i \tau_{ki}}{\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)} \right) \quad (\text{II.41})$$

No método UNIFAC modificado:

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (\text{II.42})$$

$$\theta_k = \frac{n_k \frac{z}{2} Q_k}{\sum_m n_m \frac{z}{2} Q_m} \quad (\text{II.43})$$

$$\tau_{mk} = \exp \left(\frac{-a_{mk}}{T} \right) \quad (\text{II.44})$$

Os parâmetros estruturais (R_k e $(z/2)Q_k$) para os grupos são, geralmente, obtidos pela equação (II.36) e (II.37) e os parâmetros de interação entre grupos dependente da temperatura (a_{mk}) são descritos pela equação (II.32). O número total de grupos (k) na mistura é n_k .

II.8 - Conclusões

Esse capítulo apresentou uma revisão sucinta da literatura incluindo a teoria e dados experimentais dos sistemas abordados nesse trabalho. Um levantamento dos estudos recentes envolvendo a processo de fermentação e recuperação de ácidos orgânicos foi realizado. Desta forma, considerando-se a diluição dos ácidos orgânicos obtidos por fermentação, esta dissertação avaliará o processo de extração líquido-líquido para a recuperação dos ácidos orgânicos: cítrico, málico, tartárico e succínico. Uma revisão detalhada da influência da adição de sais, efeito “*salting out*”, ao processo de extração líquido-líquido, com a descrição dos modelos e método termodinâmicos utilizados nos ajustes dos dados experimentais foi apresentada.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Célula de Equilíbrio Líquido-Líquido

Para obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido, foi utilizada uma célula de equilíbrio, construída de acordo com SILVA *et al.* (1997), conforme esquema apresentado na Figura III.1.

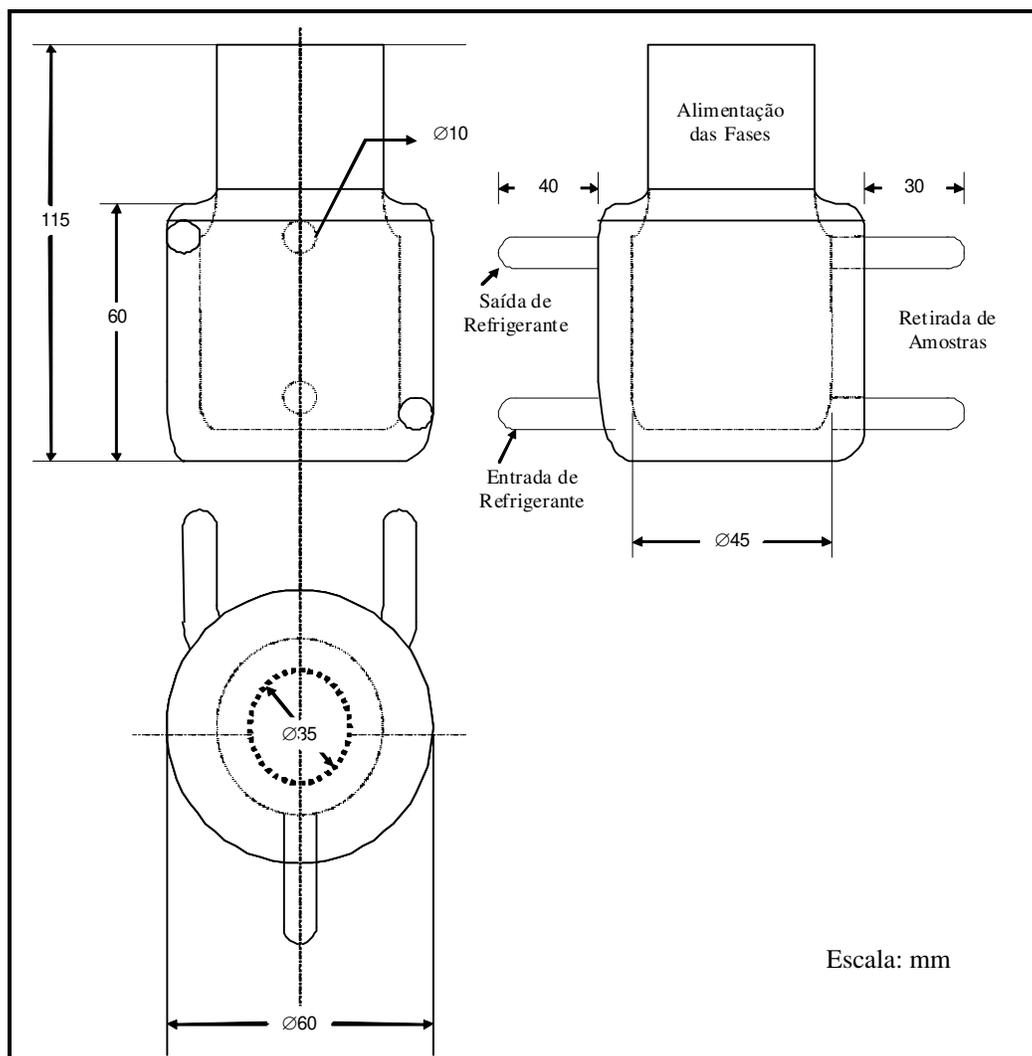


Figura III.1: Esquema da célula de equilíbrio líquido-líquido.

Com o objetivo de permitir a visualização das duas fases líquidas, a célula foi construída de vidro pirex com um volume interno de aproximadamente 60 mL e com duas saídas laterais para a retirada das amostras das duas fases formadas. O encamisamento permite a circulação da água termostatzada proveniente do banho, que tem a finalidade de manter a temperatura constante no interior da célula. O contato entre as duas fases,

objetivando facilitar a transferência de massa, é feito por agitação, onde utiliza-se barra e agitador magnéticos.

III.2 - Materiais

III.2.1 - Reagentes

Reagente	Marca	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)
Ácido Cítrico Monohidratado p.a.	Sigma Aldrich	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210,14
Ácido L(+) Tartárico p.a.	Sigma Aldrich	$C_4H_6O_6$	150,09
Ácido Succínico p.a.	Sigma Aldrich	$C_4H_6O_4$	118,09
Ácido DL Málico p.a.	Sigma Aldrich	$C_4H_6O_5$	134,09
Ácido Clorídrico p.a.	Merck	HCl	36,46
Álcool 2-Butanol p.a.	Merck	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	74,12
Álcool n-Butanol p.a.	Merck	$CH_3CH_2CH_2CH_2(OH)$	74,12
Etanol Hidratado (96%)	Merck	CH_3CH_2OH	46,07
Etanol p.a.	Merck	CH_3CH_2OH	46,07
Hidróxido de Sódio p.a.	Merck	NaOH	40,00
Cloreto de Magnésio Hexahidratado p.a.	Merck	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,30
Cloreto de Sódio p.a.	Merck	NaCl	57,96
Nitrato de Sódio	Merck	$NaNO_3$	84,99
Álcool Isopropílico p.a. (min. 99,5%)	Merck	$C_4H_{10}O$	74,12
Acetona	Merck	C_3H_6O	58,08
Água Destilada e Deionizada	-	H_2O	18,02

III.2.2 - Equipamentos

Equipamento	Fabricante	Precisão
Banho Termostático Digital	PolyScience	$\pm 0,1^{\circ}C$
Banho Termostático Digital	Paar Physica, Viscoterm VT2	$\pm 0,1^{\circ}C$
Agitador Magnético sem Aquecimento	Penem – Modelo AMA 18	-
Agitador Magnético com Aquecimento	Fisatom – Modelo 752A	-
Termômetro Padrão (-10/+50 $^{\circ}C$)	Incoterm	$\pm 0,1^{\circ}C$

Equipamento	Fabricante	Precisão
Termômetro Padrão (-10/+50 ⁰ C)	Cole Parmer	± 0,1 ⁰ C
Célula de equilíbrio Líquido - Líquido	Suprilab	-
Seringas Plásticas (5 e 10 ml)	Becton Dickinson	-
Célula de Equilíbrio Líquido - Líquido	FGG e SUPRILAB	-
Estufa de Secagem e Esterilização, Circulação Mecânica	Fanem – Modelo 320-SE	-
Balança Analítica Eletrônica	Sartorius – Modelo A200-S	± 0,0001 g.
Balança Analítica Eletrônica	Gehaka – Modelo AG200	± 0,0001 g.
Bureta Automática	Methrohm – Modelo 715 - Dosimat	± 0,002 mL.
Eletrodo de AgCl	Analion – Modelo V620	-
Potenciômetro	Cole Parmer – Modelo 5986-50	-
Cromatógrafo Varian, com integrador adaptado	Modelo – CG 3400	± 0,01 (% área)
Densímetro Digital	Anton Paar – Modelo DMA 58	± 3,0.10 ⁻⁴ g cm ⁻³
Destilador	Suprilab	-
Deionizador de Água Milli-Q Academic	Millipore - Modelo A10	-

III.3 - Métodos

Nos experimentos foram utilizados reagentes de grau analítico, portanto, sem necessidade de caracterização prévia. Na determinação dos dados de equilíbrio, a quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir a existência de duas fases e manter o volume das fases aproximadamente igual, objetivando que a interface esteja próxima à metade da célula, na região entre os pontos de retirada da amostra, facilitando, então, a retirada das mesmas sem grandes perturbações no equilíbrio.

Inicialmente, as quantidades dos componentes foram pesadas em balança analítica e introduzidas na célula. A célula foi conectada ao banho termostático e a temperatura medida diretamente na solução, sendo o termômetro conectado à tampa.

Com o objetivo de promover o contato entre as fases, os compostos de cada célula foram agitados vigorosamente com agitador magnético por aproximadamente 30 minutos, tempo suficiente para total solubilização dos compostos sólidos e conseqüente mistura

completa dos componentes. De acordo com diversos trabalhos presentes na literatura aberta, o tempo médio de decantação para a separação das fases e o estabelecimento do equilíbrio em sistema contendo água e alcoóis ou cetonas é de ,aproximadamente, 4 horas (BILGIN *et al.* (2005) e VAKILI-NEZHAAD *et al.* (2004)). Os dados apresentados na literatura confirmaram o tempo de decantação de, no mínimo, 5 horas usado nos experimentos. Após esse período, com as duas fases límpidas e transparentes e com a interface bem definida, retiraram-se de 8-10 mL de amostra de cada fase, utilizando-se seringas plásticas. Primeiramente, as amostras da fase superior foram retiradas, facilitando, assim, a coleta das mesmas.

III.3.1 - Análises

Objetivou-se o estudo de sistemas ternários e quaternários com os ácidos orgânicos de interesse. A acidez foi determinada por titulação ácido-base em ambas as fases. As concentrações dos alcoóis e da água foram determinadas por cromatografia gasosa. A composição do quarto componente foi obtida por gravimetria. A determinação das constantes de dissociação foi feita por titulação potenciométrica. A determinação das densidades foi realizada por leitura direta utilizando-se densímetro digital e os valores de pH das soluções foram obtidos por leitura direta com a utilização de pHmetro com eletrodo de AgCl. Todas as análises foram feitas, no mínimo, em triplicata, visando minimizar o erro experimental e estimar o desvio padrão das determinações experimentais.

III.3.1.1 - Concentração de Ácido Orgânico

A acidez do ácido orgânico foi determinada por titulação potenciométrica, método de macro análises citado por TIWARI e SHARMA (1970), sendo o ponto final da titulação determinado tanto pela viragem do indicador (fenolftaleína), quanto por titulação potenciométrica, apresentando um desvio padrão médio de $\pm 0,11\%$.

A composição do ácido na fase orgânica foi determinada da seguinte maneira: em um béquer de 150 mL, foram adicionados, 1,0 g de amostra, 50 mL de álcool etílico anidro, previamente neutralizado com solução alcoólica de hidróxido de sódio e 2-3 gotas de solução de fenolftaleína. Com vigorosa agitação, titulou-se contra solução aquosa padrão de hidróxido de sódio 0,1 N. Pequenas quantidades conhecidas de solução são adicionadas, anotando-se o valor da força eletromotriz a cada adição até a viragem do indicador.

A reação genérica ácido-base é:



A composição de ácido é calculada segundo a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Ác.} = \frac{(Vol._{NaOH} (l) \cdot \text{padrão}_{NaOH} \cdot M_{\text{ácido}} (g / gmol)) / x}{m_{\text{amostra}} (g)} \cdot 100 \quad (III.2)$$

O volume da solução titulante (solução aquosa padrão de NaOH), necessário para neutralização, foi calculado de acordo com o resultado da titulação potenciométrica, por tratar-se de um valor mais preciso que o volume obtido com a titulação visual que utiliza um indicador de viragem (incolor – rosa), que está sujeito a pequenas variações em função da iluminação e do operador do experimento.

Com os dados da titulação potenciométrica foram construídas curvas da força eletromotriz (mV) em função do volume de titulante, para a obtenção do volume de titulante no ponto de equivalência. Tais curvas apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação (ponto de equivalência). Pôde-se determinar esse ponto com precisão, pois o mesmo corresponde ao zero entre o ponto máximo (positivo) e o mínimo (negativo) da curva que representa a derivada segunda da força eletromotriz em relação ao volume versus o volume da solução titulante. As curvas da titulação potenciométrica e as respectivas derivadas para um exemplo típico se encontram representadas nas Figuras de III.2 a III.4.

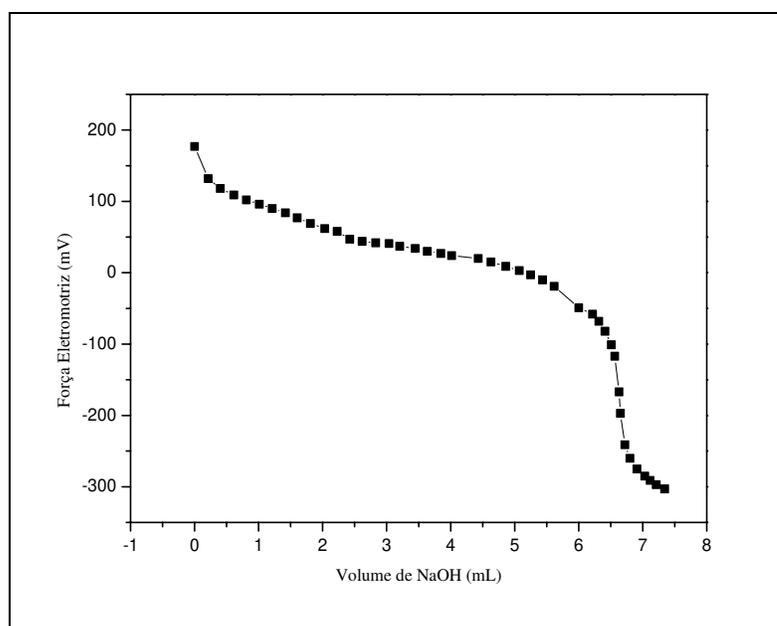


Figura III.2: Curva da titulação potenciométrica do ácido cítrico (mV x V_{NaOH}).

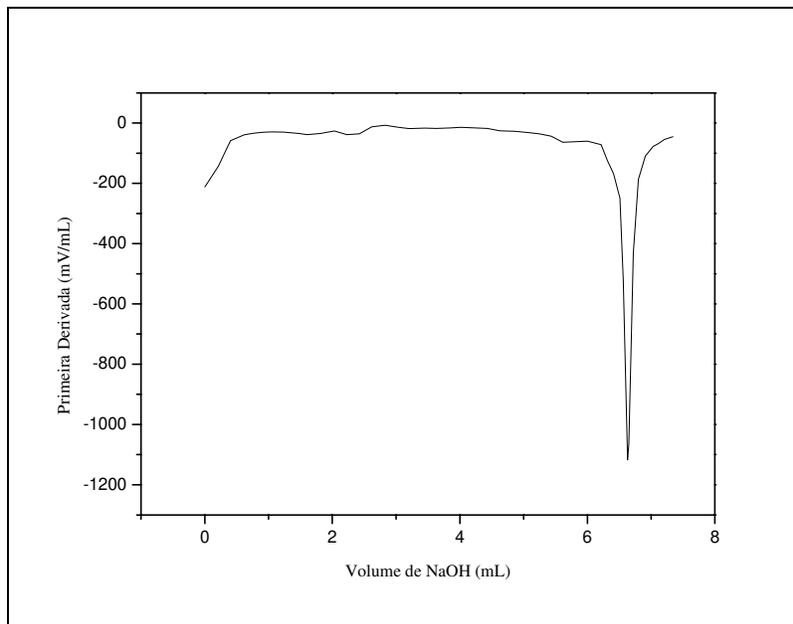


Figura III.3: Curva da derivada primeira da Força Eletromotriz em função do volume de solução aquosa de NaOH.

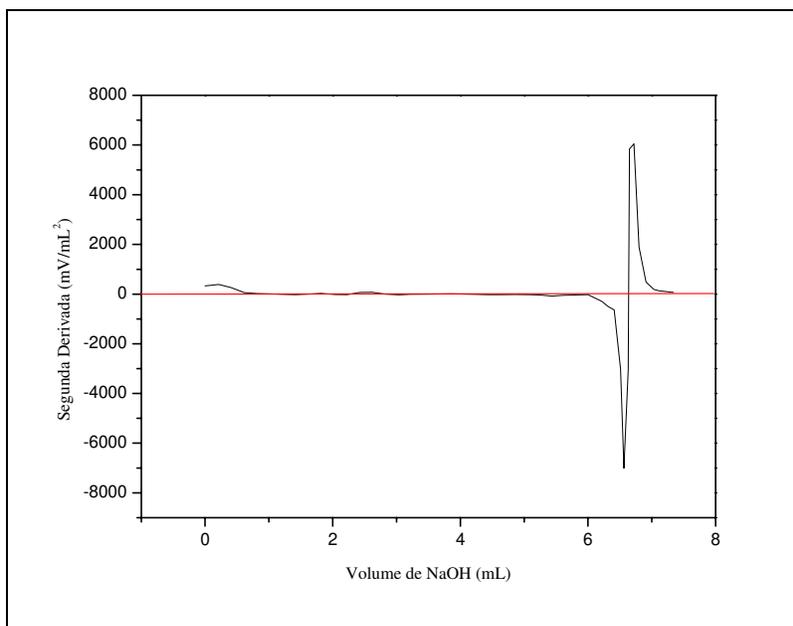


Figura III.4: Curva da derivada segunda da Força Eletromotriz em função do volume de solução aquosa de NaOH.

A composição do ácido orgânico na fase aquosa foi determinada de maneira similar à determinação na fase orgânica. Aproximadamente 1,0 g de amostra, 50 mL de água mQ, 2-3 gotas de solução de fenolftaleína foram adicionados em um béquer de 150

mL e, titulados contra solução aquosa padrão de hidróxido de sódio 0,1 N com vigorosa agitação. Pequenas quantidades conhecidas da solução titulante foram adicionadas, anotando-se o pH a cada adição até a viragem do indicador. A titulação potenciométrica na fase aquosa foi realizada em pH, diferente da fase orgânica, devido à faixa de pH em meio etanólico ser diferente da de meio aquoso.

Com os dados da titulação foram construídas curvas similares às descritas anteriormente para a fase orgânica. As curvas do pH em função do volume de titulante foram construídas para a obtenção do volume de titulante no ponto de equivalência, estas curvas também apresentam um ponto de inflexão que corresponde ao ponto de viragem da titulação (ponto de equivalência), e como já citado, pôde-se, então, determinar com precisão o ponto pelo zero da curva que representa a derivada segunda do pH em relação ao volume versus o volume da solução titulante.

III.3.1.2 - Concentração de Água

Todas as análises para quantificação da água foram realizadas pela técnica de cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Varian CG 3400, que apresentou um desvio padrão médio de $\pm 0,03\%$. O detector de condutividade térmica (TCD) foi usado, com uma coluna de aço inox (1,5 m x 1/8" x 2,2 mm) empacotada com Porapak-Q 60/80 Mesh a uma temperatura de 180°C, o bloco do injetor a 240°C, o bloco do detector a 260°C e com a temperatura do filamento de 280°C. O fluxo de gás hélio utilizado foi de 30 mL/min.

Como a grande maioria das amostras injetadas continha ácido orgânico e/ou sal, optou-se pelo emprego de uma pré-coluna de inox vazia (1,0 m x 1/8" x 2,2 mm), em série com a coluna empacotada de Porapak-Q, para a deposição do ácido e/ou sal, já que os mesmos se mantêm sólidos à temperatura da coluna, evitando, assim, contaminação e/ou entupimento da coluna principal. VIANNA *et al.* (1992), citado por AZNAR *et al.* (1998), obtiveram bons resultados na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas contendo acetato de sódio usando uma pré-coluna de inox vazia com 30 cm. Após a eliminação do sal e do ácido, a composição dos componentes não eletrolíticos pode ser determinada pela técnica de cromatografia gasosa tradicional. A pré-coluna vazia foi limpa freqüentemente por lavagem com água destilada e acetona, e seca a 120°C por 2 horas.

Nas análises, foram obtidos, no mínimo, dois sinais, o primeiro correspondente à água (com um tempo de retenção menor) e os outros correspondentes ao álcool.

Como as análises foram quantitativas, optou-se pelo método de calibração externa, onde curvas de calibração, com no mínimo 7 pontos, foram construídas para os diferentes sistemas. Devido à grande região de duas fases, em alguns sistemas, foi necessária a adição de outro componente utilizado como diluente (álcool isopropílico ou acetona), com o objetivo de diminuir a região de duas fases, facilitando, assim, a montagem de pontos mais espaçados na curva de calibração.

III.3.1.3 - Concentração de Álcool

Todas as medidas de composição de álcool, em ambas as fases, também foram realizadas por cromatografia gasosa, como citado em (III.3.1.2), apresentando um desvio padrão médio de $\pm 0,03\%$.

III.3.1.4 - Concentração de Sal

Nos sistemas onde o efeito "salting out" foi estudado, a quantificação de sal foi feita por gravimetria, apresentando um desvio padrão médio de $\pm 0,13\%$. Conhecendo-se a composição de ácido orgânico em ambas as fases, segundo procedimento do item III.3.1.1, a composição de sal foi determinada por diferença.

A composição de sal em ambas as fases foi obtida por evaporação em estufa com circulação mecânica, à temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, até massa constante. A diferença de massa, após a operação de evaporação, foi considerada como sendo a quantidade de ácido + sal. Um procedimento similar, utilizando estufa a vácuo à temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi adotado por RIUS e CRESPI (1951), citado por MONNERAT (1995).

Pesou-se aproximadamente $1,0\text{ g}$ de amostra em placas de Petri devidamente limpas e secas. Após pesagem inicial, as placas permaneceram na estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por, no mínimo, 3 horas e, então, a primeira pesagem foi feita. As placas foram retornadas à estufa por aproximadamente 60 minutos e pesou-se novamente. Esse procedimento se repetiu até que a remoção dos voláteis fosse considerada completa, o que ocorre normalmente quando a massa do conjunto (placa + não voláteis) permanece constante após no mínimo de três ou quatro pesagens consecutivas. Pôde-se, então, determinar a massa de ácido + sal pela seguinte equação:

$$m_{\text{não voláteis}} = m_{\text{final}} - m_{\text{placa}} \quad (\text{III.3})$$

Como a composição de ácido em ambas as fases foi determinada por titulação, como citado anteriormente, determinou-se a composição de sal por subtração da massa de não voláteis obtida:

$$m_{\text{sal}} = m_{\text{não voláteis}} - m_{\text{ácido}} \quad (\text{III.4})$$

III.3.1.5 - Medidas de Densidade

As medidas de densidade das soluções foram feitas em triplicata usando um densímetro digital (DMA 58, Anton Paar), com uma precisão de $\pm 3,0 \cdot 10^{-5}\text{ g cm}^{-3}$. O densímetro digital foi calibrado utilizando-se água e ar como padrões, conforme recomendado no manual do equipamento. Aos dados de densidade experimentais obtidos a 25°C das soluções binárias, foram ajustadas equações lineares.

III.3.1.6 - Medidas de pH

As medidas de pH das soluções estudadas foram feitas a 25°C por leitura direta utilizando-se um pHmetro Digital (Cole-Parmer Instrumen Co.), calibrado com soluções padrões de pH 4,0 e 7,0 a cada medida, apresentando uma precisão de $\pm 0,02$ unidades de pH.

III.3.1.7 - Medidas das Constantes de Dissociação

O método experimental de titulação para a determinação das constantes de dissociação utilizado foi baseado no trabalho de ALEIXO e GODINHO (1987).

Na determinação experimental das constantes de dissociação foi utilizado um método de titulação linear. Os métodos de titulação lineares são considerados mais simples do ponto de vista matemático, facilitando a elaboração dos cálculos, permitindo também uma representação gráfica que fornece uma visualização mais clara sobre o sistema em estudo, quanto à caracterização das espécies realmente presentes. Foram utilizadas as funções de Gran modificadas para a apresentação das equações lineares referentes a essas funções de uma forma generalizada.

III.3.1.7.1 - Parte Experimental (ALEIXO e GODINHO (1987))

O método experimental utilizado foi baseado no trabalho de ALEIXO e GODINHO (1987) e conforme o estudo publicado, é ilustrada a sua aplicação em uma titulação de misturas de ácidos, cítrico (ácido tricarbóxico) e clorídrico (ácido forte).

Nestas titulações, como a faixa de *pH* pode ser bastante ampla, a calibração dos eletrodos foi muito cuidadosa. Os eletrodos utilizados consistem em um eletrodo de vidro indicador de íons H^+ associado a um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

Para as medidas de potencial foi utilizado um potenciômetro digital Cole Parmer, modelo 5986-50 com resolução de 0,1 mV, juntamente com um eletrodo de vidro de AgCl Analion, modelo V620. Nas medidas de volume de titulante utilizou-se uma bureta automática Metrohm, modelo Dosimat 715, com precisão de $\pm 0,002$ mL.

O procedimento de calibração do eletrodo foi feito através de uma titulação de um ácido forte com uma solução padrão de base forte. Nesse caso, a composição hidrogênica foi determinada a 25°C pela equação:

$$E = E^{0'} + 59,16 \cdot \log[H^+] + E_j \quad (\text{III.9})$$

O potencial de junção, E_j foi dado pela equação:

$$E_j = J_H [H^+] + J_{OH} [OH^-] \quad (\text{III.10})$$

onde J_H e J_{OH} são constantes características do meio iônico, referindo-se às regiões ácidas e alcalinas da titulação, respectivamente. O potencial forma padrão $E^{0'}$, J_H e J_{OH} foram determinados nesta calibração juntamente com o valor de K_w , a constante de dissociação da água no meio iônico usado, o qual foi necessário para calcular a composição de íons hidroxila, a partir dos valores de concentrações de íons hidrogênio.

Como os parâmetros da equação (III.9) são diferentes nas regiões ácida e alcalina, para o lado ácido ela pode ser expressa por:

$$E = E_a^{0'} + 59,16 \cdot \log[H^+] + E_j \quad (\text{III.11})$$

onde $E_a^{0'}$ é o potencial formal padrão para a região ácida.

Para a região alcalina, a equação (III.9) assume a forma:

$$E = E_b^{0'} - 59,16 \cdot \log[OH^-] + E_j \quad (\text{III.12})$$

onde $E_b^{0'}$ é o potencial formal padrão para a região alcalina.

A titulação para calibração dos eletrodos foi feita adicionando-se V_0 mL de solução de ácido clorídrico ao vaso de titulação, colocando-se em seguida os eletrodos nessa solução. Após a verificação da estabilidade do potencial inicial, foram adicionados volumes de V mL de uma solução padrão de hidróxido de sódio, anotando-se o valor do potencial a cada adição. A força iônica foi mantida constante e ajustada ao valor de 1,0 M pela adição de NaNO_3 . A temperatura foi mantida constante ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) através do encamisamento do vaso de titulação que permite a circulação da água termostaticada proveniente do banho termostático. Durante a titulação, com o objetivo de manter a atmosfera inerte nitrogênio livre de CO_2 foi borbulhado na solução, a qual também foi mantida em agitação com ajuda de barra e agitador magnéticos.

Primeiramente, determinou-se o volume de equivalência V_e , para o lado ácido da titulação. V_e é determinado pelo gráfico da função $(V_0 + V) \cdot 10^{E/59,16}$ vs. V , através da interseção da função com o eixo V . Para os pontos localizados no lado alcalino da titulação, V_e foi determinado pela interseção com o eixo V da reta resultante do gráfico da função $(V_0 + V) \cdot 10^{-E/59,16}$ vs. V .

Após a determinação de V_e , a composição hidrogênica para os pontos localizados antes do V_e foi calculada pela equação abaixo:

$$[H^+] = \frac{(V_e - V) \cdot C_B}{V_0 + V} \quad (\text{III.13})$$

Tendo-se os valores de $[H^+]$ e os correspondentes valores de E medidos, pôde-se, então, determinar os parâmetros J_H e $E_a^{o'}$ referentes à equação (III.11). Fazendo-se o gráfico de $E - 59,16 \cdot \log[H^+]$ vs. $[H^+]$, obteve-se uma curva caracterizada por uma região retilínea cuja extrapolação intercepta o eixo $[H^+]$ dando o valor de $E_a^{o'}$, e o valor de J_H corresponde à inclinação desta reta.

Procedeu-se da mesma maneira para se calcular os parâmetros $E_b^{o'}$ e J_{OH} no lado alcalino da titulação. A composição de OH^- no lado alcalino foi calculado pela seguinte equação:

$$[OH^-] = \frac{(V - V_e) \cdot C_B}{V_0 + V} \quad (\text{III.14})$$

Fazendo-se gráfico de $E + 59,16 \cdot \log[OH^-]$ vs. $[OH^-]$, obteve-se os valores de $E_b^{o'}$, e o valor de J_{OH} . Finalmente, tendo-se os valores de $E_a^{o'}$ e $E_b^{o'}$, determinou-se o valor de K_w , através da equação:

$$-\log K_w = \frac{E_a^{o'} - E_b^{o'}}{59,16} \quad (\text{III.15})$$

Após a calibração dos eletrodos, a titulação foi feita adicionando-se V mL de solução de hidróxido de sódio padronizado presente na bureta automática, a um volume V_0 de solução de mistura dos ácidos orgânico e clorídrico contida no vaso de titulação, medindo-se o potencial a cada adição. As condições experimentais referentes à temperatura, força iônica, borbulhamento de nitrogênio, agitação de soluções foram as mesmas indicadas no procedimento de calibração dos eletrodos.

Como citado anteriormente, toda a metodologia experimental para a determinação da constantes de dissociação dos ácidos orgânicos de interesse será baseada no trabalho de ALEIXO e GODINHO (1987). Desta forma, foi, então, ilustrada a sua aplicação à titulação de uma mistura de ácidos cítrico e clorídrico. As equações empregadas nos cálculos da titulação da mistura de ácido cítrico e ácido clorídrico foram obtidas a partir das equações (III.5) e (III.6). Com o intuito de simplificar, tratou-se essa mistura cítrico-clorídrica como sendo uma mistura de um ácido forte e três ácidos fracos monopróticos. Desse modo, o

sistema apresenta $N=3$ e a equação (III.5), para $n=0$, fazendo-se $F_{HA_0}=F_{HCl}$ e $V_{HA_0}=V_{HCl}$, tornou-se:

$$F_{HCl} = V_{HCl} \cdot C_B - VC_B = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) - (V_{HA_1} - V_{HCl}) \cdot C_B A_1 - (V_{HA_2} - V_{HA_1}) \cdot C_B A_2 - (V_{HA_3} - V_{HA_2}) \cdot C_B A_3 \quad (III.16)$$

onde F_{HCl} é a função de Gran modificada para o ácido forte HCl e V_{HCl} o seu volume de equivalência; V_{HA_1} é o volume total de base forte necessário para neutralizar o HCl mais o ácido fraco HA_1 , que nesse caso foi o primeiro grupo ácido titulado do ácido cítrico. Desta maneira, o volume de base para neutralizar o ácido fraco HA_1 foi obtido pela diferença ($V_{HA_1} - V_{HCl}$). O mesmo raciocínio também foi aplicado para se obter os volumes de base necessários para neutralizar os ácidos HA_2 e HA_3 , que foram obtidos pelas diferenças ($V_{HA_2} - V_{HA_1}$) e ($V_{HA_3} - V_{HA_2}$), respectivamente. Os demais termos já foram definidos quando da apresentação das equações (III.5) e (III.6), e os termos A_1 , A_2 e A_3 foram obtidos a partir da equação (III.8).

A função de Gran modificada F_{HA_1} , para o ácido fraco HA_1 , onde $n=1$ foi obtida pela equação (III.6):

$$F_{HA_1} = V_{HA_1} \cdot K_{HA_1} - V \cdot K_{HA_1} = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) \cdot \frac{(K_{HA_1} + [H^+])}{C_B} + (V - V_{HCl}) \cdot [H^+] - (V_{HA_2} - V_{HA_1}) \cdot A_2 \cdot (K_{HA_1} + [H^+]) - (V_{HA_3} - V_{HA_2}) \cdot A_3 \cdot (K_{HA_1} + [H^+]) \quad (III.17)$$

Da mesma maneira, através da equação (III.6), fazendo $n=2$, obteve-se a função de Gran modificada F_{HA_2} , para o ácido fraco HA_2 :

$$F_{HA_2} = V_{HA_2} \cdot K_{HA_2} - V \cdot K_{HA_2} = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) \cdot \frac{(K_{HA_2} + [H^+])}{C_B} + (V - V_{HCl}) \cdot [H^+] + (V_{HA_1} - V_{HCl}) \cdot K_{HA_2} - (V_{HA_1} - V_{HCl}) \cdot A_1 \cdot (K_{HA_2} + [H^+]) - (V_{HA_3} - V_{HA_2}) \cdot A_3 \cdot (K_{HA_2} + [H^+]) \quad (III.18)$$

e para o ácido fraco HA_3 , com $n=3$, a partir da equação (III.6), obtém-se F_{HA_3} :

$$F_{HA_3} = V_{HA_3} \cdot K_{HA_3} - V \cdot K_{HA_3} = ([H^+] - [OH^-])(V_0 + V) \cdot \frac{(K_{HA_3} + [H^+])}{C_B} + (V - V_{HCl}) \cdot [H^+] + (V_{HA_2} - V_{HCl}) \cdot K_{HA_3} - (V_{HA_1} - V_{HCl}) \cdot A_1 \cdot (K_{HA_3} + [H^+]) - (V_{HA_2} - V_{HA_1}) \cdot A_2 \cdot (K_{HA_3} + [H^+]) \quad (III.19)$$

As equações (III.16) a (III.19) foram utilizadas para o cálculo em dois estágios. No primeiro estágio, as funções de Gran modificadas foram calculadas de modo aproximado e, no segundo estágio, os cálculos foram refinados. Os dados experimentais necessários para

os cálculos consistiram em uma série de medidas de composição hidrogênica e os correspondentes volumes de base adicionados.

Assim, o cálculo aproximado iniciou-se determinando-se F_{HCl} aproximada, usando-se apenas o primeiro termo da equação (III.16), $([H^+] - [OH^-])(V_o + V)$, e utilizando-se os três primeiros pontos da titulação (pares de valores de $[H^+]$ e V). Tendo-se os valores aproximados de F_{HCl} , faz-se o gráfico F_{HCl} vs. V e obteve-se uma reta cuja inclinação é $-C_B$ e cujo coeficiente linear é $V_{HCl} \cdot C_B$, de onde se obteve-se o valor aproximado de V_{HCl} , como pode-se observar examinando-se a equação (III.16).

Para se calcular, aproximadamente, F_{HA1} foram utilizados os três primeiros pontos para valores de $V > V_{HCl}$ e os dois primeiros termos da equação (III.17); no primeiro termo, $(K_{HA1} + [H^+])$ pôde ser desprezado ou usado um valor estimado para K_{HA1} . No segundo termo, introduziu-se o valor aproximado de V_{HCl} calculado anteriormente. Com os valores aproximados de F_{HA1} obtidos, fez-se um gráfico de F_{HA1} em função de V , e examinando-se o a equação (III.17), pôde-se esperar obter uma reta, cuja inclinação é $-K_{HA1}$ e cujo coeficiente linear é $V_{HA1} \cdot K_{HA1}$, de onde obteve-se um valor aproximado de V_{HA1} .

O cálculo aproximado de F_{HA2} foi feito da mesma maneira que F_{HA1} , usando-se os próximos três pares de valores ($[H^+]$, V) para $V > V_{HA1}$, e introduzindo-se os valores aproximados obtidos anteriormente, V_{HCl} , V_{HA1} e K_{HA1} , nos três primeiros termos da equação (III.18). Nesses termos, onde aparece K_{HA2} , pôde-se usar um valor estimado ou desprezá-lo, como no cálculo de F_{HA1} . Em seguida, fez-se o gráfico F_{HA2} vs. V , cuja reta obtida permitiu obter os valores aproximados de K_{HA2} e V_{HA2} , como pode ser observado na equação (III.18).

Finalmente, calculou-se F_{HA3} , para os três primeiros pares de valores ($[H^+]$, V) para $V > V_{HA2}$. Procedendo-se como nos casos anteriores, o gráfico F_{HA3} vs. V forneceu os valores aproximados de K_{HA3} e V_{HA3} .

O cálculo aproximado pôde ser substituído pela introdução de valores estimados de pK de volumes de equivalência, iniciando-se o processo de refinamento em seguida.

Tendo os valores aproximados de V_{HCl} , V_{HA1} , V_{HA2} , V_{HA3} e de K_{HA1} , K_{HA2} e K_{HA3} , iniciou-se o procedimento de refinamento da funções Gran modificadas. A função F_{HCl} , dada pela equação (III.16), foi calculada usando-se todos os valores aproximados de volumes de equivalência e constantes de dissociação calculados. Assim, a reta F_{HCl} vs. V forneceu um valor melhor de V_{HCl} .

A função F_{HA_1} , dada pela equação (III.17) foi refinada usando-se todos os pontos experimentais da região $V_{HCl} < V < V_{HA_1}$, introduzindo o valor refinado de V_{HCl} e os valores aproximados dos volumes de equivalência e constantes de dissociação calculados no primeiro estágio. Desse modo, o gráfico de F_{HA_1} vs. V , pode dar melhores valores de V_{HA_1} e K_{HA_1} .

Na região $V_{HA_1} < V < V_{HA_2}$ a função F_{HA_2} dada pela equação (III.18) foi refinada introduzindo-se os valores de V_{HCl} , V_{HA_1} , K_{HA_1} juntamente com os demais valores aproximados calculados no primeiro estágio. O gráfico de F_{HA_2} vs. V forneceu melhores valores de V_{HA_2} e K_{HA_2} . Para refinar-se a função F_{HA_3} , procedeu-se da mesma maneira, usando-se os pontos experimentais da região $V_{HA_2} < V < V_{HA_3}$. O gráfico de F_{HA_3} vs. V permitiu obter melhores valores de V_{HA_3} e K_{HA_3} .

O processo de refinamento pôde prosseguir, repetindo-se esse cálculo sucessivamente até se obter valores de volumes de equivalência e constantes de dissociação que não variem entre um ciclo e outro dentro de um limite imposto (por exemplo 0,01%).

Para a realização desse cálculo iterativo, foi desenvolvido um software em linguagem FORTRAN, cujo diagrama de blocos do algoritmo é mostrado na Figura III.6.

O programa desenvolvido foi generalizado para a determinação das constantes de dissociação de qualquer tipo de ácido orgânico, tanto tricarbóxico (como o ácido cítrico), reproduzindo o experimento realizado por ALEIXO e GODINHO (1987), como ácidos mono (ácido láctico) e dicarbóxicos (ácidos málico, succínico e tartárico). Para começar a executar o programa necessita-se da montagem de um arquivo de dados de entrada contendo o número de carboxilas do ácido (mono=1, di=2 e tricarbóxico=3), o valor de K_w corrigido segundo procedimento descrito anteriormente para a calibração do eletrodo, e os dados de titulação potenciométrica. O arquivo de saída fornece os valores das constantes de dissociação e os desvios calculados das mesmas. O programa desenvolvido encontra-se no Anexo II.

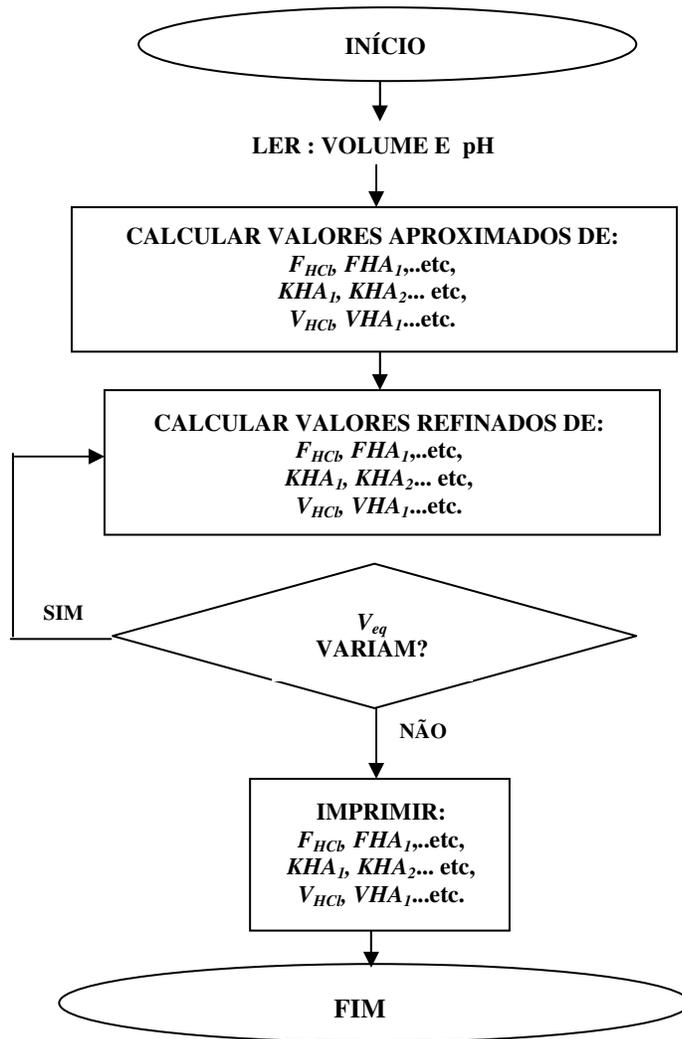


Figura III.5: Diagrama de blocos mostrando o algoritmo do programa desenvolvido para o cálculo das constantes de dissociação dos ácidos orgânicos.

III.4 - Conclusões

Os dados experimentais foram determinados conforme materiais e métodos descritos nesse capítulo. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram utilizados na determinação dos diagramas de equilíbrio e na modelagem termodinâmica dos sistemas apresentados respectivamente, nos seguintes capítulos IV e V. A metodologia para determinação experimental das constantes de dissociação dos ácidos apresentou alguns problemas conforme relatado e discutido no item IV.3 do próximo capítulo. Inicialmente a determinação experimental das densidades e pH's das soluções ácidas das fases (aquosas e orgânicas), seriam utilizadas na determinação das concentrações reais de cada espécie em solução após as dissociações dos ácidos, mas em função dos problemas na determinação experimental das constantes de dissociação, citados acima, não foi possível. Os dados de densidade foram então utilizados na correlação de uma equação semiempírica e os dados de pH foram utilizados para a modelagem desta propriedade, conforme explicado no item IV.2 do capítulo IV, apresentado e discutido no Anexo I.

CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - Determinação Experimental dos Diagramas de Equilíbrio

Alguns extratantes mencionados na literatura foram selecionados para montagem e determinação dos dados experimentais dos sistemas (Ácido Orgânico/ Água/ Extratante). Como mencionado anteriormente, os ácidos orgânicos de interesse nesse estudo são os ácidos cítrico, málico, succínico e tartárico.

Um total de 16 diferentes sistemas foram estudados, dos quais 8 foram sistemas ternários, montados com extratantes simples e os demais foram sistemas quaternários, onde foi avaliado o efeito da adição de um sal inorgânico aos sistemas ternários.

Os extratantes simples estudados foram dois alcoóis de cadeia curta, 2-Butanol e n-Butanol. Nos sistemas quaternários, foram avaliados sistemas com efeito “*salting out*”, empregando-se 2,5 %_{m/m} de sal Cloreto de Magnésio (MgCl₂) adicionados aos sistemas ternários.

A escolha do sal (MgCl₂) foi baseada no trabalho de PINTO (2003), que investigou a influência de diferentes sais na recuperação do ácido cítrico por extração líquido-líquido do sistema Água + Ácido Cítrico + n-Butanol. Os resultados mostram que, dentre os sais estudados, o MgCl₂ e o LiCl comportam-se como sendo os mais adequados, pois ambos aumentaram consideravelmente o coeficiente de distribuição e seletividade. Entretanto, o sistema contendo LiCl apresentou problemas para atingir equilíbrio das fases, a distribuição do ácido cítrico entre as fases apresentou um aumento com o tempo de repouso até um tempo limite; quando esse foi ultrapassado, uma diminuição no coeficiente de distribuição do ácido foi observada. O efeito pode estar relacionado com reações de formação de complexos e/ou compostos secundários como dímeros entre os componentes do meio, principalmente na fase alcoólica. Assim, o sal inorgânico MgCl₂ mostrou-se como sendo mais adequado, apresentando um aumento na região heterogênea associado a aumentos na recuperação do ácido proveniente do aumento da seletividade do extratante, o que é esperado em sistemas com efeito “*salting out*” .

O início do estudo da recuperação de ácidos orgânicos por extração líquido-líquido deu-se com a dissertação de Mestrado de LINTOMEN (1999) que avaliou a recuperação do ácido cítrico, estudando sistemas ternários com alcoóis como extratantes (2-Butanol e n-Butanol) e sistemas com o efeito “*salting out*” onde o sal inorgânico NaCl foi adicionado. Dentre os solventes simples, observou-se que o 2-Butanol e n-Butanol reúnem algumas

propriedades, que os tornam apropriados para a extração de alguns ácidos orgânicos, como baixa toxicidade e seletividade para ácidos orgânicos, caso não apresentassem uma miscibilidade parcial com a água muito elevada. A região heterogênea é muito estreita em alguns sistemas e a miscibilidade parcial entre a água e o extratante aumenta com o aumento de ácido orgânico, diminuindo, assim, a possibilidade da utilização do processo de extração líquido-líquido na recuperação desses ácidos.

A adição do sal aos sistemas foi feita objetivando melhorar estas deficiências dos sistemas ternários. Com a adição do sal no meio, ocorre o chamado efeito “*salting out*”, que diminui a composição de água na fase orgânica tornando, então, o extratante mais seletivo para os ácidos orgânicos. Conseqüentemente, com o aumento da seletividade é esperado um aumento no coeficiente de distribuição e na região heterogênea dos sistemas, pois a adição do sal afeta a solubilidade mútua extratante - água.

Foram determinados os diagramas de equilíbrio para os sistemas a 25°C, com 6 linhas de amarração, em média, para cada sistema. A composição de cada componente presente no sistema foi obtida através de métodos analíticos extremamente precisos e confiáveis, que foram detalhados no capítulo anterior (III – Materiais e Métodos).

As linhas de amarração foram obtidas pela união das concentrações de cada fase (fase aquosa, fase orgânica) com seus respectivos pontos de mistura. A linearidade dos pontos que compõem cada linha comprova a boa qualidade dos dados experimentais, assim como, os coeficientes de correlação médios das regressões lineares, apresentados nas Figuras IV.1 a IV.16.

IV.1.1 - Apresentação e Discussão dos Dados

Nos diagramas de equilíbrio líquido-líquido, as regiões de separação se mostraram relativamente simétricas. Os diagramas de equilíbrio ternários obtidos são constituídos por curvas do tipo I, isto é, sistemas caracterizados pela existência de apenas um par (solvente-extratante) parcialmente miscível e dois pares miscíveis (soluto-solvente e soluto-extratante), apresentando, então, uma região de duas fases líquidas em equilíbrio para pequenas composições de ácido orgânico. O incremento na composição de ácido aumenta a miscibilidade do par solvente-extratante, de modo que os três componentes formam uma fase homogênea, desde que haja quantidade suficiente de soluto no sistema, como pode-se observar nas figuras dos sistemas ternários apresentados (Figuras de IV.1 até IV.8).

As composições dos sistemas estudados, assim como a simbologia adotada, foram apresentadas na forma de tabelas. Os diagramas de equilíbrio foram representados em coordenadas retangulares, sob a forma de eixos cartesianos, com suas respectivas tabelas contendo as composições em fração mássica de cada componente no ponto de mistura e nas duas fases: aquosa (rica em água) e orgânica (rica em álcool).

Nesse capítulo, os sistemas quaternários foram representados em coordenadas retangulares, apresentando-se os sistemas em base livre de sal (MgCl_2) com o objetivo de facilitar a visualização dos mesmos e enfatizar o efeito “*salting out*” no equilíbrio. A composição em base livre de sal é calculada usando a equação seguinte:

$$w_i^* = \frac{w_i}{1 - w_4} \quad (\text{IV.1})$$

onde w_i^* corresponde à fração mássica do componente i em base livre de sal, w_i à fração mássica do componente i na mistura quaternária e w_4 à fração mássica do sal.

Os pontos localizados à direita representam as composições obtidas experimentalmente para os componentes da fase alcoólica, enquanto que os da esquerda representam os pontos da fase aquosa. Os pontos no centro do diagrama representam os pontos de mistura, obtidos pela composição em fração mássica inicial do sistema. Como citado anteriormente as linhas de amarração foram obtidas pela regressão linear dos três pontos.

Os cálculos dos coeficientes de distribuição (K_i) e das seletividades (S_i) foram feitos em fração molar, como apresentado em diversos trabalhos da literatura aberta.

Tabela IV.1: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).

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
0,8140	0,0000	0,1860	0,5451	0,0000	0,4549	0,3588	0,0000	0,6412
0,7819	0,0134	0,2047	0,5340	0,0109	0,4551	0,3549	0,0097	0,6354
0,7680	0,0250	0,2070	0,5435	0,0204	0,4361	0,3671	0,0178	0,6151
0,7309	0,0403	0,2288	0,5350	0,0355	0,4295	0,4125	0,0301	0,5574

Tabela IV.2: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3).

	Linha de Amarração			Média
K₁	0,7411	0,7570	0,8099	0,7693
K₂	1,1819	1,1276	1,0718	1,1271
S_{1/2}	1,5948	1,4896	1,3234	1,4693

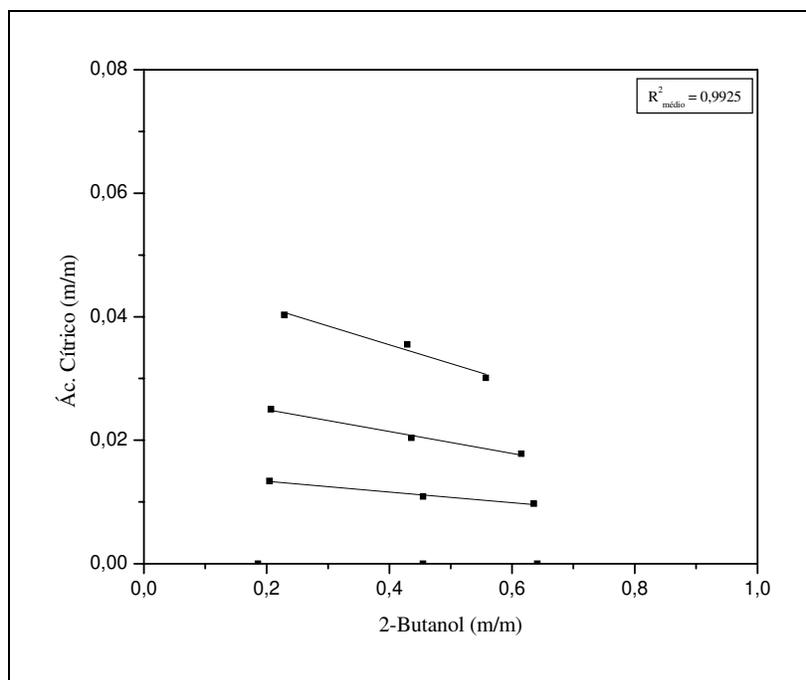


Figura IV.1: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol.

Tabela IV.3: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).

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
0,9298	0,0000	0,0702	0,5354	0,0000	0,4646	0,2019	0,0000	0,7981
0,8967	0,0370	0,0663	0,5281	0,0255	0,4464	0,2143	0,0138	0,7719
0,8609	0,0738	0,0653	0,5227	0,0517	0,4256	0,2163	0,0252	0,7585
0,7518	0,1787	0,0695	0,4528	0,1026	0,4446	0,2343	0,0443	0,7214
0,7089	0,2153	0,0758	0,4284	0,1502	0,4214	0,3113	0,1187	0,5700
0,6302	0,2642	0,1056	0,4111	0,2007	0,3882	0,3684	0,1751	0,4565

Tabela IV.4: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5433	0,5511	0,5897	0,7123	0,8027	0,6398
K₂	0,8479	0,7490	0,5423	0,8942	0,9100	0,7887
S_{1/2}	1,5606	1,3591	0,9196	1,2554	1,1337	1,2457

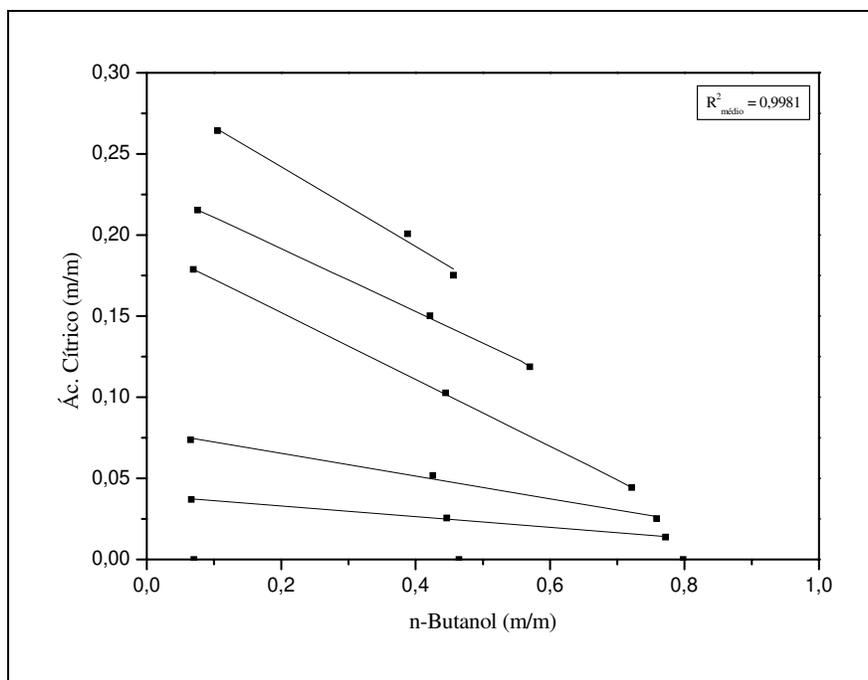


Figura IV.2: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol.

Tabela IV.5: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ 2-Butanol (3).

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
0,8140	0,0000	0,1860	0,5451	0,0000	0,4549	0,3588	0,0000	0,6412
0,7975	0,0065	0,1960	0,4981	0,0051	0,4968	0,3865	0,0056	0,6079
0,7793	0,0152	0,2055	0,4932	0,0119	0,4949	0,4088	0,0119	0,5793
0,7669	0,0251	0,2080	0,4911	0,0205	0,4884	0,4329	0,0205	0,5466
0,7459	0,0315	0,2226	0,4892	0,0267	0,4841	0,4483	0,0272	0,5245

Tabela IV.6: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Málico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ 2-Butanol (3).

	Linha de Amarração				Média
K₁	0,7665	0,7913	0,8451	0,8343	0,8093
K₂	1,3628	1,1809	1,1794	1,1987	1,2305
S_{1/2}	1,7780	1,4924	1,3956	1,4368	1,5257

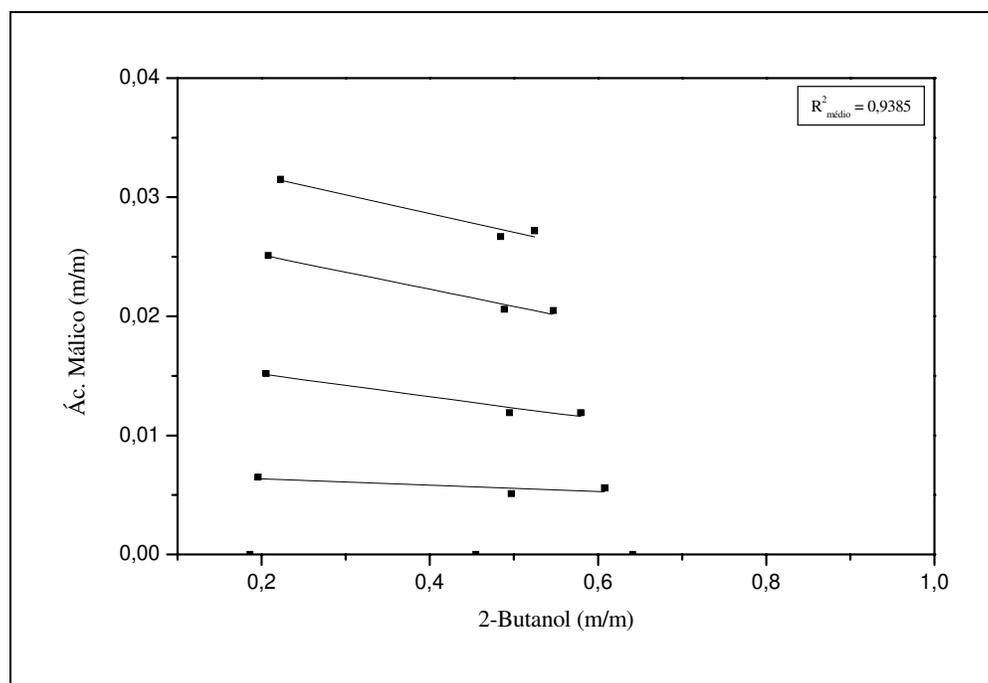


Figura IV.3: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol.

Tabela IV.7: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ n-Butanol (3).

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
0,9298	0,0000	0,0702	0,5354	0,0000	0,4646	0,2019	0,0000	0,7981
0,8863	0,0405	0,0732	0,4891	0,0254	0,4855	0,2107	0,0155	0,7738
0,8544	0,0748	0,0708	0,4759	0,0514	0,4727	0,2291	0,0368	0,7341
0,8189	0,1078	0,0733	0,4634	0,0747	0,4619	0,2359	0,0597	0,7044
0,7818	0,1455	0,0727	0,4511	0,1022	0,4467	0,2495	0,0714	0,6791
0,7514	0,1728	0,0758	0,4448	0,1251	0,4301	0,2734	0,0940	0,6326
0,7115	0,2053	0,0832	0,4273	0,1502	0,4225	0,3135	0,1208	0,5657

Tabela IV.8: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Málico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ n-Butanol (3).

	Linha de Amarração						Média
K₁	0,5396	0,5733	0,5908	0,6165	0,6563	0,7162	0,6155
K₂	0,8687	1,0520	1,1360	0,9478	0,9812	0,9565	0,9904
S_{1/2}	1,6099	1,8350	1,9228	1,5374	1,4950	1,3355	1,6226

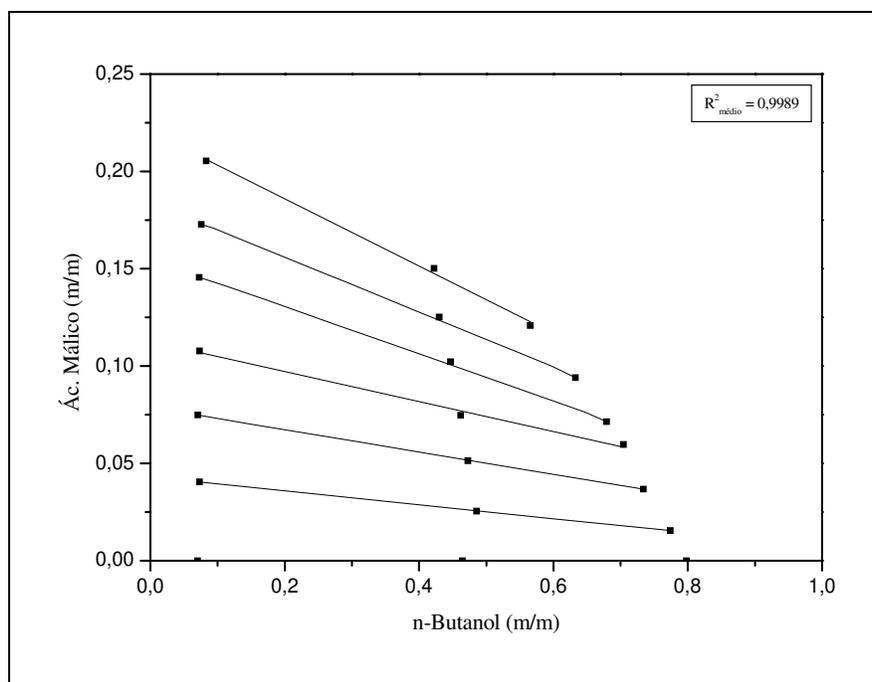


Figura IV.4: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol.

Tabela IV.9: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ 2-Butanol (3).

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
0,8140	0,0000	0,1860	0,5451	0,0000	0,4549	0,3588	0,0000	0,6412
0,8074	0,0051	0,1875	0,4943	0,0055	0,5002	0,3743	0,0066	0,6191
0,7945	0,0111	0,1944	0,4944	0,0138	0,4918	0,3897	0,0148	0,5955
0,7758	0,0184	0,2058	0,5011	0,0234	0,4755	0,4306	0,0239	0,5455
0,7404	0,0285	0,2311	0,4926	0,0338	0,4736	0,4830	0,0347	0,4823

Tabela IV.10: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Succínico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ 2-Butanol (3).

	Linha de Amarração				Média
K₁	0,7529	0,7710	0,8115	0,8629	0,7996
K₂	2,1017	2,0958	1,8991	1,6106	1,9268
S_{1/2}	2,7915	2,7183	2,3402	1,8665	2,4291

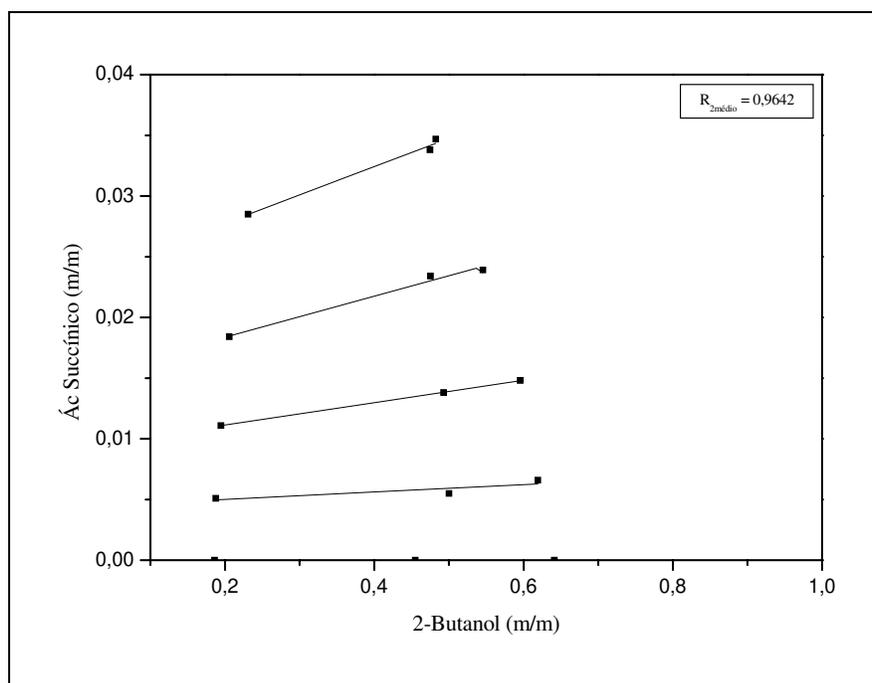


Figura IV.5: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol.

Tabela IV.11: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ n-Butanol (3).

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
0,9298	0,0000	0,0702	0,5354	0,0000	0,4646	0,2019	0,0000	0,7981
0,9017	0,0256	0,0727	0,4844	0,0267	0,4889	0,2217	0,0300	0,7483
0,8905	0,0364	0,0731	0,4781	0,0397	0,4822	0,2343	0,0444	0,7213
0,8632	0,0611	0,0757	0,4674	0,0644	0,4682	0,2641	0,0705	0,6654
0,8525	0,0717	0,0758	0,4636	0,0756	0,4608	0,2761	0,0826	0,6413
0,8232	0,0953	0,0815	0,4473	0,1001	0,4526	0,3000	0,1025	0,5975

Tabela IV.12: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Succínico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ n-Butanol (3).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5569	0,5777	0,6245	0,6427	0,6783	0,6160
K₂	2,1941	2,6777	2,3553	2,2857	2,0019	2,3029
S_{1/2}	3,9398	4,6351	3,7715	3,5564	2,9513	3,7708

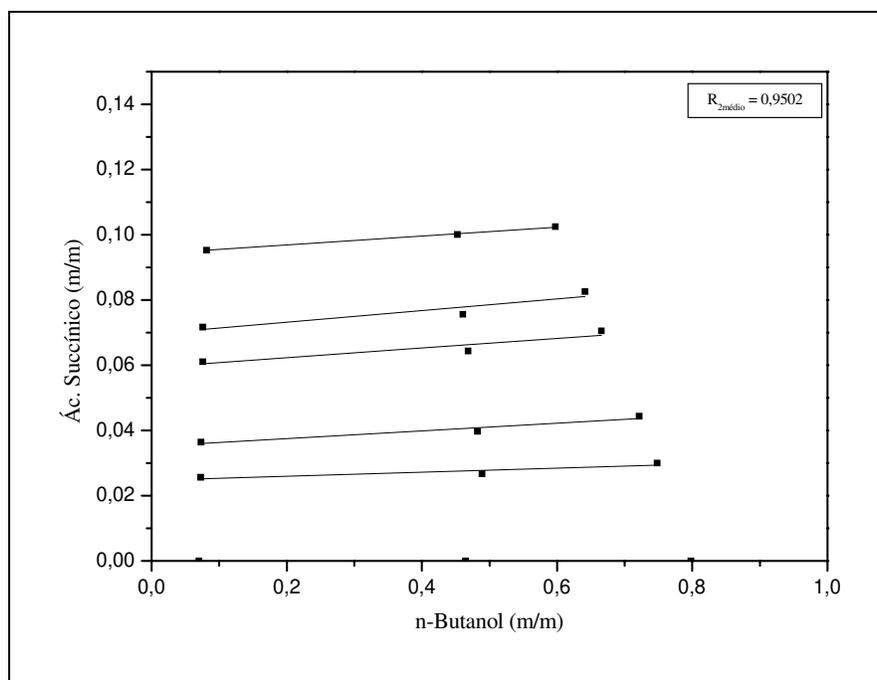


Figura IV.6: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol.

Tabela IV.13: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ 2-Butanol (3).

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
0,8140	0,0000	0,1860	0,5451	0,0000	0,4549	0,3588	0,0000	0,6412
0,7852	0,0217	0,1931	0,4922	0,0143	0,4936	0,3901	0,0123	0,5976
0,7750	0,0329	0,1921	0,4950	0,0202	0,4848	0,3992	0,0173	0,5835
0,7554	0,0420	0,2026	0,4896	0,0280	0,4824	0,4099	0,0244	0,5657
0,7187	0,0566	0,2247	0,4764	0,0397	0,4840	0,4359	0,0364	0,5277
0,5985	0,0749	0,3266	0,4486	0,0528	0,4986	0,4457	0,0491	0,5052

Tabela IV.14: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Tartárico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ 2-Butanol (3).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,4968	0,5151	0,5426	0,6064	0,7448	0,5811
K₂	0,5668	0,5258	0,5810	0,6431	0,6555	0,5944
S_{1/2}	1,1410	1,0209	1,0706	1,0605	0,8802	1,0346

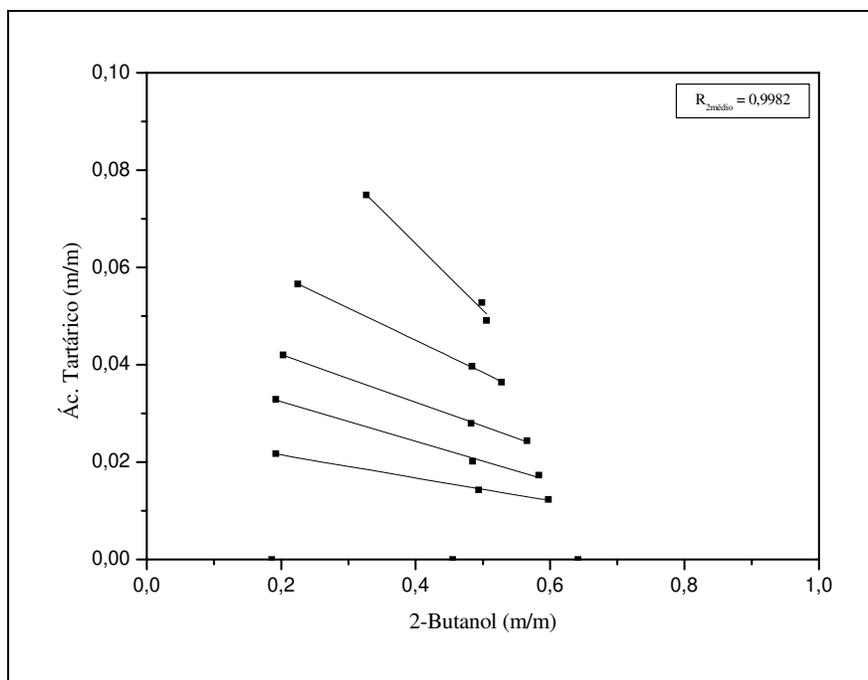


Figura IV.7: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol.

IV.15: Dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ n-Butanol (3).

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
0,9298	0,0000	0,0702	0,5354	0,0000	0,4646	0,2019	0,0000	0,7981
0,8432	0,0933	0,0635	0,4724	0,0518	0,4759	0,2176	0,0278	0,7546
0,7782	0,1630	0,0588	0,4498	0,1009	0,4493	0,2222	0,0522	0,7256
0,7049	0,2418	0,0533	0,4284	0,1502	0,4213	0,2367	0,0810	0,6823
0,6304	0,3186	0,0510	0,3959	0,2007	0,4034	0,2662	0,1165	0,6173
0,5763	0,3756	0,0481	0,3733	0,2520	0,3747	0,2837	0,1555	0,5608

Tabela IV.16: Valores dos coeficientes de distribuição (K) para a Água (1) e o Ácido Tartárico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ n-Butanol (3).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5554	0,5729	0,6085	0,6686	0,7106	0,6232
K₂	0,6412	0,6427	0,6071	0,5790	0,5976	0,6135
S_{1/2}	1,1545	1,1218	0,9977	0,8660	0,8410	0,9962

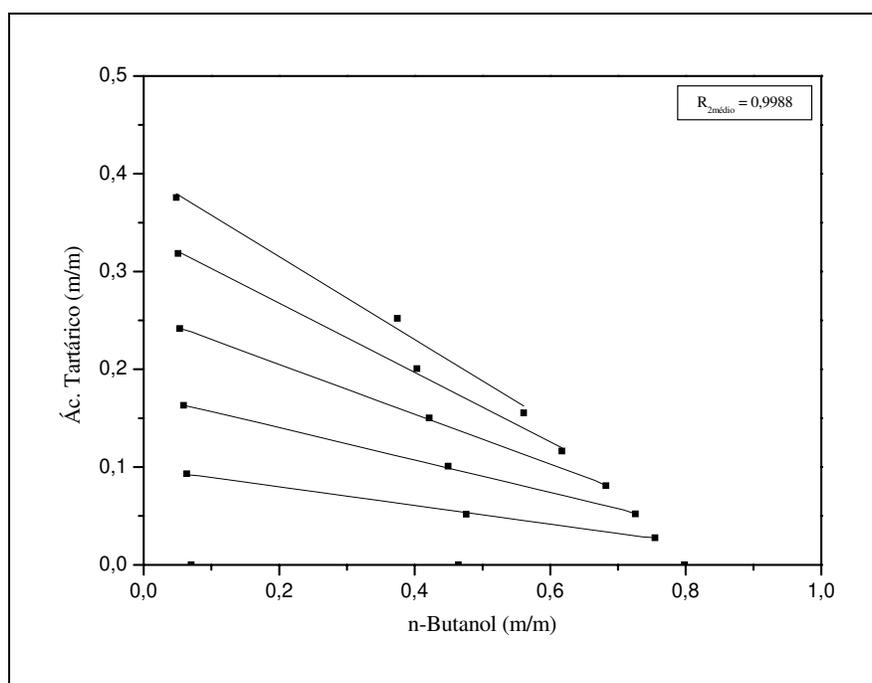


Figura IV.8: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol.

Tabela IV.17: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

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
0,7696	0,0000	0,1046	0,1258	0,4764	0,0000	0,4985	0,0251	0,1957	0,0000	0,7993	0,0050
0,7623	0,0292	0,1125	0,0960	0,4784	0,0200	0,4765	0,0251	0,1933	0,0127	0,7925	0,0015
0,7424	0,0526	0,1175	0,0875	0,4804	0,0401	0,4544	0,0251	0,1995	0,0202	0,7796	0,0007
0,7144	0,0744	0,1232	0,0880	0,5057	0,0612	0,4081	0,0250	0,2337	0,0481	0,7141	0,0041
0,6941	0,0939	0,1267	0,0853	0,4864	0,0795	0,4089	0,0252	0,2671	0,0718	0,6480	0,0131
0,6742	0,1124	0,1267	0,0867	0,4676	0,0994	0,4089	0,0241	0,2856	0,0903	0,6106	0,0135

Tabela IV.18: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5308	0,5448	0,6091	0,6653	0,6969	0,6094
K₂	0,9103	0,7786	1,2039	1,3220	1,3216	1,1073
S_{1/2}	1,7152	1,4291	1,9763	1,9870	1,8965	1,8008

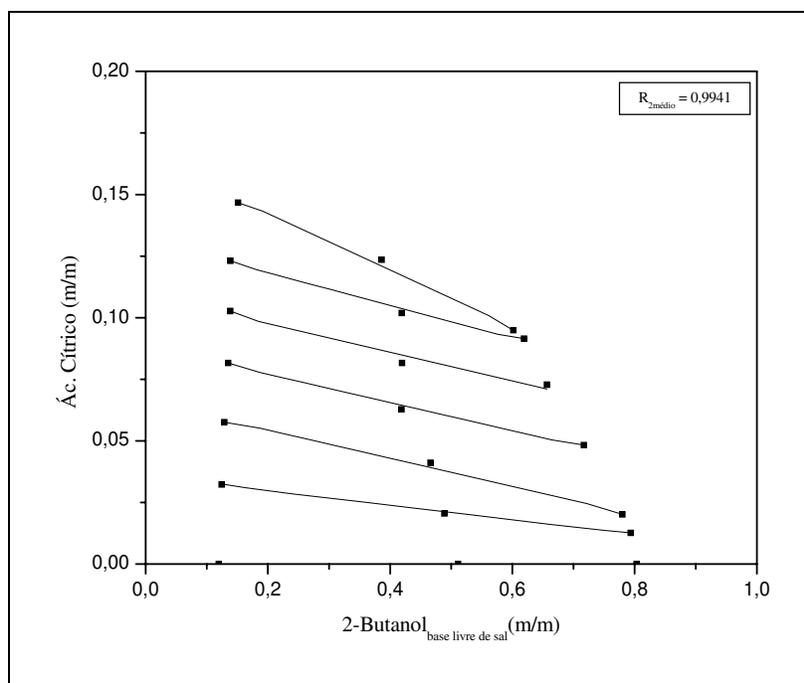


Figura IV.9: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂.

Tabela IV.19: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fr. mássica): Água (1)/ Ác. Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4), PINTO (2003).

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
0,8091	0,0000	0,0841	0,1068	0,5079	0,0000	0,4680	0,0241	0,1683	0,0000	0,8242	0,0075
0,7727	0,0663	0,0838	0,0772	0,4796	0,0492	0,4481	0,0231	0,1904	0,0325	0,7652	0,0119
0,7257	0,1185	0,0837	0,0721	0,4691	0,0904	0,4172	0,0233	0,2090	0,0606	0,7090	0,0214
0,6782	0,1736	0,0774	0,0708	0,4379	0,1357	0,4031	0,0233	0,2203	0,0927	0,6510	0,0360
0,6325	0,2254	0,0748	0,0673	0,4149	0,1834	0,3763	0,0254	0,2324	0,1328	0,5936	0,0412
0,5869	0,2721	0,0764	0,0646	0,4098	0,2301	0,3337	0,0264	0,2381	0,1721	0,5288	0,0610

Tabela IV.20: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Cítrico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5257	0,5679	0,5993	0,6339	0,6619	0,5977
K₂	1,0444	1,0084	0,9851	1,0164	1,0320	1,0173
S_{1/2}	1,9868	1,7757	1,6439	1,6036	1,5590	1,7138

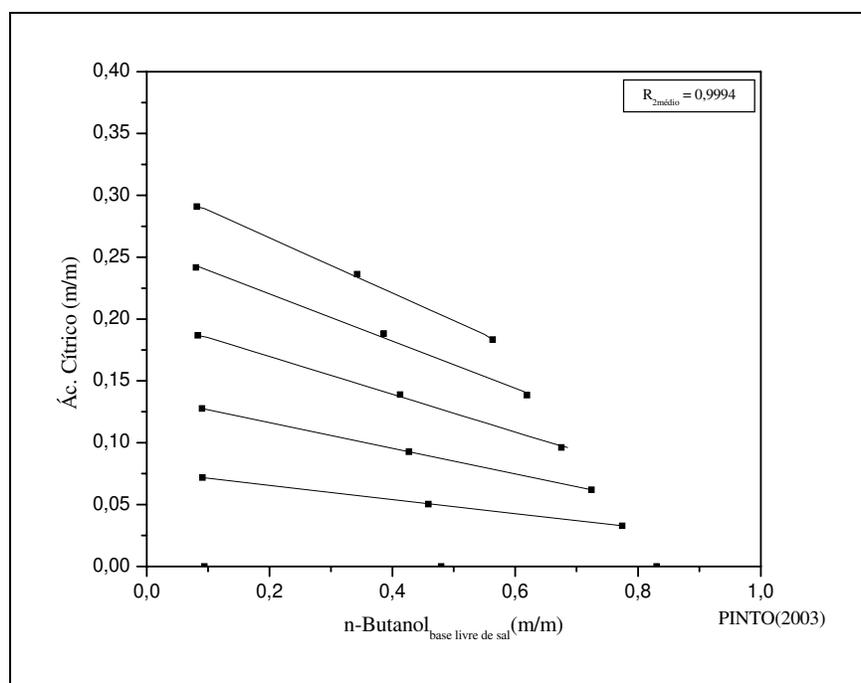


Figura IV.10: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂.

Tabela IV.21: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

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
0,7696	0,0000	0,1046	0,1258	0,4764	0,0000	0,4985	0,0251	0,1957	0,0000	0,7993	0,0050
0,7779	0,0156	0,1132	0,0933	0,4754	0,0101	0,4895	0,0250	0,1956	0,0071	0,7973	0,0000
0,7657	0,0270	0,1121	0,0952	0,4763	0,0207	0,4779	0,0251	0,1982	0,0118	0,7900	0,0000
0,7632	0,0449	0,1253	0,0666	0,4748	0,0311	0,4691	0,0250	0,2006	0,0182	0,7812	0,0000
0,7655	0,0570	0,1232	0,0543	0,4919	0,0395	0,4432	0,0254	0,2094	0,0320	0,7586	0,0000
0,7535	0,0628	0,1199	0,0638	0,4762	0,0501	0,4486	0,0251	0,2145	0,0441	0,7396	0,0018

Tabela IV.22: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Málico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5317	0,5384	0,5436	0,5591	0,5710	0,5488
K₂	0,9625	0,9090	0,8383	1,1475	1,4086	1,0532
S_{1/2}	1,8100	1,6884	1,5422	2,0523	2,4668	1,9119

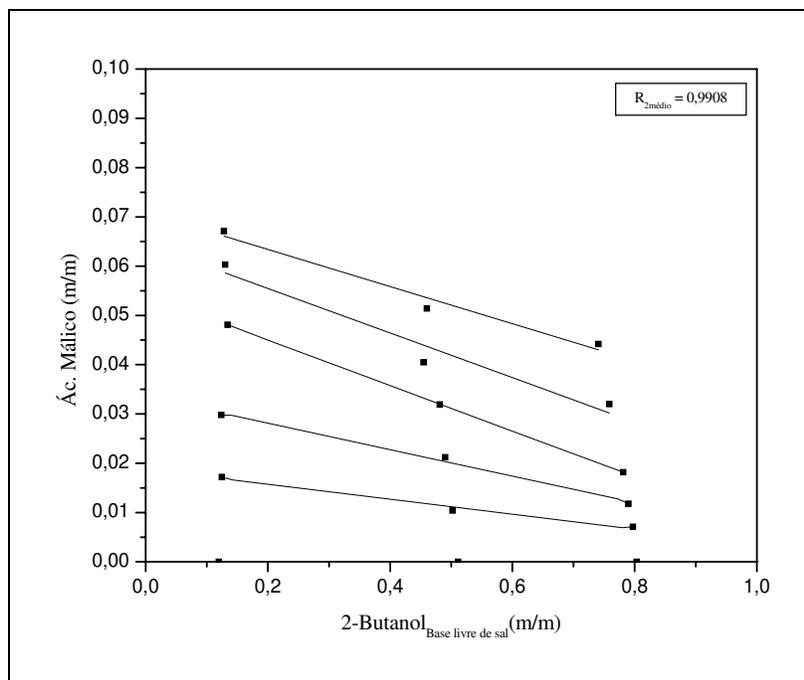


Figura IV.11: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol/ 2,5 % m/m MgCl₂.

Tabela IV.23: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

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
0,8277	0,0000	0,0483	0,1240	0,4756	0,0000	0,4994	0,0250	0,1492	0,0000	0,8475	0,0033
0,8345	0,0695	0,0530	0,0430	0,4682	0,0490	0,4582	0,0246	0,1611	0,0244	0,8145	0,0000
0,7588	0,1218	0,0529	0,0665	0,4807	0,0999	0,3940	0,0254	0,1773	0,0677	0,7550	0,0000
0,7131	0,1781	0,0538	0,0550	0,4701	0,1492	0,3560	0,0247	0,2063	0,0988	0,6949	0,0000
0,6642	0,2332	0,0608	0,0418	0,4776	0,1985	0,2988	0,0251	0,2485	0,1488	0,6027	0,0000
0,6236	0,2732	0,0762	0,0270	0,4757	0,2503	0,2490	0,0250	0,3030	0,1923	0,5047	0,0000

Tabela IV.24: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Málico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Málico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,4610	0,5059	0,5666	0,6477	0,7362	0,5835
K₂	0,8383	1,2035	1,0864	1,1046	1,0664	1,0598
S_{1/2}	1,8186	2,3788	1,9175	1,7055	1,4486	1,8538

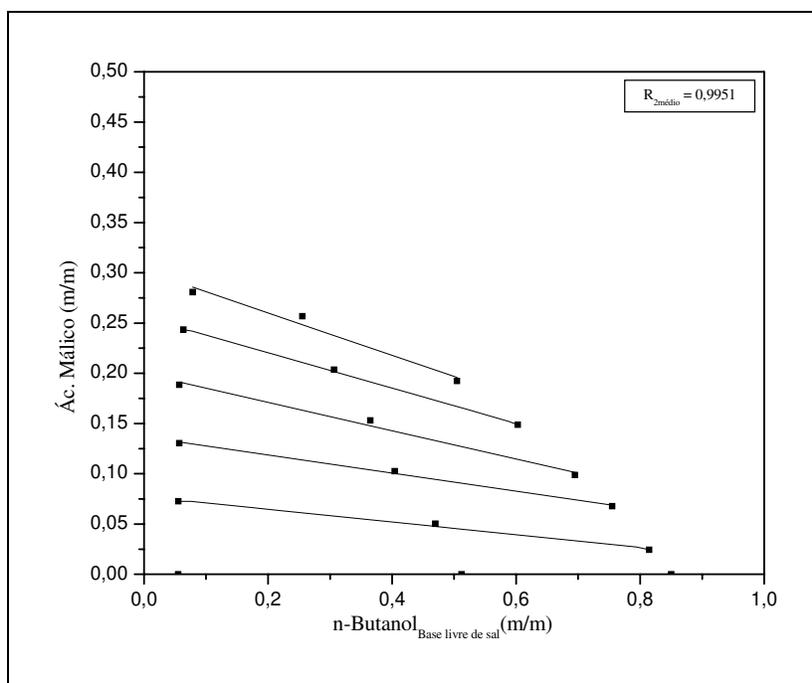


Figura IV.12: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂.

Tabela IV.25: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

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
0,7696	0,0000	0,1046	0,1258	0,4764	0,0000	0,4985	0,0251	0,1957	0,0000	0,7993	0,0050
0,7584	0,0065	0,1122	0,1229	0,4758	0,0105	0,4884	0,0253	0,1856	0,0153	0,7984	0,0007
0,7548	0,0127	0,1167	0,1158	0,4760	0,0205	0,4782	0,0253	0,1756	0,0287	0,7952	0,0005
0,7481	0,0191	0,1183	0,1145	0,4779	0,0303	0,4664	0,0254	0,1883	0,0412	0,7701	0,0004
0,7380	0,0271	0,1205	0,1144	0,4752	0,0413	0,4583	0,0252	0,1903	0,0546	0,7549	0,0002
0,7337	0,0315	0,1183	0,1165	0,4782	0,0483	0,4481	0,0254	0,1968	0,0637	0,7395	0,0000
0,7274	0,0404	0,1193	0,1129	0,4743	0,0604	0,4401	0,0252	0,2171	0,0777	0,7052	0,0000

Tabela IV.26: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Succínico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração						Média
K₁	0,5189	0,5031	0,5285	0,5353	0,5483	0,5846	0,5365
K₂	4,9909	4,8867	4,5291	4,1827	4,1338	3,7671	4,4151
S_{1/2}	9,6183	9,7137	8,5698	7,8134	7,5391	6,4440	8,2831

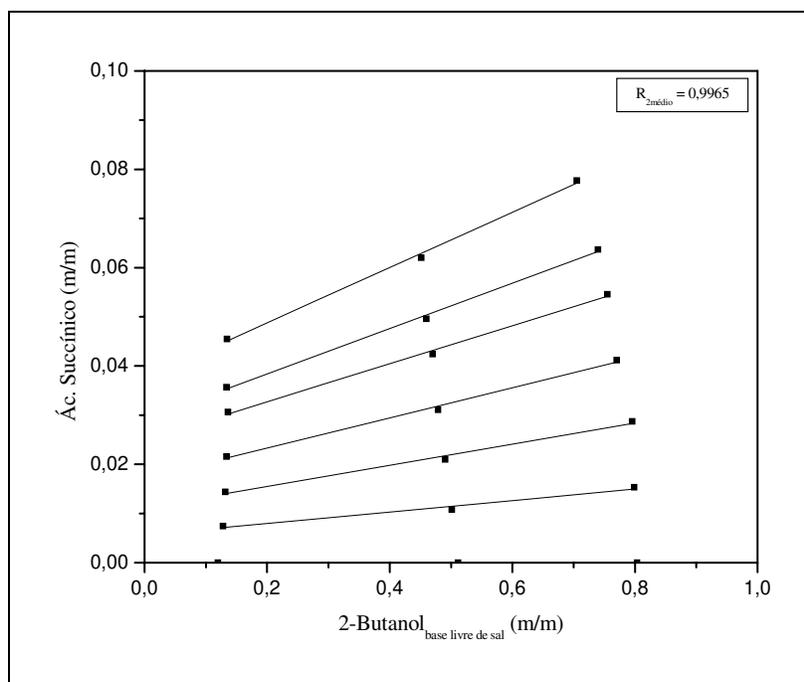


Figura IV.13: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol/ 2,5 % m/m MgCl₂.

Tabela IV.27: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

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
0,8277	0,0000	0,0483	0,1240	0,4756	0,0000	0,4994	0,0250	0,1492	0,0000	0,8475	0,0033
0,8003	0,0378	0,0514	0,1105	0,4771	0,0502	0,4474	0,0253	0,1529	0,0611	0,7860	0,0000
0,8216	0,0075	0,0497	0,1212	0,4758	0,0104	0,4885	0,0253	0,1363	0,0143	0,8494	0,0000
0,8088	0,0188	0,0496	0,1228	0,4765	0,0258	0,4724	0,0253	0,1328	0,0329	0,8343	0,0000
0,8057	0,0285	0,0513	0,1145	0,4741	0,0394	0,4613	0,0252	0,1418	0,0486	0,8096	0,0000
0,7848	0,0486	0,0500	0,1166	0,4767	0,0633	0,4347	0,0253	0,1566	0,0761	0,7673	0,0000

Tabela IV.28: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Succínico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Succínico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 % m/m MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,4542	0,4127	0,4085	0,4296	0,4651	0,4340
K₂	3,8428	4,7436	4,3538	4,1626	3,6498	4,1505
S_{1/2}	8,4605	11,4932	10,6581	9,6892	7,8472	9,6296

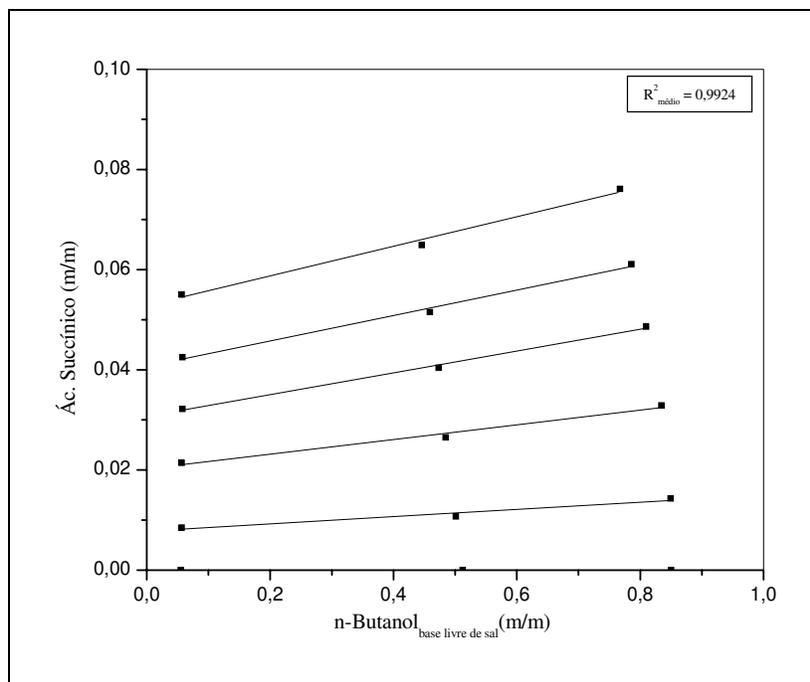


Figura IV.14: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol/ 2,5 % m/m MgCl₂.

Tabela IV.29: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

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
0,8091	0,0000	0,0841	0,1068	0,5079	0,0000	0,4680	0,0241	0,1683	0,0000	0,8242	0,0075
0,7727	0,0663	0,0838	0,0772	0,4796	0,0492	0,4481	0,0231	0,1904	0,0325	0,7652	0,0119
0,7257	0,1185	0,0837	0,0721	0,4691	0,0904	0,4172	0,0233	0,2090	0,0606	0,7090	0,0214
0,6782	0,1736	0,0774	0,0708	0,4379	0,1357	0,4031	0,0233	0,2203	0,0927	0,6510	0,0360
0,6325	0,2254	0,0748	0,0673	0,4149	0,1834	0,3763	0,0254	0,2324	0,1328	0,5936	0,0412
0,5869	0,2721	0,0764	0,0646	0,4098	0,2301	0,3337	0,0264	0,2381	0,1721	0,5288	0,0610

Tabela IV.30: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Tartárico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ 2-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,5257	0,5679	0,5993	0,6339	0,6619	0,5977
K₂	1,0444	1,0084	0,9851	1,0164	1,0320	1,0173
S_{1/2}	1,9868	1,7757	1,6439	1,6036	1,5590	1,7138

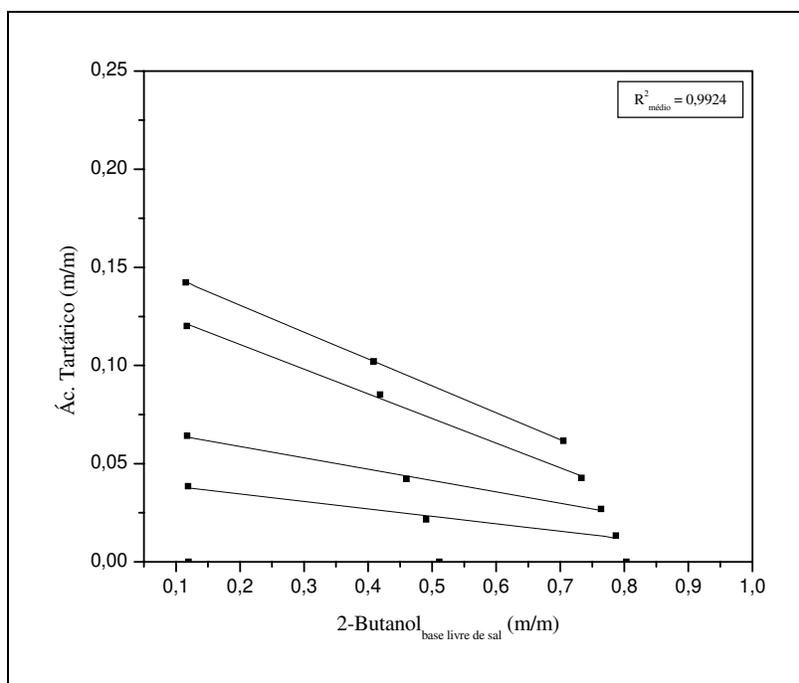


Figura IV.15: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂.

Tabela IV.31: Dados quaternários de equilíbrio líquido-líquido para o sistema (fração mássica): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

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
0,8277	0,0000	0,0483	0,1240	0,4756	0,0000	0,4994	0,0250	0,1492	0,0000	0,8475	0,0033
0,8198	0,0839	0,0487	0,0476	0,4859	0,0503	0,4382	0,0256	0,1534	0,0231	0,8235	0,0000
0,7445	0,1459	0,0455	0,0641	0,4736	0,1018	0,3997	0,0249	0,1671	0,0450	0,7879	0,0000
0,6965	0,2159	0,0441	0,0435	0,4748	0,1492	0,3510	0,0250	0,1836	0,0706	0,7458	0,0000
0,6395	0,2706	0,0422	0,0477	0,4740	0,2010	0,3001	0,0249	0,2038	0,0989	0,6973	0,0000
0,6160	0,2939	0,0407	0,0494	0,4811	0,2411	0,2525	0,0253	0,2179	0,1126	0,6639	0,0056

Tabela IV.32: Valores dos coeficientes de distribuição para a Água (1) e o Ácido Tartárico (2) e a seletividade (S) do solvente no sistema (calculados em fração molar): Água (1)/ Ácido Tartárico (2)/ n-Butanol (3)/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂ (4).

	Linha de Amarração					Média
K₁	0,4469	0,4844	0,5236	0,5722	0,6024	0,5259
K₂	0,6576	0,6656	0,6496	0,6562	0,6525	0,6563
S_{1/2}	1,4714	1,3742	1,2405	1,1468	1,0831	1,2632

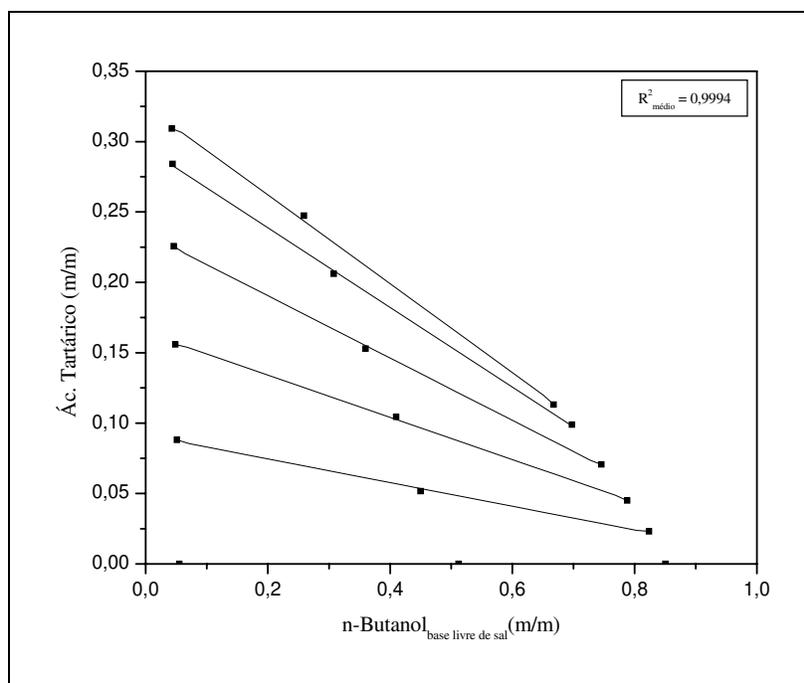


Figura IV.16: Diagrama de Equilíbrio em base livre de sal (fração mássica) a 25°C para o sistema: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol/ 2,5 %_{m/m} MgCl₂.

Analisando-se os dados experimentais, pôde-se concluir que o 2-Butanol seria um bom extratante para os ácidos orgânicos em estudo, com exceção do ácido succínico, apresentando um bom coeficiente de distribuição caso não apresentasse uma região de duas fases muito estreita, devido à alta solubilidade mútua entre água-2-Butanol, como representado nos sistemas ternários das Figuras IV.1, IV.3, IV.5 e IV.7.

Comparando-se o n-Butanol com o 2-Butanol, observa-se que o coeficiente de distribuição para a maioria dos ácidos com o n-Butanol é menor que com o 2-Butanol, com exceção do ácido succínico, mas a região de duas fases é consideravelmente maior, diminuindo muito a solubilidade da água na fase alcoólica.

Para o ácido succínico, o n-Butanol se comporta como sendo um extratante mais adequado que o 2-Butanol, apresentando valores consideravelmente maiores para os coeficientes de distribuição, a seletividade do extratante e a região heterogênea (Figura IV.6).

Para ambos os extratantes (2-Butanol e n-Butanol), tanto para os sistemas ternários quanto para os quaternários, observa-se um aumento no coeficiente de distribuição dos ácidos na seguinte ordem: ácido tartárico < ácido cítrico < ácido málico < ácido succínico. Dentre os ácidos estudados, observa-se que o ácido succínico é o mais facilmente extraído para a fase orgânica. O ácido succínico apresenta uma polaridade menor, pois é apenas dicarboxílico enquanto os outros ácidos são hidroxí-policarboxílicos. Dessa forma pode-se concluir que quanto menor a polaridade, menores são as interações com a água e mais “livre” se encontra o ácido para ser extraído pela fase orgânica. Esta analogia se reforça quando o ácido tartárico é analisado, pois apresenta os menores valores de coeficiente de distribuição e pode ser considerado o ácido mais polar, pois é di-hidroxi e dicarboxílico, apresentando uma forte ligação com a água o que torna então o ácido menos extraível pela fase orgânica. As ligações com a água são as pontes de hidrogênio que ocorrem entre grupos carboxilas e hidroxilas do ácido com as moléculas de água. Dessa forma, quanto maior o número de grupos carboxilas e hidroxilas na molécula do ácido, maior o número de interações com a água e menos extraível se torna o ácido para a fase orgânica.

Os menores aumentos nos coeficientes de distribuição, com o efeito “*salting out*”, foram apresentados pelos ácidos cítrico e málico e os maiores valores para os ácidos succínico e tartárico, sendo em média o dobro quando comparados aos sistemas ternários.

Os sistemas quaternários apresentaram uma melhora na região heterogênea quando comparados aos respectivos sistemas ternários, diminuindo muito a composição de água na fase orgânica, causada pelo efeito “*salting out*”. Todos os sistemas quaternários apresentaram um aumento significativo na seletividade do extratante quando comparado aos sistemas ternários, assim como um conseqüente aumento dos coeficientes de distribuição para a maioria ácidos orgânicos também foi observado.

Nas Figuras seguintes, está ilustrada a influência do efeito “*salting out*” para os sistemas com ácido cítrico (Figuras IV.17, IV.18 e IV.19), ácido málico (Figuras IV.20, IV.21 e IV.22), ácido tartárico (Figuras IV.23, IV.24 e IV.25) e para o ácido succínico (Figuras IV.26, IV.27 e IV.28), em relação à formação da região heterogênea, coeficientes de distribuição e seletividade, respectivamente.

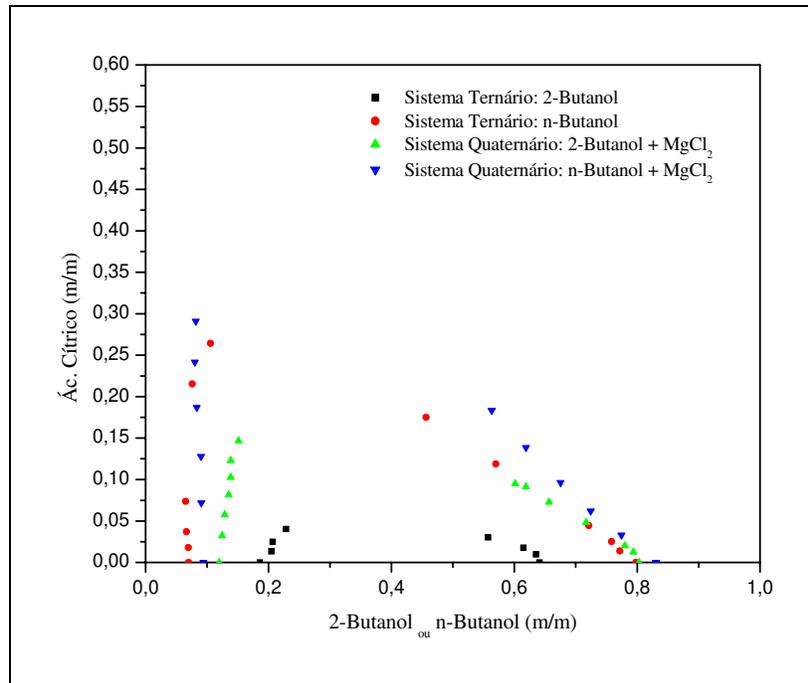


Figura IV.17: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas de Ácido Cítrico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

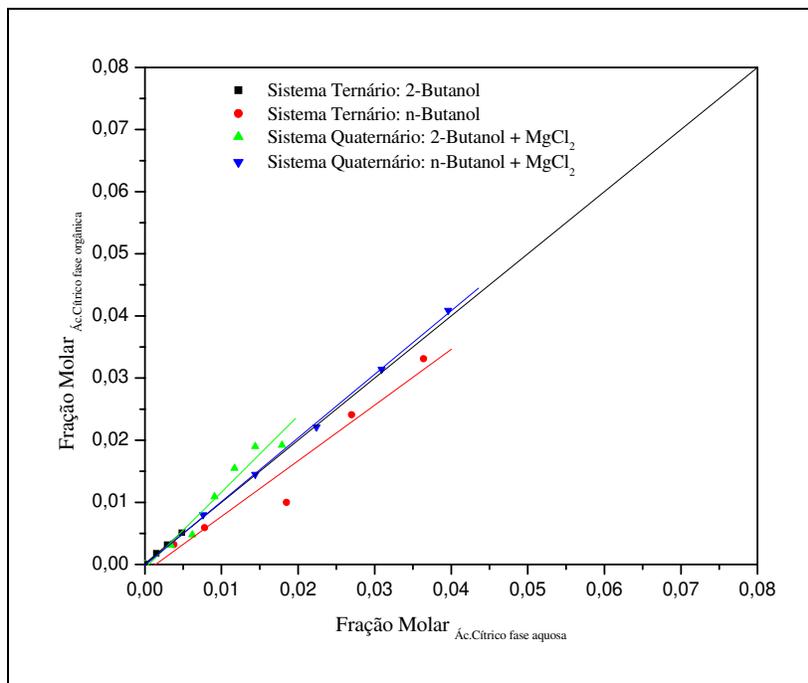


Figura IV.18: Diagrama de distribuição para os sistemas de Ácido Cítrico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

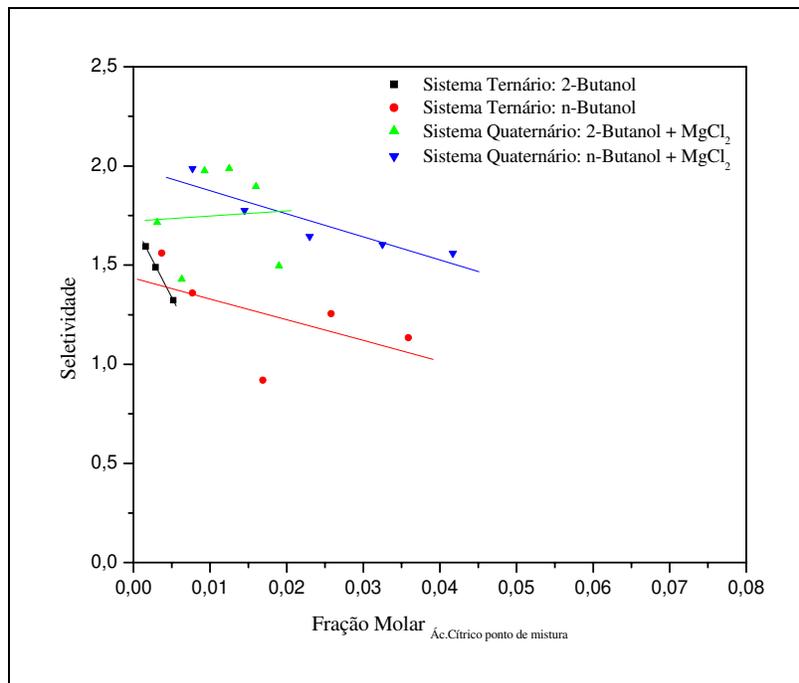


Figura IV.19: Seletividade versus composição de Ácido Cítrico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

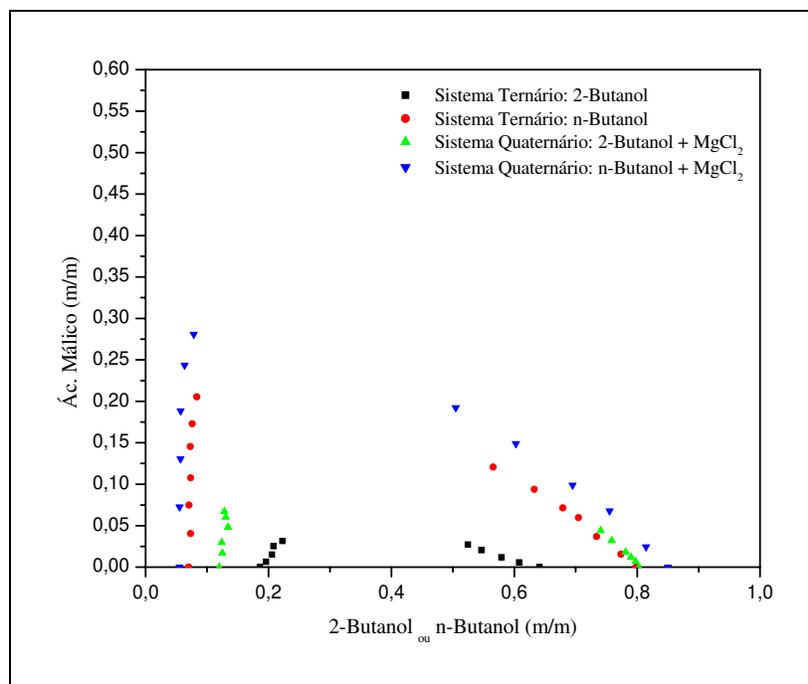


Figura IV.20: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas de Ácido Málico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

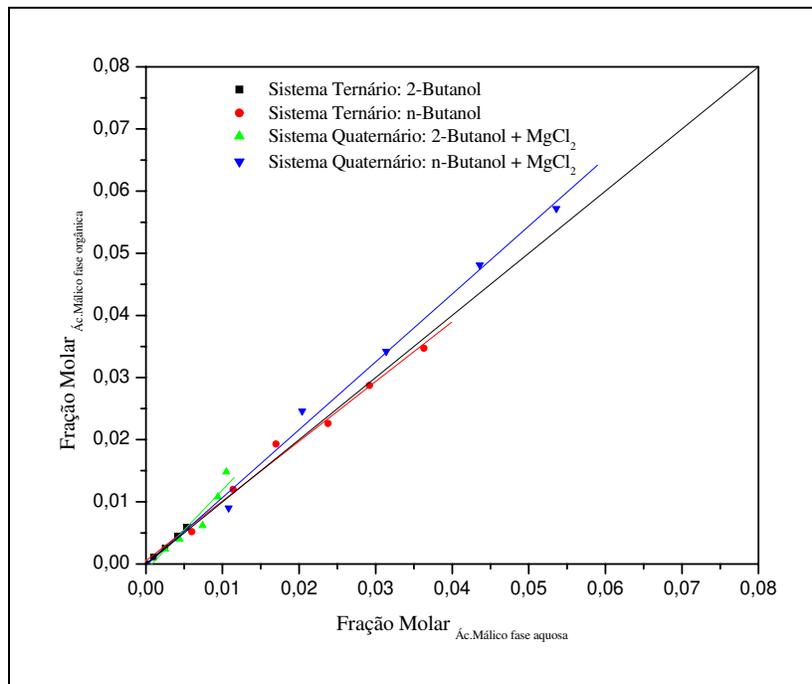


Figura IV.21: Diagrama de distribuição para os sistemas de Ácido Málico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl_2 e n-Butanol + MgCl_2 .

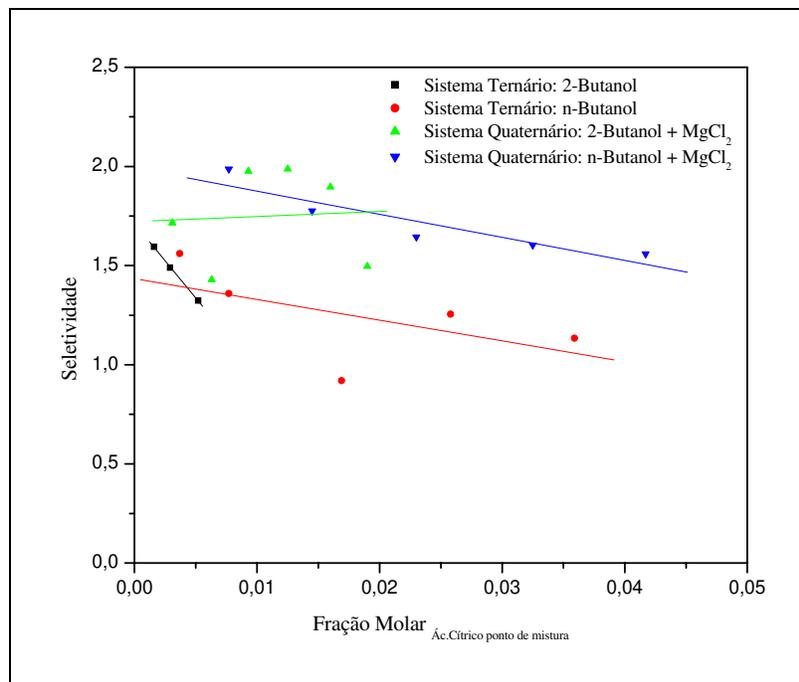


Figura IV.22: Seletividade versus composição de Ácido Málico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl_2 e n-Butanol + MgCl_2 .

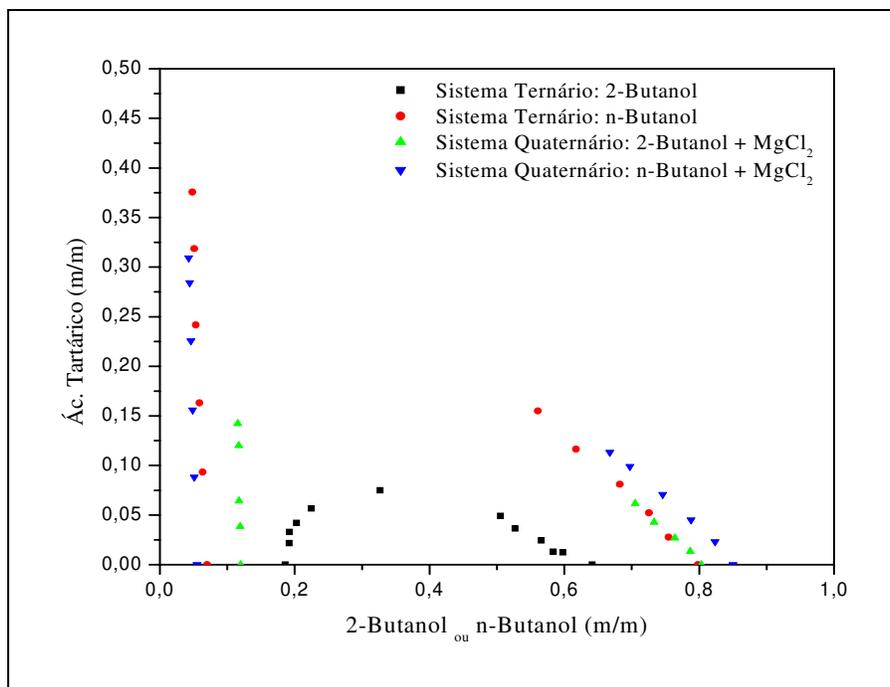


Figura IV.23: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas de Ácido Tartárico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

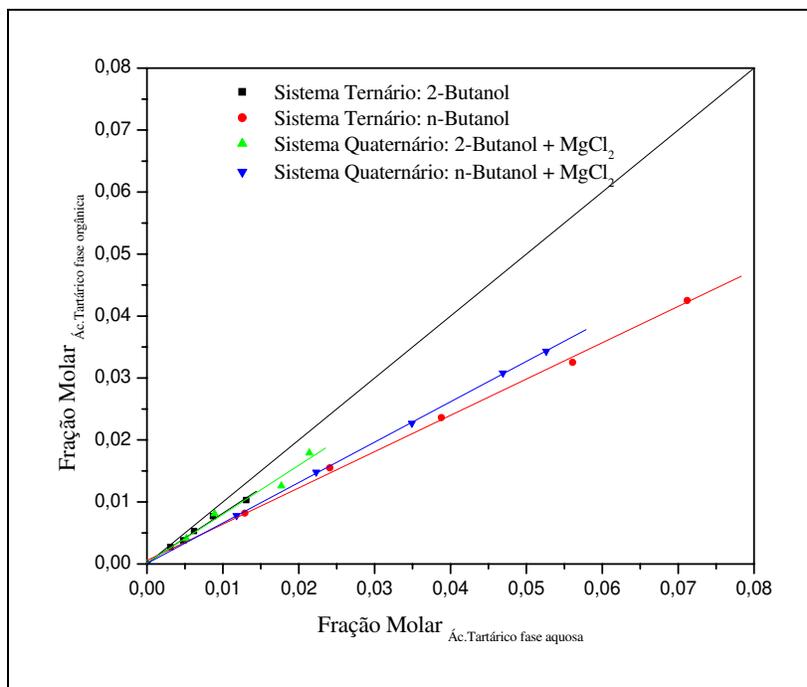


Figura IV.24: Diagrama de distribuição para os sistemas de Ácido Tartárico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

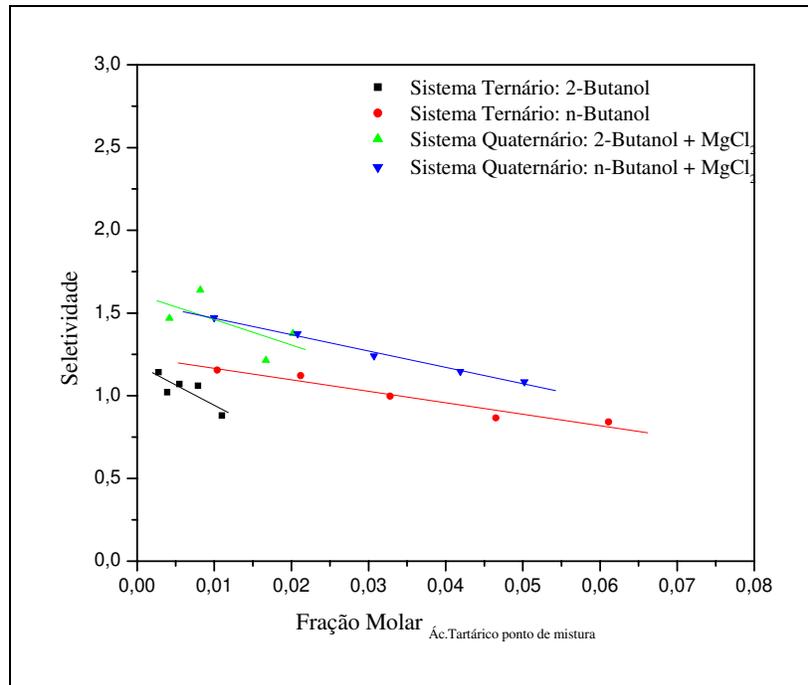


Figura IV.25: Seletividade versus composição de Ácido Tartárico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl_2 e n-Butanol + MgCl_2 .

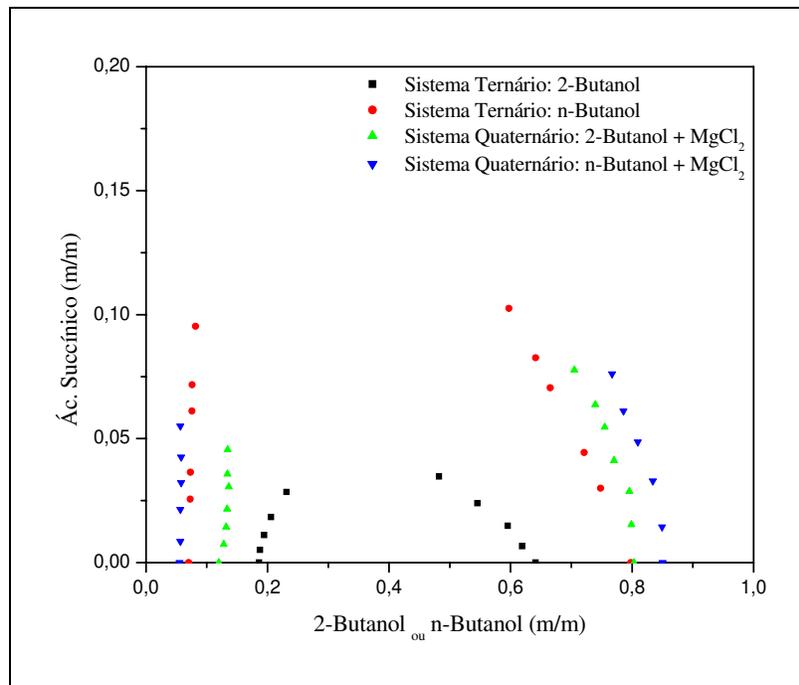


Figura IV.26: Comparação dos dados de equilíbrio experimentais a 25°C dos sistemas de Ácido Succínico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl_2 e n-Butanol + MgCl_2 .

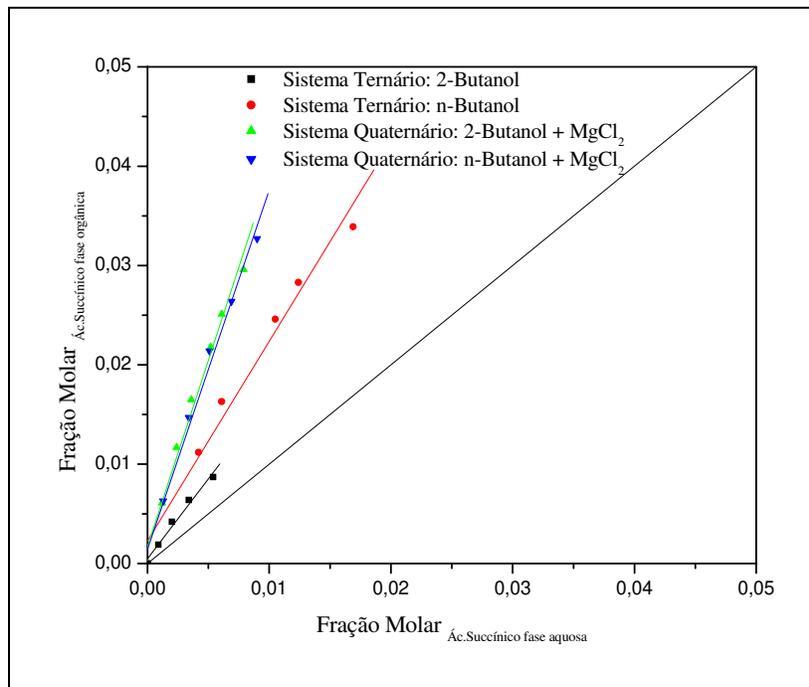


Figura IV.27: Diagrama de distribuição para os sistemas de Ácido Succínico com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

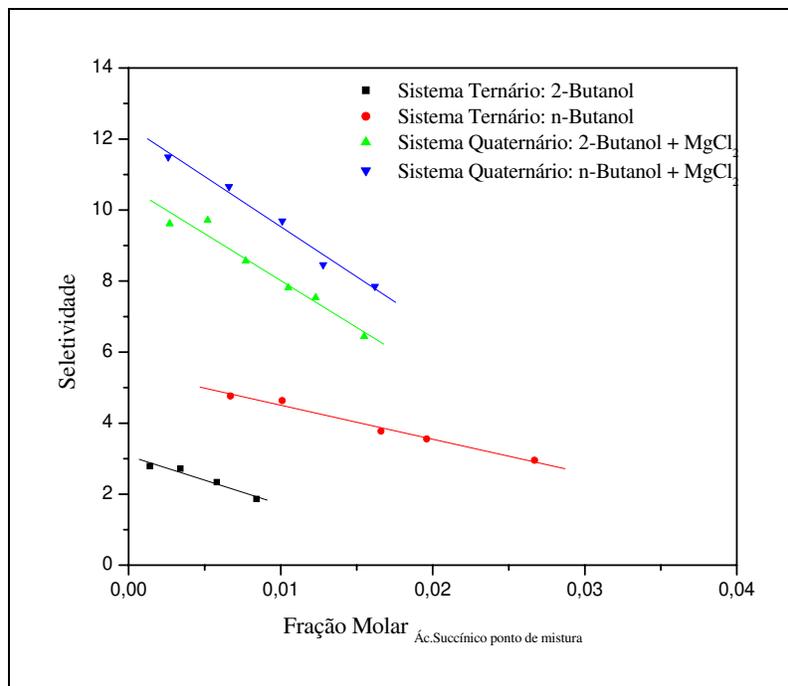


Figura IV.28: Seletividade versus composição de Ácido Succínico no ponto de mistura para os sistemas com 2-Butanol, n-Butanol, 2-Butanol + MgCl₂ e n-Butanol + MgCl₂.

Os resultados obtidos com os dados experimentais, mostram que a adição de eletrólitos fortes (Mg^{2+} e Cl^-), afetam a solubilidade dos ácidos orgânicos nos extratantes estudados. Os resultados mostram que os coeficientes de distribuição e a seletividade dos extratantes para extração dos ácidos aumentam na presença dos eletrólitos.

O efeito da adição do sal aos sistemas com os ácidos orgânicos, ilustrado nas Figuras IV.17 a IV.28, descreve o mesmo comportamento apresentado para todos os sistemas quaternários. Uma considerável diminuição da composição de água na fase orgânica foi observada, pois a adição do sal no meio altera a miscibilidade parcial entre a água e o álcool. O aumento na região de duas fases, causado pelo efeito “*salting out*”, foi bem acentuado principalmente nos sistemas com 2-Butanol, pois a região heterogênea do sistema ternário é muito estreita. A adição do sal no meio aumentou também os coeficientes de distribuição tanto para os sistemas com 2-Butanol como para o 1-Butanol, em consequência, um aumento na seletividade também pode ser notado.

Todas as conclusões obtidas para os sistemas quaternários desse trabalho, como o aumento da região heterogênea, a diminuição da composição de água na fase orgânica e o aumento do coeficiente de distribuição dos ácidos orgânicos, já eram esperadas. Como mencionado anteriormente, os trabalhos de LINTOMEN (1999) e LINTOMEN *et al.* (2001) estudaram o efeito “*salting out*” para os sistemas ternários Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol ou n-Butanol com a adição do sal inorgânico NaCl, os resultados dos estudos foram similares aos aqui apresentados para outros ácidos orgânicos com $MgCl_2$.

IV.2 - Dados de Densidade e pH

Para estimar a densidade das soluções de ácidos, tanto na fase aquosa como na fase alcoólica, para o cálculo das densidades de soluções ternárias (água + ácido orgânico + álcool) e quaternárias (água + ácido orgânico + álcool + sal), uma equação semiempírica foi testada. A equação é dependente de dados de densidades de soluções binárias (soluto + solvente) como pode ser observado abaixo (NINNI e MEIRELLES, 2001):

$$\rho_{mix} - \rho_S = \sum_{i,j \neq w} (\rho_i - \rho_S) \quad (IV.2)$$

onde ρ_{mix} , ρ_S e ρ_i representam a densidade da mistura multicomponente, densidade do solvente (água na fase aquosa e álcool na fase alcoólica) e a densidade da solução aquosa binária contendo i .

Como mencionada anteriormente, as medidas de densidade das soluções foram feitas em triplicata e os valores médios foram usados no estudo.

Com o objetivo de observar a influência da adição dos sais na acidez do meio foram medidos dados de pH a diferentes composições de ácidos em meio aquoso. Os dados de pH para as soluções aquosas de cada ácido, obtidos no estudo das densidades das soluções, foram utilizados para a modelagem desta propriedade.

Portanto, foram medidas as densidades das soluções binárias (soluto + solvente) e o pH das soluções binárias (água + ácido orgânico) como pode ser observado nas Figuras A.1 a A.11, apresentadas no Anexo I. Aos dados de densidade experimentais obtidos a 25°C das soluções binárias, foram ajustadas equações lineares e aos dados de pH em meio aquoso, foram ajustados polinômios do segundo grau.

O estudo da aplicabilidade da equação semiempírica na predição das densidade das soluções de ácidos é apresentado e discutido no Anexo I.

IV.3 – Determinação Experimental das Constantes de Dissociação

Na determinação experimental das constantes de dissociação foi utilizado o método de titulação linear descrito por ALEIXO e GODINHO (1987). Os métodos de titulação lineares são considerados mais simples do ponto de vista matemático, facilitando a elaboração dos cálculos, permitindo também uma representação gráfica que fornece uma visualização mais clara sobre o sistema em estudo, quanto à caracterização das espécies realmente presentes. São utilizadas as funções de Gran modificadas para a apresentação das equações lineares referentes a essas funções de uma forma generalizada.

Dessa forma, para uma titulação potenciométrica com base forte de uma mistura de HA_n ácidos com n variando de 0 até N , sendo HA_0 o ácido forte e HA_1, HA_2, \dots, HA_N os ácidos fracos, e a partir das equações de balanço de massa e condições de eletroneutralidade, chega-se à função de Gran modificada FHA_0 para o ácido forte HA_0 :

$$F_{HA_0} = V_{HA_0} \cdot C_B - VC_B = \left([H^+] - [OH^-] \right) (V_0 + V) - \sum_{n=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{(n-1)}}) C_B \cdot A_n \quad (IV.3)$$

e as funções FHA_n para os ácidos fracos HA_n , com n variando de 1 até N , são dadas por:

$$F_{HA_n} = V_{HA_n} \cdot K_{HA_n} - V \cdot K_{HA_n} = \left([H^+] - [OH^-] \right) (V_0 + V) \cdot \frac{(K_{HA_n} + [H^+])}{C_B} + (V - V_{HA_0}) [H^+] + (V_{HA_{(n-1)}} - V_{HA_0}) K_{HA_n} - \left[\sum_{j=1, n \rangle 1}^{n-1} (V_{HA_j} - V_{HA_{(j-1)}}) A_j + \sum_{j=n+1}^N (V_{HA_j} - V_{HA_{(j-1)}}) A_j \right] \cdot (K_{HA_n} + [H^+]) \quad (IV.4)$$

Os termos que aparecem nas equações acima, VHA_0 e VHA_n , representam o volume total de base forte para a neutralização de cada componente ácido presente. Portanto, os volumes de solução padrão de base forte necessários para neutralizar cada um dos componentes ácidos presentes são: $VHA_0, (VHA_1 - VHA_0), (VHA_2 - VHA_1), \dots, (VHA_N - VHA_{N-1})$, C_B e V são, respectivamente, a composição e o volume de base adicionada, K_{HA_n} é a constante de dissociação do ácido fraco HA_n dada por:

$$K_{HA_n} = \frac{[H^+][A_n^-]}{[HA_n]} \quad (IV.5)$$

e o termo A_n é expresso por:

$$A_n = \frac{K_{HA_n}}{(K_{HA_n} + [H^+])} \quad (IV.6)$$

V_0 é o volume inicial da titulação, $[H^+]$ e $[OH^-]$ são as concentrações dos íons Hidrogênio e Hidroxila, respectivamente. Os termos VHA_j , KHA_j e A_j , que aparecem na equação (IV.4), têm significado análogo aos termos VHA_n , KHA_n e A_n .

Os sistemas para os quais essas equações são utilizadas precisam necessariamente conter um ácido forte junto com os ácidos fracos. Se uma dada amostra for constituída apenas de ácidos fracos, o ácido forte poderá ser adicionado. Esta metodologia foi usada nesse trabalho, uma vez que as amostras continham, apenas os ácidos orgânicos de interesse. Isto assegurou a protonação completa dos ácidos fracos, e o excesso de ácido forte foi determinado pela equação (IV.3).

Para o tratamento dos dados experimentais, o que envolve um cálculo iterativo, foi desenvolvido um software em linguagem FORTRAN (Anexo II). O programa foi generalizado para a determinação das constantes de dissociação de qualquer tipo de ácido orgânico, tanto tricarboxílico (como o ácido cítrico), reproduzindo o experimento realizado por ALEIXO e GODINHO (1987), como ácidos mono e dicarboxílicos (ácidos málico, succínico e tartárico). Para iniciar a execução do programa, necessita-se da montagem de um arquivo de dados de entrada contendo o número de carboxilas do ácido (mono=1, di=2 e tricarboxílico=3), o valor de K_w corrigido (constante de dissociação da água no meio iônico) e os dados de titulação potenciométrica. O arquivo de saída fornece os valores das constantes de dissociação e os desvios calculados das mesmas.

Após o estudo detalhado do procedimento matemático e a montagem do programa, foram feitos diversos testes da aplicabilidade do método para os outros ácidos orgânicos de interesse. É importante ressaltar que o método de ALEIXO e GODINHO (1987) foi aplicado para soluções aquosas de ácido cítrico. Nesse trabalho, além da aplicabilidade do método para fase aquosa, testes para a extensão do método na determinação das constantes de dissociação em meio aquoso-orgânico também foram feitos.

A Tabela IV.33 apresenta os resultados do método de ALEIXO e GODINHO (1987) para os dados de pK em solução aquosa a 25 °C dos ácidos cítrico, málico, succínico e tartárico reproduzidos experimentalmente.

Tabela IV.33: Comparação dos resultados de pK obtidos com o Método de ALEIXO e GODINHO (1987) e dados publicados na literatura a 25°C.

Ácido	pK ₁ ^{lit}	pK ₁ ^{exp}	pK ₂ ^{lit}	pK ₂ ^{exp}	pK ₃ ^{lit}	pK ₃ ^{exp}
Cítrico ^{*1}	2,95225	2,96345	4,32999	4,41196	5,28345	5,28560
Málico ^{*2}	3,45842	3,46595	5,09745	5,12831	NA	NA
Succínico ^{*3}	4,20	4,18696	5,64	5,62531	NA	NA
Tartárico ^{*2}	3,04096	3,02005	4,36653	4,29941	NA	NA

^{*1} ALEIXO e GODINHO (1987)

^{*2} VELEZMORO (1998)

^{*3} KERTEST e KING (1985)

NA – não aplicável

Analisando-se os dados da Tabela IV.33, pode-se observar que a utilização das funções de Gran Modificadas em titulações potenciométricas para a determinação das constantes de dissociação de ácidos fracos em meio aquoso apresentou bons resultados para todos os ácidos orgânicos estudados. O erro relativo médio obtido entre os dados experimentais e os publicados na literatura foi de 0,65796%.

Após a validação do método na determinação das constantes de dissociação em meio aquoso foram, então, realizados experimentos para a determinação em meio aquoso-orgânico. Foram montadas soluções a diferentes proporções de água/2-Butanol para a determinação dos pK's do ácido cítrico. Objetivou-se o estudo inicial do ácido cítrico, uma vez que, dentre os ácidos orgânicos de interesse, é o ácido que apresenta o maior número de hidrogênios ionizáveis, portanto, o caso de estudo mais complexo. Sendo assim, pensou-se que, sendo o método aplicável para o ácido cítrico, poderia ser aplicável para os outros ácidos.

Na Figura IV.29, são apresentados alguns valores de pK's obtidos a diferentes proporções de água/2-Butanol. Analisando-se a figura, pode-se observar que não há uma tendência definida nos dados obtidos a diferentes concentrações de álcool no meio. Esperava-se que o sistema estudado seguisse o mesmo comportamento de sistemas similares apresentados na literatura aberta (AZAB *et al.*, 1997 e EL-NAGGAR, 1998), ou seja, o aumento da composição de álcool no meio causasse um aumento nos valores dos pK's, *i.e.*, uma diminuição nas constantes de dissociação fosse obtida.

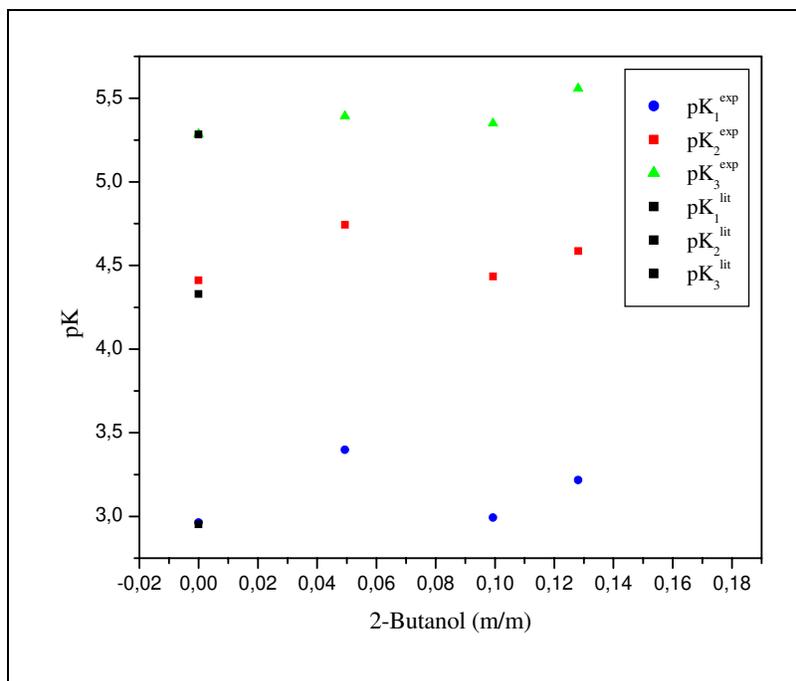


Figura IV.29: Gráfico dos valores de pK's do ácido cítrico obtido a diferentes proporções de água/2-Butanol a 25°C.

Os dados experimentais de AZAB *et al.* (1997) para a determinação dos pK's do ácido tartárico em meio Água/ Metanol foram apresentados na Figura IV.30. Nesse gráfico, pode-se observar a tendência de aumento dos pK's e a linearidade dos pontos experimentais, como esperado. Os dados apresentados também foram determinados por análises potenciométricas, e as funções de Gran modificadas foram substituídas por um modelo matemático complexo não detalhado completamente no estudo.

Analisando-se os dados experimentais obtidos para o ácido cítrico em meio aquoso-orgânico com o procedimento matemático sugerido por ALEIXO e GODINHO (1987), conclui-se que o modelo não é diretamente aplicável aos sistemas aqui estudados, uma vez que apresenta tendência de resultados diferentes aos relatados na literatura. A tendência apresentada no aumento dos pK's com o aumento da composição do solvente orgânico não é nítida e os erros experimentais parecem elevados. Para que o uso das funções de Gran modificadas seja aplicável a sistemas em meio aquoso-orgânico, melhorias no modelo devem ser realizadas.

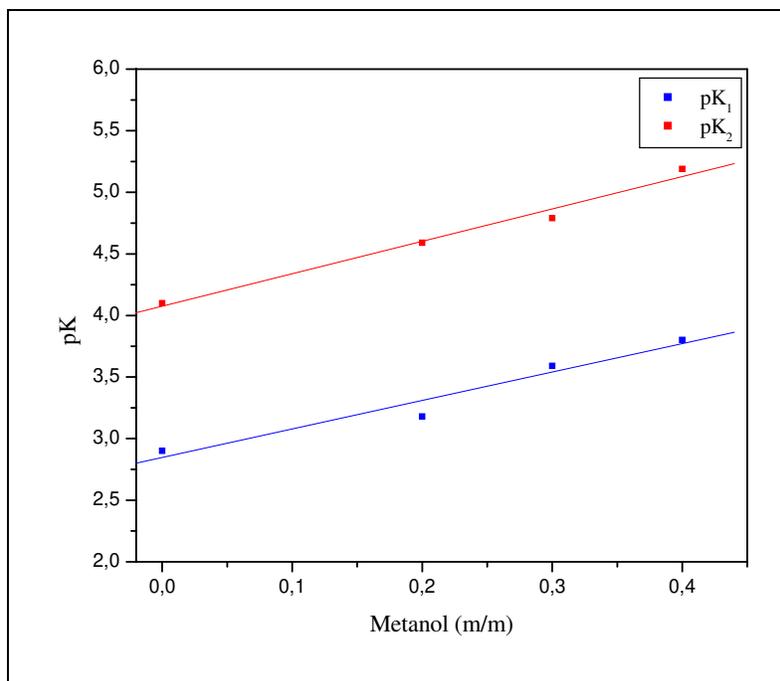


Figura IV.30: Gráfico dos valores de pK's do ácido tartárico obtidos a diferentes proporções de água/Metanol a 25°C (AZAB *et al.*, 1997).

O aumento dos pK's relatados na literatura (AZAB *et al.*, 1997 e EL-NAGGAR, 1998) com o aumento da composição do solvente orgânico, provavelmente ocorre devido a uma diminuição na polaridade do solvente misto. Os alcoóis de cadeia curta são totalmente miscíveis em água e relativamente mais polares que o 2-Butanol e o n-Butanol. Esse aspecto nos permite fazer duas observações. A primeira de ordem teórica, sendo o Butanol menos polar que o Etanol e o Metanol, a tendência do aumento de pK deveria ser mais acentuada. Outra observação é de ordem experimental, pois o Butanol é parcialmente miscível em água enquanto os alcoóis de cadeia curta são completamente miscíveis. A técnica experimental descrita por ALEIXO e GODINHO (1987) exige a adição de um ácido forte (HCl) e um sal (NaNO₃) para manter a força iônica constante. Os eletrólitos adicionais introduzem o efeito “*salting out*” que reduz a solubilidade do Butanol em água, prejudicando a determinação experimental dos dados, aumentando as incertezas e os erros experimentais. Será necessário aprimoramento da técnica e novos testes experimentais para que a metodologia experimental de ALEIXO e GODINHO (1987) seja aplicável a todos os sistemas de interesse,. Esse estudo se encontra fora do escopo do trabalho.

IV.4 - Conclusões

De acordo com os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais apresentados nesse capítulo, pôde-se concluir que a adição do sal aos sistemas ternários com 2-Butanol e n-Butanol favorece bastante a recuperação de todos os ácidos orgânicos estudados. Para avaliar a viabilidade do processo de extração líquido-líquido na recuperação dos ácidos de interesse, simulações do processo foram realizadas utilizando o Simulador comercial ASPEN Plus, e serão apresentadas e discutidas no Capítulo VI.

Conforme relatado anteriormente o método de determinação experimental das constantes de dissociação estudado nesse capítulo, baseados no trabalho de ALEIXO e GODINHO (1987), não foi eficiente para determinação das constantes na fase orgânica. Desta forma optou-se por descartar o efeito da dissociação parcial dos ácidos fracos na modelagem termodinâmica desenvolvida no Capítulo V. Diversos estudos encontrados na literatura aberta, relatam diferentes metodologias experimentais para a determinação das constantes de dissociação de ácidos orgânicos. Trabalhos como JANO e HARDCASTLE (1999) e ALMASIFAR *et al.* (1997) relatam a espectrofotometria e a cromatografia líquida em fase reversa de alto desempenho como metodologias analíticas adequadas para a determinação experimental das constantes de dissociação em meio aquoso-orgânico, apresentando uma excelente precisão analítica. A aplicabilidade de técnicas mais complexas para determinação das constantes de dissociação dos ácidos orgânicos em meio aquoso-alcoólico (Água-Butanol) é sugerida para trabalhos futuros.

CAPÍTULO V - MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram utilizados para o ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL, NRTL Eletrolítico e do método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen, empregados no cálculo dos coeficientes de atividade.

Os ajustes dos parâmetros de interação nas modelagens termodinâmicas estudadas foram conduzidos pela minimização da função objetivo de composições, utilizando o Método Simplex Modificado, conforme equação abaixo:

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

onde w é a fração mássica nas fases aquosa I e orgânica II , D é o número de grupos de dados, N e C são o número de “*tie-lines*” (linhas de amarração) e o número de componentes no grupo de dados m . $\sigma_{w_{inm}^I}$ e $\sigma_{w_{inm}^{II}}$ são os desvios padrões observados nas composições de ambas as fases líquidas.

V.1 - Modelos Moleculares: NRTL e NRTL Eletrolítico

O ajuste dos parâmetros do modelo NRTL original foi feito segundo procedimento desenvolvido por STRAGEVITCH e d'AVILA (1997), programa TML-LLE versão 2.0. Foram ajustados todos os parâmetros (A_{ij} , A_{ji} e α_{ij}), com exceção dos parâmetros água-ácido cítrico, água-2-Butanol, água-n-Butanol, ácido cítrico-2-Butanol e ácido cítrico-n-Butanol, ajustados anteriormente e publicados em LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001). Para o ajuste dos parâmetros foi montado um único banco de dados contendo todos os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais e os parâmetros foram ajustados até a minimização da função objetivo.

Na primeira abordagem de modelagem termodinâmica do modelo NRTL original, o sal e todos os ácidos orgânicos foram considerados como moléculas simples, isto é, os fenômenos das dissociações total e parcial não foram considerados. O desvio global médio obtido nos ajustes foi de 1,9147 %.

Na Tabela V.1 são apresentados os parâmetros ajustados do modelo NRTL para todos os componentes dos sistemas.

Tabela V.1: Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (1ª Modelagem) onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ Ácido Málico (3)/ Ácido Tartárico (4)/ Ácido Succínico (5)/ MgCl₂ (6)/ 2-Butanol (7)/ n-Butanol (8).

T(°C)	par ij	A _{ij} (K)	A _{ji} (K)	α
25	12	294,85 *	4100,20 *	0,37702 *
	13	-7024,20	2651,20	0,186540
	14	-3349,50	1739,60	0,157520
	15	-3120,80	11717,00	0,198510
	16	7384,30	-2378,80	0,203760
	17	886,48 *	156,50 *	0,47000 *
	18	1613,90 *	-349,87 *	0,20000 *
	26	5216,70	688,87	0,171510
	27	-404,94 *	2216,50 *	0,20436 *
	28	75,967 *	3367,60 *	0,20296 *
	36	-2716,80	1940,30	0,469990
	37	-514,90	-2227,00	0,352830
	38	-61,888	-3561,50	0,241190
	46	-2013,90	-520,47	0,445950
	47	-429,44	-2043,70	0,348770
	48	420,34	928,69	0,113580
	56	817,57	1001,90	0,030000
	57	-661,99	-1931,20	0,470000
	58	-256,28	-0,51463	0,467090
67	-159,57	1276,50	0,233820	
68	-665,32	1075,80	0,291440	

* LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001).

Os parâmetros de interação moleculares (A_{ij} e A_{ji}) do modelo termodinâmico NRTL original para sistemas contendo sais podem atingir valores muito elevados da ordem de $\pm 30.000,00$ devido à alta instabilidade causada pela presença de eletrólitos fortes. O fator de não aleatoriedade (α_{ij}) em sistemas com ausência de eletrólitos pode variar entre 0,2 a 0,47. Nos sistemas onde há presença de sais e/ou ácidos, conseqüentemente, existem eletrólitos provenientes da dissociação parcial ou total, o estudo de LIU e WATANASIRI (1996) fixa esse fator de não aleatoriedade em 0,2 para a modelagem do NRTL Eletrolítico, mas relata que podem ser encontrados valores bem inferiores que 0,2 para o fator de interação entre o solvente “*salted out*” e o sal, por exemplo em um sistema contendo Água/ isoPropanol/ Eletrólito foram encontrados valores do fator de não aleatoriedade em torno de 0,03.

Desta forma, os valores máximo e mínimo assumidos para os parâmetros A_{ij} e A_{ji} , foram ± 20.000 , valores superiores ou inferiores, não foram usados uma vez que nenhum dos parâmetros tendeu ao limite imposto e a minimização da função objetivo foi obtida neste intervalo. Para o ajuste do fator de não aleatoriedade foi fixado a faixa de 0,03 a 0,47.

No ajuste dos parâmetros para o modelo NRTL Eletrolítico, o simulador comercial ASPEN PLUS foi usado. O simulador é capaz de ajustar modelos termodinâmicos a dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente, tornando possível a obtenção de parâmetros de interação binários que possam representar sistemas com componentes que não se encontram no banco de dados, assim como, a introdução de melhores parâmetros, previamente selecionados pelo usuário.

Para a modelagem do NRTL Eletrolítico, a água e os extratantes (2-Butanol ou n-Butanol) foram considerados como espécies moleculares simples. O sal ($MgCl_2$) foi considerado como totalmente dissociado em ambas as fases. Todos os ácidos orgânicos também foram tratados como moléculas simples tanto na fase aquosa como na orgânica, isto é, as reações de dissociação parcial dos ácidos orgânicos não foram consideradas. A interação entre os ácidos orgânicos e os eletrólitos provenientes da dissociação do sal (Mg^{2+} e Cl^-) também não foi considerada, uma vez que se considerou mais relevante as interações dos íons salinos com os solventes (água e álcool) devido aos fortes efeitos de solvatação. Somente o fator de não aleatoriedade (α_{ij}) para molécula-íon foi mantido constante em 0,2 como relatado no estudo de LIU e WATANASIRI (1996). Desta forma o 1º termo da equação (II.5), a expressão de Pitzer-Debye-Hückel, se reduz a zero, uma vez que as

interações íon-íon não foram consideradas. Os outros termos da equação II.5, equação de Born e teoria Non-Random Two Liquid (NRTL), representam respectivamente as interações entre, molécula-ion e molécula-molécula.

Devido à alta complexidade dos sistemas em estudo, optou-se na modelagem do NRTL Eletrolítico, por um estudo onde ajustes pontuais foram feitos para cada grupo de sistemas ácido orgânico + extratante (ternário e quaternário). Por exemplo, um conjunto de parâmetros foi ajustado para os sistemas água + ácido cítrico + 2-Butanol e água + ácido cítrico + 2-Butanol + $MgCl_2$.

As linhas de amarração experimentais e os valores preditos para os modelos NRTL (1ª Modelagem) (a) e NRTL Eletrolítico (b) são apresentados nas Figuras V.1 a V.16.

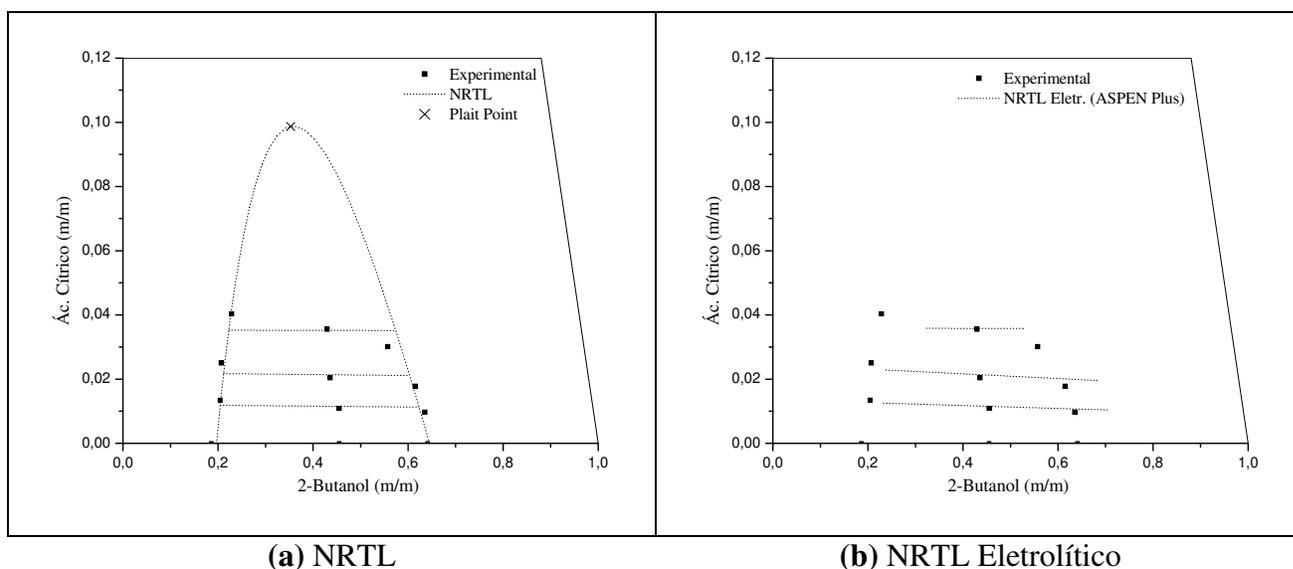
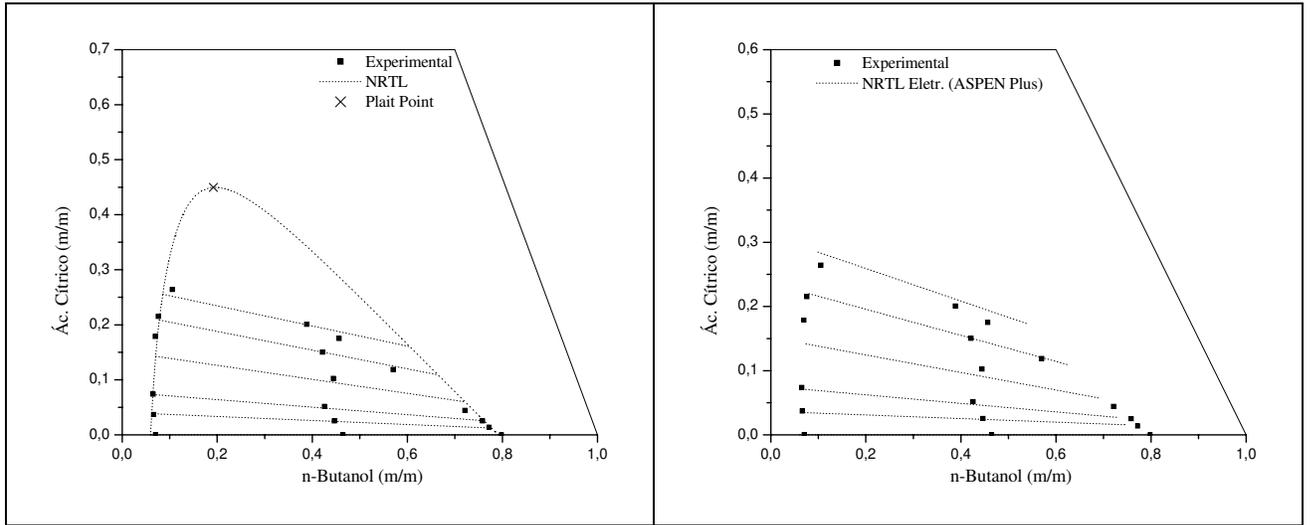


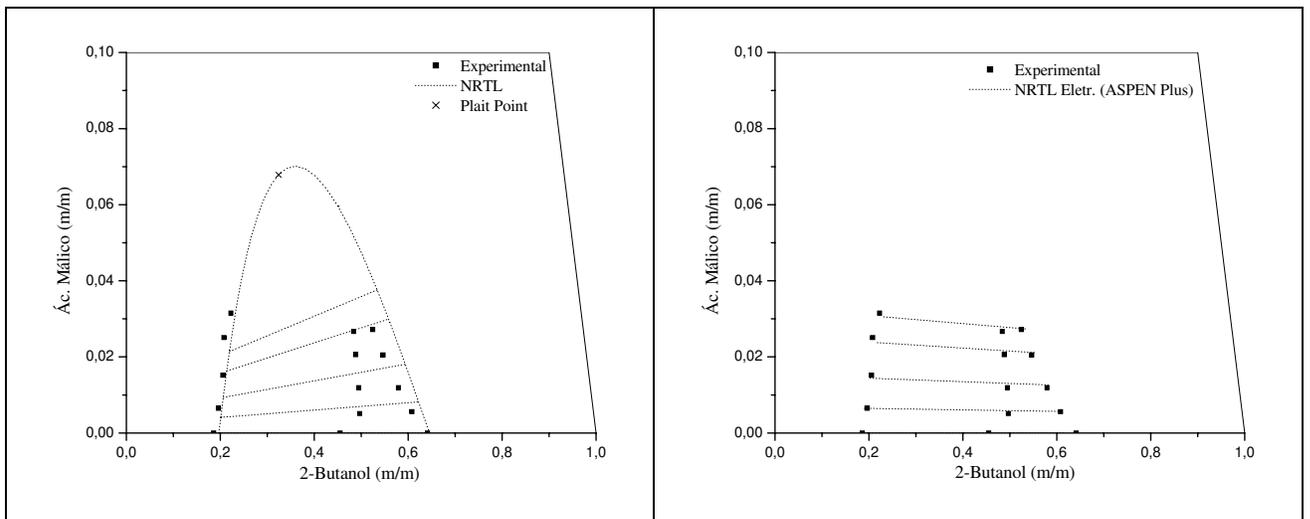
Figura V.1: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

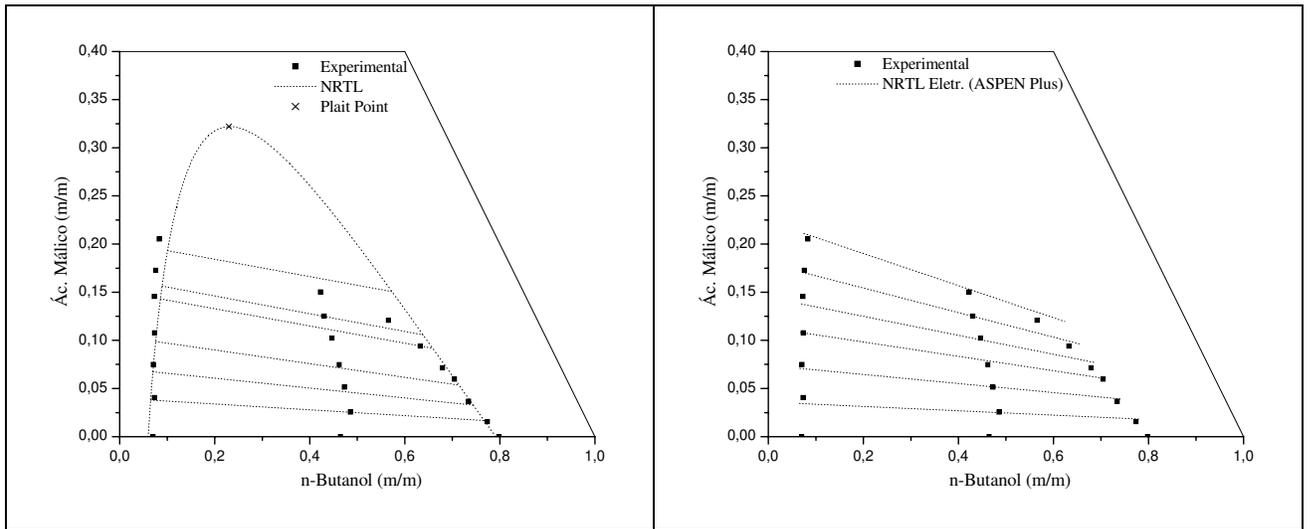
Figura V.2: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

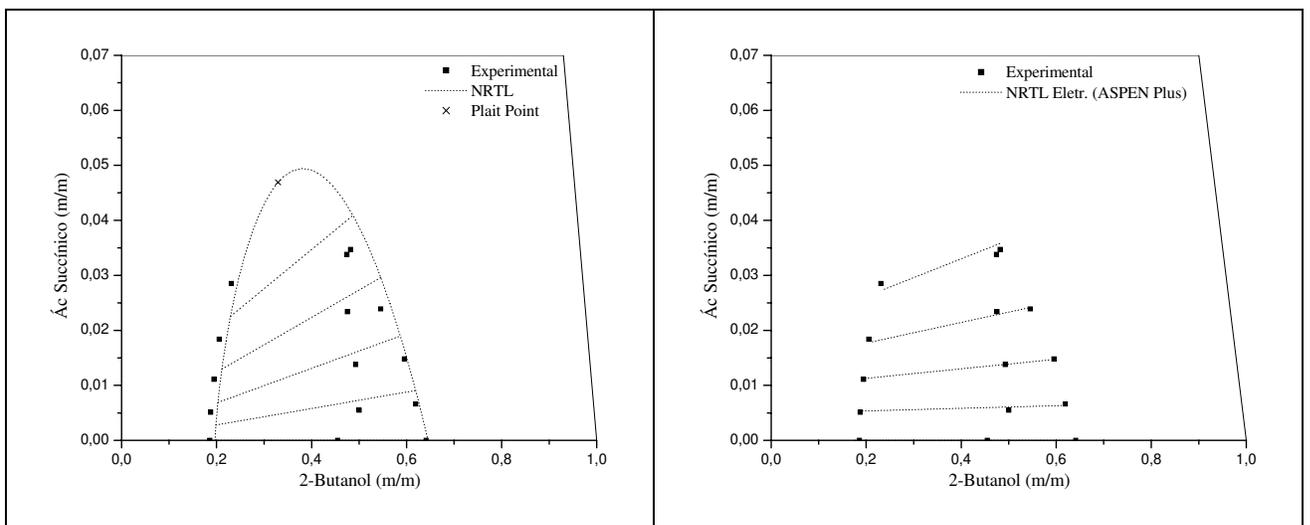
Figura V.3: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

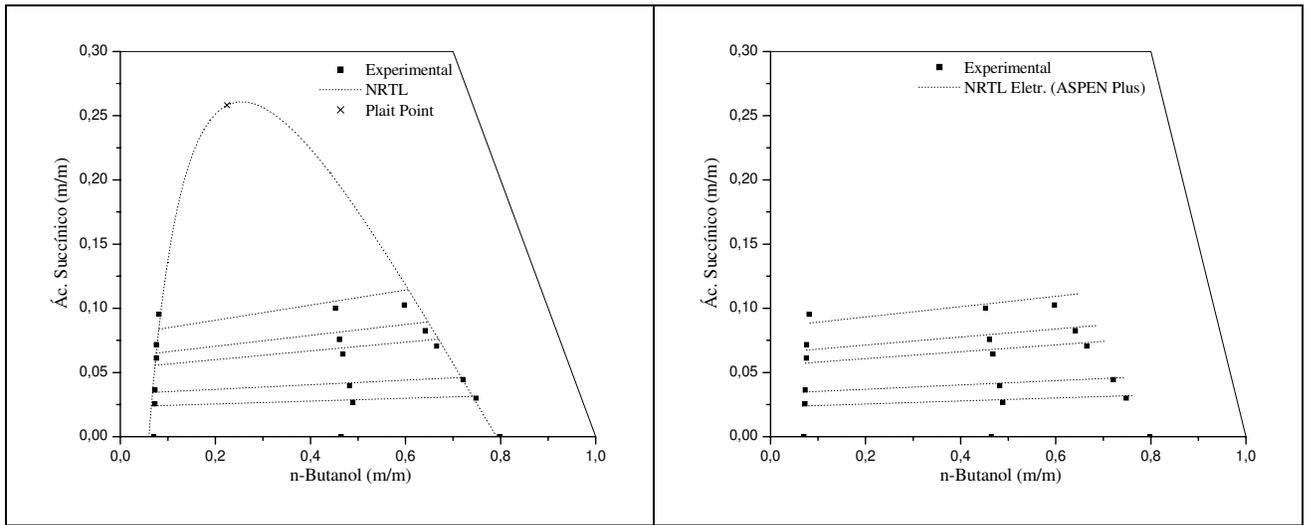
Figura V.4: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

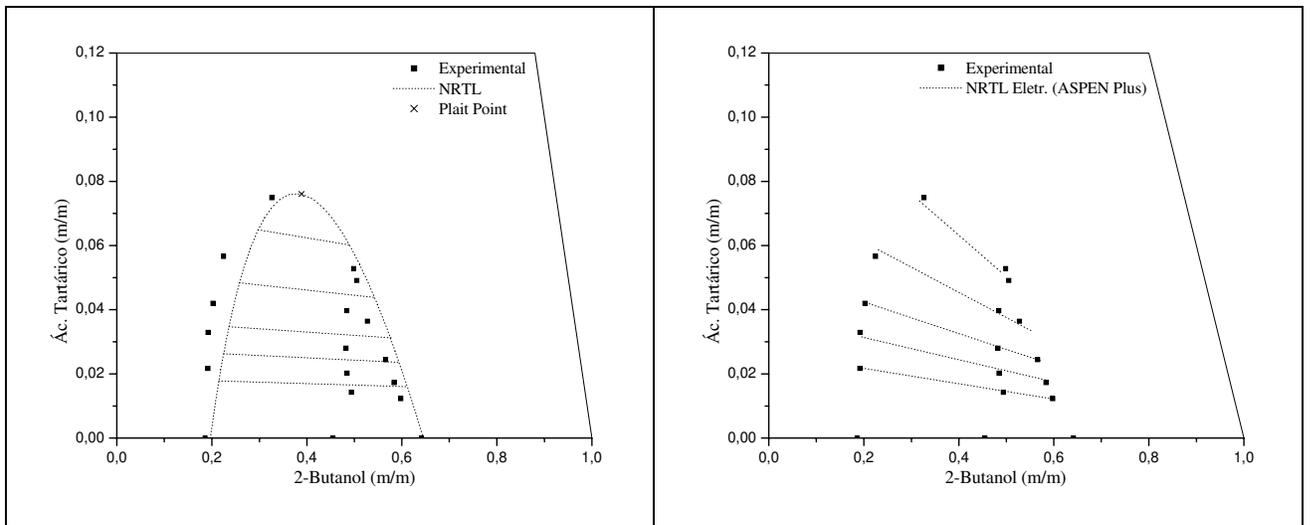
Figura V.5: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

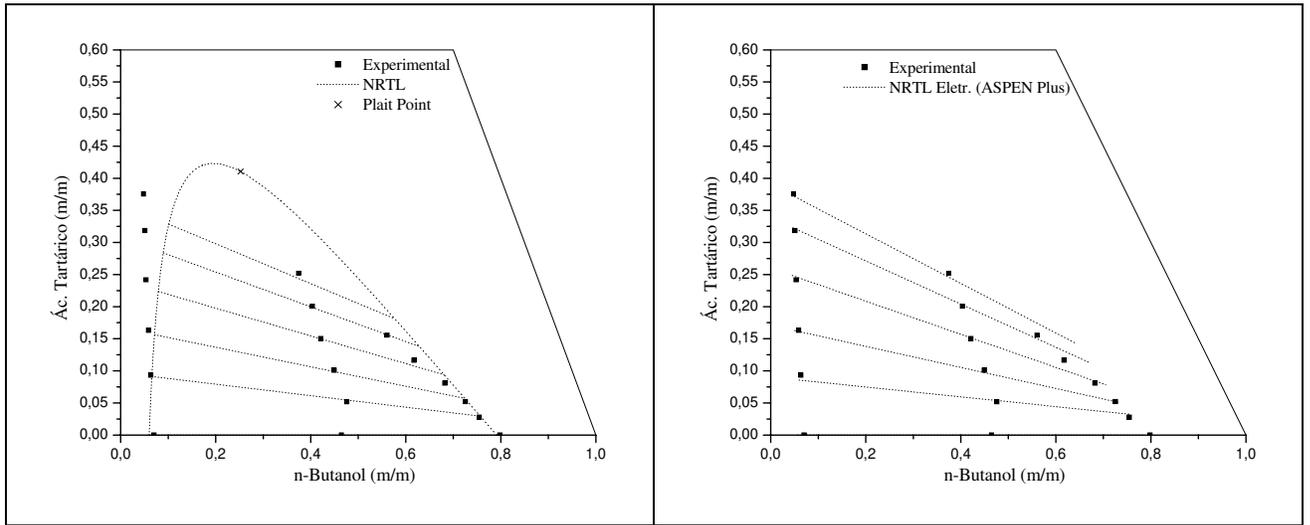
Figura V.6: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

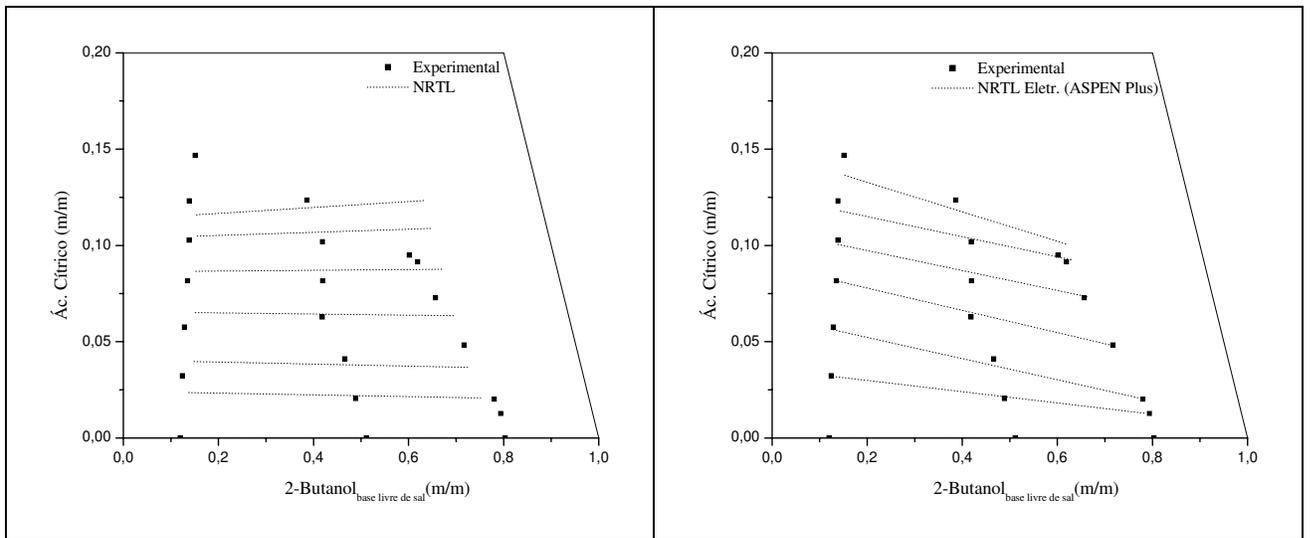
Figura V.7: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL

(b) NRTL Eletrolítico

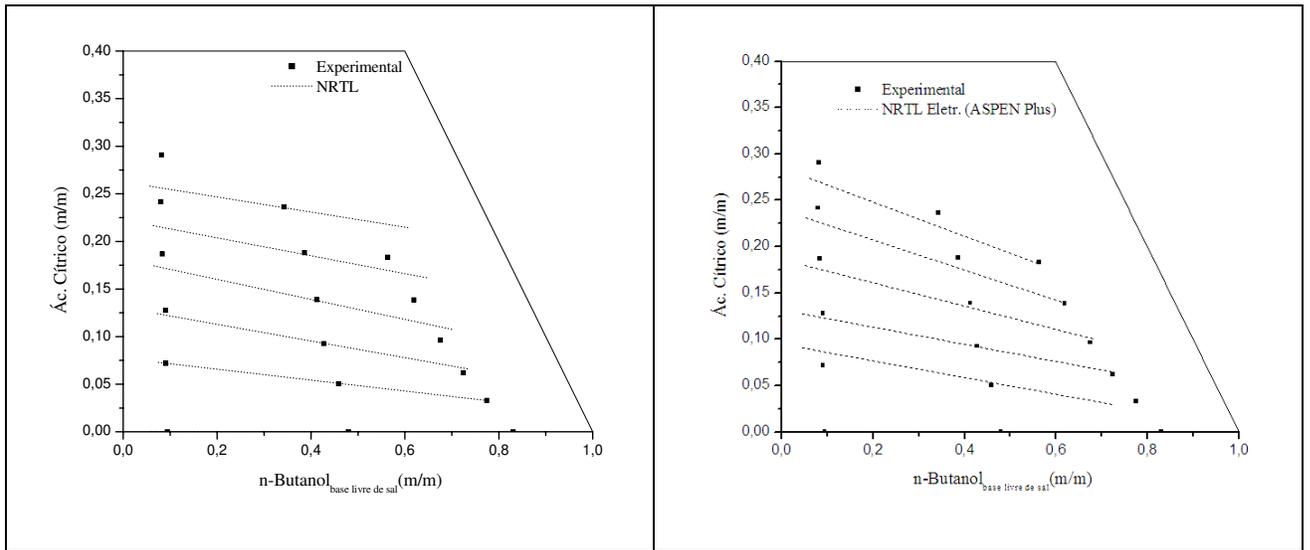
Figura V.8: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

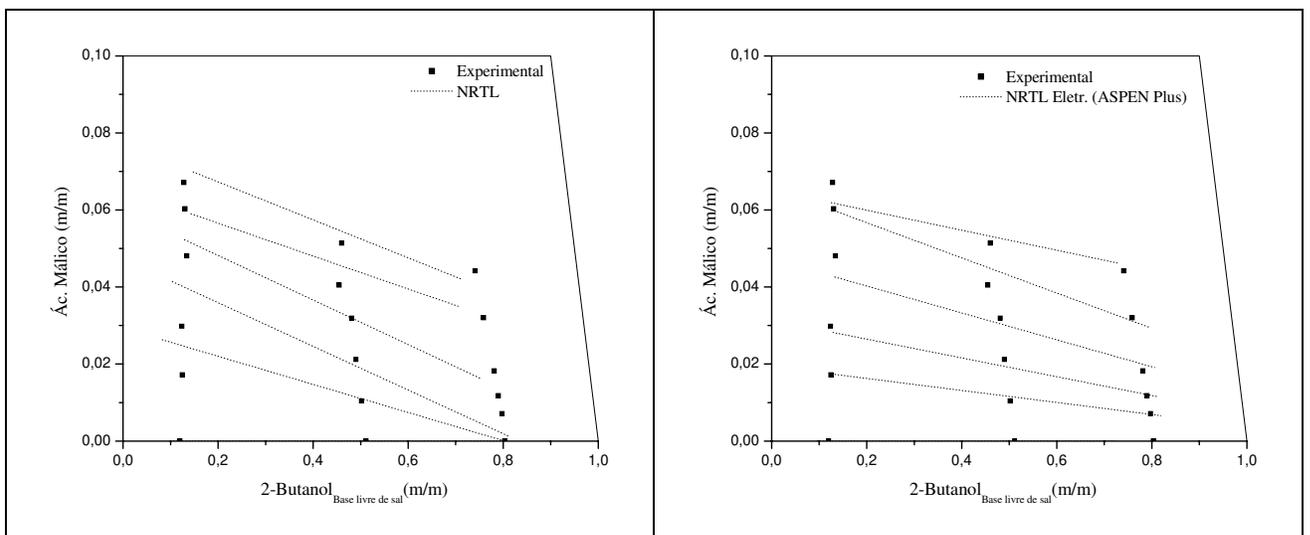
Figura V.9: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ MgCl₂ a 25°C (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

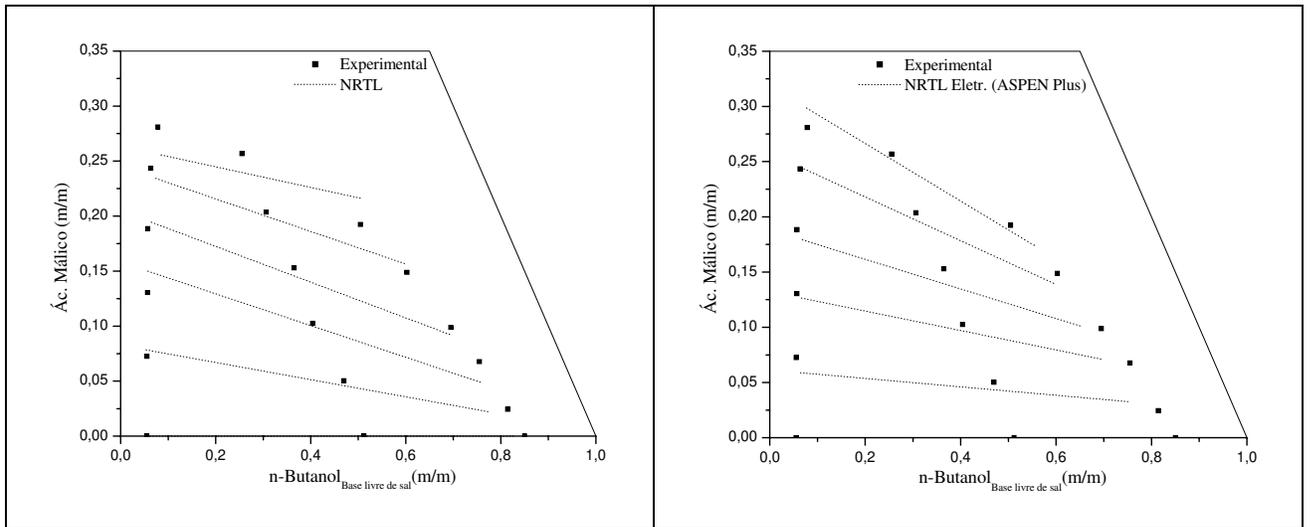
Figura V.10: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

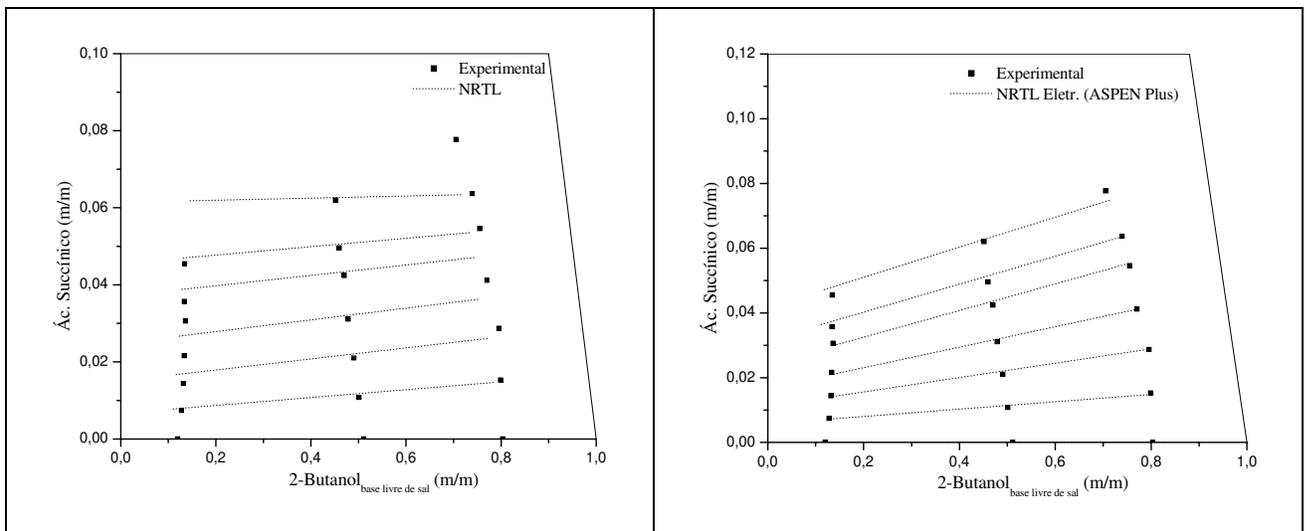
Figura V.11: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

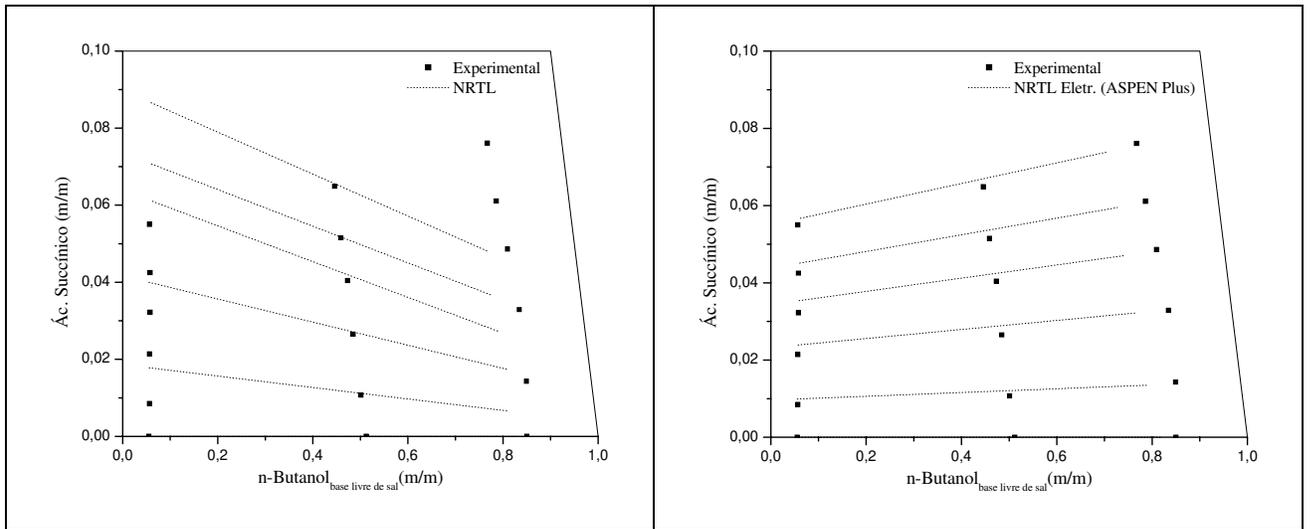
Figura V.12: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

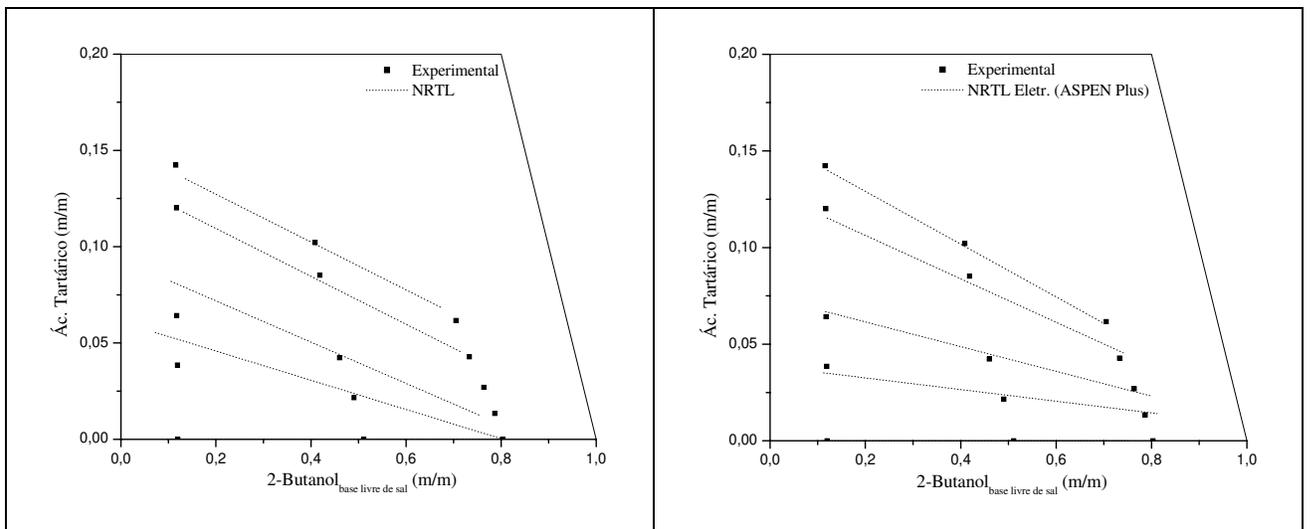
Figura V.13: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

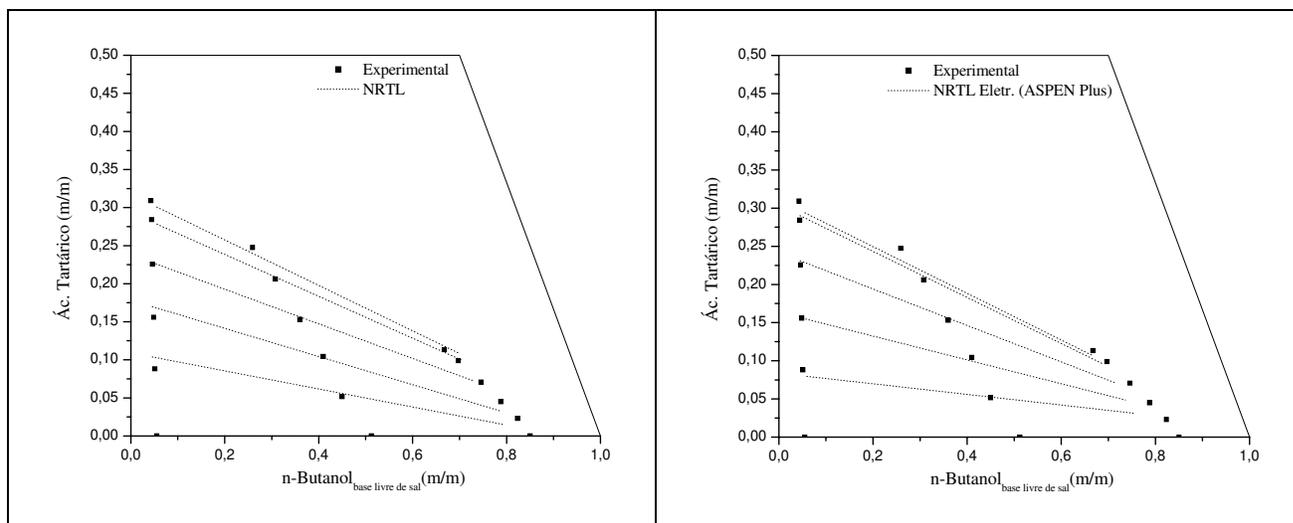
Figura V.14: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

Figura V.15: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$ a $25^\circ C$ (fração mássica).



(a) NRTL (dados em base livre de sal)

(b) NRTL Eletrolítico

Figura V.16: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o Sistema: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol/ $MgCl_2$ a 25°C (fração mássica).

Para todos os sistemas ternários, os dois modelos termodinâmicos deveriam se comportar de maneira similar, uma vez que o modelo NRTL Eletrolítico se reduz ao NRTL original quando a composição eletrolítica é zero. Analisando-se os gráficos, observa-se que para a maioria dos sistemas ternários, principalmente para os ácidos Málico e Tartárico, o modelo NRTL Eletrolítico descreve melhor o equilíbrio. Isto ocorre porque, como mencionado anteriormente, o banco de dados para o ajuste do NRTL Eletrolítico é bem menor, contendo apenas os sistemas ternário + quaternário de cada ácido. Desse modo, o modelo se ajusta melhor aos dados experimentais. No ajuste feito para o modelo NRTL original, o banco de dados montado para o ajuste contém todos os dados de equilíbrio experimentais (16 sistemas), e os parâmetros água- ácido cítrico, água -2-Butanol, água -n-Butanol, ácido cítrico-2-Butanol e ácido cítrico-n-Butanol foram fixados aos valores previamente determinados (LINTOMEN *et al.*, 2000 e 2001).

Na modelagem dos sistemas quaternários, observa-se que o modelo NRTL Eletrolítico descreveu o equilíbrio líquido-líquido de maneira bem similar ao modelo NRTL original. Em alguns sistemas apresentou resultados mais adequados, não havendo inversão no ângulo das linhas de amarração. A consideração da dissociação do sal, com a presença das espécies Mg^{2+} e Cl^- , melhora consideravelmente o ajuste dos componentes em alguns sistemas, apesar do modelo apresentar grandes desvios na predição da composição do sal.

No ajuste do NRTL original de alguns sistemas quaternários (Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ MgCl₂, Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol/ MgCl₂ e Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol/ MgCl₂) houve uma inversão da inclinação das linhas de amarração calculadas em comparação às experimentais. Para esses sistemas, observa-se mais claramente o quanto o modelo Eletrolítico descreve mais adequadamente o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas quaternários, apresentando as linhas de amarração calculadas similares às linhas experimentais.

No ajuste do modelo NRTL original, outra alternativa de modelagem foi estudada. Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais, foram ajustados para o Modelo NRTL original, onde o sal foi considerado como completamente dissociado em ambas as fases (aquosa e orgânica). As moléculas dos íons salinos foram consideradas neutras e independentes de Mg e Cl. Foram mantidos constantes os parâmetros já publicados em LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001). O desvio global médio obtido nos ajustes foi de 2,0084 %.

Tabela V.2: Parâmetros ajustados para o modelo NRTL (2ª Modelagem) onde Água (1)/ Ácido Cítrico (2)/ Ácido Málico (3)/ Ácido Tartárico (4)/ Ácido Succínico (5)/ 2-Butanol (6)/ n-Butanol (7)/ Mg (8)/ Cl (9).

T(°C)	par ij	A_{ij} (K)	A_{ji} (K)	α
25	1 2	294,85 *	4100,2 *	0,38365 *
	1 3	-2592,1	5010,5	0,20447
	1 4	47,620	-713,45	0,26749
	1 5	-3341,5	-18,583	0,25803
	1 6	886,48 *	156,50 *	0,47000 *
	1 7	1613,9 *	-349,87 *	0,20275 *
	1 8	500,96	-645,53	0,46969
	1 9	-996,53	-913,61	0,39634
	2 6	-404,94 *	2216,5 *	0,20436 *
	2 7	75,967 *	3367,6 *	0,24158 *
	2 8	-344,04	-12,078	0,25010
	2 9	-113,64	1695,6	0,20016
	3 6	-262,12	19,686	0,32376
	3 7	-83,967	-137,27	0,27288
	3 8	60,848	-3004,5	0,46233
	3 9	0,24048	575,73	0,27005
	4 6	-265,11	19805,	0,24175
	4 7	240,04	-886,71	0,28415
	4 8	188,33	10780,	0,31993
	4 9	-2768,1	263,93	0,46878
	5 6	-119,37	-7295,5	0,34793
	5 7	-412,17	-2408,8	0,39490
	5 8	7694,9	-1,8932	0,28378
	5 9	9853,7	188,32	0,20358
	6 8	1995,6	1646,2	0,20002
	6 9	-1592,1	1154,2	0,20393
	7 8	7206,6	6441,4	0,46658
	7 9	-2314,2	1106,8	0,27368
8 9	202,63	-1997,6	0,20381	

* LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001).

Nas Figuras V.17 a V.24 são apresentadas às linhas de amarração experimentais e os valores preditos para o método NRTL (2ª Modelagem).

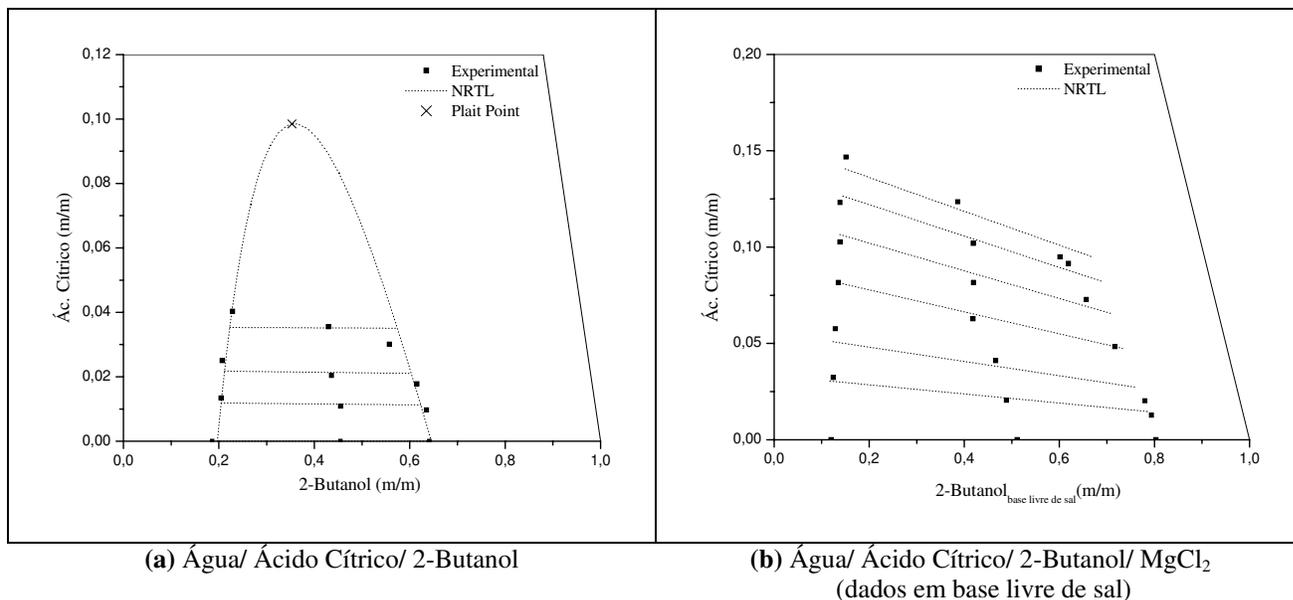


Figura V.17: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

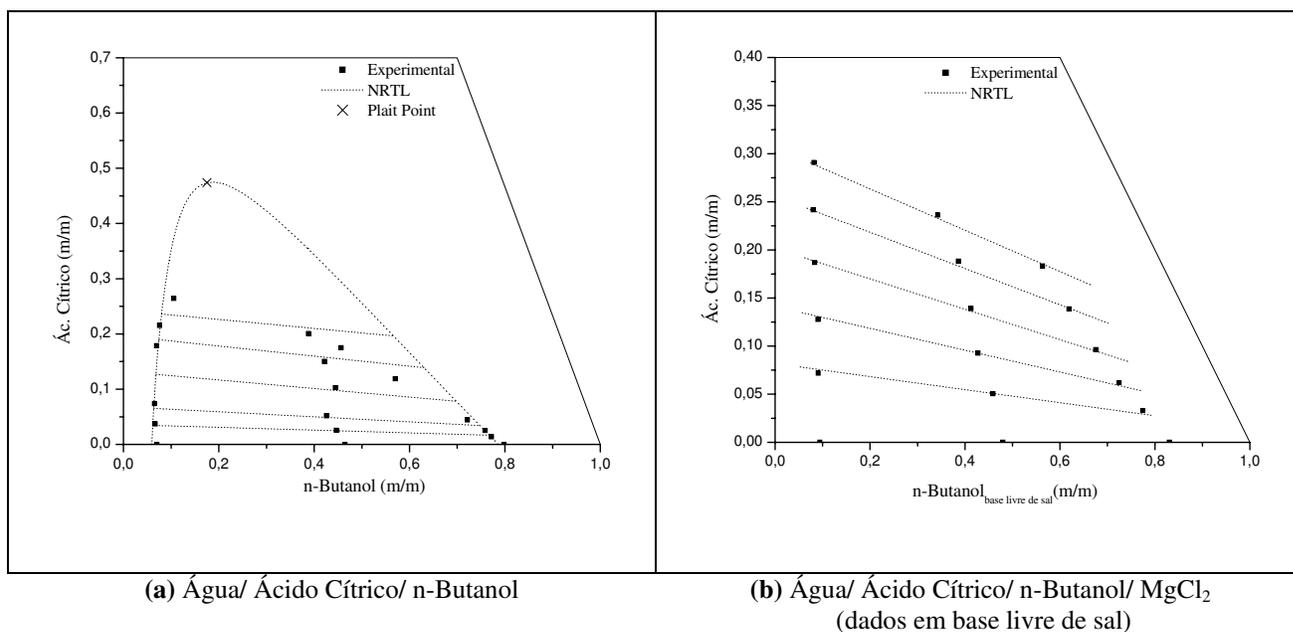
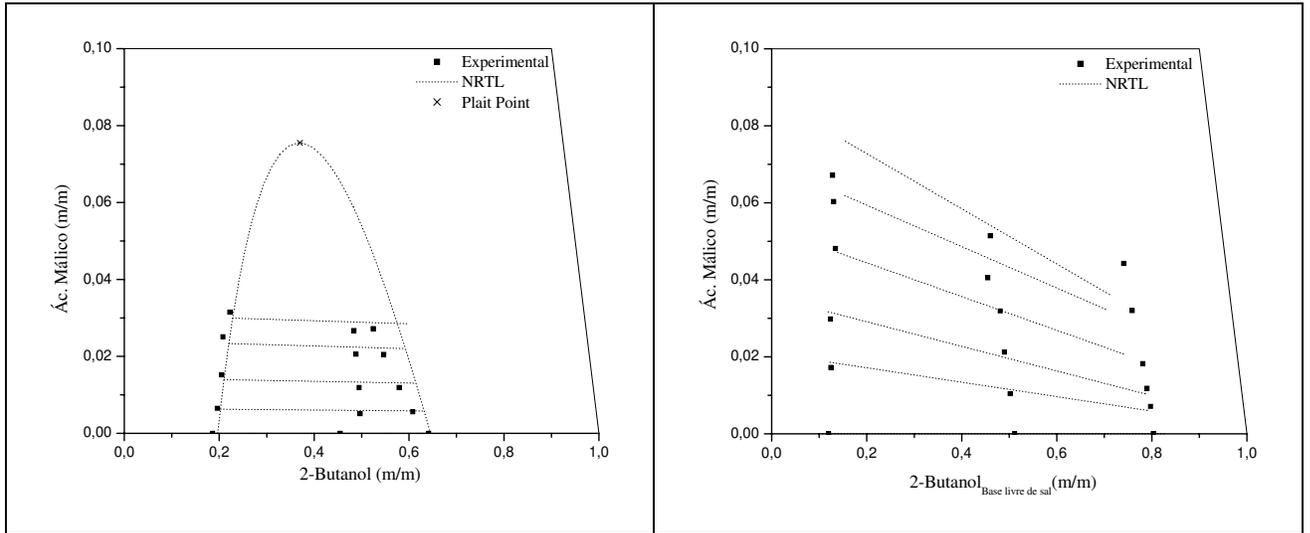


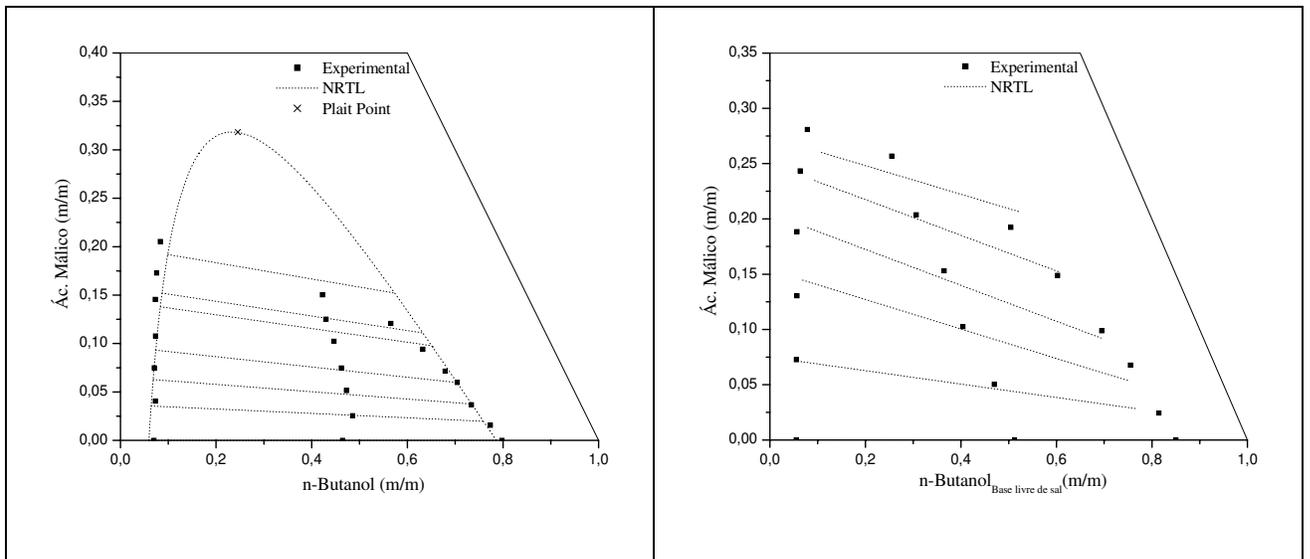
Figura V.18: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.19: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Málico/ n-Butanol

(b) Água/ Ácido Málico/ n-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.20: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

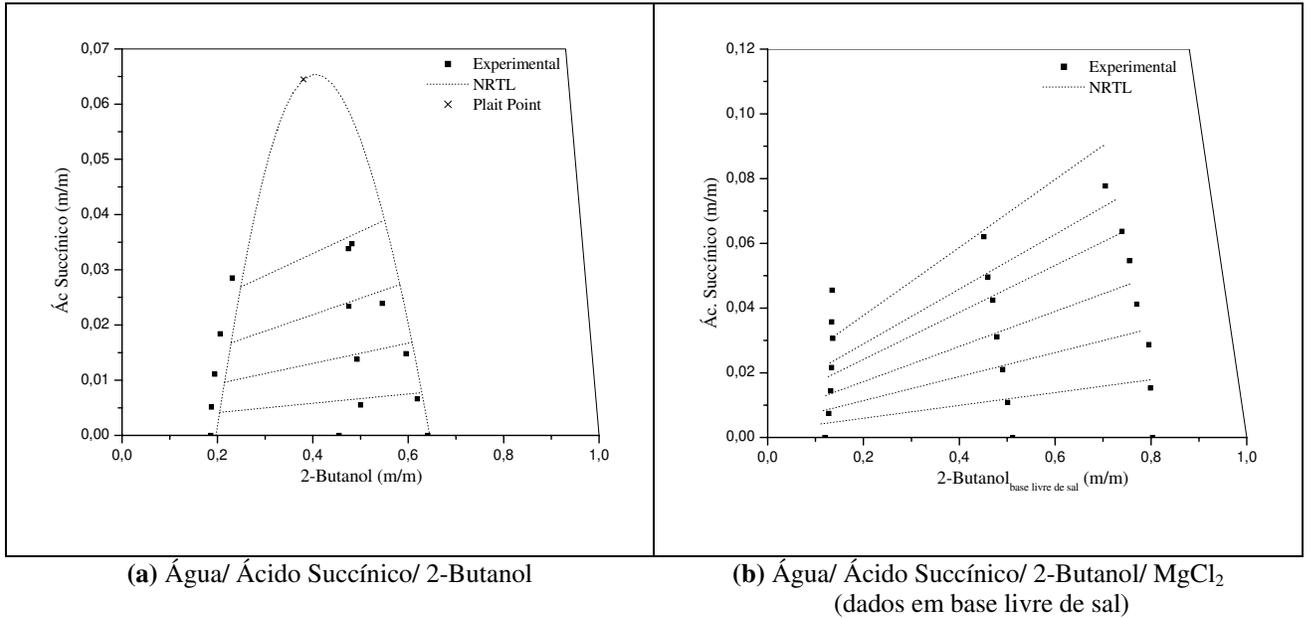


Figura V.21: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

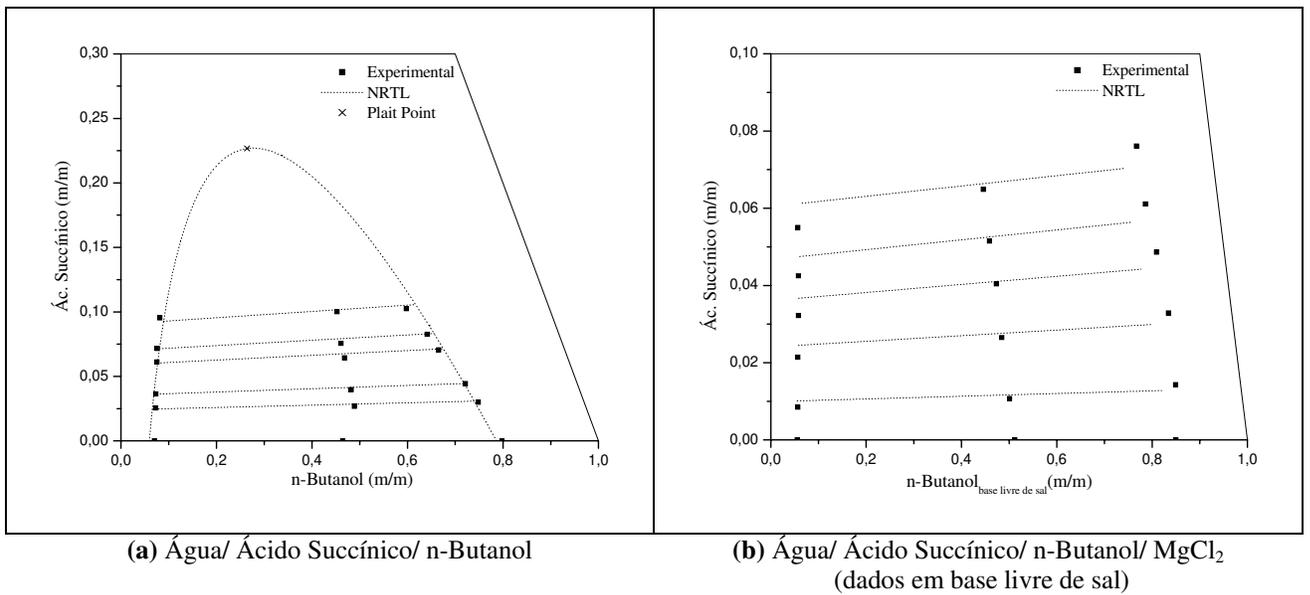


Figura V.22: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

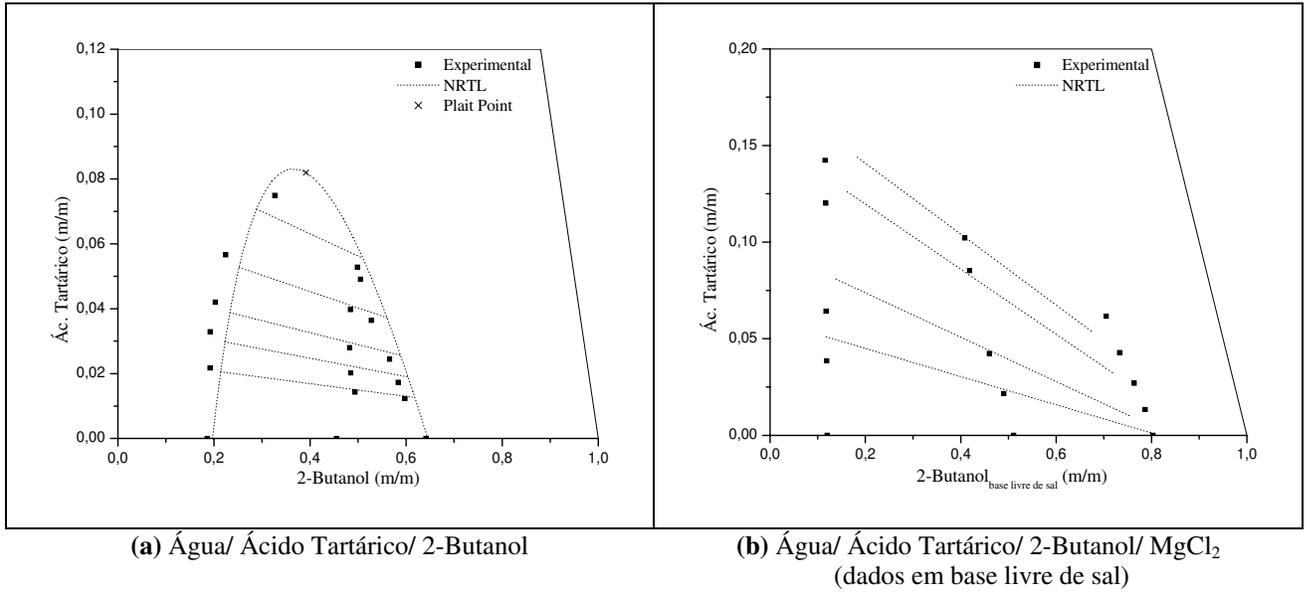


Figura V.23: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

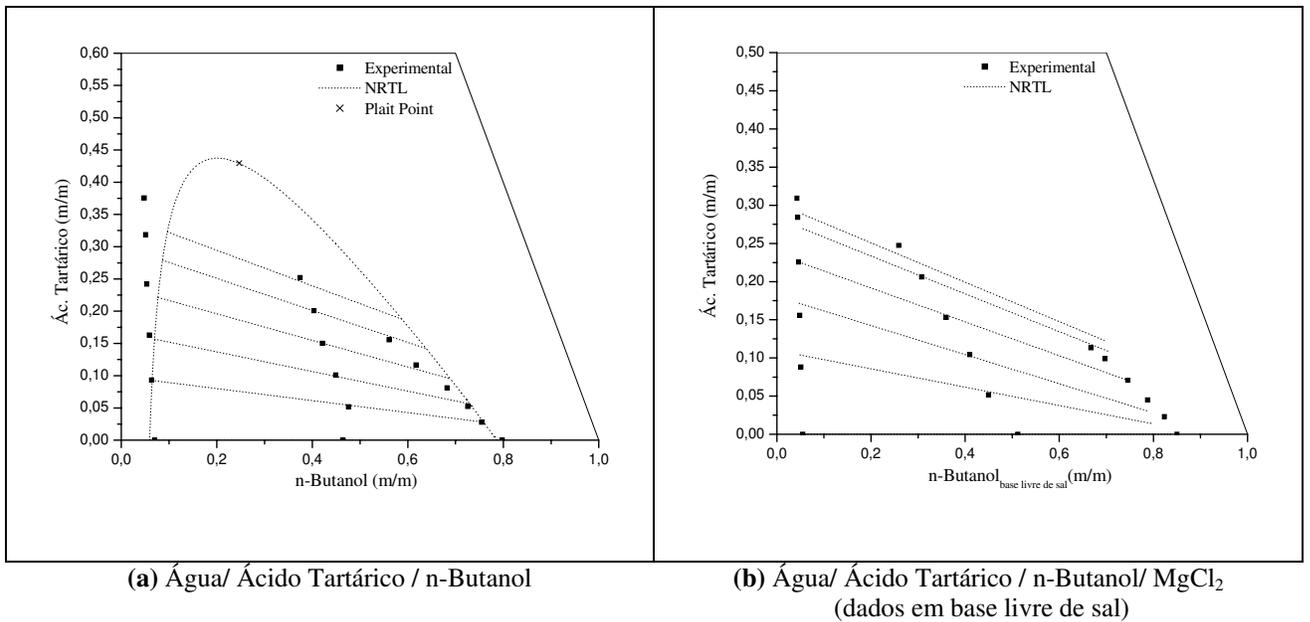


Figura V.24: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

Analisando-se as duas modelagens realizadas para o NRTL original, observa-se que a 1ª modelagem apresenta o desvio médio global um pouco menor. Pode-se, então,

concluir que a consideração da dissociação do sal em ambas as fases não representa melhoras no ajuste do Modelo NRTL original.

Para quase todos os sistemas, os desvios são muito próximos, com exceção do sistema Água + Ácido Succínico + 2-Butanol onde o desvio apresentado na 2ª modelagem é quase 4 vezes superior à primeira modelagem, apresentando desvios maiores para a composição de ácido em ambas as fases.

Desta forma, a modelagem onde o sal foi considerado como molécula simples, isto é, não foi considerado o fenômeno de dissociação total do sal, se mostra como sendo a mais adequada para o banco de dados apresentados nesse estudo.

V.2 - Método de Contribuição de Grupos: UNIFAC-Larsen

O ajuste dos parâmetros para o método UNIFAC-Larsen foi feito com o programa TML-LLE de STRAGEVITCH e d'AVILA (1997) modificado por SANTOS (2005).

Foram realizadas três abordagens nos ajustes dos parâmetros para o Método UNIFAC-Larsen. Na primeira estratégia de modelagem, foram ajustados todos os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) de todos os grupos apenas com os grupos do Sal (Mg^{2+} e Cl^-). Os demais parâmetros de interação foram retirados da literatura (LARSEN *et al.*, 1987 e MACEDO *et al.*, 1990). Os parâmetros de interação A_{2ij} , e A_{2ji} não foram ajustados uma vez que não houve variação na temperatura dos dados de equilíbrio experimentais, todos foram obtidos a 25°C. Foi montado um único arquivo de entrada, liberando o ajuste dos parâmetros até minimização da função objetivo. O desvio global médio obtido foi de 11,0204 %.

Os parâmetros de volume (R) e área superficial (Q), e a matriz de compostos e grupos são apresentados nas Tabelas V.3 e V.4, respectivamente. A Tabela V.5 mostra os parâmetros de interação entre grupos do modelo UNIFAC-Larsen para todos os componentes dos sistemas, onde apenas os parâmetros de interação entre os grupos do sal (Mg^{2+} e Cl^-) foram ajustados.

Tabela V.3: Parâmetros R e Q dos grupos dos sistemas (LARSEN *et al.*, 1987).

n° Grupo	Grupo	R	Q
1	H ₂ O	0,9200	1,4000
2	CH ₃	0,9011	0,8480
3	CH ₂	0,6744	0,5400
4	CH	0,4469	0,2280
5	C	0,2195	0,0000
6	OH	1,0000	1,2000
7	COOH	1,3013	1,2240
8	Mg ²⁺	0,0620 *	0,1568 *
9	Cl ⁻	0,9861 **	0,9917 **

* MACEDO *et al.* (1990)

** GIRONI e LAMBERTI (1995)

Tabela V.4: Matriz das repetições de subgrupos.

Compostos	Grupos								
	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	CH	C	OH	COOH	Mg ²⁺	Cl ⁻
Água	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Ác. Cítrico	0	0	2	0	1	1	3	0	0
Ác. Málico	0	0	1	1	0	1	2	0	0
Ác. Tartárico	0	0	0	2	0	2	2	0	0
Ác. Succínico	0	0	2	0	0	0	2	0	0
MgCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	1	2
2-Butanol	0	2	1	1	0	1	0	0	0
n-Butanol	0	1	3	0	0	1	0	0	0

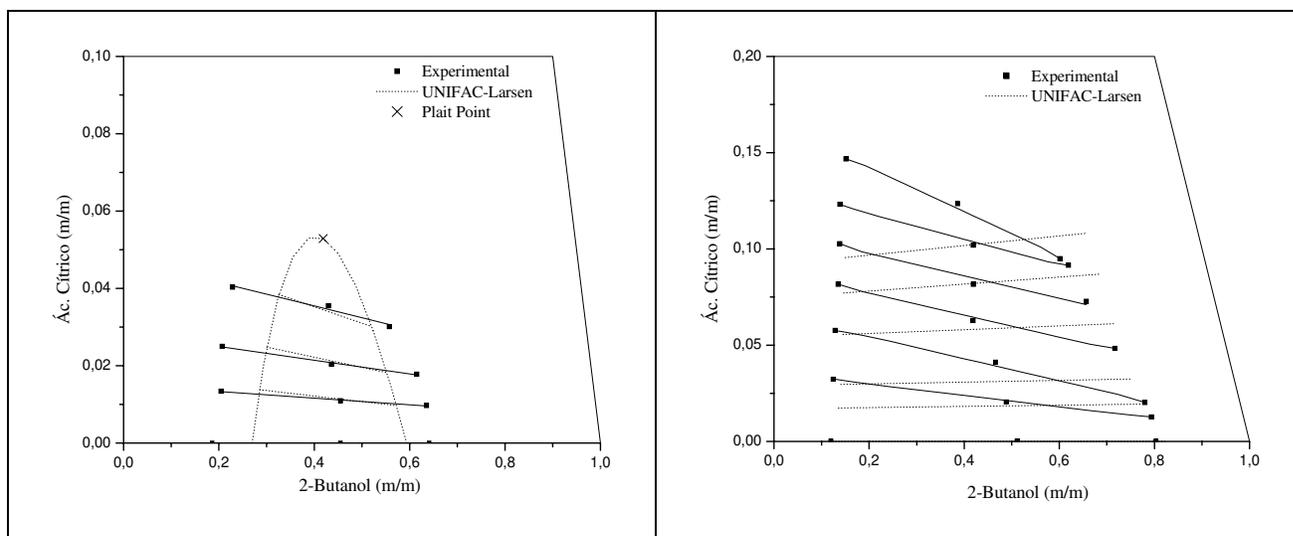
Tabela V.5: Parâmetros de interação entre grupos UNIFAC-Larsen (1ª Modelagem).

T(°C)	par ij	A _{0ij}	A _{0ji}	A _{1ij}	A _{1ji}
25	1 2	410,70	1857,0	2,8680	-3,3220
	1 3	410,70	1857,0	2,8680	-3,3220
	1 4	410,70	1857,0	2,8680	-3,3220
	1 5	410,70	1857,0	2,8680	-3,3220
	1 6	-47,150	155,60	-0,49470	0,37610
	1 7	8,621	-92,210	-1,7090	0,0000
	1 8	-2901,1 *	-1375,3 *	27,256 *	3,8418 *
	1 9	-5278,8 *	-19,813 *	-235,75 *	-6,4214 *
	2 3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 6	972,80	637,50	0,26870	-5,8320
	2 7	664,10	171,50	1,3170	-1,4630
	2 8	957,68 *	3052,2 *	-39,429 *	0,08238 *
	2 9	-37,272 *	4636,5 *	581,08 *	0,52068 *
	3 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3 6	972,80	637,50	0,26870	-5,8320
	3 7	664,10	171,50	1,3170	-1,4630
	3 8	957,68 *	3052,2 *	-39,429 *	0,08238 *
3 9	-37,272 *	4636,5 *	581,08 *	0,52068 *	
4 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
4 6	972,80	637,50	0,0000	26870,0	

T(°C)	par ij	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}
25	4 7	664,10	171,50	1,3170	-1,4630
	4 8	957,68 *	3052,2 *	-39,429 *	0,08238 *
	4 9	-37,272 *	4636,5 *	581,08 *	0,52068 *
	5 6	972,80	637,50	0,26870	-5,8320
	5 7	329,10	44,430	0,15180	0,97180
	5 8	957,68 *	3052,2 *	-39,429 *	0,08238 *
	5 9	-37,272 *	4636,5 *	581,08 *	0,52068 *
	6 7	61,780	-92,210	0,0000	0,0000
	6 8	68,712 *	2694,1 *	40,300 *	-6,3370 *
	6 9	29,324 *	4347,8 *	-23,660 *	0,50004 *
	7 8	-0,12256 *	-313,98 *	22,778 *	-8,1362 *
	7 9	-1506,9 *	-123,28 *	-122,00 *	-0,45512 *
	8 9	-384,12 *	381,70 *	366,96 *	4,5539 *

* parâmetros ajustados

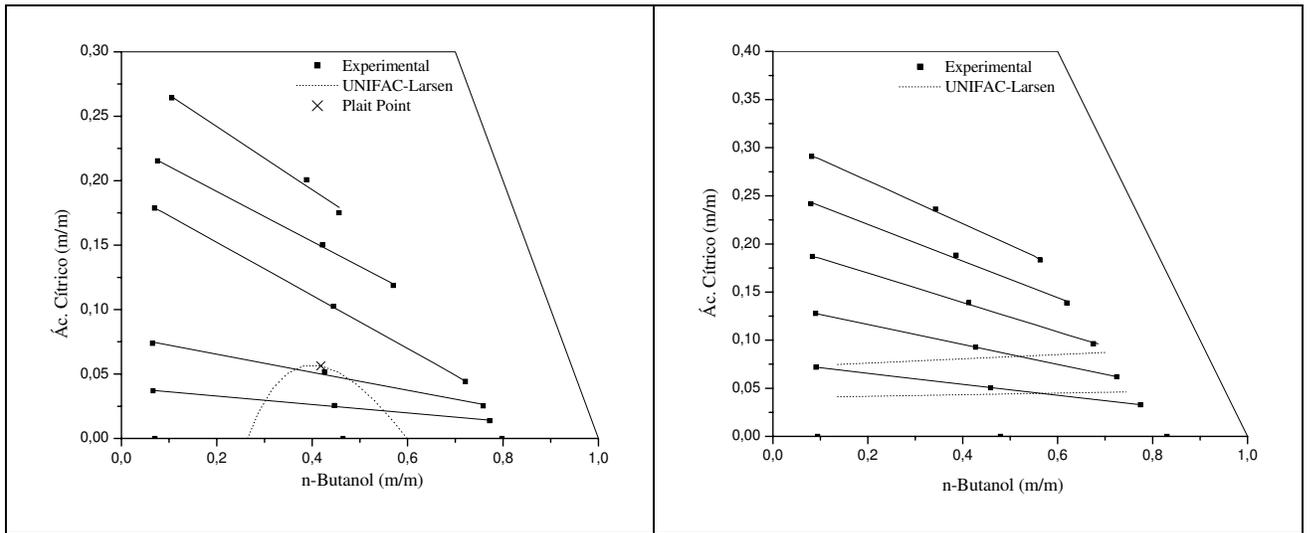
Nas Figuras V.25 a V.32 são apresentadas as linhas de amarração experimentais e os valores preditos para o método UNIFAC-Larsen (1ª Modelagem).



(a) Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ MgCl₂
(dados em base livre de sal)

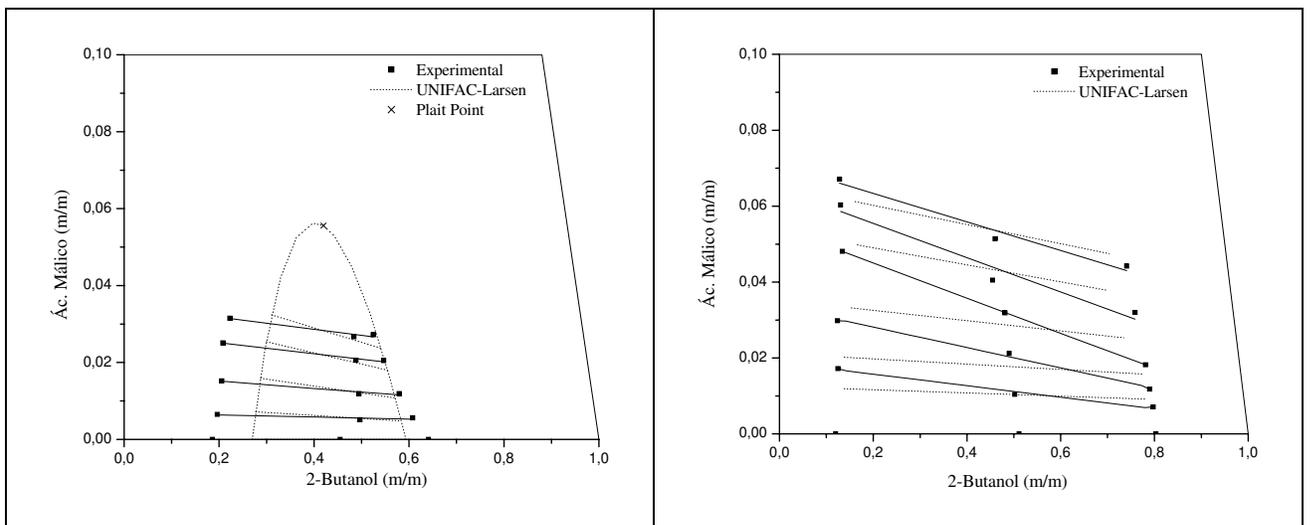
Figura V.25: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol

(b) Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.26: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.27: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

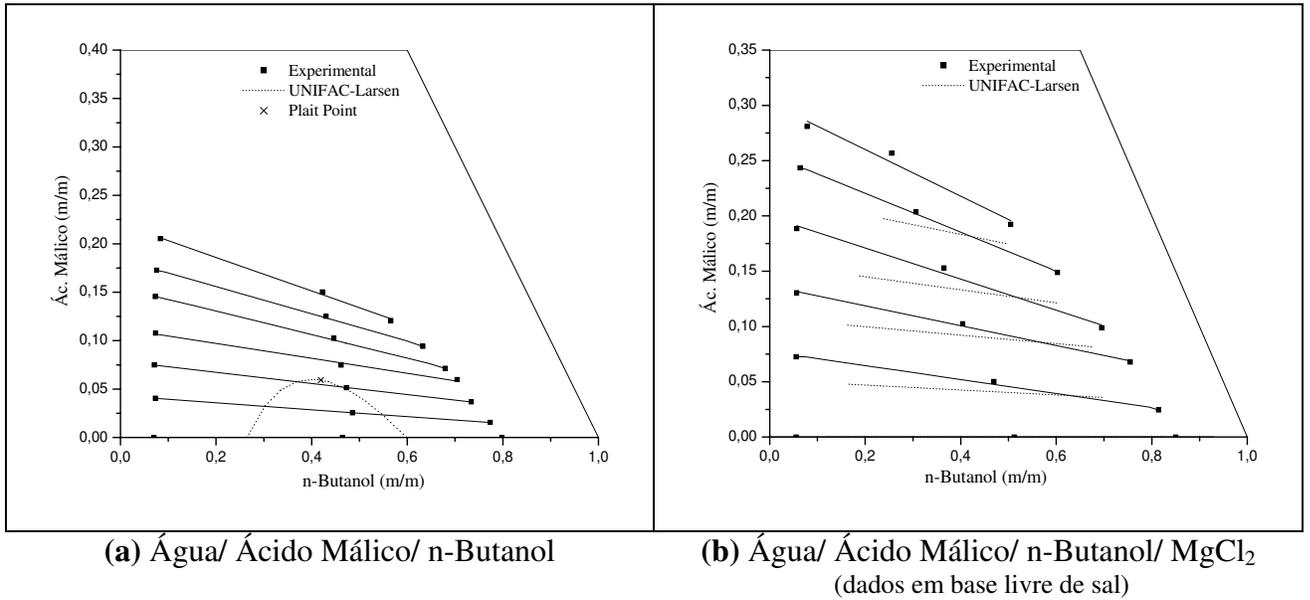


Figura V.28: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

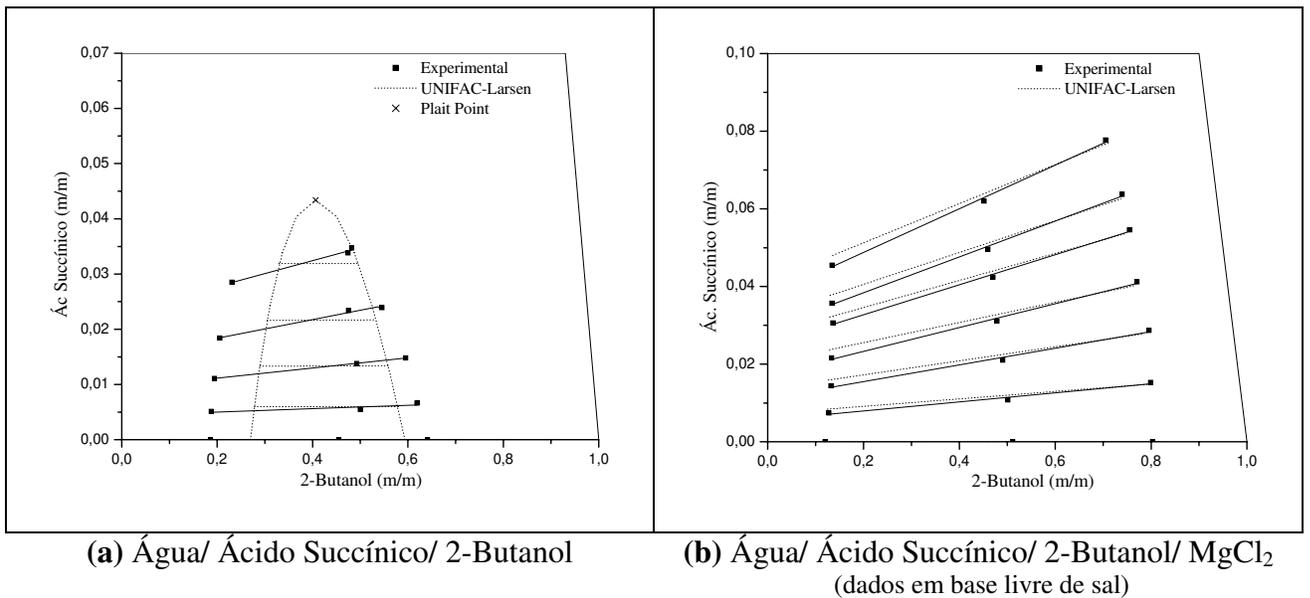
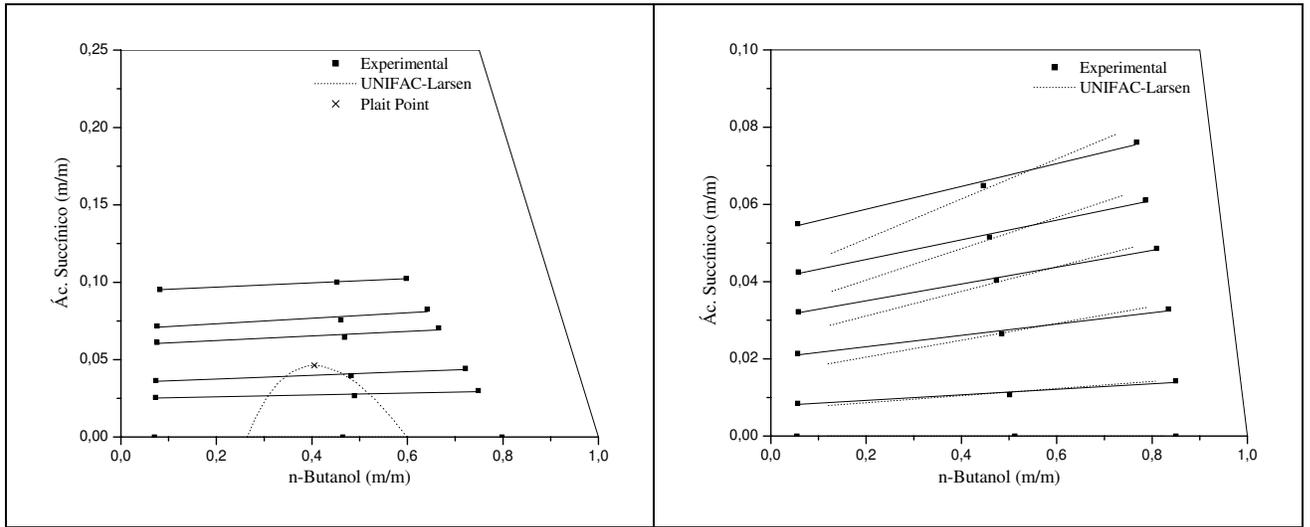


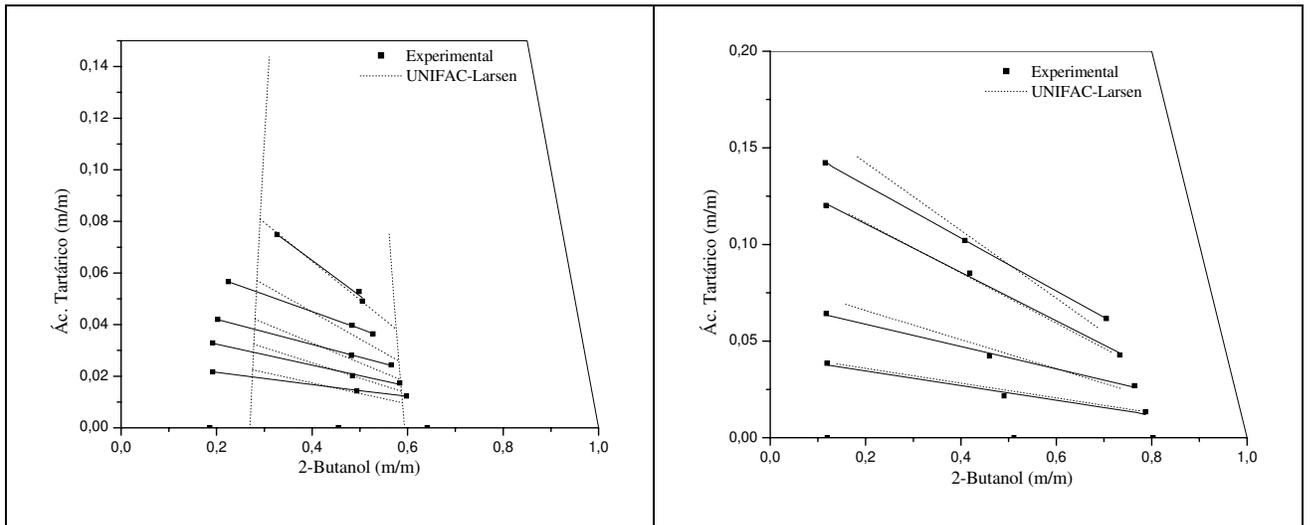
Figura V.29: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol

(b) Água/ Ácido Succínico/ n-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

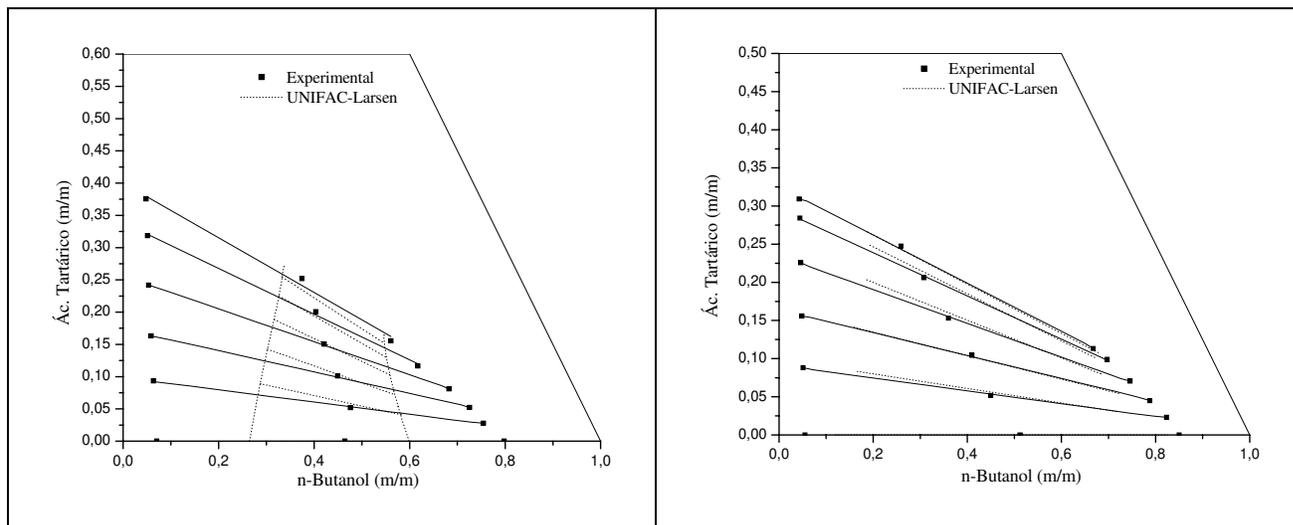
Figura V.30: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Tartárico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.31: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Tartárico / n-Butanol

(b) Água/ Ácido Tartárico / n-Butanol/ MgCl₂
(dados em base livre de sal)

Figura V.32: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

Através da análise da 1ª modelagem, observa-se que o método UNIFAC-Larsen não descreveu de maneira satisfatória o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados. Pode-se observar que os problemas maiores estão nos sistemas ternários, o que quer dizer que os parâmetros publicados na literatura não descrevem satisfatoriamente o equilíbrio dos sistemas aqui estudados. A predição do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas com a adição do sal foi melhor quando comparada ao sistemas ternários, provavelmente porque os parâmetros ajustados estão compensando os desvios dos outros parâmetros.

De uma maneira geral, os resultados para os sistemas com o 2-Butanol são pouco melhores que para os sistemas com o n-Butanol, tanto para os sistemas ternários como para os quaternários. A região heterogênea predita para os sistemas com n-Butanol é muito menor que a região obtida experimentalmente, principalmente para os sistemas ternários.

Como o 2-Butanol e o n-Butanol são compostos isômeros de posição, mas quimicamente diferentes, com miscibilidade parcial em água bem menor para o n-Butanol do que para o 2-Butanol, era esperado que um método de contribuição de grupos como o UNIFAC original não tivesse a sensibilidade para caracterizar a diferença entre eles, por isso optou-se por um método UNIFAC modificado (UNIFAC-Larsen), uma vez que a

literatura aberta apresenta bons resultados do método UNIFAC-Larsen na predição de atividade de água (ACHARD *et al.*, 1994 e VELEZMORO, 1998)

Na modelagem do UNIFAC-Larsen os resultados foram diferentes do esperado, por isso modificações na abordagem termodinâmica foram feitas.

Na 2ª abordagem feita para o modelagem dos dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais ao Método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen, foram ajustados todos os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) para todos os grupos. Assim como na abordagem anterior, os parâmetros de interação A_{2ij} , e A_{2ji} não foram ajustados. Foi montado um único banco de dados e os parâmetros foram ajustados até minimização da função objetivo. O desvio global médio obtido foi de 6,4011 %.

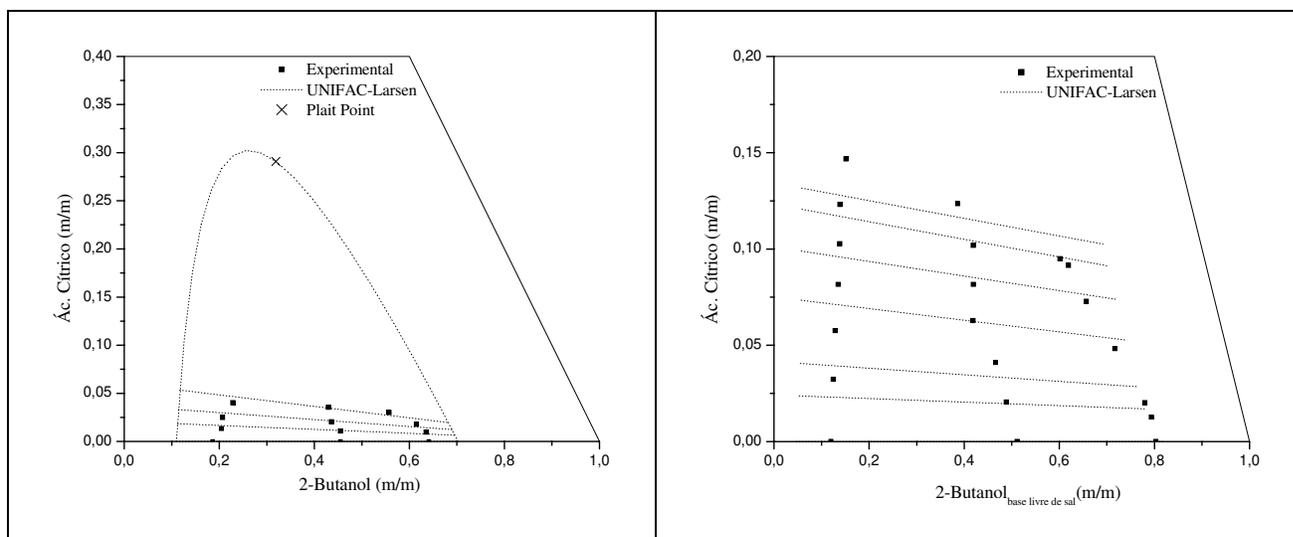
Os parâmetros de volume (R) e área superficial (Q), e a matriz de compostos e grupos foram apresentados respectivamente, nas Tabelas V.3 e V.4. A Tabela V.6 mostra os parâmetros de interação entre grupos do modelo UNIFAC-Larsen para todos os componentes dos sistemas.

Tabela V.6: Parâmetros de interação entre grupos UNIFAC-Larsen (2ª Modelagem).

T(°C)	par ij	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}
25	1 2	378,23	899,25	2,8680	-3,3220
	1 3	378,23	899,25	2,8680	-3,3220
	1 4	378,23	899,25	2,8680	-3,3220
	1 5	378,23	899,25	2,8680	-3,3220
	1 6	-32,557	-55,790	-0,49470	0,37610
	1 7	-5271,10	89,315	-1,7090	0,0000
	1 8	-18990,0	-688,60	27,256	3,8418
	1 9	-14721,0	-608,35	-235,75	-6,4214
	2 3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 6	282,83	0,60103	0,26870	-5,8320
	2 7	-3291,7	30658,0	1,3170	-1,4630
	2 8	-318,44	383,41	-39,429	0,08238
	2 9	-14299,0	24376,0	581,08	0,52068
	3 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3 6	282,83	0,60103	0,26870	-5,8320

T(°C)	par ij	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}
25	3 7	-3291,7	30658,0	1,3170	-1,4630
	3 8	-318,44	383,41	-39,429	0,08238
	3 9	-14299,0	24376,0	581,08	0,52068
	4 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4 6	282,83	0,60103	0,0000	26870,0
	4 7	-3291,7	30658,0	1,3170	-1,4630
	4 8	-318,44	383,41	-39,429	0,08238
	4 9	-14299,0	24376,0	581,08	0,52068
	5 6	282,83	0,60103	0,26870	-5,8320
	5 7	-3291,7	30658,0	0,15180	0,97180
	5 8	-318,44	383,41	-39,429	0,08238
	5 9	-14299,0	24376,0	581,08	0,52068
	6 7	-5584,3	342,20	0,0000	0,0000
	6 8	618,99	-37,215	40,300	-6,3370
	6 9	1071,8	29659,0	-23,660	0,50004
	7 8	0,030202	-28,518	22,778	-8,1362
7 9	1584,3	-4362,8	-122,00	-0,45512	
8 9	-4,4789	128,09	366,96	4,5539	

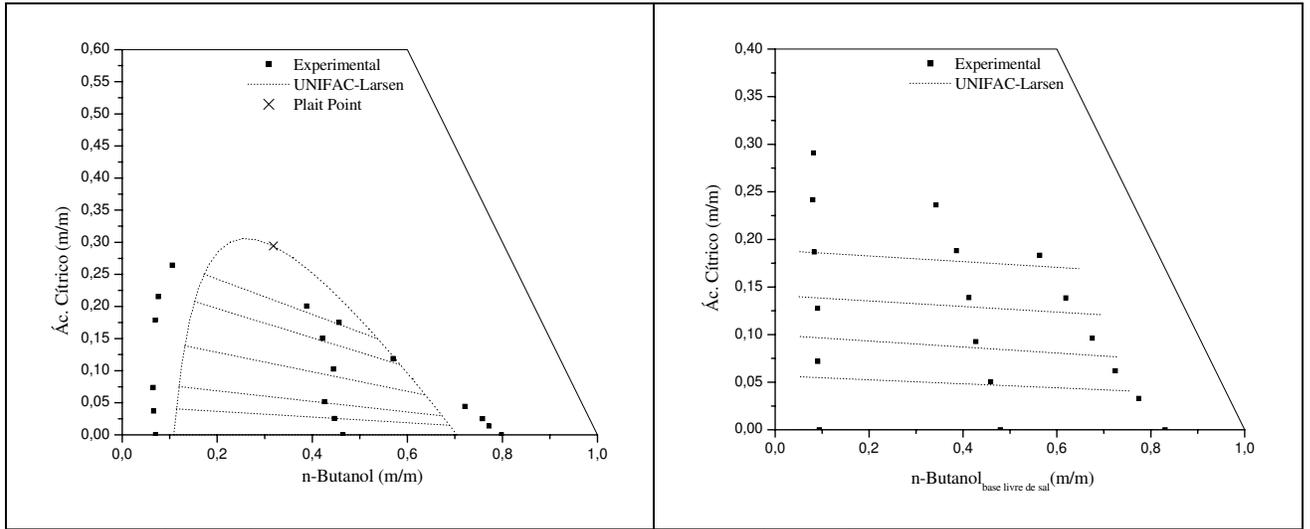
Nas Figuras V.33 a V.40 são apresentadas as linhas de amarração experimentais e os valores preditos para o método UNIFAC-Larsen.



(a) Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

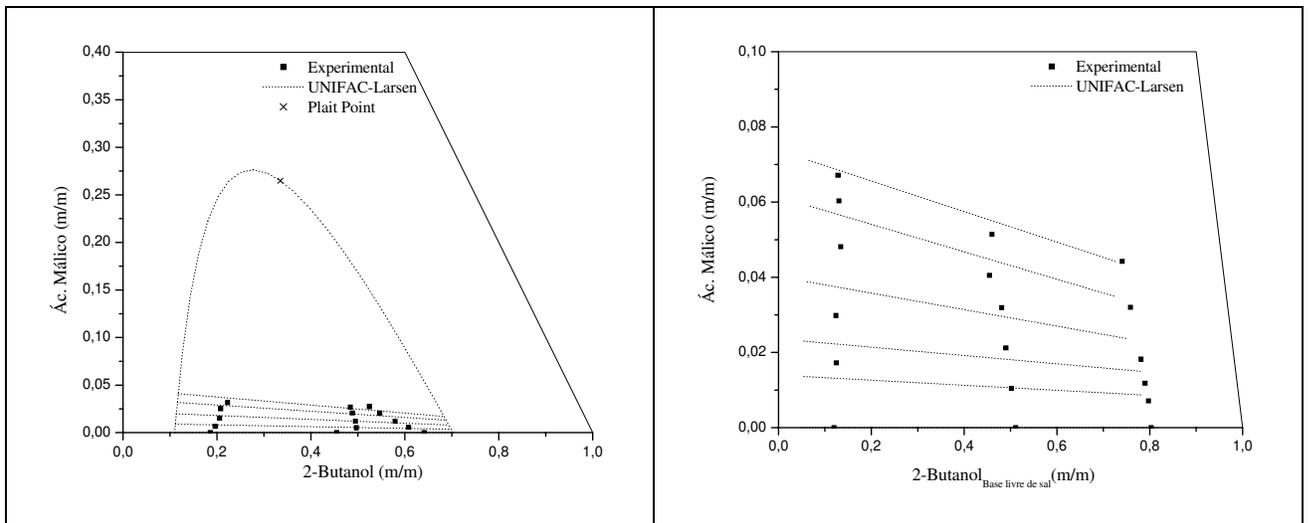
Figura V.33: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol

(b) Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ MgCl₂
(dados em base livre de sal)

Figura V.34: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol

(b) Água/ Ácido Málico/ 2-Butanol/ MgCl₂
(dados em base livre de sal)

Figura V.35: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

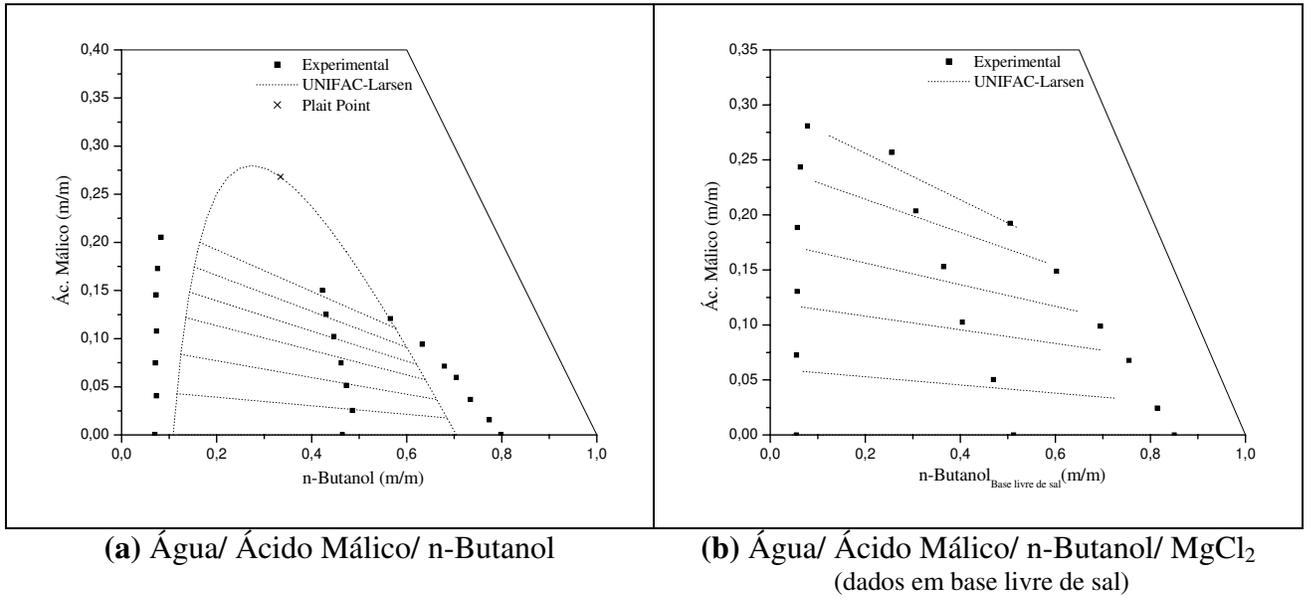


Figura V.36: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

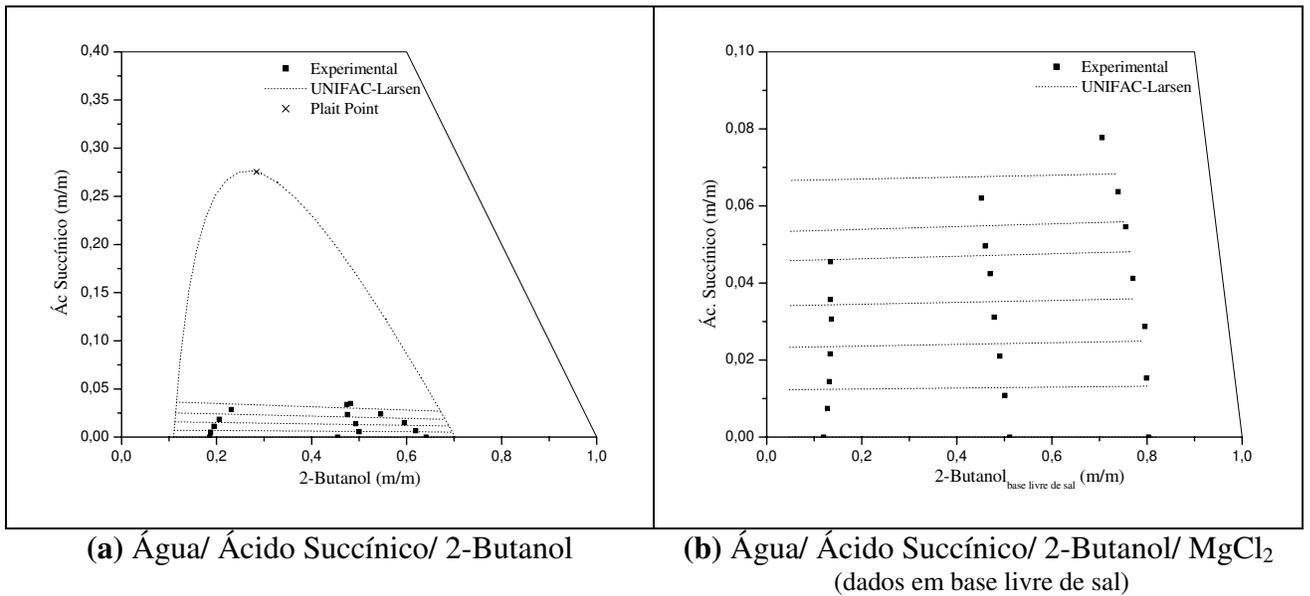


Figura V.37: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

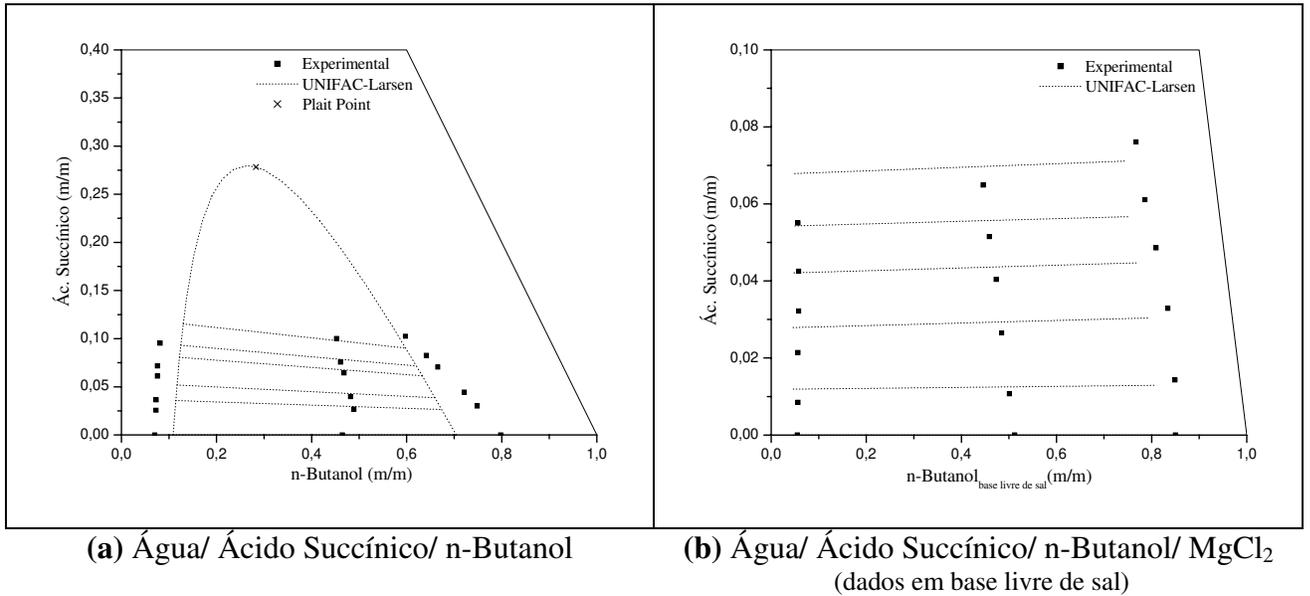


Figura V.38: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

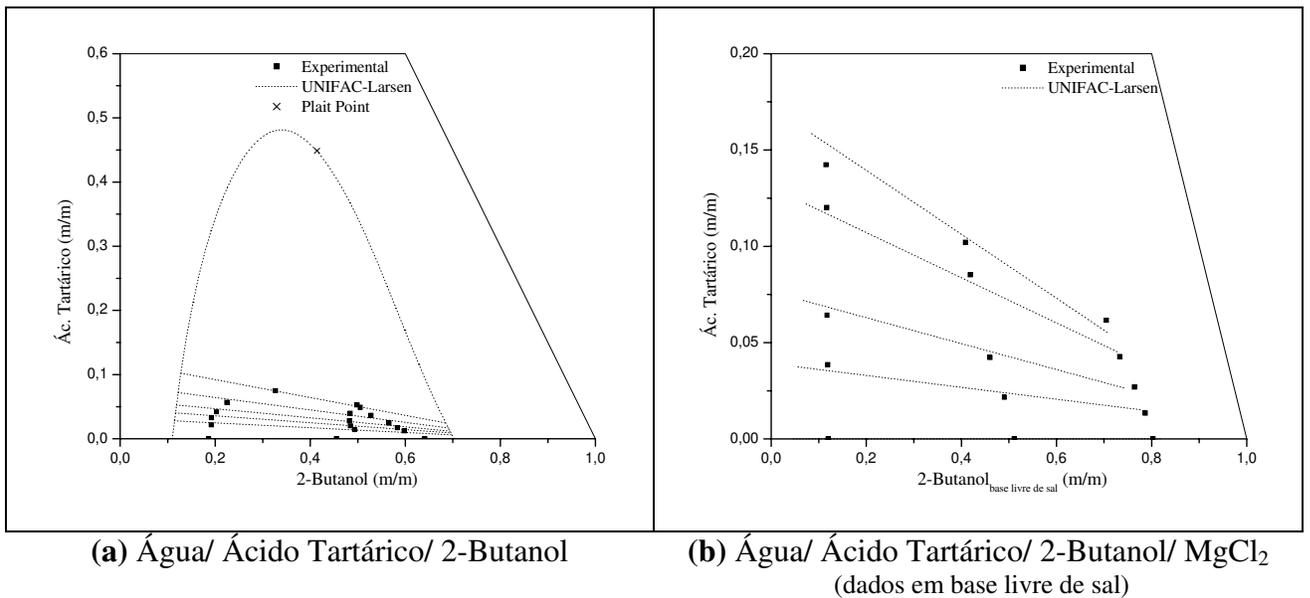
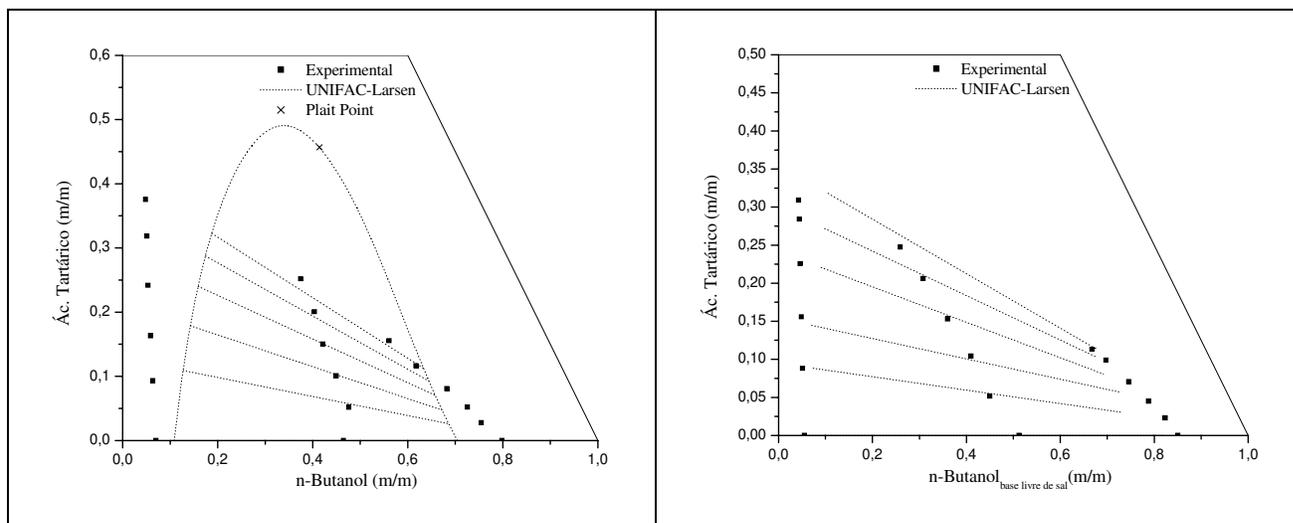


Figura V.39: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).



(a) Água/ Ácido Tartárico / n-Butanol

(b) Água/ Ácido Tartárico / n-Butanol/ $MgCl_2$
(dados em base livre de sal)

Figura V.40: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

Os ácidos orgânicos estudados apresentam estruturas moleculares com grupos fortemente polares na mesma molécula ($COOH$ e OH), desta forma, optou-se por reajustar todos os parâmetros de interação entre os grupos. Esta opção de modelagem foi baseada em alguns trabalhos da literatura aberta, que relatam as dificuldades dos métodos de contribuição de grupos em diferenciarem isômeros e de incorporarem o efeito da proximidade de grupos fortemente polares (SENOL, 2004 e 2005a; VELEZMORO, 1998).

Observando os resultados obtidos na 2ª Modelagem (Figuras V.33 a V.40), pôde-se concluir que a predição obtida para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ainda não é satisfatória. Para a maioria dos sistemas quaternários, os resultados apresentam alguma melhora, mas o maior problema encontrado é a predição da região heterogênea dos sistemas ternários, principalmente para os sistemas com 2-Butanol, onde a região heterogênea predita é muito maior que a região obtida experimentalmente, apesar das curvas binodais terem sido preditas corretamente como do tipo 1.

Um dos problemas a ser avaliado, é com relação à abordagem feita para a modelagem do método. Praticamente não há diferenciação entre os isômeros 2-Butanol e n-Butanol.

Na última abordagem para o método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen, os parâmetros de interação entre os grupos: $OH-C_{\text{primário}}$, $OH-C_{\text{secundário}}$ e $OH-C_{\text{terciário}}$ foram

diferenciados. O objetivo desta diferenciação foi a indução do reconhecimento pelo método, das diferenças entre os compostos isômeros de posição, os extratantes n-Butanol e 2-Butanol, e desta forma melhorar a descrição do equilíbrio para todos os sistemas.

Assim como no ajuste das abordagens anteriores, o ajuste dos parâmetros foi feito até minimização da função objetivo. Todos os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) para todos os grupos foram ajustados. Como não houve variação na temperatura dos dados experimentais, os parâmetros de interação A_{2ij} , e A_{2ji} não foram ajustados. O desvio global médio obtido foi de 4,7297 %.

Os parâmetros de volume (R) e área superficial (Q) foram extraídos da Tabela V.7 apresentada abaixo. A matriz de compostos e grupos e os parâmetros de interação entre grupos do modelo UNIFAC-Larsen para todos os componentes dos sistemas são apresentados nas Tabelas V.8 e V.9, respectivamente.

Tabela V.7: Parâmetros R e Q dos grupos dos sistemas (LARSEN *et al.*, 1987).

nº Grupo	Grupo	R	Q
1	H ₂ O	0,9200	1,4000
2	CH ₃	0,9011	0,8480
3	CH ₂	0,6744	0,5400
4	CH	0,4469	0,2280
5	C	0,2195	0,0000
6	OH _P ^{*(1)}	1,0000	1,2000
7	OH _S ^{*(2)}	1,0000	1,2000
8	OH _T ^{*(3)}	1,0000	1,2000
9	COOH	1,3013	1,2240
10	Mg ²⁺	0,0620 *	0,1568 *
11	Cl ⁻	0,9861 **	0,9917 **

* MACEDO *et al.* (1990)

** GIRONI e LAMBERTI (1995)

*⁽¹⁾ OH_P corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C primário

*⁽²⁾ OH_S corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C secundário

*⁽³⁾ OH_T corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C terciário

Tabela V.8: Matriz das repetições de subgrupos.

Compostos	Grupos										
	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	CH	C	OH _p ^{*(1)}	OH _s ^{*(2)}	OH _t ^{*(3)}	COOH	Mg ²⁺	Cl ⁻
Água	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ác. Cítrico	0	0	2	0	1	0	0	1	3	0	0
Ác. Málico	0	0	1	1	0	0	1	0	2	0	0
Ác. Tartárico	0	0	0	2	0	0	2	0	2	0	0
Ác. Succínico	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0
MgCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
2-Butanol	0	2	1	1	0	0	1	0	0	0	0
n-Butanol	0	1	3	0	0	1	0	0	0	0	0

*⁽¹⁾ OH_p corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C primário

*⁽²⁾ OH_s corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C secundário

*⁽³⁾ OH_t corresponde ao grupo OH ligado ao grupo C terciário

Tabela V.9: Parâmetros de interação entre grupos UNIFAC-Larsen (3^a Modelagem).

T(°C)	par ij	A _{0ij}	A _{0ji}	A _{1ij}	A _{1ji}
25	1 2	376,83	270,31	2,8680	-3,3220
	1 3	376,83	270,31	2,8680	-3,3220
	1 4	376,83	270,31	2,8680	-3,3220
	1 5	376,83	270,31	2,8680	-3,3220
	1 6	69,272	2262,8	-0,49470	0,37610
	1 7	-584,04	7931,1	-0,49470	0,37610
	1 8	118,26	-165,42	-0,49470	0,37610
	1 9	306,84	37,799	-1,7090	0,0000
	1 10	-1806,2	2,8417	27,256	3,8418
	1 11	-5735,6	-507,38	-235,75	-6,4214
	2 3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	2 6	1461,6	-29,637	0,26870	-5,8320
	2 7	-407,97	391,68	0,26870	-5,8320
	2 8	22976,0	398,67	0,26870	-5,8320
	2 9	856,90	-29,903	1,3170	-1,4630
	2 10	-13729,0	-126,02	-39,429	0,08238
	2 11	-689,99	858,20	581,08	0,52068
	3 4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3 6	1461,6	-29,637	0,26870	-5,8320	

T(°C)	par ij	A_{0ij}	A_{0ji}	A_{1ij}	A_{1ji}
25	3 7	-407,97	391,68	0,26870	-5,8320
	3 8	22976,0	398,67	0,26870	-5,8320
	3 9	856,90	-29,903	1,3170	-1,4630
	3 10	-13729,0	-126,02	-39,429	0,082380
	3 11	-689,99	858,20	581,08	0,52068
	4 5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4 6	1461,6	-29,637	0,26870	-5,8320
	4 7	-407,97	391,68	0,26870	-5,8320
	4 8	22976,0	398,67	0,26870	-5,8320
	4 9	856,90	-29,903	1,3170	-1,4630
	4 10	-13729,0	-126,02	-39,429	0,082380
	4 11	-689,99	858,20	581,08	0,52068
	5 6	1461,6	-29,637	0,26870	-5,8320
	5 7	-407,97	391,68	0,26870	-5,8320
	5 8	22976,0	398,67	0,26870	-5,8320
	5 9	856,90	-29,903	1,3170	-1,4630
	5 10	-13729,0	-126,02	-39,429	0,08238
	5 11	-689,99	858,20	581,08	0,52068
	6 7	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	6 8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	6 9	63,407	324,68	0,0000	0,0000
	6 10	-1384,1	-584,95	40,300	-6,3370
	6 11	40,302	10,353	-23,660	0,50004
	7 8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	7 9	63,407	324,68	0,0000	0,0000
	7 10	-1384,1	-584,95	40,300	-6,3370
	7 11	40,302	10,353	-23,660	0,50004
	8 9	63,407	324,68	0,0000	0,0000
	8 10	-1384,1	-584,95	40,300	-6,3370
	8 11	40,302	10,353	-23,660	0,50004
	9 10	0,62585	-654,68	22,778	-8,1362
	9 11	-1,9208	19,430	-122,00	-0,45512
	10 11	-7093,3	25061,0	366,96	4,5539

Nas Figuras V.41 a V.48 são apresentadas as linhas de amarração experimentais e os valores preditos para o método UNIFAC-Larsen.

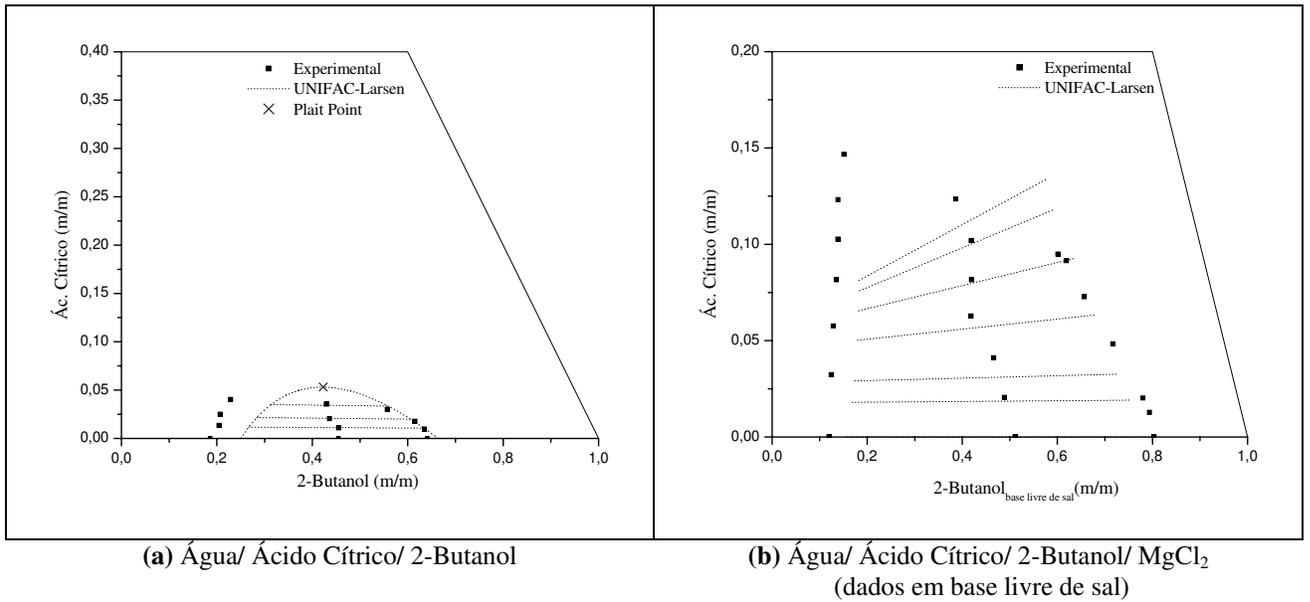


Figura V.41: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

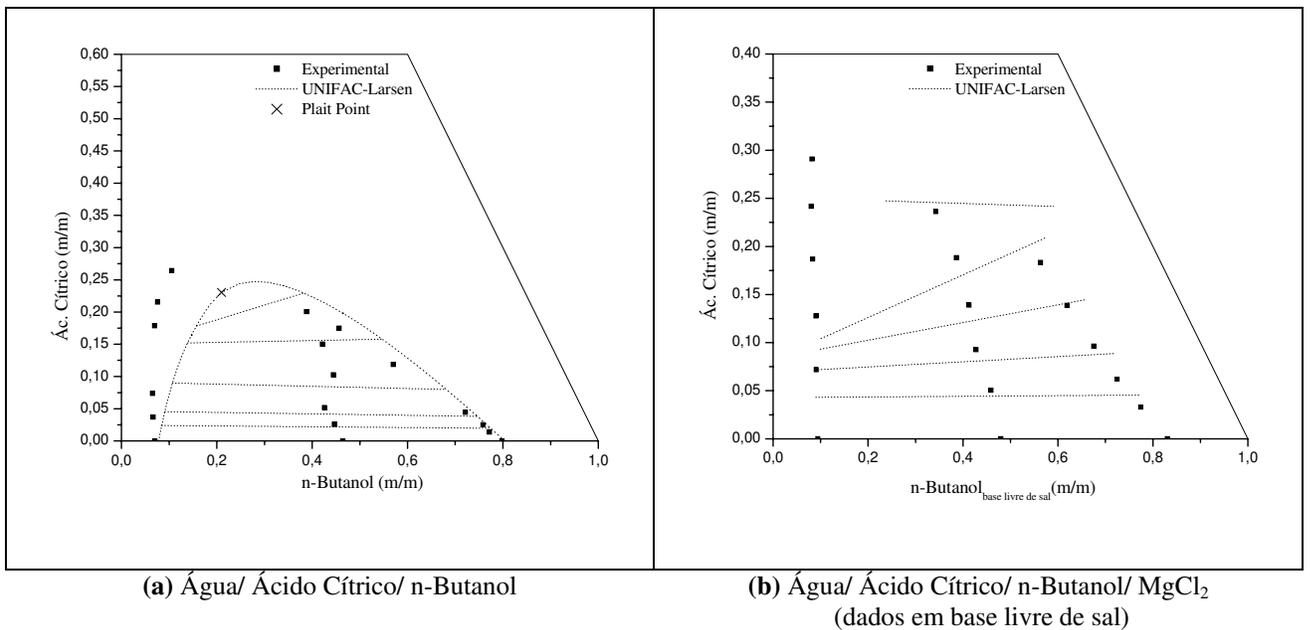


Figura V.42: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

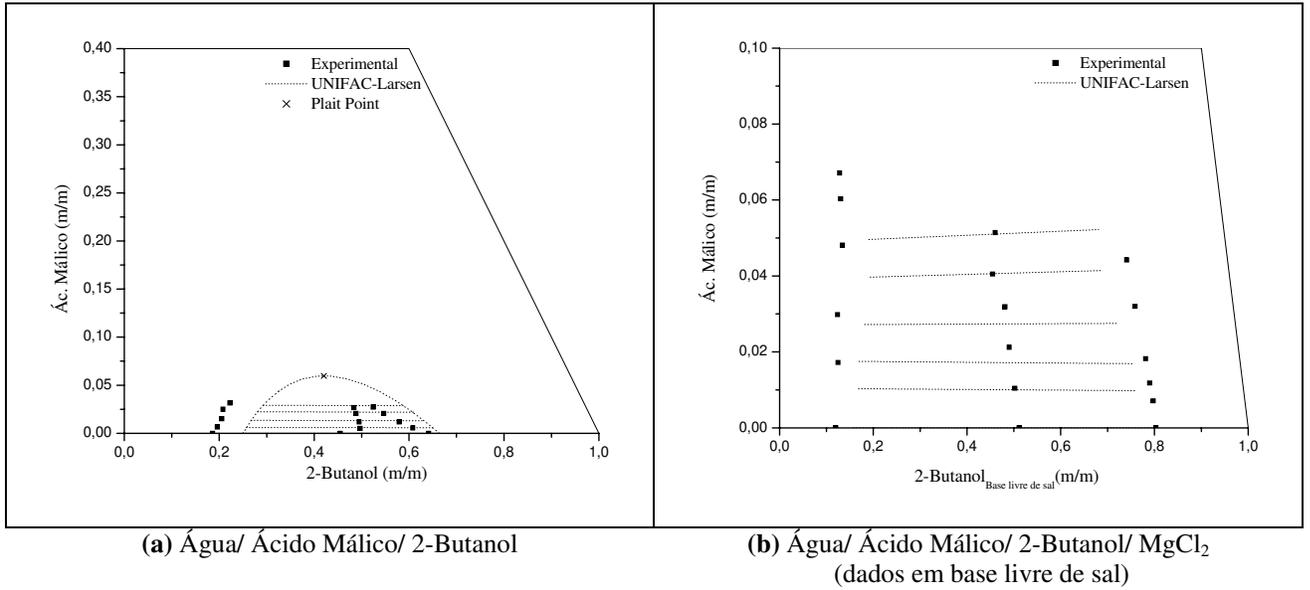


Figura V.43: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

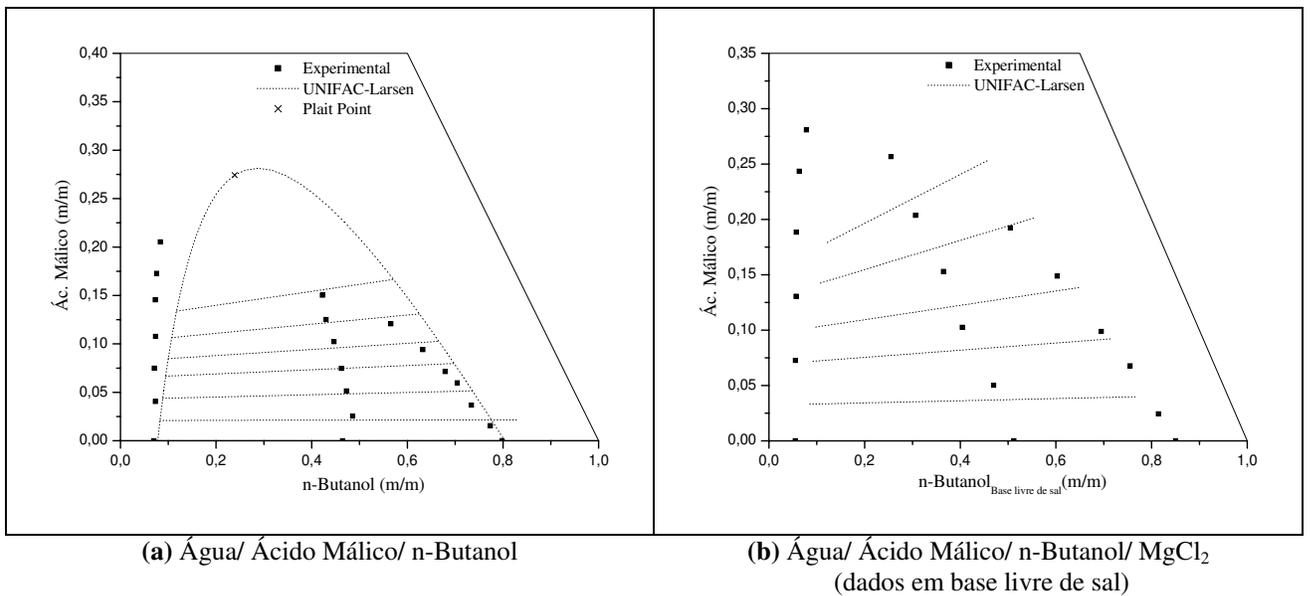


Figura V.44: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

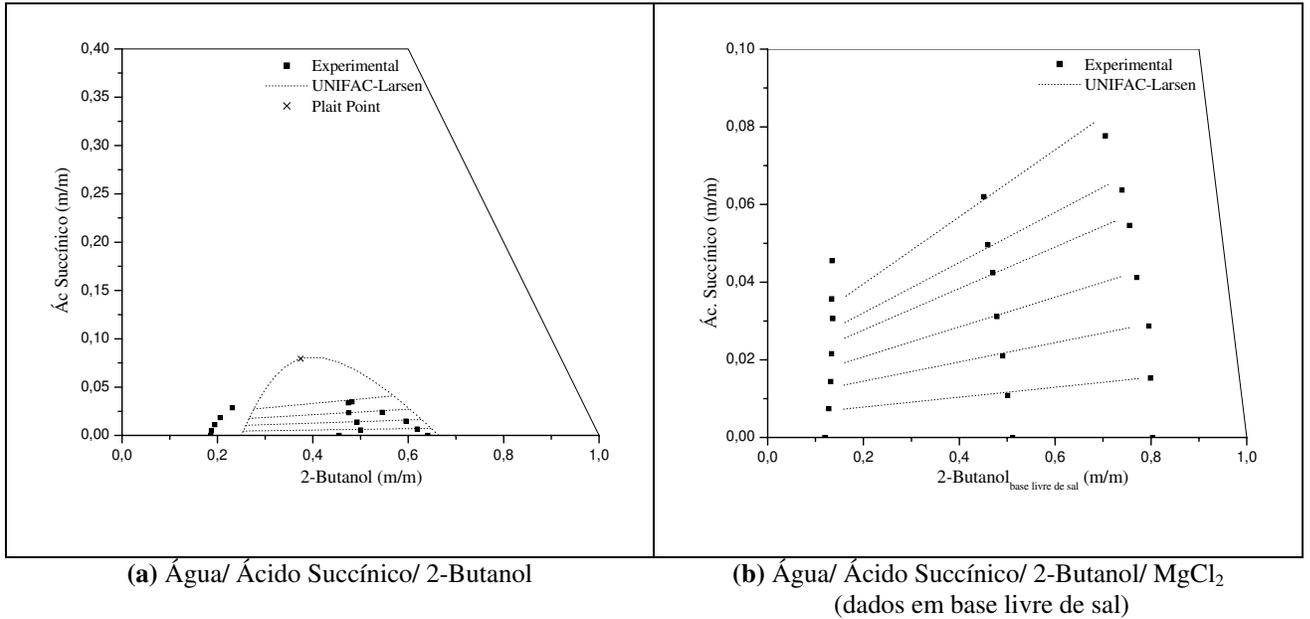


Figura V.45: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

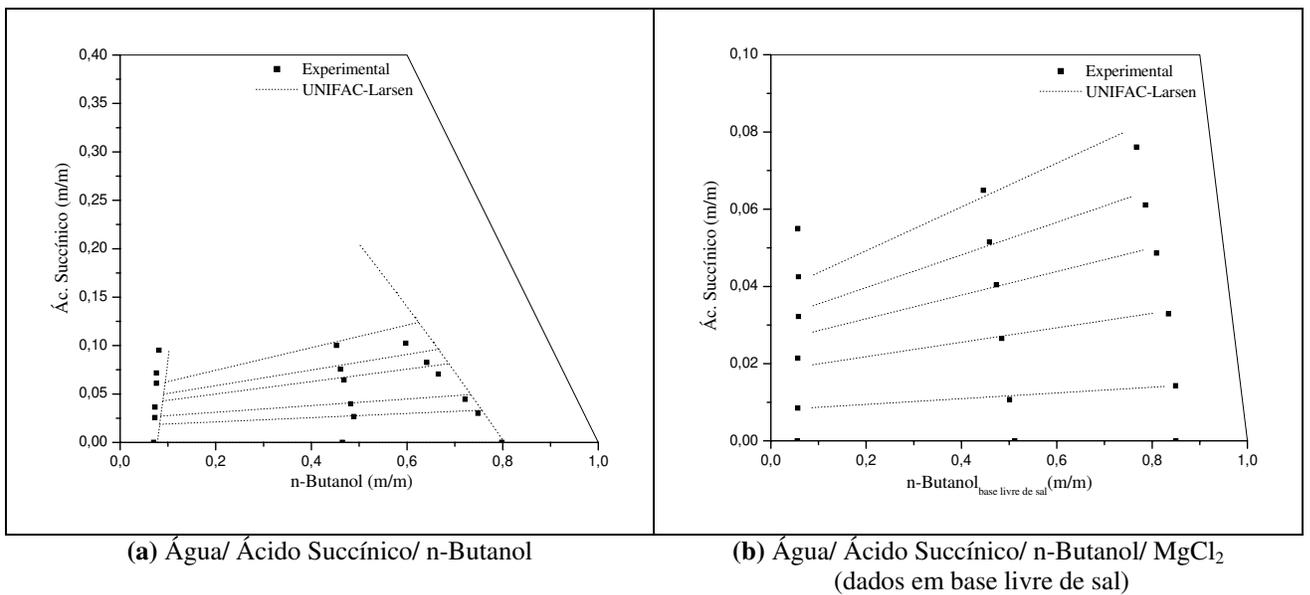


Figura V.46: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

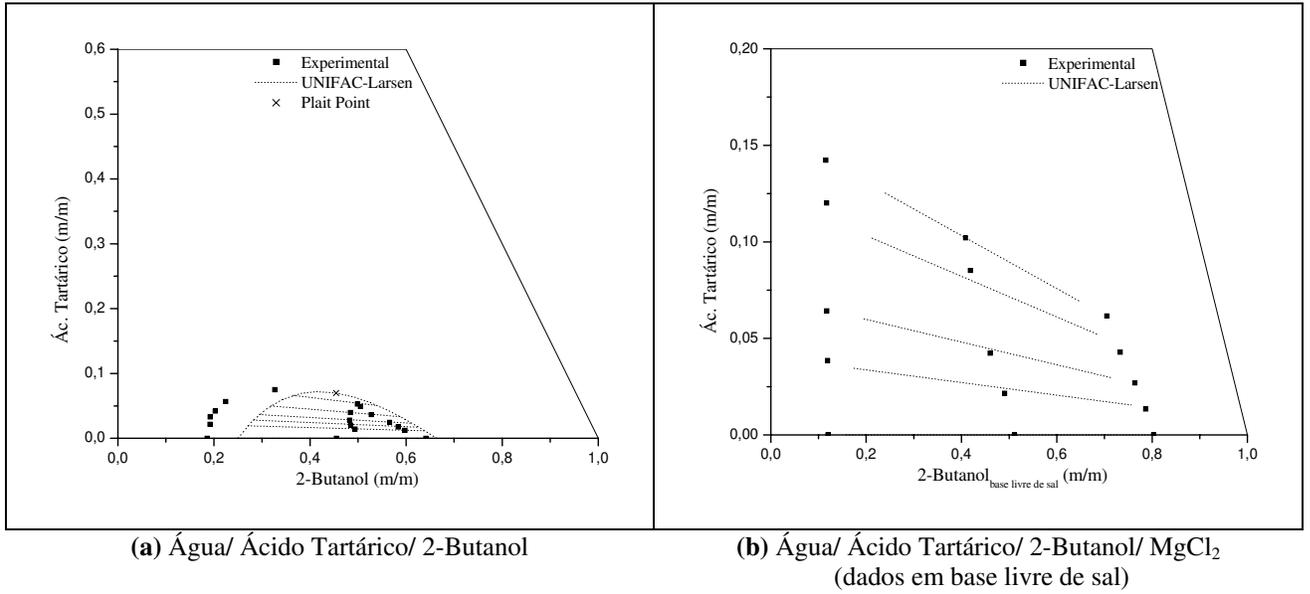


Figura V.47: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

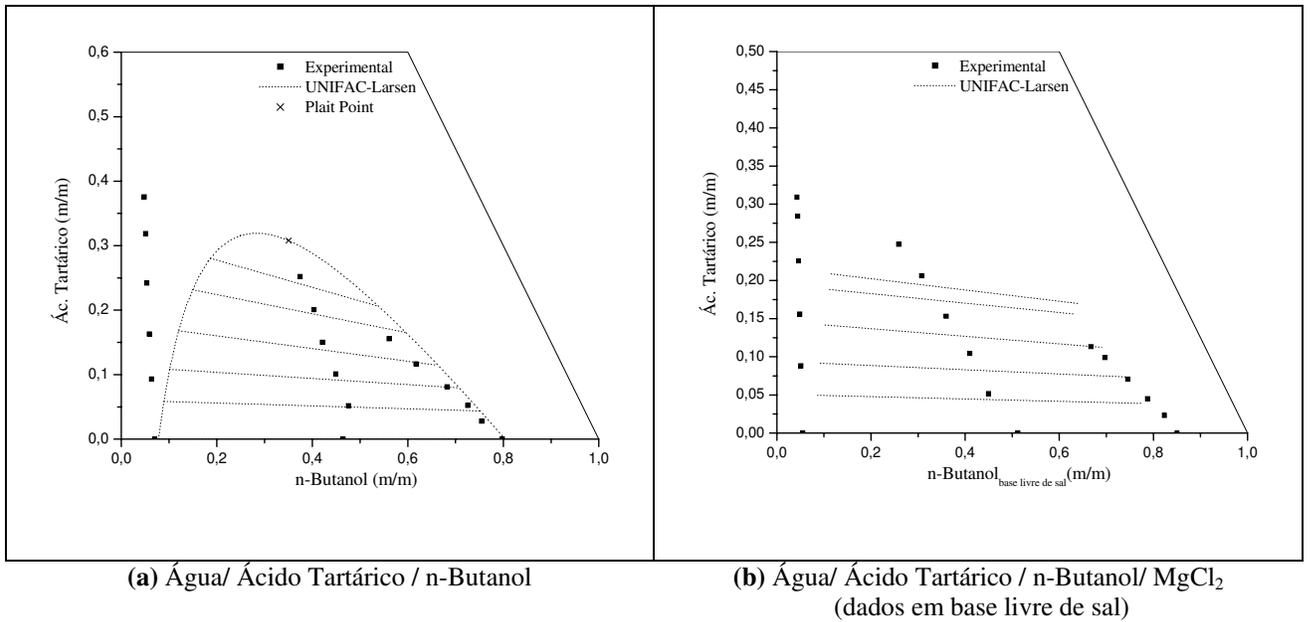


Figura V.48: Dados de equilíbrio líquido-líquido a 25°C (fração mássica).

Analisando-se os resultados obtidos nesta última abordagem da modelagem dos dados de equilíbrio líquido-líquido ao método UNIFAC–Larsen, observa-se nas Figuras V.41 a V.48, que os resultados apresentaram uma grande melhora, tanto para os sistemas ternários como quaternários. Pode-se observar que a diferenciação entre os sistemas com 2-Butanol e n-Butanol melhorou bastante, principalmente para os sistemas ternários onde a diferença entre as regiões heterogêneas é muito mais evidente.

Os maiores desvios foram encontrados na predição da composição da fase aquosa e alguns sistemas apresentaram inversão na inclinação das linhas de amarração, mais evidentes para os sistemas quaternários dos ácidos cítrico e málico (Figuras V.41 a V.44).

V.3 - Conclusões

Foram apresentados e analisadas as modelagens dos dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais aos modelos moleculares NRTL e NRTL Eletrolítico e ao método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen. Os desvios médios percentuais entre as frações experimentais e calculadas são apresentados na Tabela V.9. O desvio médio percentual foi calculado como segue:

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

onde w é a composição (fração mássica), N e C são respectivamente, o número de “*tie-lines*” e o número de componentes no grupo de dados.

Tabela V.9: Desvios médios na composição das fases.

SISTEMA	DESVIO MÉDIO (%)					
	NRTL ⁽¹⁾	NRTL ⁽²⁾	NRTL _{Eletr.}	UNIFAC-Larsen ⁽¹⁾	UNIFAC-Larsen ⁽²⁾	UNIFAC-Larsen ⁽³⁾
Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol	0,8553	0,8531	5,0168	5,9779	7,0697	4,1507
Água + Ácido Cítrico + n-Butanol	4,0513	3,7582	2,7382	23,2282	5,4009	3,5205
Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol + MgCl ₂	2,0629	1,9922	2,8794	5,7956	4,5245	2,5811
Água + Ácido Cítrico + n-Butanol + MgCl ₂	2,9954	3,1826	2,6049	15,3342	10,0955	8,9922
Água + Ácido Málico + 2-Butanol	1,0331	2,1629	2,2426	5,4277	8,5054	5,1710
Água + Ácido Málico + n-Butanol	2,2848	2,4281	6,2671	26,9323	7,8017	6,9568
Água + Ácido Málico + 2-Butanol + MgCl ₂	1,6874	1,6276	4,4762	2,0156	3,1481	3,2635
Água + Ácido Málico + n-Butanol + MgCl ₂	1,2954	1,3345	4,3468	8,3338	2,6845	3,7512
Água + Ácido Tartárico + 2-Butanol	1,7860	1,9968	6,2614	15,3985	10,0964	7,5201
Água + Ácido Tartárico + n-Butanol	1,9750	2,2965	2,2630	15,3758	9,3093	4,5681
Água + Ácido Tartárico + 2-Butanol + MgCl ₂	1,4733	2,0032	3,8324	2,2636	2,3239	4,2671
Água + Ácido Tartárico + n-Butanol + MgCl ₂	1,2745	1,1492	3,8378	6,1149	6,8621	3,8278
Água + Ácido Succínico + 2-Butanol	0,6103	2,3105	4,1065	6,7224	8,6994	5,5388
Água + Ácido Succínico + n-Butanol	0,7707	0,8334	4,9889	25,1464	6,2128	4,9226
Água + Ácido Succínico + 2-Butanol + MgCl ₂	1,0118	1,0030	5,3916	1,2391	3,2827	1,9144
Água + Ácido Succínico + n-Butanol + MgCl ₂	1,8888	1,4810	6,3102	3,9913	2,5010	2,3988
DESVIO MÉDIO GLOBAL (%)	1,9147	2,0084	4,2227	11,0204	6,4011	4,7297

- **NRTL** ⁽¹⁾ - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo NRTL original. O sal e todos os ácidos orgânicos foram considerados como moléculas simples, isto é, não foram considerados os fenômenos das dissociações total e parcial. Foram mantidos constantes os parâmetros já publicados em LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001).
- **NRTL** ⁽²⁾ - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo NRTL original. O sal foi considerado como completamente dissociado em ambas as fases (aquosa e orgânica). As moléculas dos íons salinos, foram consideradas neutras e independentes de Mg e Cl. Foram mantidos constantes os parâmetros já publicados em LINTOMEN *et al.* (2000 e 2001).
- **NRTL** _{Eletr.} - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo NRTL Eletrolítico, utilizado o simulador comercial ASPEN PLUS. Cada par de sistemas ternário e quaternário foi tratado independentemente e foram obtidos grupos de parâmetros diferentes. Foi considerada a dissociação completa do sal com a presença dos íons Mg^{2+} e Cl^- em ambas as fases (aquosa e orgânica).
- **UNIFAC-Larsen** ⁽¹⁾ - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo UNIFAC-Larsen. Os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) entre todos os grupos com os grupos do sal (Mg^{2+} e Cl^-) foram ajustados, os demais parâmetros de interação em grupos foram mantidos constantes aos valores publicados na literatura, LARSEN *et al.* (1987).
- **UNIFAC-Larsen** ⁽²⁾ - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo UNIFAC-Larsen. Todos os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) foram ajustados.
- **UNIFAC-Larsen** ⁽³⁾ - Os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais foram ajustados para o Modelo UNIFAC-Larsen. Todos os parâmetros de interação (A_{0ij} , A_{0ji} , A_{1ij} , e A_{1ji}) foram ajustados. Foram diferenciados os parâmetros de interação entre os grupos: OH-C_{primário}, OH-C_{secundário} e OH-C_{terciário}.

Analisando-se as abordagens feitas na modelagem dos modelos NRTL e o NRTL Eletrolítico, pode-se concluir que, para o banco de dados estudado, o modelo que se

apresentou como mais adequado foi o modelo mais simples, o modelo NRTL sem a consideração da dissociação do sal; o sal foi considerado como molécula simples e neutra. Os ajustes mostraram-se adequados e capazes de descrever o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados.

Estudos recentes apresentados na literatura, como o trabalho de SENOL (2004, 2005a e 2005b) apresentam como satisfatórios, desvios médios de 33, 51 e 51,7 % molar para a composição do ácido, na modelagem do método UNIFAC original, a dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais de sistemas ternários e quaternários com ácidos orgânicos. O estudo de KIM e PARK (2005) apresentaram como satisfatórios desvios de 3,39 % molar para ajustes do método UNIFAC original a dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários do tipo 1 (água + ácido propiônico + tolueno). Dessa forma, conclui-se que os ajustes apresentados na 3ª Modelagem do método UNIFAC-Larsen, onde foi feita a diferenciação dos parâmetros de interação entre os grupos: OH-C_{primário}, OH-C_{secundário} e OH-C_{terciário}, são satisfatórios para a predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados, onde o desvio médio obtido foi de 4,7207 % m/m (\cong 2,3902 % molar).

CAPÍTULO VI - SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

VI.1 - Introdução

Atualmente, regulamentações ambientais e de segurança vêm aumentando a demanda sobre a qualidade do produto. A concorrência nos mercados causam o contínuo aumento pela busca da melhoria de processo, objetivando-se a minimização do tempo de processamento e do custo. Um dos procedimentos normalmente utilizados na melhoria de processos é uma avaliação detalhada de um grande número de alternativas durante a etapa do projeto. Conceitualmente, outra estratégia amplamente utilizada é o contínuo aumento no esforço experimental, no qual serão embasadas a seleção de operações unitárias, o “*scale-up*” e o desenvolvimento de regras de processo e de controle. Como consequência, novos equipamentos e plantas industriais devem satisfazer a objetivos normalmente contraditórios que são, a redução de custos de investimentos e operacionais e as especificações mais rígidas na qualidade dos produtos. Adicionalmente, otimização do tempo de resposta do mercado para obtenção de um produto específico é de importância fundamental no desenvolvimento de um novo projeto. Para alcançar os objetivos, a utilização de ferramentas computacionais tem sido considerada indispensável (BEßLING *et al.* 1997).

O desenvolvimento de um processo consiste em uma ampla seqüência de atividades e, portanto, de uma ampla seqüência de aplicações computacionais. Por isso, interfaces robustas são indispensáveis ao sistema CAPE (Computer Aided Process Engineering).

O ponto inicial para o desenvolvimento de um projeto de processo é a obtenção das propriedades físicas, termodinâmicas e de transporte para componentes puros e misturas. O foco da simulação no estado estacionário era, até pouco tempo atrás, a verificação do conceito do processo em termos de sua viabilidade física e econômica. Hoje, a simulação funciona como protótipo de processo em larga escala. O requisito para esse fim é que modelos robustos constituam o algoritmo de cálculo.

VI.2 - Técnicas Computacionais Aplicadas a Sistemas Eletrolíticos

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 sistemas eletrolíticos é muito limitado. Portanto o desenvolvimento de técnicas computacionais aplicadas a modelos envolvendo esses tipos de sistemas, torna-se importante.

No projeto e análise de processos com sistemas eletrolíticos, modelos são necessários para calcular diagramas de fases, pH das soluções e solubilidades.

Um sistema eletrolítico é definido através da informação sobre a presença de solventes, sais e espécies iônicas. Isto inclui a identificação das espécies iônicas (cátion ou ânion), tipos de sais (orgânicos e/ou inorgânicos) e solventes (água e/ou orgânicos) presentes no processo. Dependendo da identidade do(s) solvente(s), o sistema é classificado como sistema de solvente misto ou sistema aquoso.

Para a seleção da abordagem termodinâmica a ser utilizada, dois importantes aspectos necessitam ser considerados: a escolha de modelos ou método de propriedades para o cálculo dos vários tipos de equilíbrio de fases e a disponibilidade e/ou estimativa dos parâmetros termodinâmicos selecionados. O pacote de modelo ou método de propriedades deverá conter modelos de propriedades físicas para componentes puros, como densidade e constante dielétrica, e para misturas, como coeficiente de atividade. Os modelos de propriedades apropriados são selecionados baseados nas condições e alcance de aplicação dos íons e solventes presentes no sistema (TAKANO *et al.* 2000).

VI.3 - Estudo da Viabilidade da Utilização do Processo de Extração Líquido - Líquido Aplicado à Recuperação de Ácidos Orgânicos

VI.3.1 - Introdução

Existe uma ampla variedade de importantes processos industriais envolvendo soluções eletrolíticas: tratamento de efluentes, dessalinização de água, destilação com adição de sais, cristalização e extração líquido-líquido, dentre outros. As modelagens das propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas são essenciais para o projeto e simulação destes processos. Para alguns dos processos, somente a modelagem de propriedades para soluções diluídas ou intermediárias de eletrólitos é importante, enquanto que para outras modelagens, altas concentrações devem ser consideradas (ABOVSKY *et al.*, 1998).

Objetiva-se desenvolver um algoritmo de análise que forneça uma análise da viabilidade da utilização do processo de extração líquido-líquido na recuperação de ácidos orgânicos, utilizando-se extratantes simples juntamente com compostos eletrolíticos (sais).

VI.3.2 - Algoritmo Proposto

O algoritmo proposto nesse trabalho combina a geração de um diagrama de fases consistente para representar os dados de equilíbrio líquido-líquido, utilizando-se um modelo termodinâmico apropriado e um algoritmo computacional eficiente para a simulação do processo proposto. Portanto, os problemas relacionados à avaliação do processo de extração líquido-líquido são calculados de uma forma integrada.

Com o diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido disponível, seleciona-se um ponto de mistura dentro da região heterogênea, proporcionando o conhecimento das fases em equilíbrio (linhas de amarração) e, também, a obtenção de uma estimativa inicial das condições operacionais do processo de extração. Deve-se ressaltar que uma adequada seleção da abordagem e parâmetros termodinâmicos, que serão utilizados no cálculo do equilíbrio de fases, é de fundamental importância na obtenção de resultados confiáveis para a simulação do processo.

Visando-se avaliar a possibilidade de utilização do processo de extração líquido-líquido na recuperação de ácidos orgânicos, utilizando-se extratante orgânico com um eletrólito, foi desenvolvido um algoritmo de análise, simulação e otimização, com relação

ao uso dos modelos ou métodos termodinâmicos e caracterização do sistemas. É importante mencionar que para a aplicação do processo de extração líquido-líquido na recuperação de ácidos orgânicos provenientes da fermentação, são necessários tratamentos preliminares no caldo de fermentação, visando à eliminação de partículas sólidas (em suspensão) contidas no caldo. A presença de tais partículas afeta o processo de recuperação, diminuindo muito seu rendimento, como mencionado anteriormente no Capítulo II.

A Figura VI.1 abaixo apresenta o algoritmo proposto nesse trabalho.

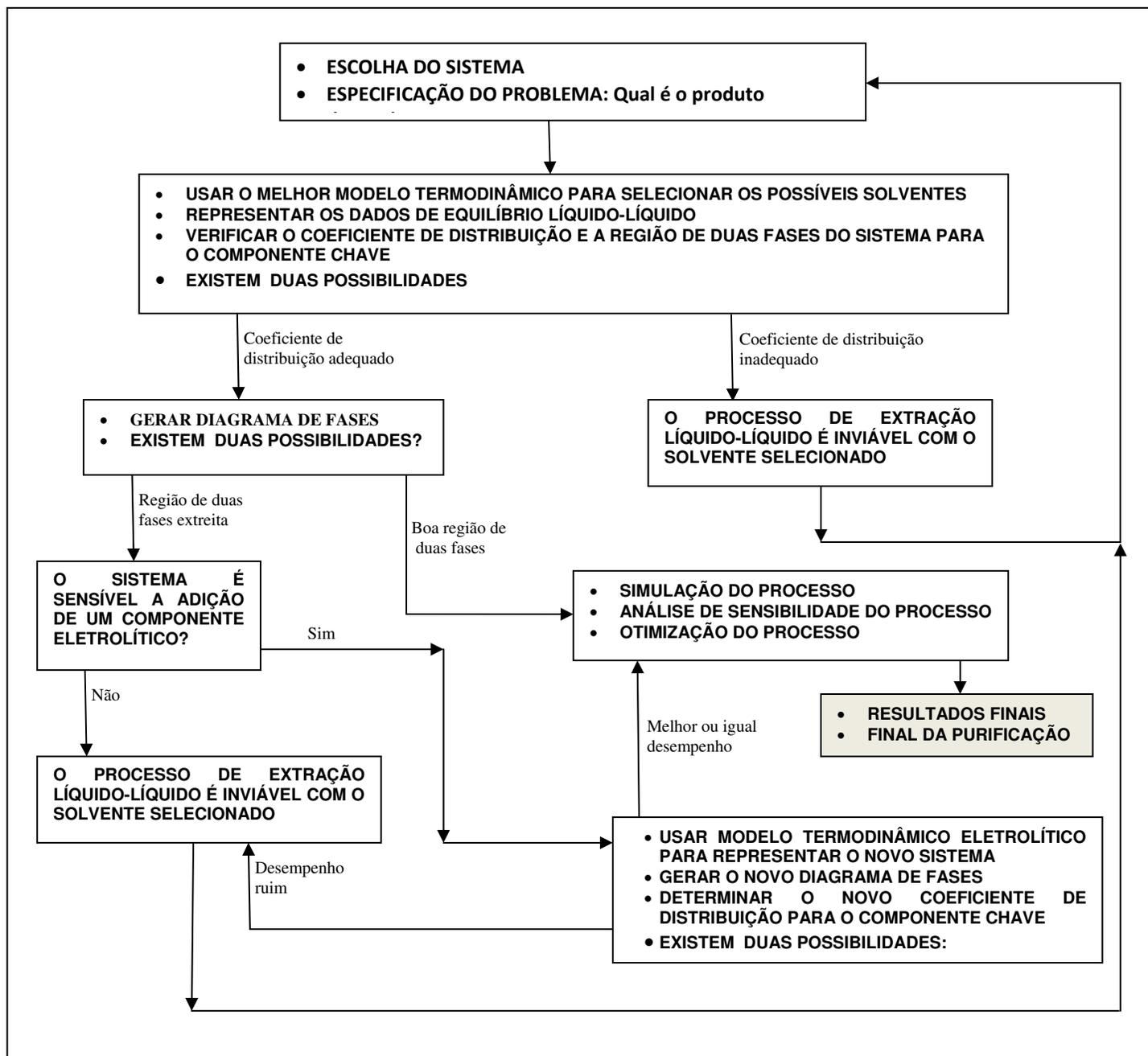


Figura VI.1: Fluxograma ilustrativo do Algoritmo proposto, (PINTO *et al.* 2000).

VI.3.3 - Modelos Termodinâmicos Aplicados a Sistemas Eletrolíticos

Para o projeto e controle de processos eletrolíticos, são essenciais modelos precisos para o cálculo das propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas. Contudo, o desenvolvimento de modelos termodinâmicos rigorosos para eletrólitos, devido à natureza complexa de seu comportamento em soluções, é uma tarefa extremamente difícil. Muitas tentativas têm sido feitas no sentido de desenvolvimento de modelos com expressões de fácil incorporação na modelagem do processo.

As extensões empíricas e semi-empíricas do modelo de Debye-Hückel têm sido atrativas ferramentas no desenvolvimento de diversos modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas. Os modelos, usualmente, são formados por um termo de interação eletrostática de longo alcance, e por um termo residual que leva em conta os efeitos de curto alcance. A forma mais amplamente utilizada é baseada na equação de Debye-Hückel modificada por Pitzer e no conceito de composição local, enquanto outra classe de modelos é baseada no conceito de composição global, trabalhada para levar em conta interações de curto alcance. Entre os modelos baseados no conceito de composição local, o modelo NRTL Eletrolítico tem recebido bastante atenção e mostra ser útil para propósitos de simulação. Nesse modelo, similar ao NRTL original, assume-se que o parâmetro de energia de curto alcance numa célula local é proporcional à energia de livre de Gibbs local.

Historicamente, a maioria dos modelos termodinâmicos para soluções eletrolíticas tem sido limitada a sistemas aquosos com concentrações eletrolíticas de, aproximadamente, até 6 mol kg^{-1} para eletrólitos univalentes, e com concentrações mais baixas para eletrólitos com íons de valência mais alta (JARETUN e ALY, 1999).

Uma variedade de modelos eletrolíticos de composição local está disponível, mas o modelo NRTL Eletrolítico, sugerido por CHEN e EVANS (1986), é o mais utilizado. Normalmente, não há nenhum limite máximo de composição para a validade dos modelos eletrolíticos. Na prática, esses modelos falham na predição das propriedades de soluções eletrolíticas muito concentradas, onde os sistemas são altamente não ideais. Devido a que altas concentrações de eletrólitos aumentam as interações moleculares, o modelo torna-se incapaz de descrever corretamente o comportamento do sistema (ABOVSKY *et al.*, 1998).

Nesse trabalho, optou-se pela utilização do modelo NRTL Eletrolítico nas simulações computacionais do processo de extração líquido-líquido, seguindo a avaliação do algoritmo proposto por PINTO *et al.* (2000), mostrado pela Figura VI.1.

VI.3.4 - Simulação do Processo de Extração Líquido - Líquido

VI.3.4.1 - Introdução

A simulação do processo foi feita no simulador de processos comercial ASPEN Plus (AspenTechnology, Inc.). O simulador é um software robusto, normalmente utilizado para realização de pesquisas envolvendo aplicações e desenvolvimento de novos processos. O simulador apresenta um amplo banco de dados que torna possível simular e otimizar processos com diferentes tipos de componentes. Quando não há disponibilidade de algum componente em seu banco de dados, o software apresenta a possibilidade de representar hipoteticamente esse componente, utilizando-se métodos de contribuição de grupos, tais como o UNIFAC e UNIFAC-Larsen.

Um problema que, freqüentemente, ocorre no desenvolvimento de novos processos é a impossibilidade da representação adequada do equilíbrio de fases com os dados disponíveis no banco de dados do simulador. Portanto, a possibilidade que o simulador ASPEN Plus apresenta para o ajuste de dados do equilíbrio de fases obtidos experimentalmente, torna-o uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de novas aplicações.

Com o objetivo de se estudar a influência da composição do componente eletrolítico na termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-líquido, o trabalho desenvolvido por PINTO (2003) mostra uma avaliação termodinâmica para os sistemas Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ NaCl (5 e 10% m/m) e Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ MgCl₂ (5 e 10% m/m) com o ajuste dos parâmetros do modelo NRTL eletrolítico realizada no simulador ASPEN Plus. Os resultados são apresentados nas Figuras VI.2 a VI.5. Devido às concentrações do sal serem baixas, para uma melhor visualização dos perfis calculados e experimentais, a maioria dos dados foi plotada em 10 vezes o valor da composição de MgCl₂.

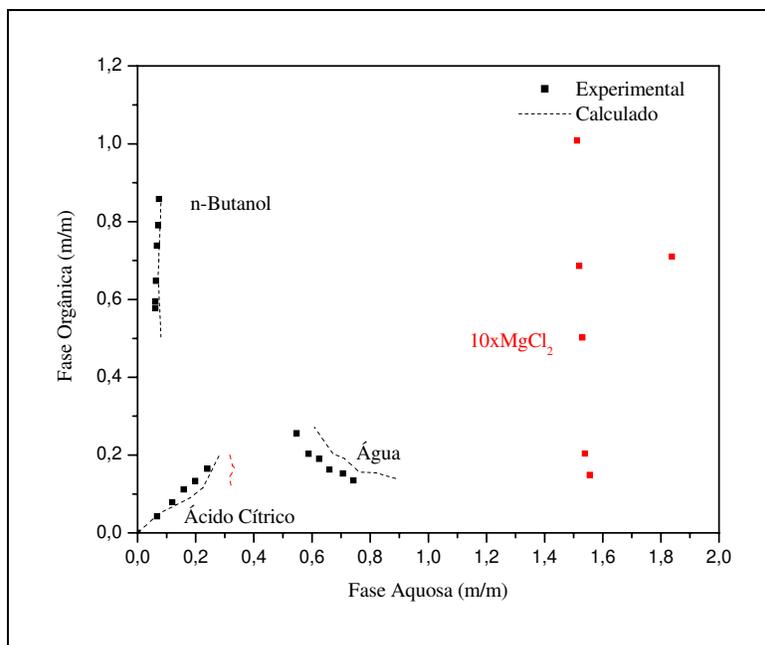


Figura VI.2: Comparação entre os dados experimentais e calculados a 25°C para o sistema Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ 5% m/m MgCl₂ (fração mássica).

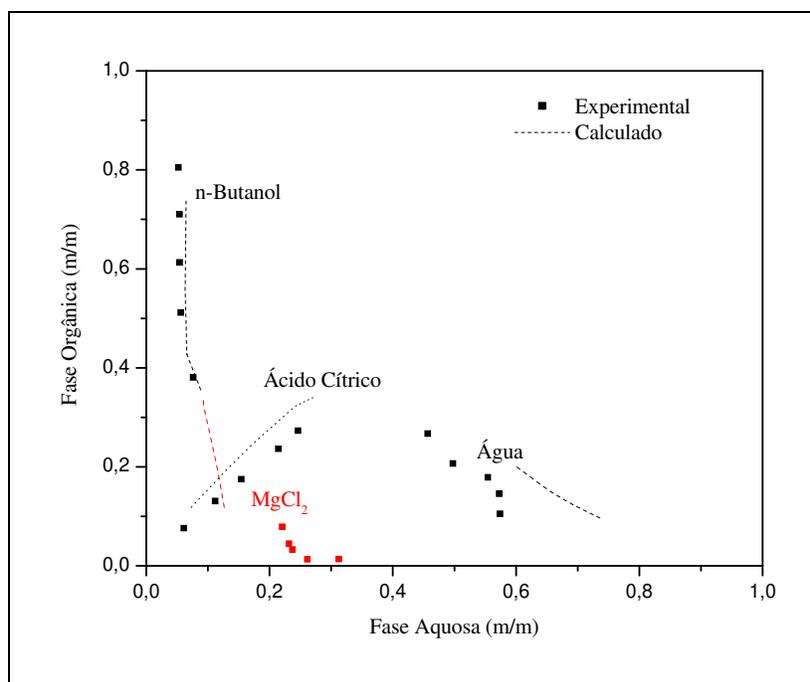


Figura VI.3: Comparação entre os dados experimentais e calculados a 25°C para o sistema Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ 10% m/m MgCl₂ (fração mássica).

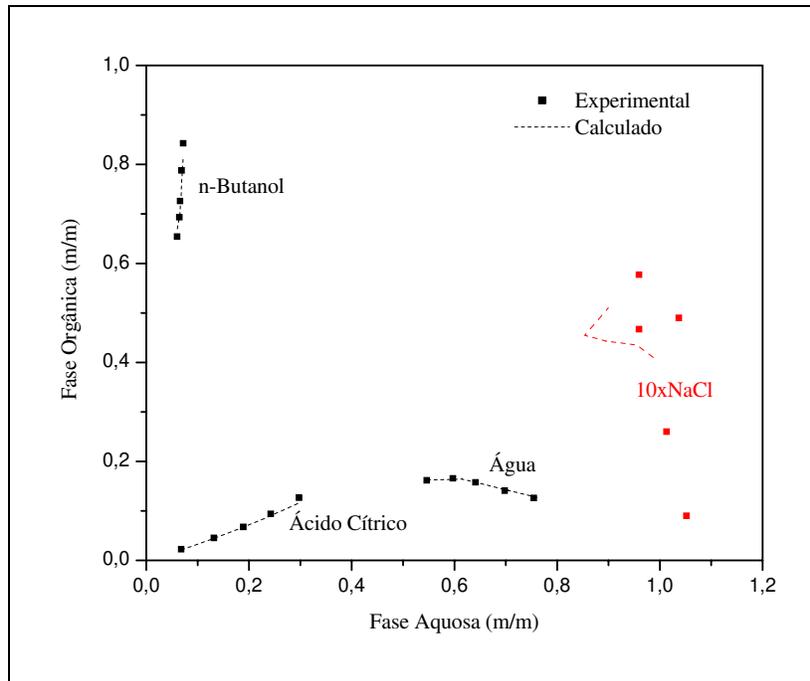


Figura VI.4: Comparação entre os dados experimentais e calculados a 25°C para o sistema Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ 5% m/m NaCl (fração mássica).

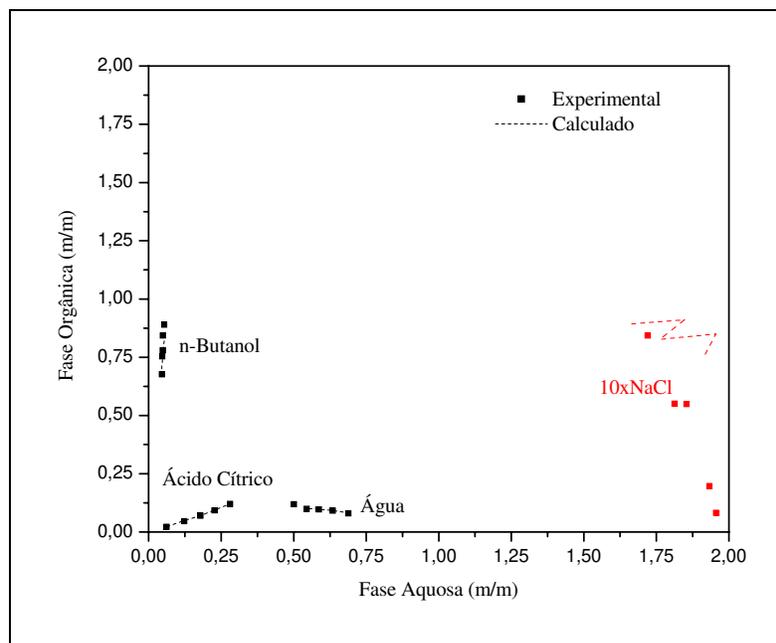


Figura VI.5: Comparação entre os dados experimentais e calculados a 25°C para o sistema Água/ n-Butanol/Ácido Cítrico/ 10% m/m NaCl (fração mássica).

Analisando-se os dados das Figuras VI.2 e VI.3, verifica-se que o modelo apresenta maiores desvios entre os dados calculados e os experimentais para o componente

eletrolítico (MgCl_2). Como o sal é o componente de menor composição no meio, pequenos desvios nos outros componentes geram desvios maiores no mesmo. Observa-se, também, que com o aumento da composição de sal, os desvios com relação aos outros componentes (água e ácido cítrico) também aumentam. Esta distorção na modelagem ocorre, provavelmente, devido ao aumento da instabilidade causado pelo maior número de eletrólitos no meio.

Entretanto, os resultados obtidos para o sistema contendo NaCl (Figuras VI.4 e VI.5) mostram que somente o componente eletrolítico apresentou altos desvios entre os dados experimentais e os calculados; mesmo para composição mais alta do sal, os outros componentes continuaram apresentando baixos desvios entre os dados experimentais e os calculados.

Fazendo-se uma análise comparativa das forças iônicas introduzidas nos sistemas com a adição de diferentes sais, dois pontos são importantes de serem observados quando. Primeiramente, observa-se que o sal MgCl_2 apresenta cátion divalente (Mg^{+2}) e o NaCl, cátion univalente (Na^+); observa-se, também, que cada molécula de MgCl_2 gera 2 moles de Cl⁻. Com o NaCl a proporção estequiométrica é 1:1.

A melhor representação do equilíbrio para o sistema Água/ n-Butanol/ Ácido Cítrico/ NaCl quando comparada ao sistema Água/ n-Butanol/ Ácido Cítrico/ MgCl_2 , pode estar relacionada ao fato de que os sais que apresentam um efeito “*salting out*” mais pronunciado introduzem forças iônicas maiores, causando maior instabilidade nos dados calculados. Na literatura aberta foi verificado que, para sistemas eletrolíticos com altas concentrações de sais, tais como CaCl_2 e MgCl_2 , onde a não idealidade aumenta com o aumento da composição do eletrólito, os resultados utilizando-se o modelo NRTL eletrolítico também não foram muito satisfatórios (ABOVSKY *et al.*, 1998).

Eletrólitos em solução totalmente dissociados causam alta instabilidade no ajuste dos parâmetros do modelo termodinâmico, entretanto, altas concentrações de sal apresentam uma maior influência sobre o coeficiente de distribuição do soluto e sobre a seletividade do extratante. Devido à maior instabilidade na predição do modelo com o aumento na composição de sal, nos sistemas contendo MgCl_2 , foi feito o estudo dos sistemas com uma menor composição de sal no meio, visando amenizar as influências desse efeito, objetivando melhores resultados. Desta forma, foram determinados os ajustes para os sistemas quaternários dos ácidos orgânicos de interesse a uma composição de 2,5 %

m/m de MgCl_2 , onde o simulador foi usado como detalhado no Capítulo V. Uma análise comparativa entre os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais e calculados para ácidos cítrico e tartárico, com n-Butanol como extratante, são apresentados nas Figura VI.6 e VI.7, respectivamente.

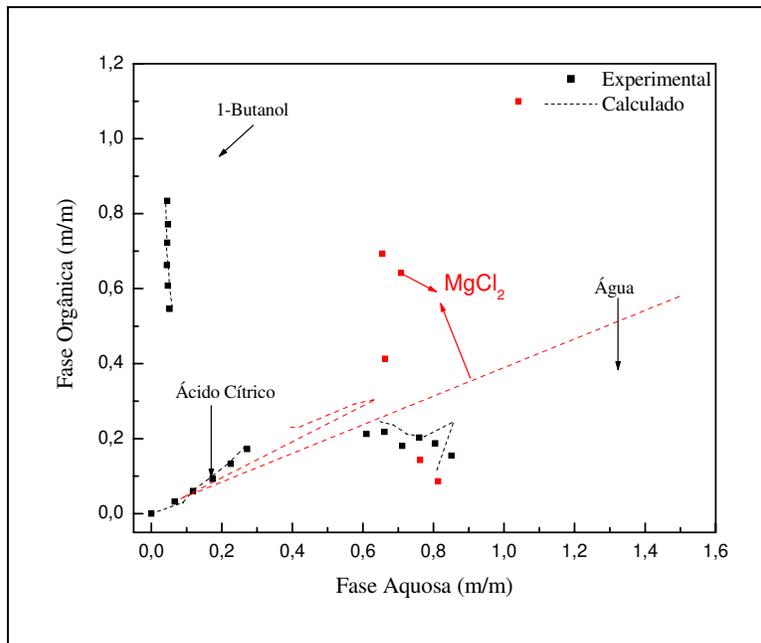


Figura VI.6: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema Água/ Ácido Cítrico/ n-Butanol/ 2,5 % m/m MgCl_2 (fração mássica).

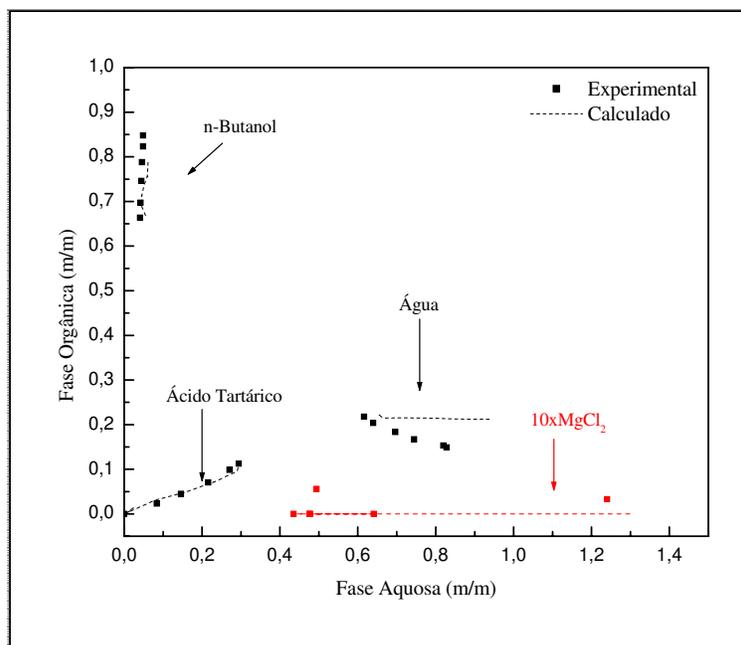


Figura VI.7: Diagrama de Equilíbrio (fração mássica) a 25°C para o sistema Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol/ 2,5 % m/m MgCl₂ (fração mássica).

As Figuras VI.4 a VI.7 mostram que, com a diminuição da composição de sal, uma melhor representação do equilíbrio foi obtida, principalmente com relação à distribuição do ácido e do n-Butanol entre as fases. Assim, com melhores resultados para o ajuste do modelo termodinâmico a uma composição de 2,5 % m/m de MgCl₂, optou-se pela utilização desses parâmetros ajustados na simulação do processo de extração líquido-líquido, uma vez que os resultados obtidos podem ser considerados razoáveis do ponto de vista qualitativo.

A Figura VI.8 ilustra a comparação da distribuição do ácido cítrico entre as fases nos sistemas ternário e quaternários (2,5, 5 e 10 % m/m de MgCl₂), indicando que, a menores concentrações de MgCl₂ no meio, a recuperação do ácido diminui, visto que um decréscimo no coeficiente de distribuição é observado. Entretanto, apesar do decréscimo, para o sistema com 2,5 % m/m de sal, o coeficiente de distribuição permanece superior ao sistema ternário e maior do que 1.

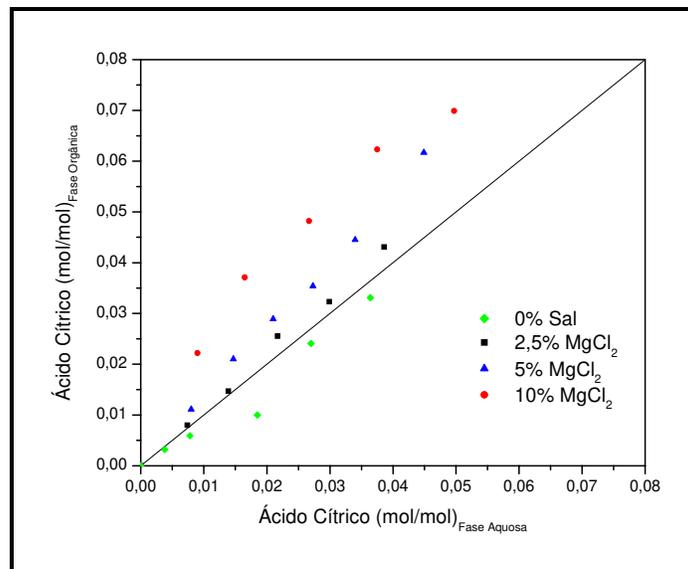


Figura VI.8: Diagrama de distribuição para o ácido cítrico nos sistemas ternário e quaternários com 2,5; 5 e 10 % m/m de MgCl₂ (fração mássica) (PINTO, 2003).

Portanto, analisando-se todos os resultados obtidos, pode-se concluir que a composição de MgCl₂ mais adequada para a representação termodinâmica dos sistemas é 2,5 % m/m. Desta forma, os parâmetros ajustados no simulador ASPEN Plus, usando-se os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais (Capítulo IV - item V.1.1), foram usados nas simulações do processo objetivando a avaliação do processo de extração líquido-líquido eletrolítico na recuperação dos ácidos orgânicos de interesse nesse trabalho.

VI.3.4.2 - Simulações Preliminares

Nas simulações do processo de extração líquido-líquido foram utilizados como parâmetros fixos a temperatura e a pressão. Os parâmetros otimizados para todos os sistemas foram a razão Extratante/Alimentação e o número de estágios da coluna. Através da simulação e otimização dos parâmetros chaves do processo, como a composição de sal e a relação Extratante/Alimentação, foi possível melhorar a recuperação dos ácidos orgânicos. A Figura VI.9 mostra o diagrama ilustrativo do processo de extração líquido-líquido. Todas as simulações foram realizadas a 25°C e 1 atm.



Figura VI.9: Diagrama ilustrativo do processo de extração líquido-líquido.

O estudo inicial, visando avaliar a utilização do processo de extração para recuperação de ácidos orgânicos, utilizando-se um extratante simples juntamente com um composto eletrolítico (NaCl) foi desenvolvido pelo grupo de trabalho e apresentado no estudo de PINTO *et al.* (2000). Os resultados desse trabalho mostram que é possível se obter altas recuperações de ácido cítrico, mas são necessárias altas taxas de extratante. Aumentando-se a composição de sal no sistema, a recuperação de ácido cítrico aumenta, sendo o efeito limitado pela quantidade de água na alimentação, pois esta induz à dissociação do sal.

VI.3.4.3 - Estudos de Casos

As simulações do processo de extração líquido-líquido foram feitas para todos os sistemas, inclusive para os sistemas ternários, objetivando uma análise comparativa do efeito da adição do sal na recuperação do ácido orgânico. As simulações do processo foram feitas com duas diferentes concentrações de sal na alimentação 2,5 e 10,0 % m/m de $MgCl_2$, isto é, o sal foi adicionado na corrente de alimentação, que contém, então, água + ácido orgânico + sal.

As composições do ácido orgânico na alimentação foram baseadas na composição média obtida no caldo de fermentação, que normalmente atinge valores em torno de 10 % m/m. É importante ressaltar que variações na composição final do ácido orgânico no caldo de fermentação podem existir, pois o processo de fermentação depende de uma série de fatores, como as condições operacionais e o microorganismo usado. Primeiramente, as simulações foram feitas a uma composição fixa de ácido orgânico de 10% m/m, onde extrapolações dos parâmetros do modelo termodinâmico foram necessárias. Entretanto, como para alguns sistemas os dados de equilíbrio foram obtidos a composições mais baixas que 10%, com o objetivo de trabalhar em uma região heterogênea conhecida, garantindo a não formação de equilíbrio sólido-líquido-líquido, a composição do ácido orgânico na alimentação foi fixada em diferentes valores para cada sistema de acordo com a faixa na qual os dados experimentais foram retirados. Procurou-se, então, estabelecer os valores mais altos das composições do ácido dos dados experimentais para os sistemas onde foram determinados abaixo de 10% m/m e para os outros sistemas fixou-se a composição de ácido orgânico na alimentação em 10% m/m. Para a simulação dos sistemas com ácido cítrico foi estipulada uma composição de ácido na alimentação de 15% m/m, pois é conhecido, um ácido obtido a altas composições no processo de fermentação.

A corrente de extratante contém somente o álcool, 2-Butanol ou n-Butanol, de acordo com o sistema. Na análise final de todos os resultados obtidos nas simulações, foi especificada uma recuperação dos ácidos orgânicos de, no mínimo, 99,0% m/m.

Diversos trabalhos, mostram que a viabilidade do processo de extração de compostos orgânicos utilizando-se o processo de extração líquido-líquido está diretamente ligada ao número de estágios necessários para a separação. CUSACK (1996) estudou a extração líquido-líquido para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos e constatou que, para o tratamento da maioria das correntes residuais, são

necessários de 6 a 10 estágios teóricos. Em 1980, TREYBAL reportou que, para um processo de extração líquido-líquido em contracorrente, o número de estágios é arbitrário, sendo mais comum que o número de estágios teóricos adequados esteja na faixa de três a seis. Portanto, nesse estudo objetivou-se a recuperação dos ácidos orgânicos trabalhando-se com um número de estágios dentro da faixa de 3 a 7 estágios teóricos.

Caso 1: Ácido Málico

As Figuras VI.10 e VI.11 e as Tabelas VI.1 e VI.2 apresentam a influência de variáveis operacionais e de processo na recuperação do ácido málico, usando-se o álcool n-Butanol como extratante.

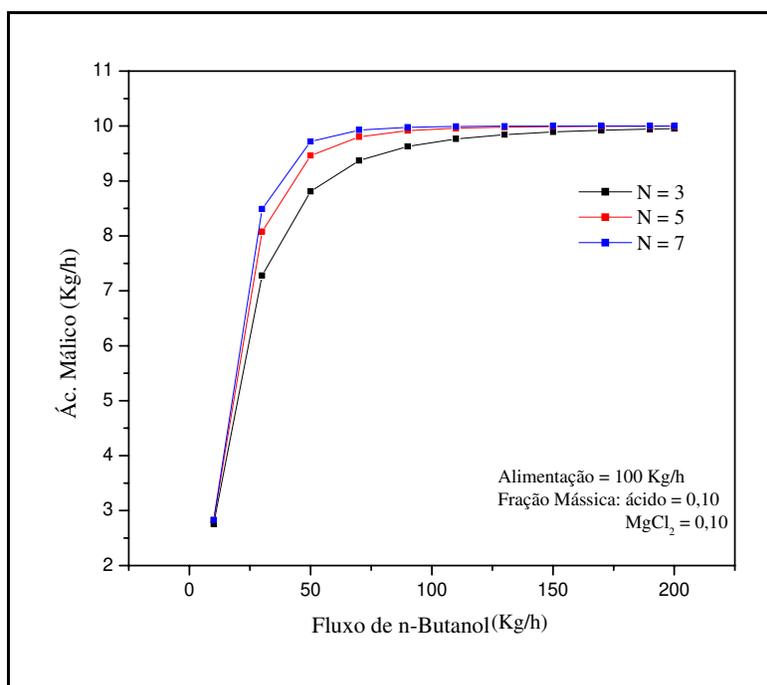


Figura VI.10: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Málico.

Tabela VI.1: Resultados obtidos para o Fluxo de n-Butanol = 90 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Málico (Fase Extrato) (% m/m)
3	96,29
5	99,16
7	99,78

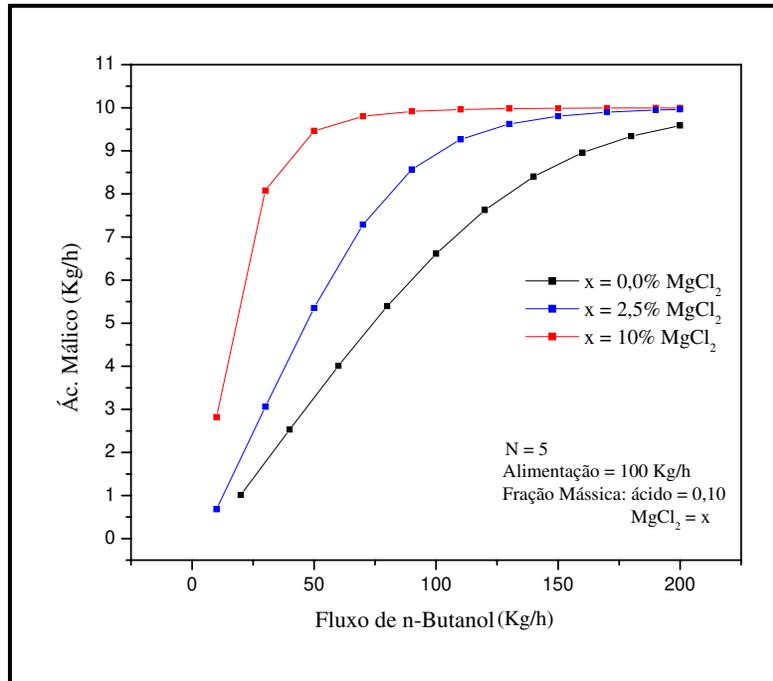


Figura VI.11: Influência da composição de MgCl_2 e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Málico.

Tabela VI.2: Resultados obtidos para N=5 com uma recuperação do Ácido Málico $\geq 99,0\% \text{ m/m}$.

Conc. MgCl_2 Alim. (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
0,0	2*
2,5	1,70
10,0	0,90

*recuperação atingida de 95,8 % m/m.

Os resultados da Figura VI.10 mostram que, para um fluxo de n-Butanol de 90 kg/h, nenhum aumento considerável na recuperação do ácido foi observado, aumentando-se o número de estágios para N=7. Contudo, se uma coluna com 3 estágios for usada, é necessária uma maior quantidade de extratante para se atingir o mesmo grau de recuperação do ácido, como pode-se observar na Tabela VI.1. Desta maneira, para uma análise do comportamento do processo, uma coluna com 5 estágios foi utilizada, uma vez que mostrou-se como mais adequada. Na Figura VI.11, pode-se observar a influência do sal na recuperação do ácido. Verifica-se que, com aumento da composição de sal na alimentação, uma diminuição na relação extratante/alimentação foi obtida (valores são apresentados na Tabela VI.2).

As Figuras VI.12 e VI.13 mostram os perfis das fases Extrato e Refinado em função da variação do fluxo de n-Butanol para a recuperação do ácido málico, usando-se uma coluna com 5 estágios e 10% m/m de MgCl₂ na alimentação.

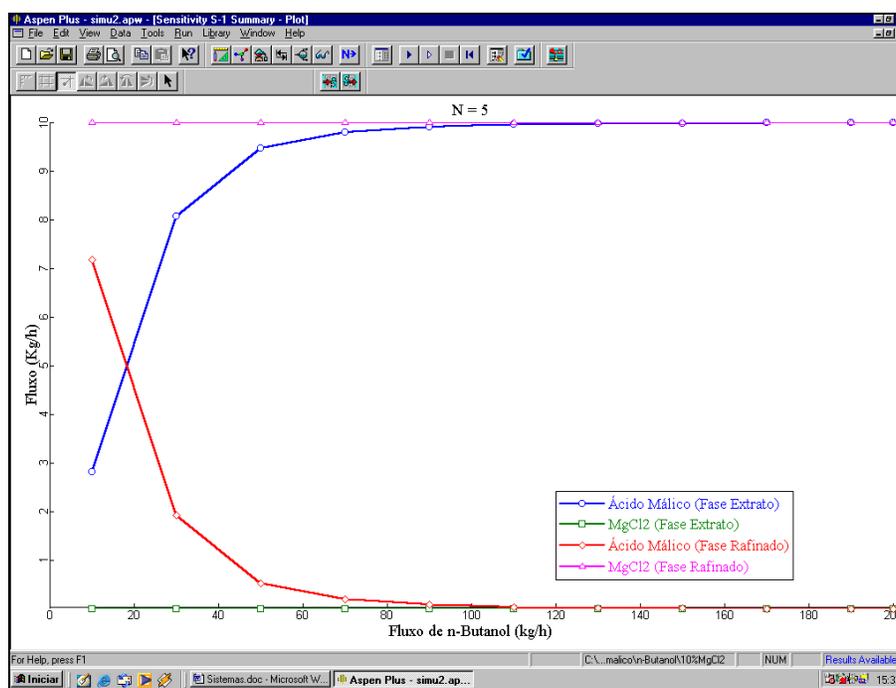


Figura VI.12: Perfis de fluxos de Ácido Málico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de n-Butanol.

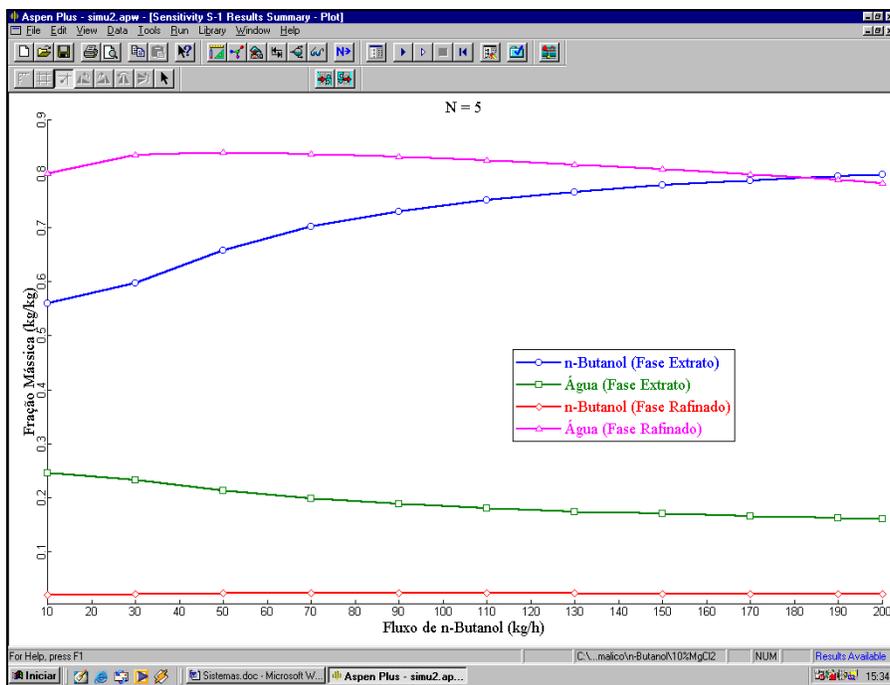


Figura VI.13: Perfis das frações mássicas de Água e n-Butanol nas fases extrato e refinado em função do fluxo de n-Butanol.

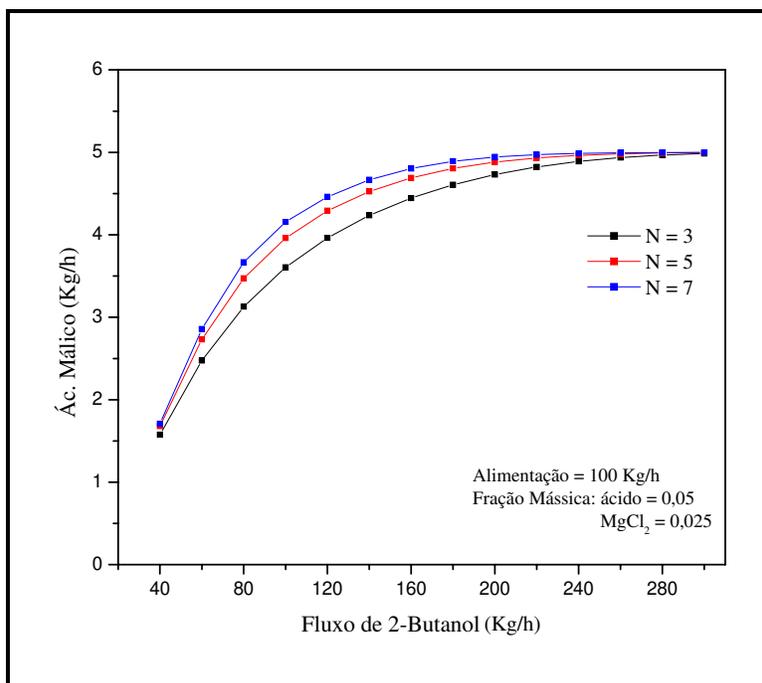


Figura VI.14: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Málico.

Os resultados para a recuperação do ácido málico usando-se como extratante o 2-Butanol também mostram que para a obtenção da recuperação desejada o número de

estágios ideais na coluna foi de $N=5$, como pode ser observado na Figura VI.14 e na Tabela VI.3.

Tabela VI.3: Resultados obtidos para o Fluxo de 2-Butanol = 240 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Málico (Fase Extrato) (% m/m)
3	97,80
5	99,26
7	99,74

A Figura VI.15 a Tabela VI.4 apresentam os resultados do estudo da influência da composição do sal na recuperação do ácido málico.

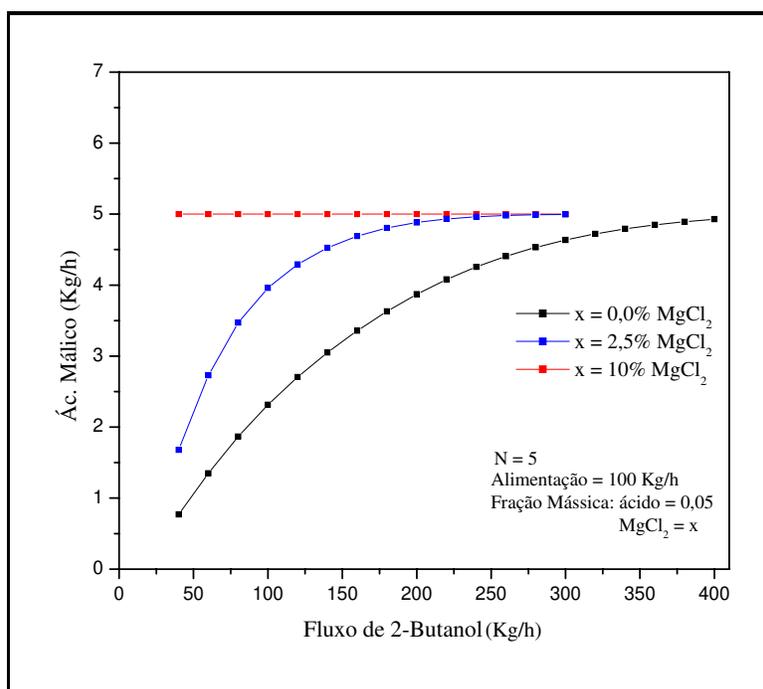


Figura VI.15: Influência da composição de MgCl_2 e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Málico.

Tabela VI.4: Resultados obtidos para N=5 com uma recuperação do Ácido Málico $\geq 99,0\%$ m/m.

Conc. MgCl ₂ Alim. (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
0,0	4*
2,5	2,40
10,0	-

* recuperação atingida de 98,58 % m/m.

Com relação à influência do efeito do sal no sistema, observa-se que o sistema com 10% m/m de sal na alimentação, apresenta uma recuperação acima de 99% m/m para todos os fluxos de extratante (Figura VI.15). Os resultados mostram que a extrapolação dos parâmetros do modelo termodinâmico para a composição de sal de 10% m/m não é aconselhável, pois apresentou valores irrealis. O problema pode estar relacionado com a extrapolação dos parâmetros do modelo NRTL Eletrolítico, uma vez que o ajuste foi feito usando-se os dados experimentais do sistema quaternário a 2,5 % m/m de sal. Verificou-se que os parâmetros de interação extratante-íon eletrolítico ajustados apresentaram grandes desvios, portanto não descreveram corretamente o equilíbrio a altas concentrações eletrolíticas.

As Figuras VI.16 e VI.17 mostram os perfis das fases Extrato e Refinado em função da variação do fluxo de 2-Butanol para a recuperação do ácido málico, usando-se uma coluna com 5 estágios e 2,5 % m/m de MgCl₂ na alimentação.

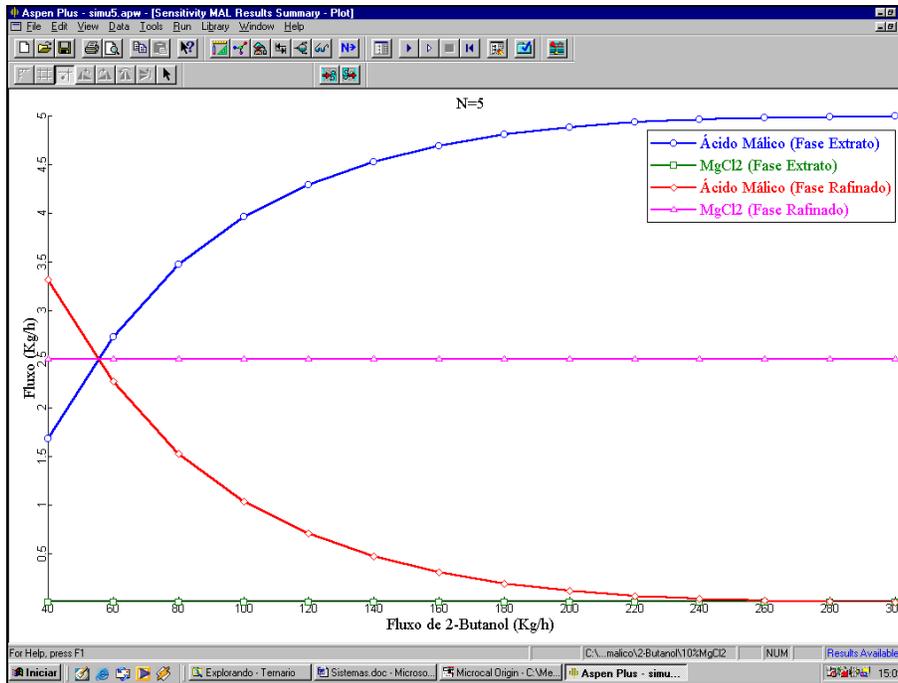


Figura VI.16: Perfis de fluxos de Ácido Málico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

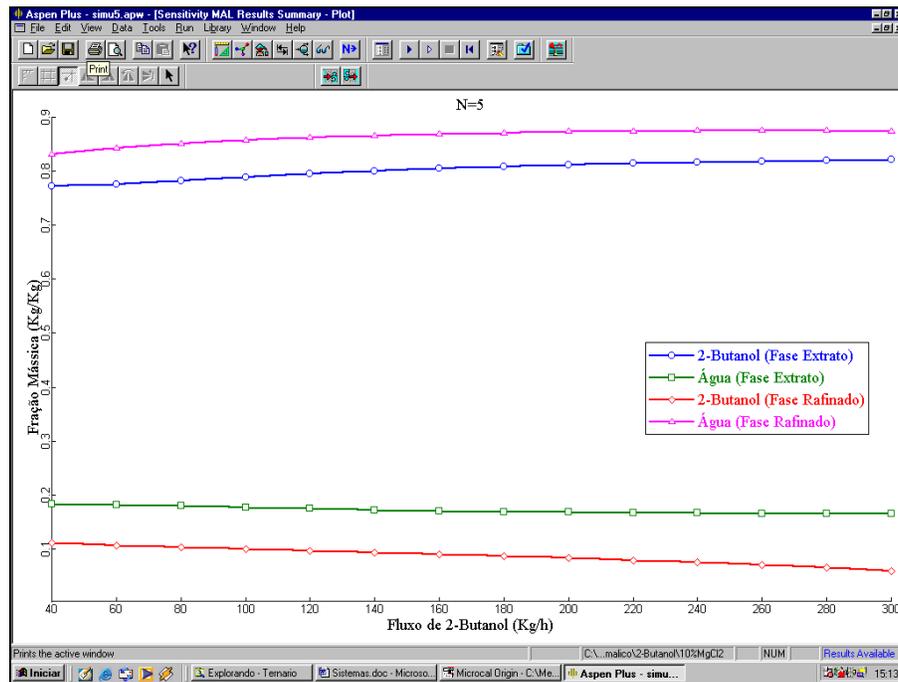


Figura VI.17: Perfis das frações mássicas de Água e 2-Butanol nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

Caso 2: Ácido Succínico

As Figuras VI.18 e VI.19 mostram a influência do número de estágios da coluna e da composição de sal na alimentação no processo de recuperação do ácido succínico, usando-se o álcool n-Butanol como extratante.

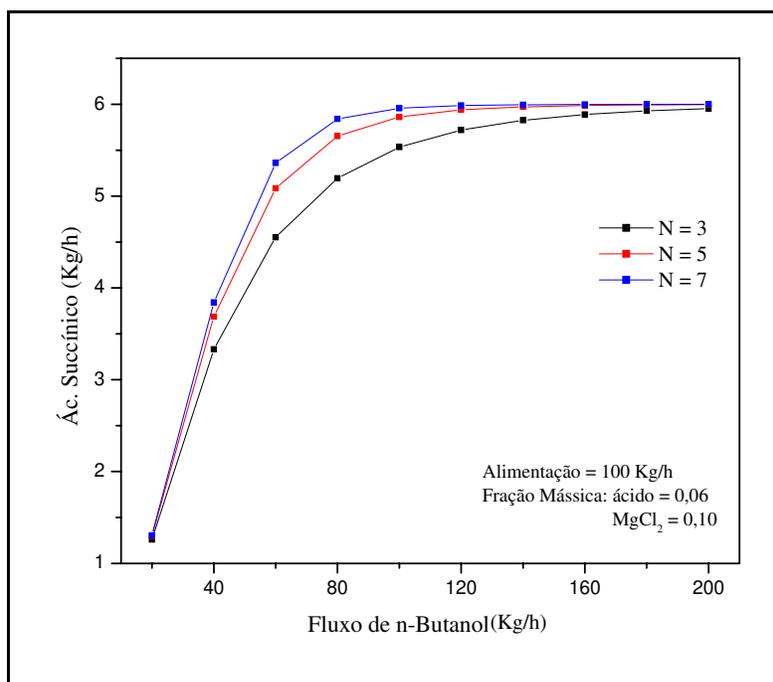


Figura VI.18: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Succínico.

Tabela VI.5: Resultados obtidos para o Fluxo de n-Butanol = 140 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Succínico (Fase Extrato) (% m/m)
3	97,09
5	99,54
7	99,93

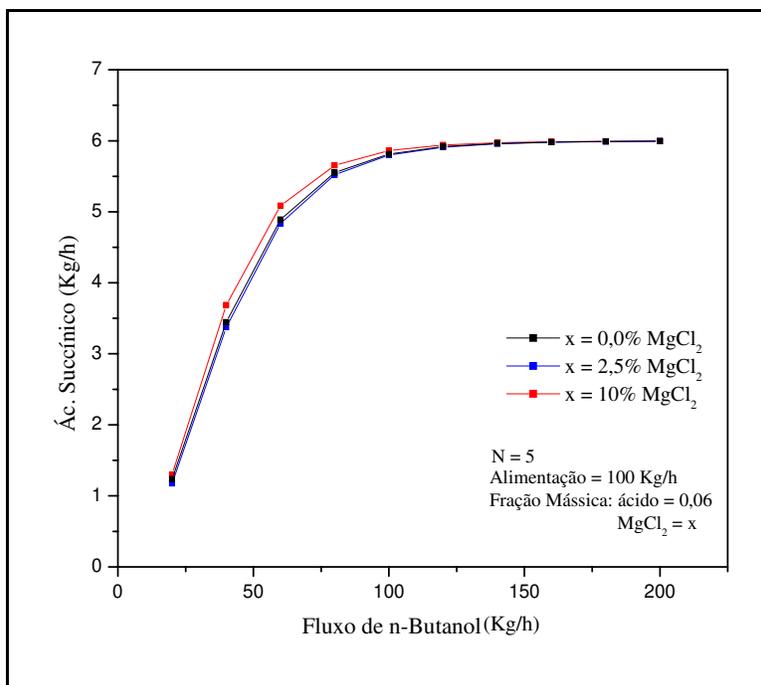


Figura VI.19: Influência da composição de $MgCl_2$ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Succínico.

Tabela VI.6: Resultados obtidos com $N=5$ para uma recuperação do Ácido Succínico $\geq 99,0\%$ m/m.

Conc. $MgCl_2$ Alim. (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
0,0	1,40
2,5	1,40
10,0	1,20

Analisando-se a Figura VI.18, pode-se concluir que a partir de um fluxo de n-Butanol de 140 kg/h, um aumento de número de estágios de 5 para 7 não mostra muita influência na composição de ácido na fase extrato, como mostra os valores de recuperação mostrados na Tabela VI.5. Com a utilização de uma coluna com 3 estágios, seria necessária a utilização de 200 kg/h de extratante para atingir a especificação desejada na recuperação do ácido ($99,0\%$ m/m), o que deve acarretar um maior custo no processo, particularmente no tratamento de efluentes, uma vez que o fluxo da corrente de extratante é maior. Portanto,

uma coluna com 5 estágios foi usada para se avaliar a influência da composição de sal sobre a recuperação do ácido.

A Figura VI.19 apresenta os resultados para avaliação do fluxo de sal na recuperação de ácido succínico em função da variação do fluxo de extratante. Os resultados da relação extratante/alimentação em função da variação de composição de sal no sistema são apresentados na Tabela VI.6, onde pode-se observar que utilizando-se aproximadamente 16% m/m a mais de extratante, a especificação de recuperação desejada pode ser alcançada sem a utilização do efeito “*salting out*” proporcionado pela adição de $MgCl_2$. Esta conclusão não pode ser assumida como realística, pois analisando os dados experimentais observa-se os aumentos no coeficiente de distribuição, seletividade e na região heterogênea proporcionado pelo efeito da adição do sal no sistema (Figuras IV.20 a IV.22 – Capítulo IV). Nos ajustes do modelo termodinâmico apresentados nas Figuras V.6(b) e V.14(b) (Capítulo V), a composição de ácido succínico na fase extrato (Figura V.6(b)) é superestimada no sistema ternário, sendo então necessária uma maior relação extratante/alimentação para obter-se a especificação desejada.

As Figuras VI.20 e VI.21 mostram os perfis das fases Extrato e Refinado em função da variação do fluxo de n-Butanol para a recuperação do ácido succínico, usando-se uma coluna com 5 estágios e 10% m/m de $MgCl_2$ na alimentação.

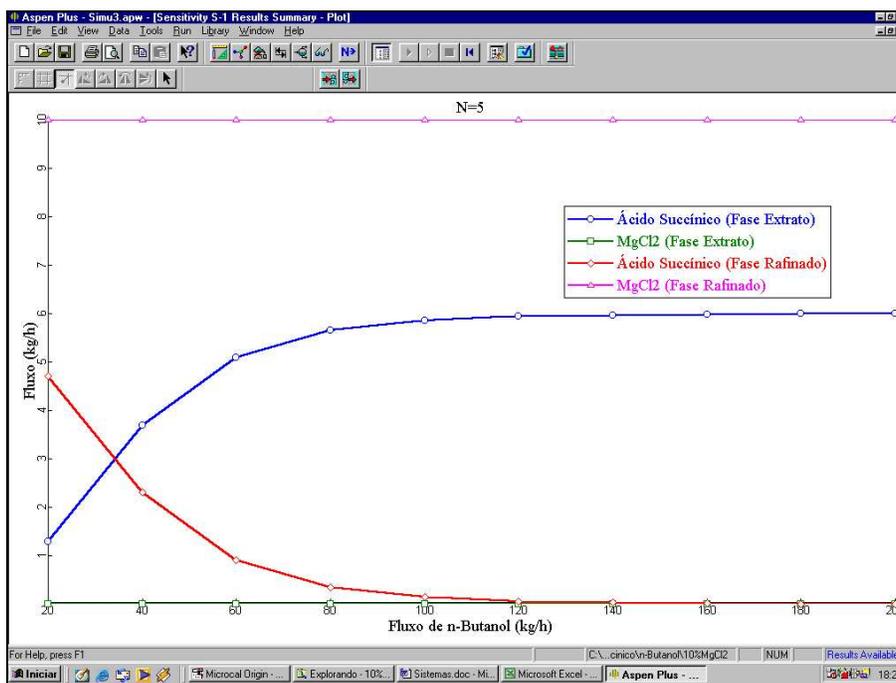


Figura VI.20: Perfis dos fluxos de Ácido Succínico e $MgCl_2$ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de n-Butanol.

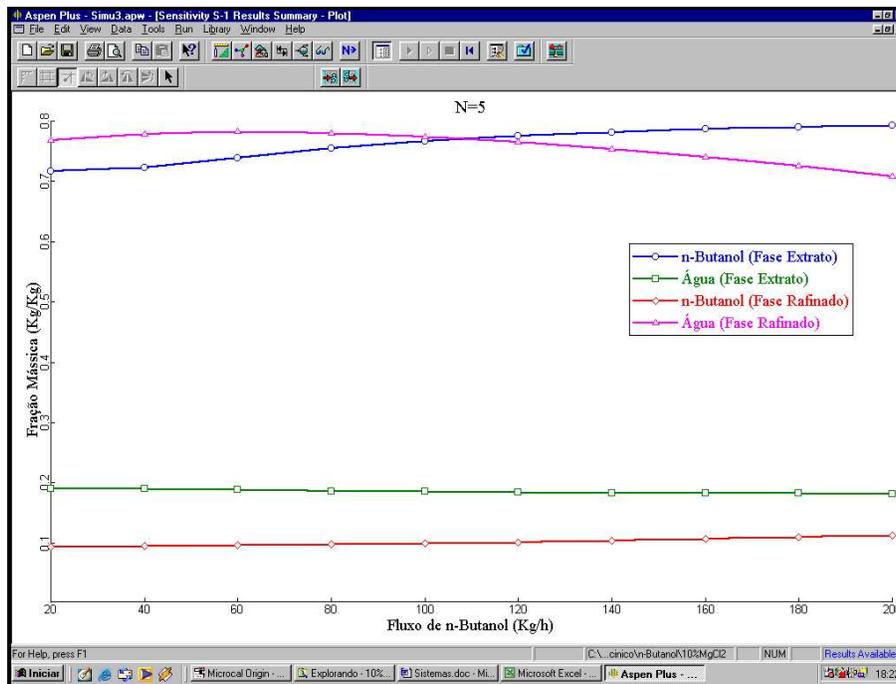


Figura VI.21: Perfis das frações mássicas de Água e n-Butanol nas fases extrato e refinado em função do fluxo de n-Butanol.

A Figura VI.22 mostra a influência do número de estágios da coluna e do aumento do fluxo de extratante sobre a recuperação de ácido succínico, utilizando-se 2-Butanol como extratante. Verifica-se que, para uma taxa de fluxo de 25 kg/h, foi possível recuperar 99,0% m/m do ácido orgânico, trabalhando-se com 2 estágios na coluna (Tabela VI.7). O pequeno número de estágios requeridos está diretamente ligado ao alto coeficiente de distribuição do ácido succínico nos sistemas estudados, como pode ser visto no diagrama de distribuição da Figura IV.21 (Capítulo IV).

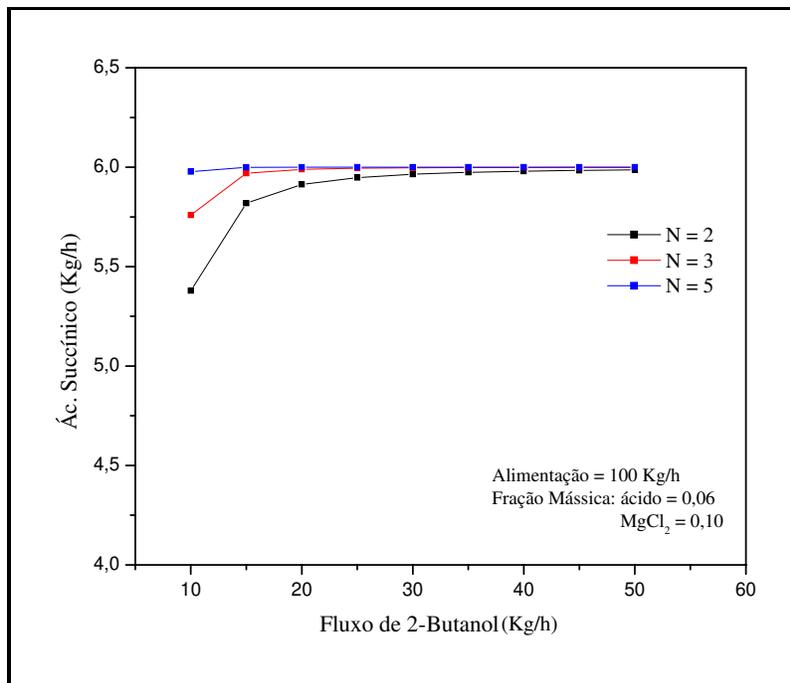


Figura VI.22: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Succínico.

Tabela VI.7: Resultados obtidos para o Fluxo de 2-Butanol = 25 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Succínico (Fase Extrato) (% m/m)
2	99,12
3	99,91
5	99,99

O estudo da influência da composição de sal na corrente de alimentação sobre a recuperação de ácido na fase extrato pode ser verificada na Figura VI.23. Os resultados mostram que uma maior recuperação foi obtida para o sistema ternário com uma menor taxa de fluxo de extratante quando comparado com os sistemas contendo sal. Os resultados discordam dos dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais, o aumento da composição de sal no sistema aumenta significativamente o coeficiente de distribuição do ácido, portanto o aumento de sal no meio favoreceria a recuperação do ácido succínico. Contudo, de acordo com as Figuras V.5(b) e V.13(b) (Capítulo 5), que reportam os ajustes obtidos para o modelo termodinâmico NRTL Eletrolítico, verifica-se que a composição calculada

do ácido orgânico, utilizando-se os parâmetros ajustados, é subestimada na fase extrato. Como mencionado anteriormente, esses parâmetros ajustados foram utilizados nestas simulações e, desta forma, acredita-se que a recuperação do ácido também tenha sido subestimada. A vantagem da utilização do sal não se restringe somente ao aumento do coeficiente de distribuição; o efeito “*salting out*” também é avaliado em função do grau de aumento da região heterogênea provocado pelo eletrólito, quando comparado à região heterogênea do sistema ternário, possibilitando que o processo seja realizado a concentrações maiores de ácido.

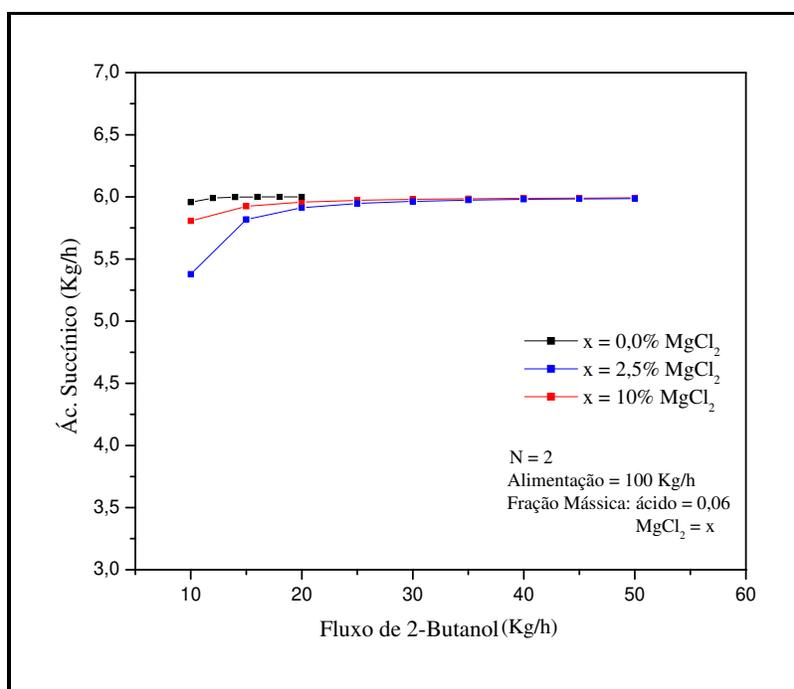


Figura VI.23: Influência da composição de $MgCl_2$ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Succínico.

A Tabela VI.8 apresenta uma análise qualitativa da influência da composição de sal na alimentação em função da especificação de processo.

Tabela VI.8: Resultados obtidos com N=5 para uma recuperação do Ácido Succínico $\geq 99,0\%$ m/m.

Conc. MgCl ₂ Alim. (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
0,0	0,10
2,5	0,20
10,0	0,30

As Figuras VI.24 e VI.25 apresentam os perfis qualitativos das fases extrato e refinado em função da variação do fluxo de 2-Butanol para o a recuperação do ácido succínico no processo com 2,5 % m/m de MgCl₂ na alimentação.

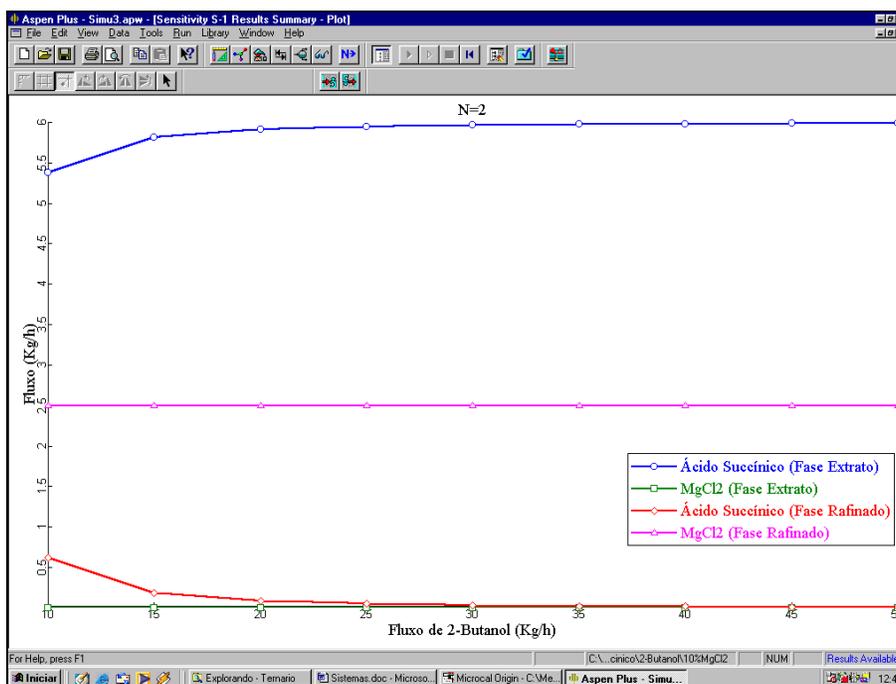


Figura VI.24: Perfis dos fluxos de Ácido Succínico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

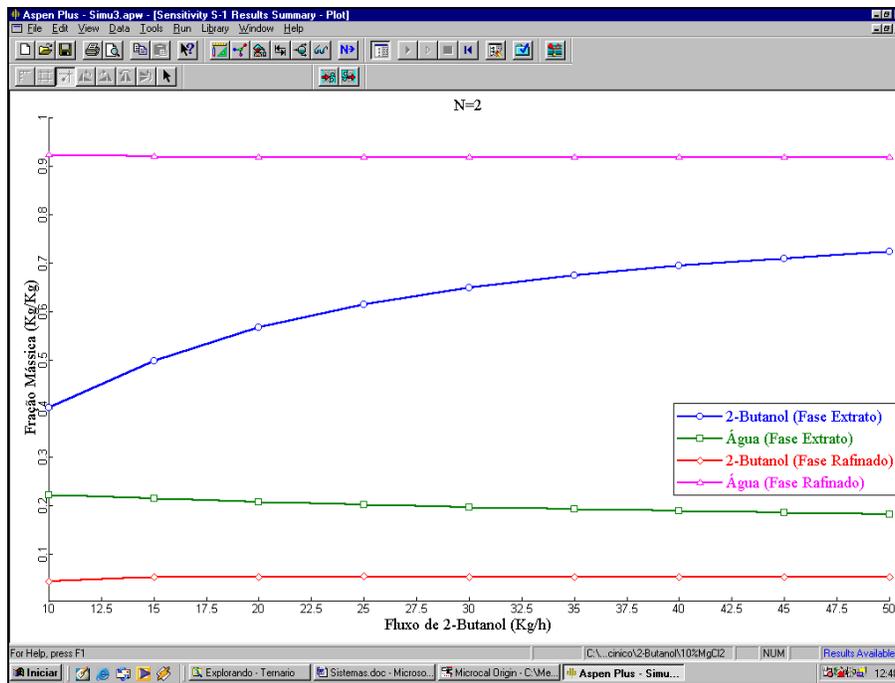


Figura VI.25: Perfis de frações mássicas de Água e 2-Butanol nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

Caso 3: Ácido Tartárico

Na Figura VI.26, pode-se observar o efeito do aumento do número de estágios da coluna na recuperação do ácido tartárico pelo processo de extração líquido-líquido, onde o n-Butanol é usado como extratante. A Tabela VI.9 apresenta comparação entre os números de estágios da coluna em função da % de recuperação do ácido orgânico, para o fluxo fixo de n-Butanol de 200 kg/h.

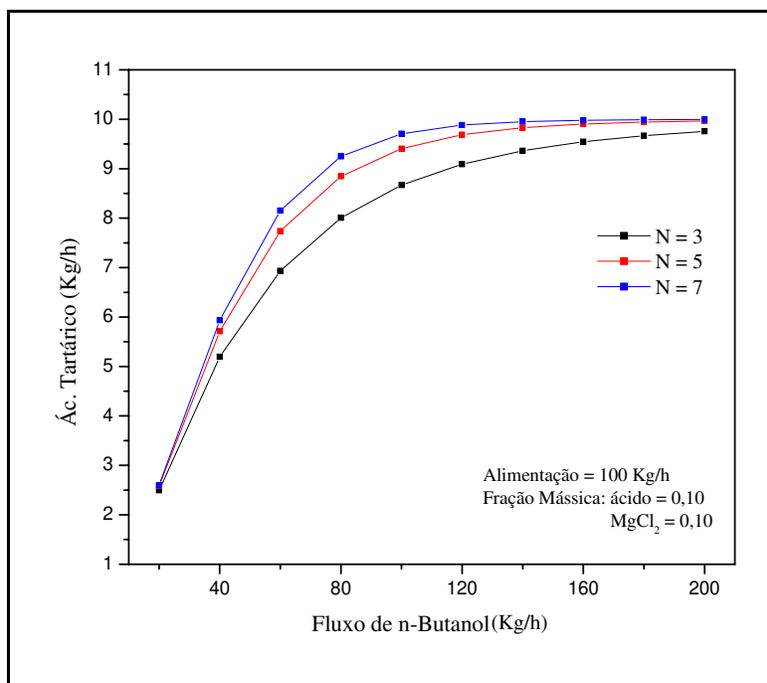


Figura VI.26: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Tartárico.

Tabela VI.9: Resultados obtidos para o Fluxo de n-Butanol = 200 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Tartárico
	(Fase Extrato) (% m/m)
3	97,56
5	99,66
7	99,95

Em função dos resultados obtidos na comparação entre os números de estágios da coluna, pode-se concluir que uma coluna de N=5 é adequada para realizar o estudo da

influência das variáveis de processo na recuperação do ácido. Os resultados desse estudo estão apresentados na Figura VI.27.

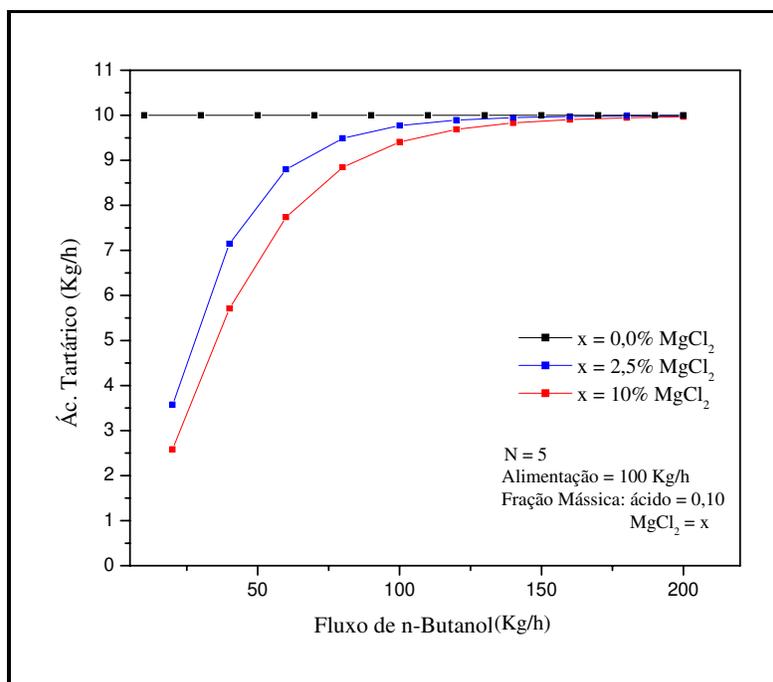


Figura VI.27: Influência da composição de MgCl₂ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Tartárico.

Analisando-se a Figura VI.27, verifica-se que a recuperação do ácido diminui com o aumento da composição de sal na alimentação, onde o sistema ternário apresenta-se como sendo o mais adequado para a recuperação do ácido. Novamente, o comportamento está em discordância com os resultados experimentais obtidos para os sistemas, como pode ser visto no diagrama de distribuição da Figura IV.18 (Capítulo IV), o coeficiente de distribuição do ácido orgânico aumenta para os sistemas quaternários. Conforme mencionado anteriormente, acredita-se que os resultados conflitantes estão diretamente ligados aos parâmetros ajustados para o modelo NRTL Eletrolítico e utilizados na simulação do processo pois, para os sistemas, os parâmetros apresentam, em sua maioria, grandes desvios.

A Figura VI.28 mostra a influência do número de estágios na recuperação de ácido tartárico em função da variação do fluxo de extratante, para simulações onde o 2-Butanol foi usado como extratante.

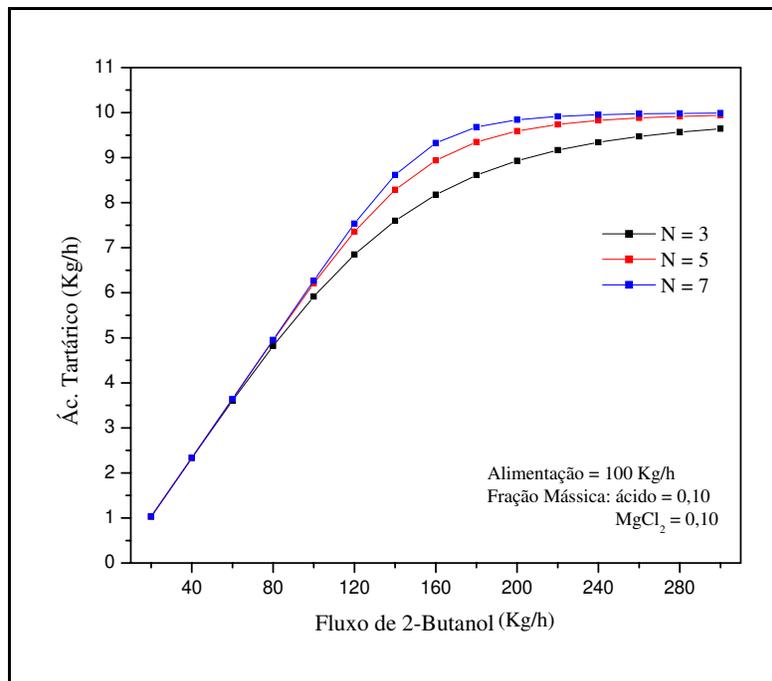


Figura VI.28: Influência do número de estágios (N) do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Tartárico.

Analisando-se as Tabelas VI.10 e VI.11, observa-se que uma análise de custos do processo deve ser feita para esse sistema, com o objetivo de determinar o número de estágios ideais para a recuperação do ácido tartárico. Pode-se chegar à conclusão de que com uma coluna de 5 estágios, um consumo de extratante maior, em torno de 28%, será necessário para que a recuperação especificada de 99,0%_{m/m} seja atingida; custos referentes a perdas de extratante provenientes do processo, recuperação e purificação do extratante e tratamento de efluentes também deverão ser computados. Uma coluna com 7 estágios também deve ser avaliada, o custo da construção de uma coluna maior, com 2 estágios a mais, pode ser mais atraente do ponto de vista econômico quando comparado com a utilização do custo operacional que se tem com o gasto maior de extratante em uma coluna de 5 estágios. O número de estágios representa um custo fixo enquanto que o consumo de extratante será sempre maior para a coluna de 5 estágios.

Tabela VI.10: Resultados obtidos para o Fluxo de 2-Butanol = 280 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Tartárico (Fase Extrato) (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
3	95,68	2,80
5	99,17	2,80
7	99,83	2,80

Tabela VI.11: Resultados obtidos para o Fluxo de 2-Butanol = 220 kg/h.

N	Recuperação de Ácido Tartárico (Fase Extrato) (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
3	91,68	2,20
5	97,37	2,20
7	99,16	2,20

De acordo com as Figuras V.7(b) e V.15(b) (Capítulo V), que mostram a comparação entre os dados experimentais e calculados para o modelo NRTL Eletrolítico dos sistemas ternário e quaternário com ácido tartárico e 2-Butanol, pode-se observar que os desvios foram baixos. Desta forma, pode-se concluir que os parâmetros ajustados do modelo descrevem de maneira adequada o equilíbrio líquido-líquido, apresentando também pequenos desvios. Portanto, pode-se considerar os resultados obtidos nas simulações desses sistemas mais confiáveis.

A Figura VI.29 apresenta os resultados da influência da composição de sal na alimentação sobre a recuperação do ácido tartárico nas simulações com 2-Butanol como extratante. Verifica-se que o aumento da composição de $MgCl_2$ diminui a relação extratante/alimentação necessária para se alcançar 99,0% m/m de recuperação do ácido como pode ser visto na Tabela VI.12. Esse comportamento já era esperado tendo em vista as conclusões obtidas com os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais. Entretanto, o aumento de 2,5 % m/m para 10% m/m de $MgCl_2$ não reduz significativamente a relação extratante/alimentação, mas diminui a composição de água na fase extrato. Portanto, uma avaliação rigorosa deve ser realizada para se definir qual dos parâmetros seria o mais viável economicamente.

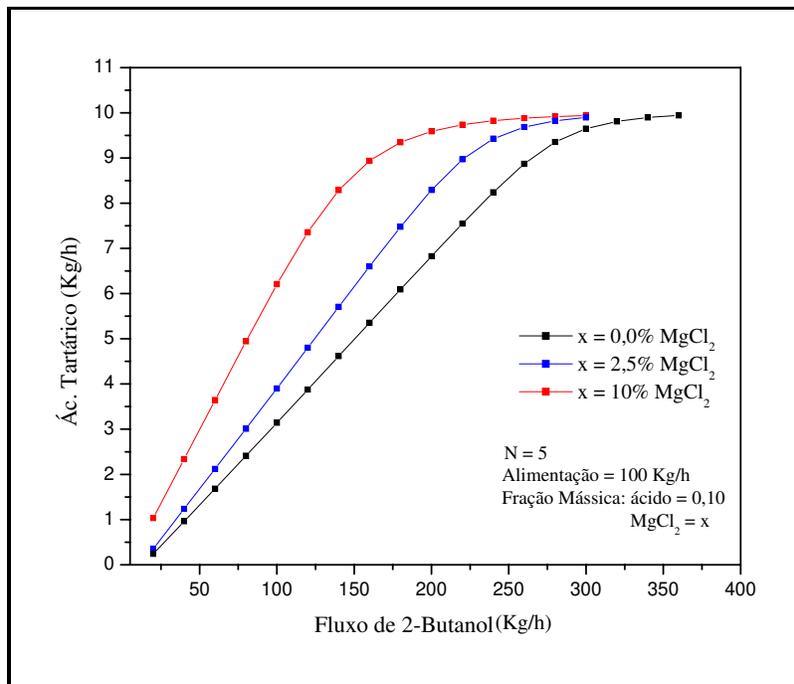


Figura VI.29: Influência da composição de $MgCl_2$ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Tartárico.

Tabela VI.12: Resultados obtidos com $N=5$ para uma recuperação do Ácido de Tartárico $\geq 99,0\%$ m/m.

Conc. $MgCl_2$ Alim. (% m/m)	Extratante/Alimentação (E/F)
0,0	3,60
2,5	3,00
10,0	2,80

As Figuras VI.30 e VI.31 mostram os perfis das fases extrato e refinado para a recuperação de ácido tartárico com 10% m/m de $MgCl_2$, e as Figuras VI.32 e VI.33 com $2,5\%$ m/m de $MgCl_2$ na alimentação em função da variação do fluxo de extratante para uma coluna de extração com 5 estágios.

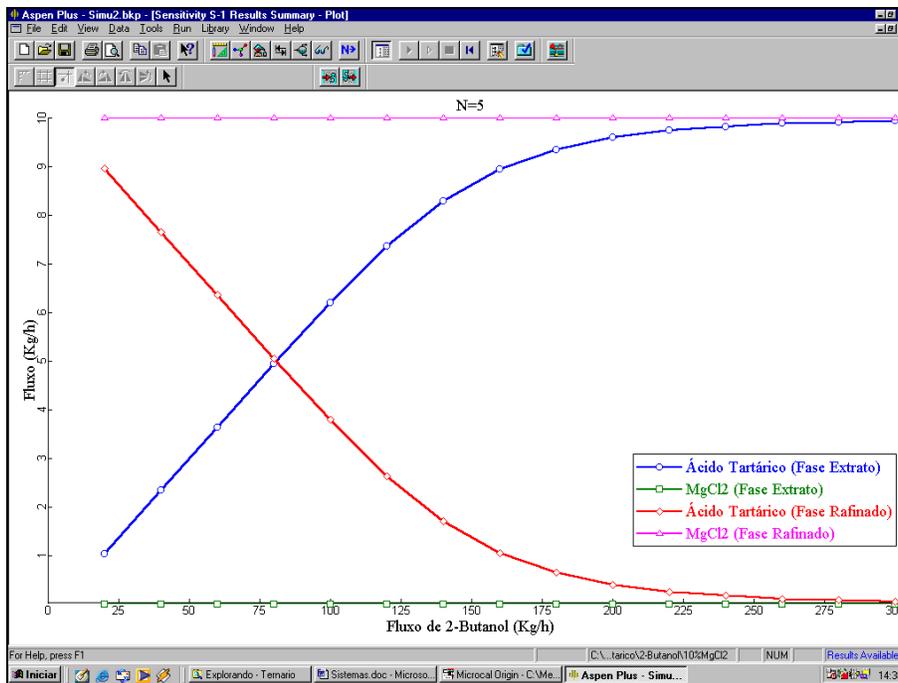


Figura VI.30: Perfis de fluxos de Ácido Tartárico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol, para 10% m/m de MgCl₂ na alimentação.

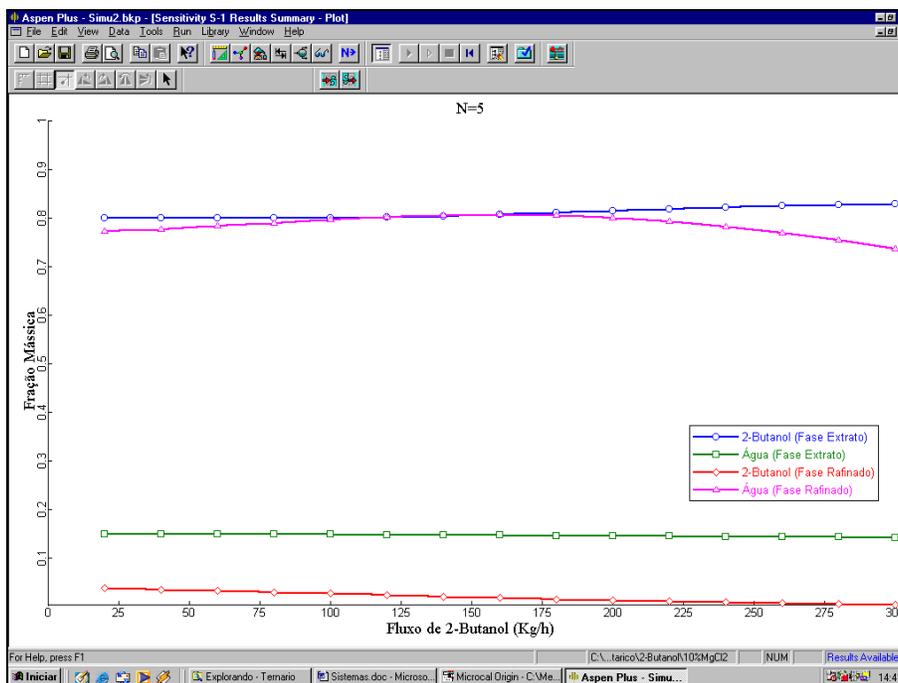


Figura VI.31: Perfis das frações mássicas de Água e 2-Butanol nas fases extrato e refinado em função do Fluxo de 2-Butanol, para 10% m/m de MgCl₂ na alimentação.

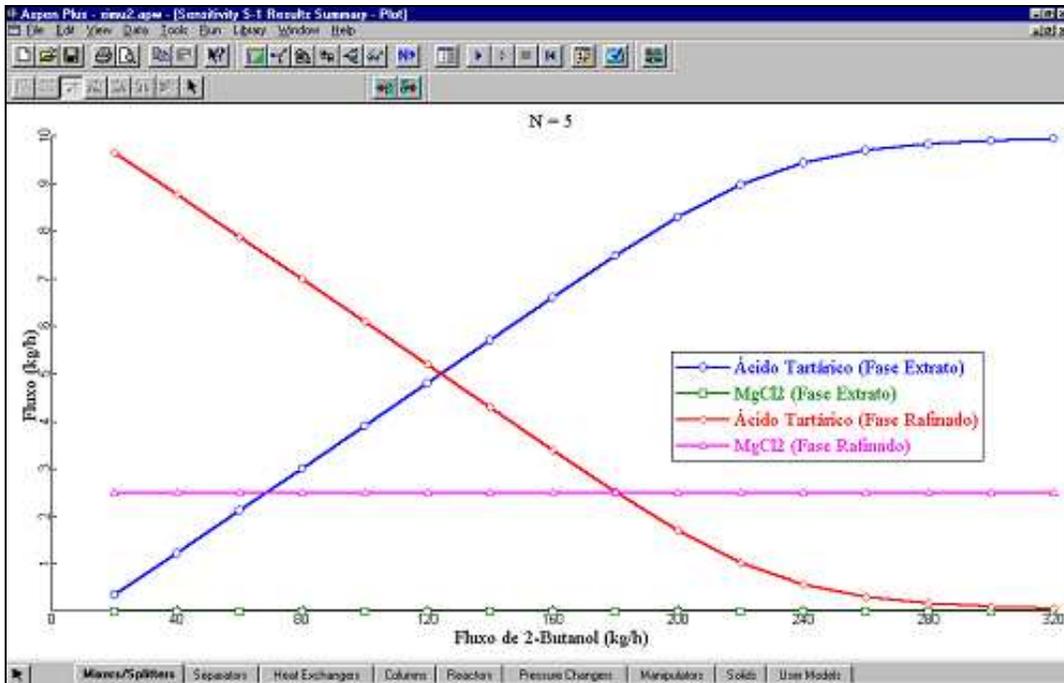


Figura VI.32: Perfis de fluxos de Ácido Tartárico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol, para 2,5 % m/m de MgCl₂ na alimentação.

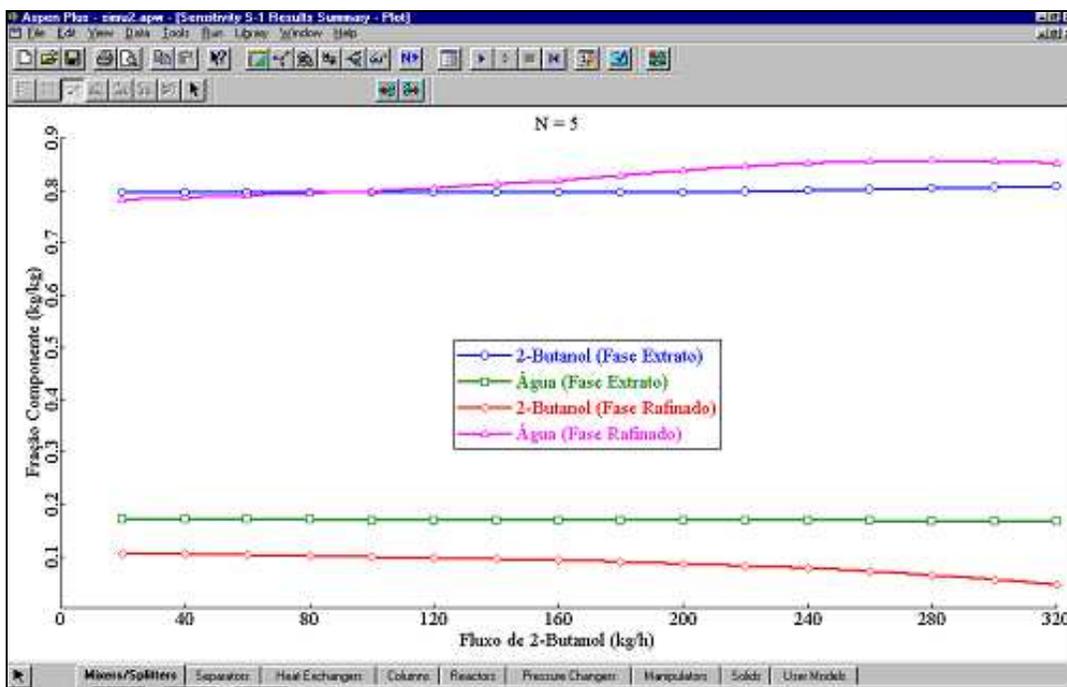


Figura VI.33: Perfis das frações mássicas de Água e 2-Butanol nas fases extrato e refinado em função do Fluxo de 2-Butanol, para 2,5 % m/m de MgCl₂ na alimentação.

Caso 4: Ácido Cítrico

As Figuras VI.34 e VI.35 apresentam os resultados do efeito das variáveis operacionais e de processo na recuperação de ácido cítrico em função da variação do fluxo de extratante, nas simulações para recuperação do ácido usando-se o n-Butanol como extratante.

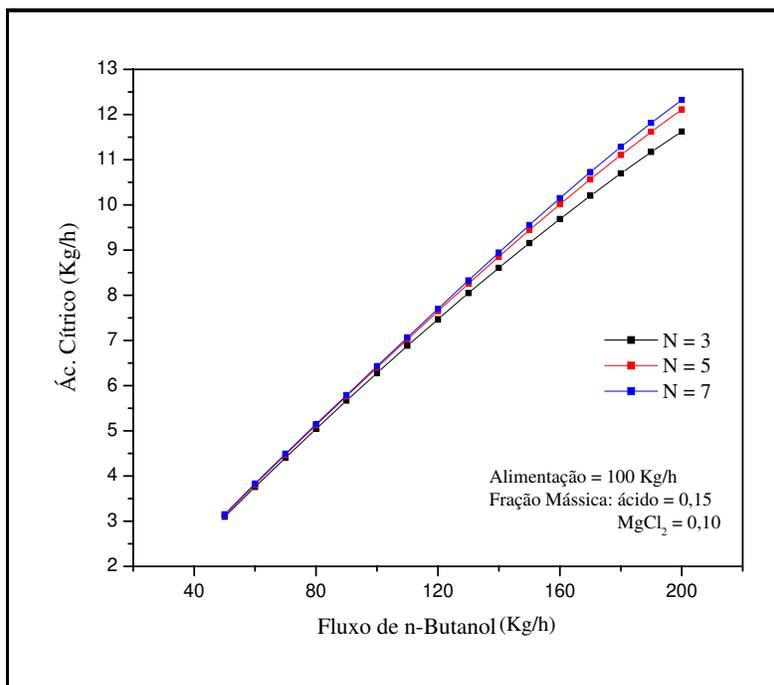


Figura VI.34: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Cítrico.

Na Figura VI.34, pode-se observar os perfis de recuperação do ácido orgânico em função do número de estágios da coluna e do fluxo de extratante. Os perfis se mostraram lineares em toda faixa de fluxo do extratante. Os resultados das simulações mostram discordância dos resultados obtidos no ajuste do modelo NRTL Eletrolítico, detalhado no Capítulo V. As Figuras V.2(b) e V.10(b) mostram que o ajuste do modelo descreveu adequadamente o equilíbrio líquido-líquido nos sistemas ternário e quaternário. Apesar dos parâmetros ajustados para o modelo terem sido usados nas simulações do processo, os resultados não representam de maneira adequada a distribuição do ácido cítrico entre as fases, apresentando valores de recuperação do ácido diferentes dos reais.

Esta conclusão pode ser reforçada pelos resultados apresentados na Figura VI.35, onde pode-se observar que o aumento da composição de sal na alimentação provoca uma

diminuição da recuperação do ácido, o que está em desacordo com as conclusões obtidas na análise dos dados de equilíbrio experimentais, que mostram coeficiente de distribuição do ácido maiores com aumento na composição de sal.

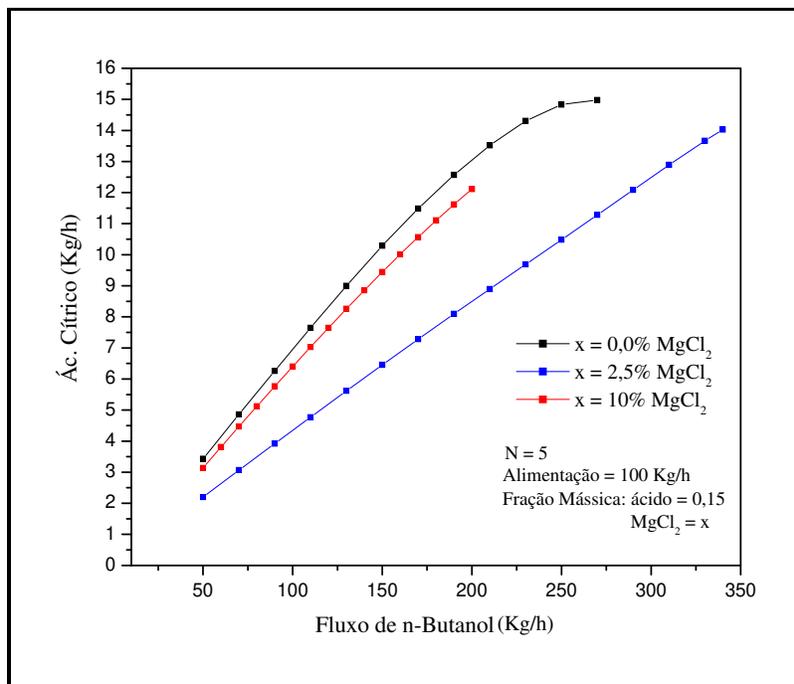


Figura VI.35: Influência da composição de $MgCl_2$ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Cítrico.

As Figuras VI.36 e VI.37 apresentam o efeito da influência do número de estágios da coluna em função da variação da taxa do fluxo de extratante, 2-Butanol, nas simulações do processo para recuperação do ácido cítrico. Os resultados são apresentados para uma composição de 2,5 e 10% m/m de sal na alimentação respectivamente.

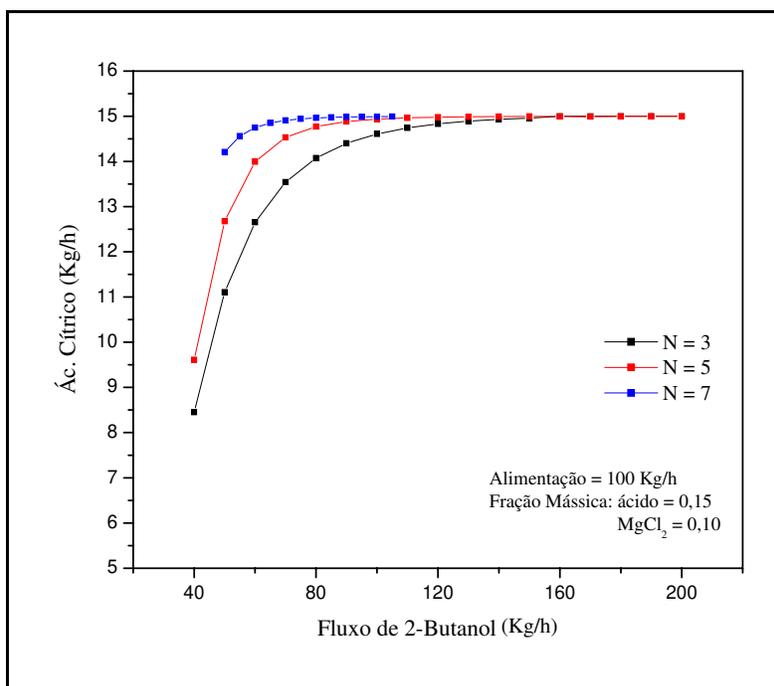


Figura VI.36: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Cítrico.

Tabela VI.13 - Resultados obtidos para Fluxo de 2-Butanol = 90 kg/h ($MgCl_2 = 10\% m/m$).

N	Recuperação de Ácido Cítrico (Fase Extrato) (% m/m)
3	96,02
5	99,21
7	99,89

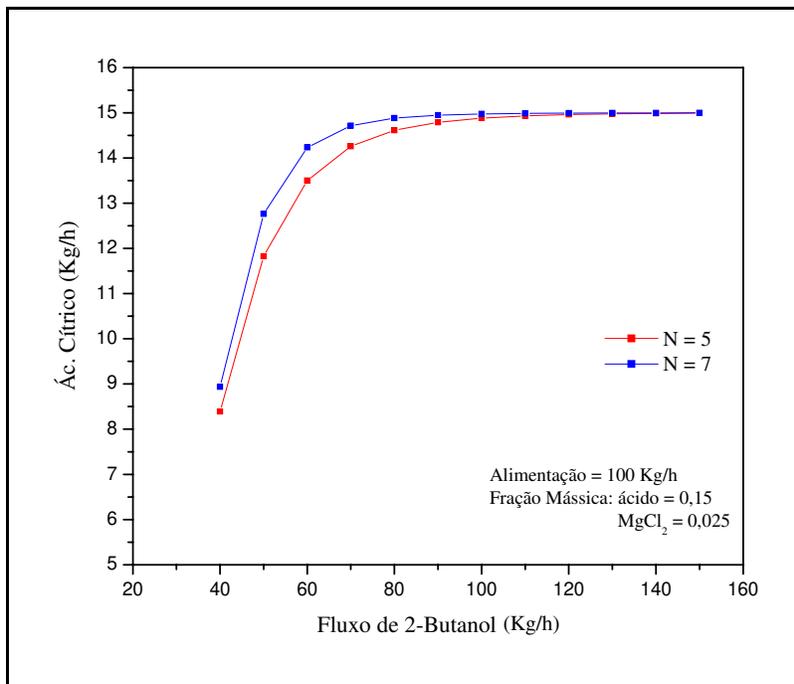


Figura VI.37: Influência do número de estágios (N) e do fluxo de extratante na recuperação de Ácido Cítrico.

Tabela VI.13: Resultados obtidos para o Fluxo de 2-Butanol = 100 kg/h (MgCl₂ = 2,5 % m/m)

N	Recuperação de Ácido Cítrico
	(Fase Extrato) (% m/m)
5	99,22
7	99,89

Analisando-se as simulações para diferentes concentrações de sal na alimentação, os resultados mostram que o aumento na composição de sal na alimentação de 2,5 % m/m para 10% m/m não seria necessário. Pode-se observar que para o sistema com 2,5 % m/m, um aumento de aproximadamente 10 kg/h no consumo de extratante é necessário para atingir a recuperação desejada do ácido orgânico (99,0% m/m).

Contudo, na Figura VI.38, verifica-se que maior recuperação foi obtida para o sistema ternário. Esta conclusão novamente contradiz as conclusões obtidas através dos

dados de equilíbrio experimentais. Acredita-se que esse comportamento se deve ao fato do ajuste termodinâmico do sistema ternário apresentar uma superestimativa da composição de ácido orgânico na fase alcoólica e uma subestimativa na fase aquosa. Portanto, os valores dos coeficientes de distribuição do ácido são muito superiores aos reais. Desta forma, a simulação do processo para a recuperação de ácido cítrico usando-se o 2-Butanol como extratante e sem adição de sal na alimentação apresentou valores de recuperação do ácido altos, subestimando a relação extratante/alimentação necessária para obter-se a especificação desejada.

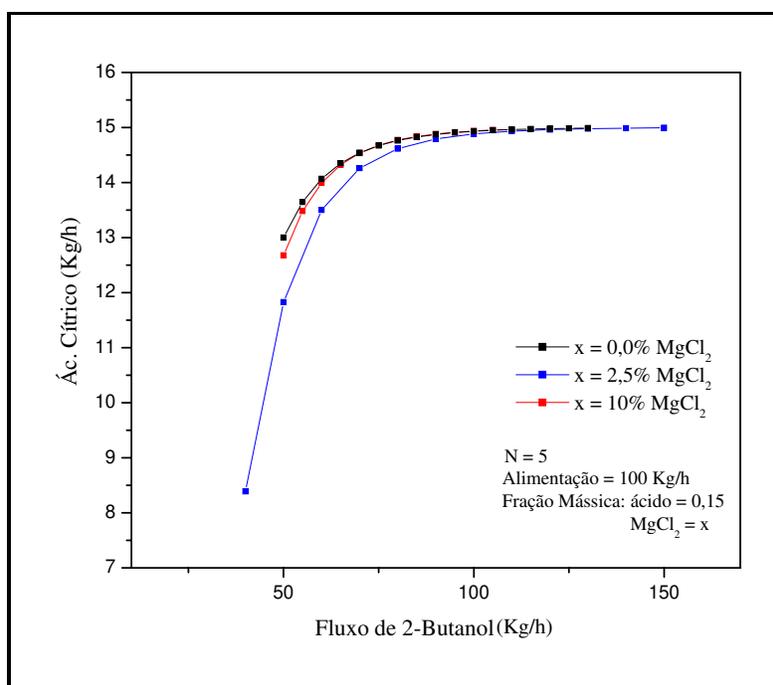


Figura VI.38: Influência da composição de MgCl₂ e do fluxo de extratante na recuperação do Ácido Cítrico.

As Figuras VI.39 e VI.40 mostram os perfis das fases extrato e refinado para a recuperação de ácido cítrico com 2,5 %_{m/m} de MgCl₂ na alimentação em função da variação do fluxo de extratante para uma coluna de extração com 5 estágios.

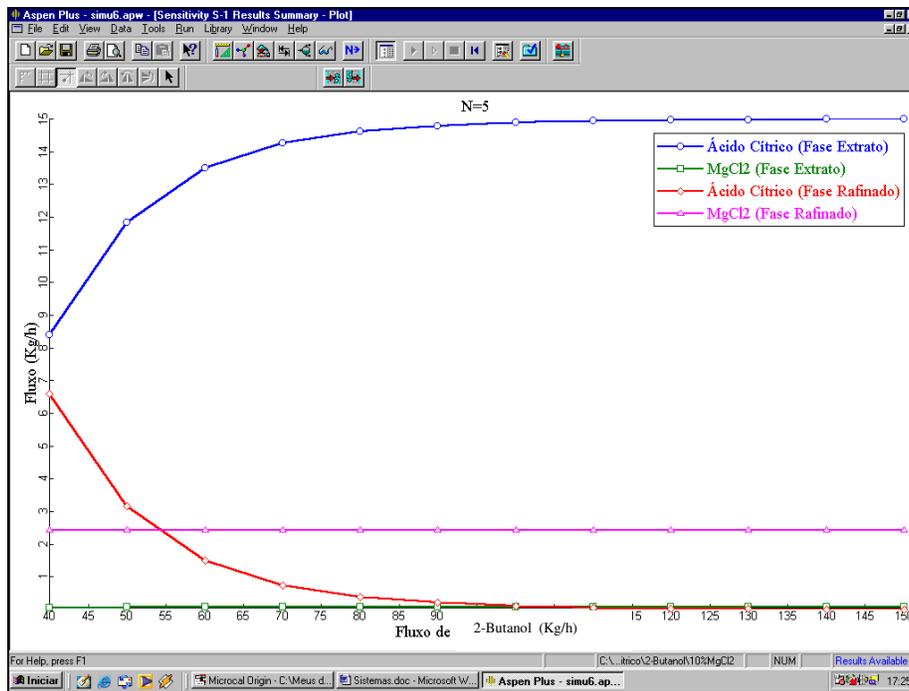


Figura VI.39: Perfis dos fluxos de Ácido Cítrico e MgCl₂ nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

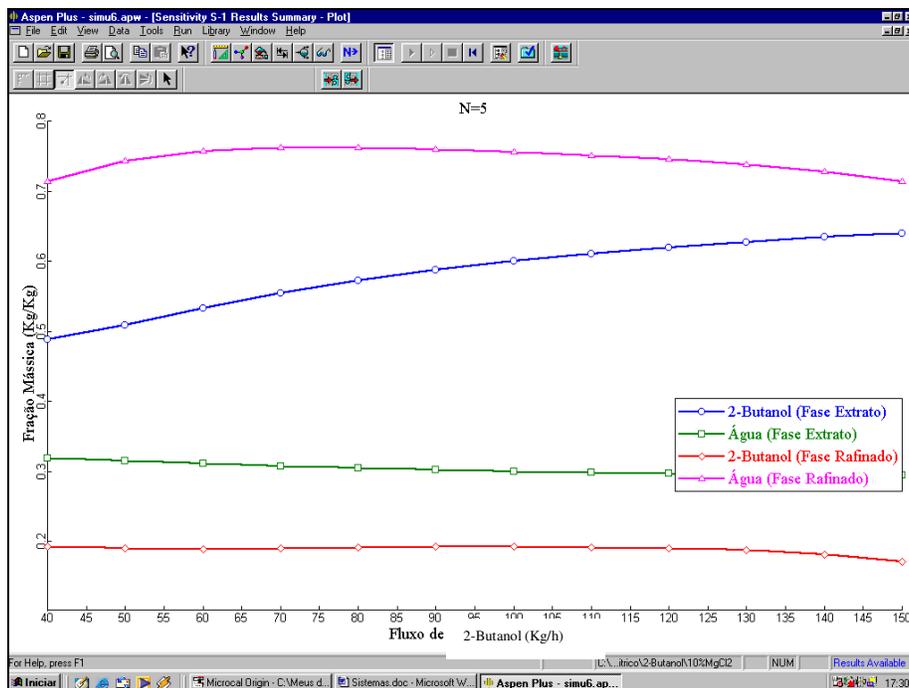


Figura VI.40: Perfis das frações mássicas de Água e 2-Butanol nas fases extrato e refinado em função do fluxo de 2-Butanol.

VI.4 - Conclusões

Os perfis dos fluxos e das frações mássicas das correntes (RAFINADO e EXTRATO) na maioria das simulações comportaram-se como desejado. O sal sai quase todo na corrente refinado, a recuperação do ácido orgânico aumenta com o fluxo de extratante, a composição do extratante na corrente refinado não apresenta grandes aumentos com o aumento do fluxo de extratante e a composição de água na corrente extrato, apesar de apresentar nas simulações de alguns ácidos valores um pouco altos, não tem uma grande influência do aumento do fluxo de extratante.

Algumas simulações apresentaram-se relativamente adequadas, como as simulações do ácido málico com n-Butanol e do ácido tartárico com 2-Butanol, tanto para os sistemas ternários como para os quaternários. A influência da composição de sal na recuperação dos ácidos apresentou resultados coincidentes com as conclusões obtidas pelos dados experimentais. O aumento da composição do sal, assim como o aumento do fluxo de extratante, aumenta a recuperação dos ácidos orgânicos. Portanto, acredita-se, nesses casos, poder considerar os perfis das simulações mais realísticos, com resultados mais confiáveis.

Fazendo-se uma análise geral das simulações do processo de extração líquido-líquido para a recuperação dos ácidos orgânicos estudados, pode-se concluir que melhorias no ajuste dos parâmetros do modelo NRTL Eletrolítico devem ser feitas para que resultados mais representativos possam ser obtidos.

Uma nova estratégia no ajuste dos parâmetros do modelo foi desenvolvida, onde um banco de dados de ajuste maior, contendo todos os sistemas experimentais foi usado. Acredita-se que o aumento no banco de dados pode melhorar a caracterização do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas e, assim, as simulações do processo possam apresentar resultados não somente qualitativos mas também quantitativos para recuperação dos ácidos orgânicos de interesse. Em função do grande número de parâmetros a serem ajustados e as instabilidades dos sistemas causadas pelo sal, após diversas tentativas, não obteve-se convergência na modelagem e os resultados obtidos até a presente data não foram representativos.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esse trabalho proporcionou uma ampla avaliação do processo de extração líquido-líquido com adição de sal na recuperação de ácidos orgânicos, através da determinação de dados de equilíbrio experimentais, modelagem termodinâmica e simulação do processo. Os ácidos orgânicos estudados foram: ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico e ácido succínico, todos potencialmente produzidos por fermentação. Os extratantes avaliados foram os alcoóis, 2-Butanol e n-Butanol e o $MgCl_2$, o sal adicionado aos sistemas. Os resultados obtidos foram positivos, visto que os coeficientes de distribuição do ácido entre as fases, a seletividade e a região heterogênea foram muito afetados com a adição do sal aos sistemas ternários. Os sistemas com os ácidos succínico e tartárico foram os mais afetados com o efeito “*salting out*”, onde o aumento nos coeficientes de distribuição foram aproximadamente o dobro quando comparados aos sistemas ternários.

Os parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL, NRTL Eletrolítico e do método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen foram ajustados aos dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais. De uma forma geral, todos os modelos termodinâmicos avaliados apresentaram alguns desvios na representação dos sistemas estudados. Para os modelos moleculares, a modelagem do NRTL, onde o sal foi considerado como molécula simples e neutra, se apresentou com sendo a mais adequada e capaz de descrever o equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados, com o desvio médio global de 1,9147 % m/m . Para a modelagem do método de contribuição de grupos UNIFAC-Larsen, a abordagem mais adequada diferenciou os parâmetros de interação entre os grupos: $OH-C_{\text{primário}}$, $OH-C_{\text{secundário}}$ e $OH-C_{\text{terciário}}$, o desvio médio obtido foi de 4,7297 % m/m .

O processo de extração líquido-líquido para a recuperação dos ácidos orgânicos estudados foi simulado utilizando-se o simulador comercial ASPEN PLUS e os parâmetros previamente ajustados para o NRTL Eletrolítico. Nas simulações do processo conclui-se que melhorias no ajuste dos parâmetros do modelo devem ser feitas para que resultados sejam mais adequados aos dados experimentais. Em função do grande número de parâmetros ajustados e das instabilidades dos sistemas causadas pelo sal, os desvios no ajuste dos parâmetros foram muito altos, o que ocasionou o comportamento irreal na simulação do processo para alguns sistemas.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se destacar o estudo e utilização de diferentes métodos analíticos para determinar-se adequadamente as constantes de dissociação dos ácidos fracos em ambas as fases (aquosa e orgânica), conforme citado no item IV.4 do Capítulo IV que relata metodologias sugeridas na literatura aberta atual. Outro ponto interessante que pode-se indicar para futuros estudos é o reajuste dos parâmetros para o NRTL Eletrolítico com um único banco de dados, onde espera-se menores desvios e melhoras na simulação do processo de extração.

CAPÍTULO 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**, v.150-151. 277-286, 1998.
- ABRANS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v.21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- ACHARD, C.; DUSSAP, C.G.; GROS, J.B. Prediction of pH in Complex Aqueous Mixtures using a Group-contribution Method. **AIChE Journal**, v.40, n. 7, p. 1210-1222, 1994.
- ALEIXO, L.M.; GODINHO, O.E.S. Discussão sobre o uso de Funções de Gran Modificadas em Titulações Potenciométricas Ácido-Base. Aplicação à Titulação da Mistura de Ácidos Clorídrico e Cítrico com Base Forte. **Química Nova**, v.10, n.2, p. 83-90, 1987.
- ALMASIFAR, D.; FORGHANIHA, A.; KHOJASTEH, Z.; GHASEMI, J.; SHARGHI, H.; SHAMSIPUR, M. Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of Some Recently Synthesized Anthraquinones in Methanol+Water. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.42, p.1212-1215, 1997.
- AL-SAHHAFY, A.T.; KAPETANOVIC, E. Salt Effects of Lithium Chloride, Sodium Bromide, or Potassium Iodite on Liquid-Liquid Equilibrium in the System Water + 1-Butanol. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.42, n.7, p. 74-77, 1997.
- AZAB, H.A.; AHMED, I.T.; MAHMOUND, M.R. Potentiometric Determination of the Apparent Dissociation Constants of Some Dicarboxylic Acids in Various Hydroorganic Media. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.42, p.593-596, 1997
- AZNAR, M.; d'ÁVILA, S.G.; KRÄHENBÜHL, M.A. ARAÚJO, R.N.; ROMANATO, J.F. Liquid-Liquid Equilibrium in Water-Ethanol-Alcohol-Salt Systems. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 1998.
- AZNAR, M., MATTEDI, S., TAVARES, F. W., CASTIER, M., TELLES, A. S. A Review of Group-Contribution Methods For The Prediction Of Phase Equilibria. **Latin American Applied Research**. ARGENTINA: , v.27, n.1, p.1 - 24, 1997.

- BEßLING, B; LOHE, B; SCHOENMAKERS, H; SCHOLL, S.; STAATZ, H. CAPE in Process Design – Potention and Limitations. **Computers and Chemical Engineering**, v.21, Suppl.. p.S17-S21, 1997.
- BILGIN, M.; KIRBASLAR, I.; OZCAN, O.; DRMUR, U. (Liquid + liquid) equilibria of (water + buric acid + isoamyl alcohol) ternary system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, V.37, p.297-303, 2005.
- CHEN,C.C.; EVANS L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems .**AIChE Journal**, V.32, p.444-454, 1986.
- CHEN,C.C.; BOSTOM, J.F.; EVANS L.B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems .**AIChE Journal**, V.28, p.588-596, 1982.
- CUSACK, R.W. Solve Wastewater Problems with Liquid/Liquid Extraction. **Chemical Engineering Prog.**, v.92, n.4, p. 56-63, 1996.
- CUSACK, R.W. A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction. **Chemical Engineering**, v.98, n.2, p. 66-76, 1991.
- EL-NAGGAR, G.A. First and Second Dissociation Constants and Related Thermodynamic Functions of Adipic Acid in Various Binary Methanol/Solvent Systems. **Talanta**, v.47, p.1013-1020, 1998.
- EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. Livraria Ateneu Editora. Brazil. 1992.
- FENNEMA, O. **Food Chemistry**. Marcel Dekker Inc. USA. 1985.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v.21, n.6, p. 1086-1099, 1975.
- GIRONI, F.; LAMBERT, L. Vapour-Liquid Equilibrium Data for the Water-2-Propanol System in the Presence of Dissolved Salts. **Fluid Phase Equilibria**, v.105. p.273-286, 1995.
- 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**, v.32, p. 178-193, 1993.
- HARTL, J.; MARR, R. Extraction Processes for Bioproduct Separation. **Separation Science and Technology**, v.28, n.1-3, p. 805-819, 1993.

- INCI, I.; USLU, H. Investigation of Diluent Effect on Extraction of Citric Acid by Trioethyl Methyl Ammonium Chloride + Organic Solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.50, p. 1103-1107, 2005.
- JANO, I.; HERDCASTLE, J.E. General Equation for Determining the Dissociation Constants of Polyprotic Acids and Bases from additive properties. **Analytica Chimica Acta**, v.390, p.267-274, 1999.
- JARETUN, A.; ALY, G. New Local Composition Model for Electrolyte Solutions: Single Solvent, Single Electrolyte Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.163, p.175-193, 1999.
- JUANG, R.; CHANG, H. Distribution Equilibrium of Citric Acid between Aqueous Solutions and Tri-*n*-octylamine-Impregnated Macroporous Resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.34, n.4, p. 1294-1301, 1995.
- KERTEST, A.S.; KING, C.J. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. **Biotechnology and Bioengineering**, v.28, p. 269-282, 1986.
- KIKIC, I.; FERMEGLIA, M; RASMUSSEN, P. UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems. **Chemical Engineering Science**, v.46, n.11, p. 2775-2780, 1991.
- KIKIC, I.; ALESSI, P.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. On the Combinatorial Part of The UNIFAC and UNIQUAC Models. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.58, p. 253-258, 1980.
- KIM, J.; PARK, D. Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System Toluene + Water + Propionic Acid + Ethyl Acetate at 25°C and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.50, p. 625-629, 2005.
- KING, C.J. **Separation Process**. New York: McGraw-Hill, 1980. 809p.
- KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; KATO, S.; NAGAHAMA, K. Application of UNIFAC models to partition coefficients of Biochemicals between Water and *n*-Octanol or *n*-Butanol. **Fluid Phase Equilibria**, v.144, p. 87-95, 1998.
- KURAMOCHI, H.; NORITOMI, H.; HOSHINO, D.; NAGAHAMA, K. Representation of Activity Coefficients of Fundamental Biochemicals in Water by UNIFAC Model. **Fluid Phase Equilibria**, v.130, p. 117-132, 1997.

- KYUCHOUKOV, G.; MARINOVA, M.; ALBET, J.; MOLINIER, J. New Method for the Extraction of Lactic Acid by Means of a Modified Extractant (Aliquat 336). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.43, n.5, p. 1179-1184, 2004.
- LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 26, p. 2274-2286, 1987.
- LI, Z.; QIN, W.; DAI, Y. Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Acetic Acid Derivatives with Trioctylamine and Select Organic. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.48, n.5 p. 1113-1119, 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. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.46, p.546 - 550, 2001.
- 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. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.45, p.1211 - 1214, 2000.
- LINTOMEN, L. **Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido para Recuperação e Purificação do Ácido Cítrico**. Campinas: FEQ, UNICAMP. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 90p.
- LIU, Y.; S. WATANASIRI, Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed-solvent Electrolyte Systems using the Extended Electrolyte NRTL Model. **Fluid Phase Equilibria**, v.116, p.193-200, 1996.
- LIU, Y.; GRÉN, U. A Systematic Comparison of Nine Models Formed by Various Combinations of Three Debye-Hückel Expressions and Three Local-Composition Expressions for Representation of Nonideality in Electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v.53, p. 269-277, 1989.
- MACEDO, E.; SKOVBOG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures. **Chemical Engineering Science**, v.45, n.4, p. 875-882, 1990.

- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.20, p.331-339, 1981.
- MAGNUSSEN, T.; SORENSEN, J.M.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part III: Prediction. **Fluid Phase Equilibria**, v.4, p. 151-163, 1980.
- MATSUMOTO, M.; MOCHIDUKI, K.; FUKUNISHI, K.; KONDO, K. Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus*. **Separation and Purification Technology**, v.40, p.97-101, 2004.
- MAURER, G. Modeling the liquid-liquid equilibrium for the recovery of carboxylic acids from aqueous solution. **Fluid Phase Equilibria**, v.241, p. 86-95, 2006.
- 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**, v.30, p. 348-351, 1987.
- MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN, C.C. Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed-solvent Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v.32, p.1655-1664, 1986.
- MOCK, B.; EVANS, L.B.; CHEN, C.C. **Proceedings Boston Summer Computation Simulation Conference**, July, 1984.
- MONNERAT, S.M. **Desacidificação de Óleos Vegetais Através de Extração Líquido-Líquido: Determinação de Dados de Equilíbrio**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1994. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 20-31p.
- MUNSON, C.L.; KING, C J. Factors Influencing Solvent selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.23, p.109-115, 1984.
- NINNI, L.; MEIRELLES, A.J.A. Water Activity, pH and Density of Aqueous Amino Acids Solutions. **Biotechnolog Progress**, v.17, p. 703-711, 2001.
- PINTO, R.T.P. Extração salina para Concentração de Ácido Cítrico: Dados de Equilíbrio e Simulação de Processos. Campinas: FEQ, UNICAMP. Dissertação (Doutorado) –

- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003, 176p.
- 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.
 - RADIN, L.; PRONZATO, C.; CASARETO, L.; CALEGARI, L. Tartaric Acid in Wines may be useful for Preventing Renal Calculi: Rapid Determination by HPLC. **Journal of Liquid Chromatography**, v.17, n. 10, p. 2231-2246, 1994.
 - RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v.14, n. 1, p. 135-144, 1968.
 - SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation. **Chemical Engineering Science**, v.41, n.5, p. 1171-1183, 1986a.
 - 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**, v.41, n.5, p. 1185-1195, 1986b.
 - 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**, v.30, p. 166-172, 1985.
 - SANTOS, F.S.; d'ÁVILA, S.G.; AZNAR, M. Salt effect on liquid-liquid equilibrium of water + 1-butanol + acetone system: experimental determination and thermodynamic modelling. **Fluid Phase Equilibria**, v.187-188, p. 265-274, 2001.
 - SANTOS, G.R. UNIFAC - Campinas: Um Novo Modelo UNIFAC para a Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido. Campinas: FEQ, UNICAMP. Dissertação (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
 - SCHUNK, A.; MAURER G. On the influence of some strong electrolytes on the partitioning of acetic acid to aqueous/organic two-phase systems in the presence of

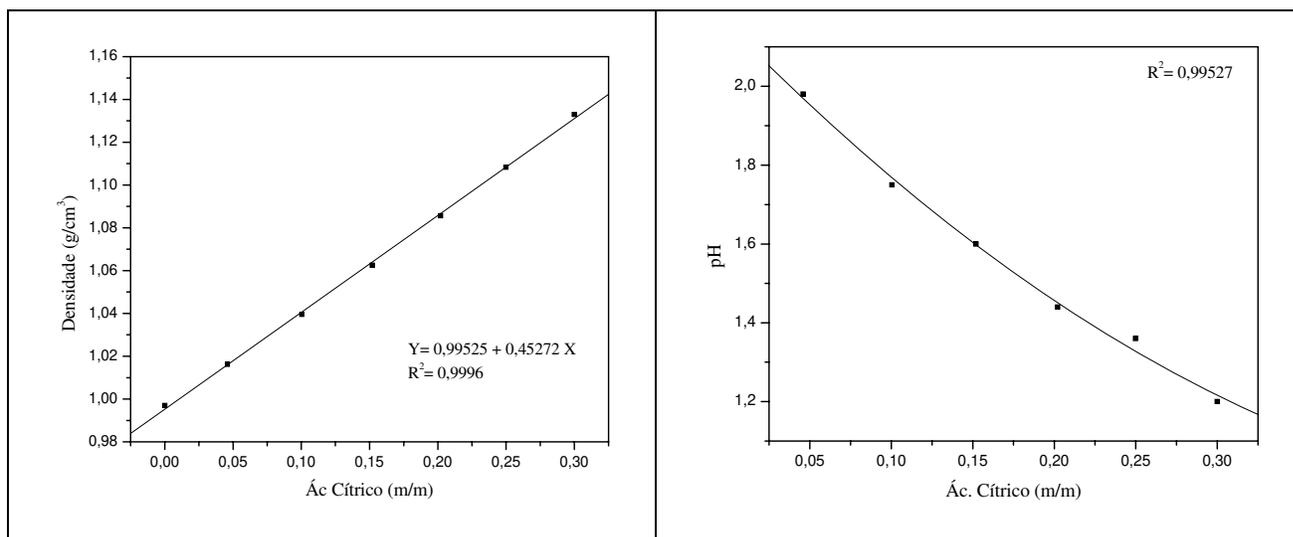
- tri-*n*-octylamine: Part I: Methyl isobutyl ketone as organic solvent. **Fluid Phase Equilibria**, v.239, p. 223-239, 2006.
- SCHUNK, A.; MAURER G. On the Influence of Some Inorganic Salts on the Partitioning of Citric Acid between Water and Organic Solutions of Tri-*n*-octylamine. Part II: Toluene as Organic Solvent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.44, p. 8837-8851, 2005.
 - SCHUNK, A.; MENERT, A.; MAURER G. On the influence of some inorganic salts on the partitioning of citric acid between water and organic solutions of tri-*n*-octylamine: Part I: Methyl isobutyl ketone as organic solvent. **Fluid Phase Equilibria**, v.224, n.1, p. 55-72, 2004.
 - SCHUNK, A.; MAURER G. Activity of Water in Aqueous Solution of Sodium Citrate and in Aqueous Solutions of An Inorganic salt and Citric Acid at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.49, p. 944-949, 2004.
 - SENOL A. Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic Acid + 1-Octanol/Alamine 336) at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.50, p. 713-718, 2005a.
 - SENOL A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: modelling phase equilibria using a solvatochromic approach. **Fluid Phase Equilibria**, v.227, p. 87-96, 2005b.
 - SENOL A. Liquid-Liquid Equilibria for Systems of (Water + Carboxylic Acid + Methylcyclohexanol) at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.49, p. 1815-1820, 2004.
 - SHAH, D.J.; TIWARI, K.K. Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid between Water and Organic Solvent. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.26, p. 375-378, 1981.
 - SILVA, L.H.; COIMBRA, J.S.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium Phase Behaviour of Poly(ethylene glycol) + Potassium Phosphate + Water Two Phase Systems at Various pH and Temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.42, p. 398-401, 1997.
 - SÓLIMO, H.N.; BONATTI, C.M.; ZURITA, J.L., GRAMACHO DE DOZ, M.B. Liquid-Liquid Equilibria for the system Water + Propionic Acid + 1-Butanol System at 303.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.137, p. 163-172, 1997.

- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S.G. Metodologia Experimental para a Determinação de Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, **1998**.
- STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Extração de Aromáticos**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1992. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 60p.
- TAKANO, K; GANI, R. ISHIKAWA, T; KOLAR, P. Computer Aided Design and Analysis of Separation Processes with Electrolyte Systems. **Computers and Chemical Engineering**, v.24. p.645-651, 2000.
- TAMADA, J.A.; KERTES, A.S.; KING, C.J. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.29, p. 1319-1326, 1990.
- TAMADA, J.A.; KING, C.J. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.29, p. 1327-1333, 1990.
- TAN, T.C.; ARAVINTH, S. Liquid-liquid equilibria of water / acetic acid / 1-butanol system – effects of sodium (potassium) chloride and correlations. **Fluid Phase Equilibria**, v.163. p.243-257, 1999.
- TIWARI, R.D.; SHARMA, J.P. **The Determination of Carboxylic Functional Groups**. New York: Pergamon Press, 1970. 130p.
- TREYBAL, R.E. Extração em Fase Líquida. In: PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980. p. 15-0-15-23.
- USLU, H. Liquid + liquid equilibria of the (water + tartaric acid + Alamine 336 + organic solvents) at 298,15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.253, p. 12-18, 2007.
- VAKILI-NEZHAAD, G.R.; MOHSEN-NIA, M.; TAGHIKHANI, V.; BETHPOOR, M.; AGHAHOSSEINI, M. Salting-out effect of NaCl and KCl on the ternary LLE data for the systems of (water + propionic acid + isopropyl methyl ketone) and of (water + propionic acid + isobutyl methyl ketone). **Journal of Chemical Thermodynamics**, V.36, p.341-348, 2004.
- VELEZMORO, C.E. **Modelagem e Predição de Atividade de Água em Fluidos Alimentícios**. Campinas: FEA, UNICAMP, 1998. Dissertação (Doutorado) –

- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
p. 71-127.
- WELSH, F.W.; WILLIAMS, R.E. The Use of Vegetable Oils to Recover Compounds from Aqueous Solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.46, p. 169-178, 1989.
 - WENNERSTEN, R. The Extraction of Citric Acid from Fermentation Broth Using a Solution of a Ternary Amine. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.33B, p. 85-94, 1983.
 - ZURITA, J.L.; GRAMACHO de DOZ, M.B.; BONATTI, C.M.; SÓLIMO, H.N.. Effect of Addition of Calcium Chloride on the Liquid-Liquid Equilibria of the Water + Propionic Acid + 1-Butanol System at 303.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.43, p. 1039-1042, 1998.

ANEXO I - Dados de Densidade e pH

- Dados Experimentais



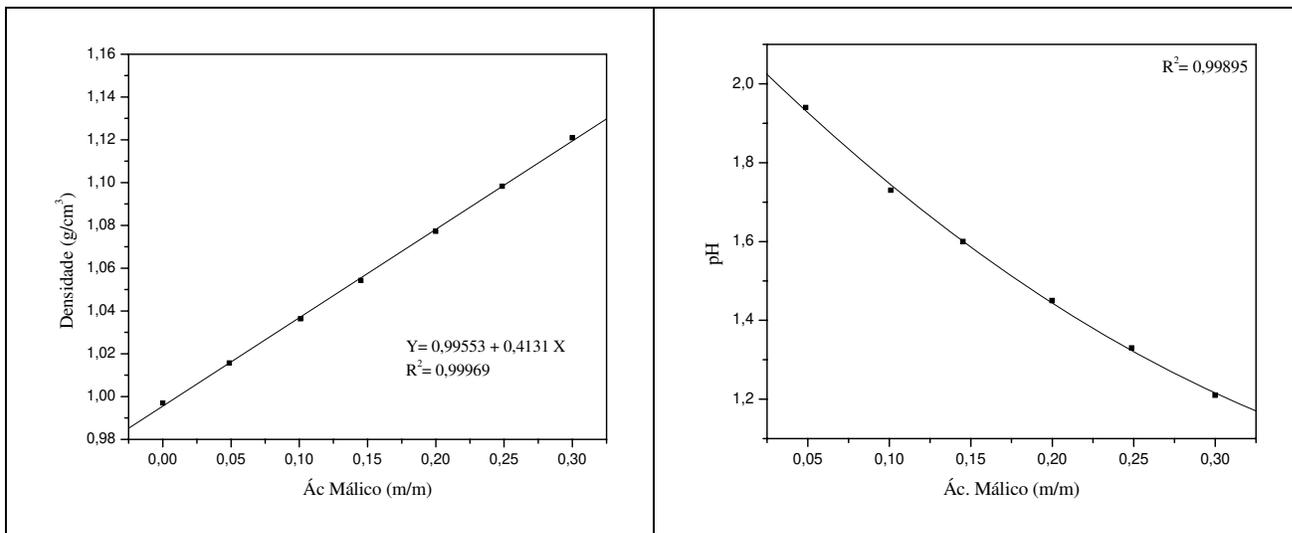
(a) Densidade

(b) pH

Ác. Cítrico (m/m)	Dens. (g/cm³)	pH
0,0000	0,99699	
0,0459	1,01620	1,98
0,1004	1,03956	1,75
0,1520	1,06255	1,60
0,2021	1,08566	1,44
0,2499	1,10830	1,36
0,3000	1,13300	1,20

(c) Tabela Dados Experimentais

Figura A.1: Dados Experimentais de Densidade e pH a 25°C para o binário Água-Ácido Cítrico.



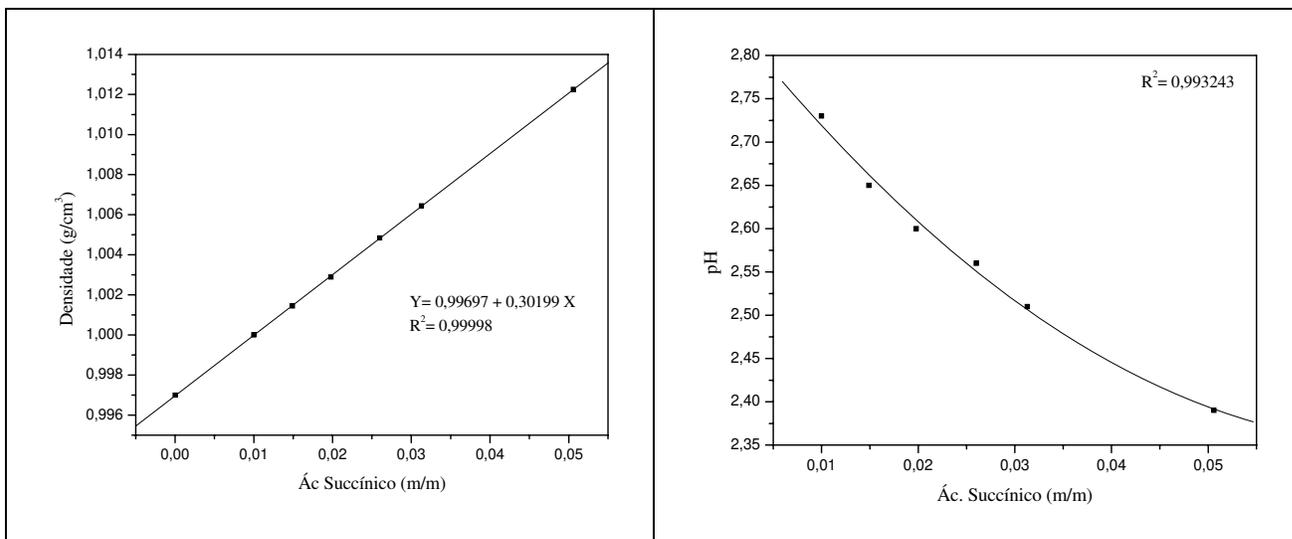
(a) Densidade

(b) pH

Ác.Málico (m/m)	Dens. (g/cm ³)	pH
0,0000	0,99699	
0,0487	1,01572	1,94
0,1009	1,03633	1,73
0,1452	1,05428	1,60
0,1999	1,07719	1,45
0,2487	1,09828	1,33
0,2999	1,12090	1,21

(c) Tabela Dados Experimentais

Figura A.2: Dados Experimentais de Densidade e pH a 25°C para o binário Água-Ácido Málico.



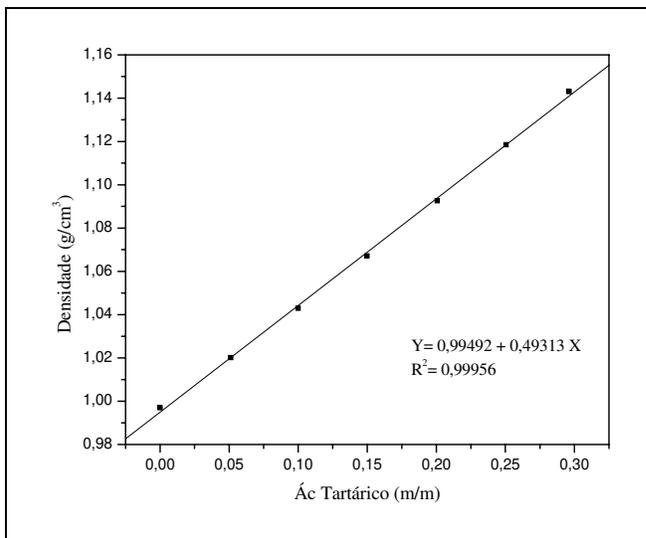
(a) Densidade

(b) pH

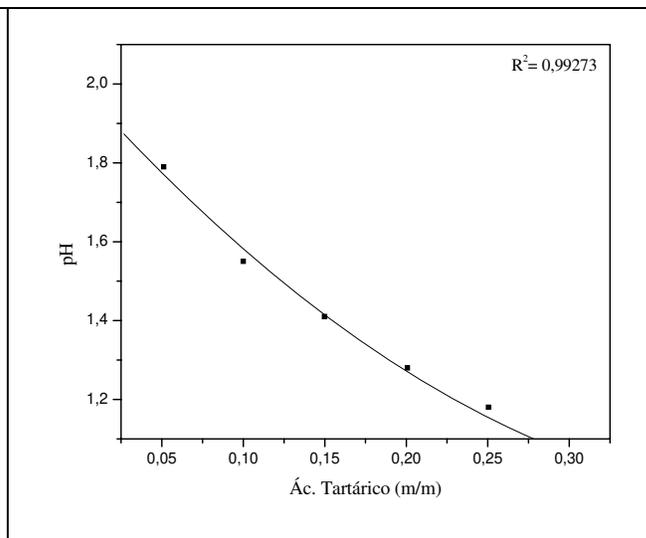
Ác. Succí. (m/m)	Dens. (g/cm³)	pH
0,0000	0,99699	pH
0,0506	1,01225	2,39
0,0100	1,00000	2,73
0,0149	1,00144	2,65
0,0198	1,00289	2,60
0,0260	1,00484	2,56
0,0313	1,00644	2,51

(c) Tabela Dados Experimentais

Figura A.3: Dados Experimentais de Densidade e pH a 25°C para o binário Água-Ácido Succínico.



(a) Densidade

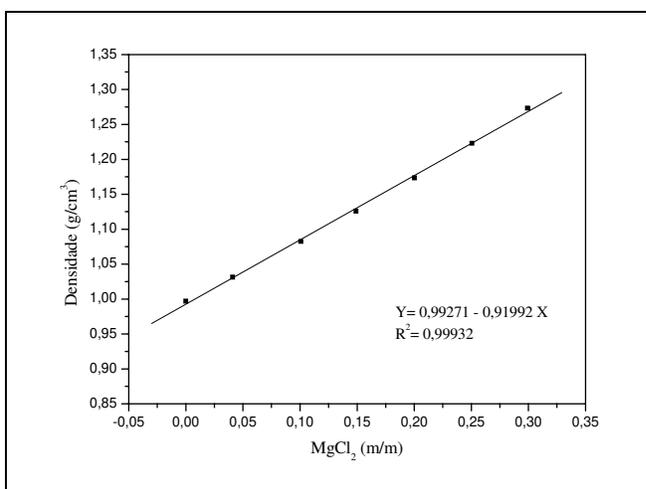


(b) pH

Ác. Tartár. (m/m)	Dens. (g/cm ³)	pH
0,0000	0,99699	
0,0512	1,02016	1,79
0,1000	1,04298	1,55
0,1499	1,06716	1,41
0,2007	1,09265	1,28
0,2505	1,11850	1,18
0,2962	1,14307	1,05

(c) Tabela Dados Experimentais

Figura A.4: Dados Experimentais de Densidade e pH a 25°C para o binário Água-Ácido Tartárico.

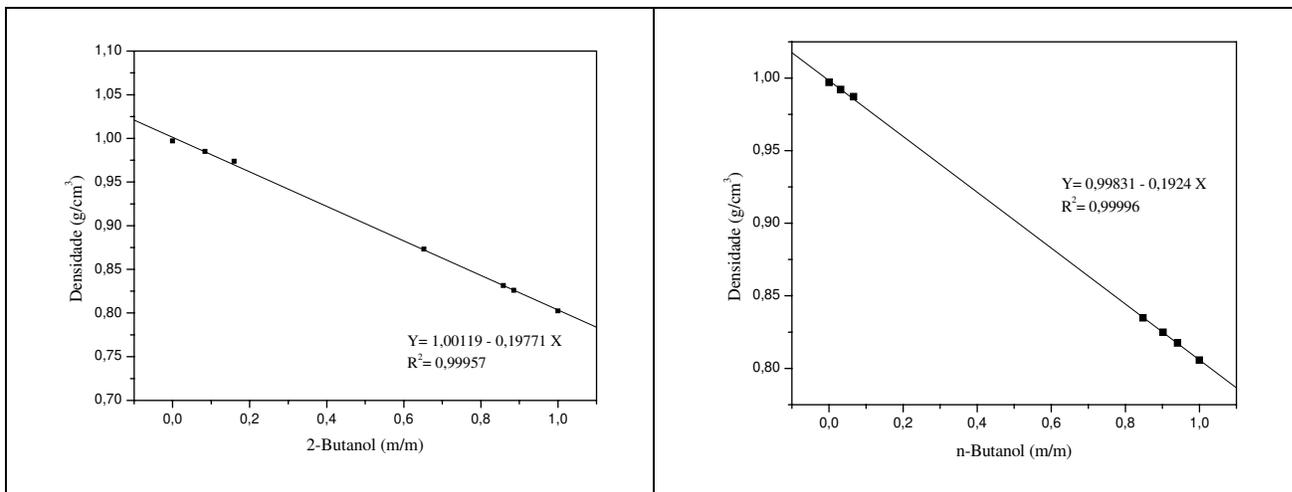


(a) Densidade

MgCl ₂ (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,99699
0,0410	1,03128
0,1007	1,08258
0,1491	1,12585
0,2002	1,17345
0,2506	1,22296
0,2993	1,27337

(b) Tabela Dados Experimentais

Figura A.5: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para o binário Água-MgCl₂.



(a) Água-2-Butanol

(b) Água-n-Butanol

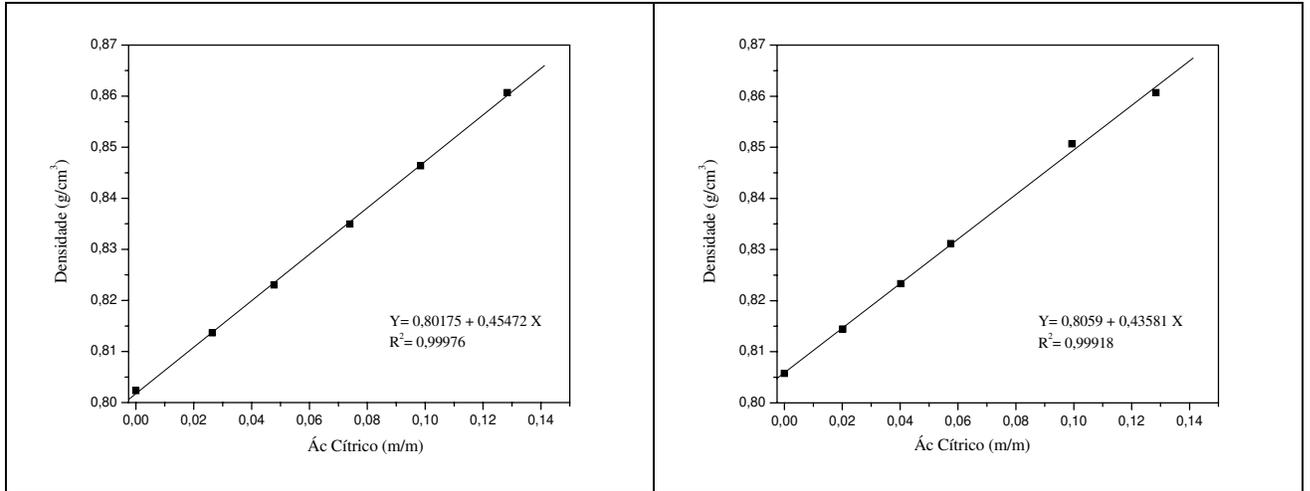
2-But (m/m)	Dens. (g/cm³)
0,0000	0,99699
0,0842	0,98506
0,1597	0,97369
0,6523	0,87316
0,8585	0,83142
0,8856	0,82594
1,0000	0,80234

(c) Tabela Dados Experimentais

n-But (m/m)	Dens. (g/cm³)
0,0000	0,99699
0,0315	0,99211
0,0663	0,98713
0,8478	0,83484
0,9018	0,82491
0,9409	0,81754
1,0000	0,80575

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.6: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Água-Extratante.



(a) Ácido Cítrico-2-Butanol

(b) Ácido Cítrico-n-Butanol

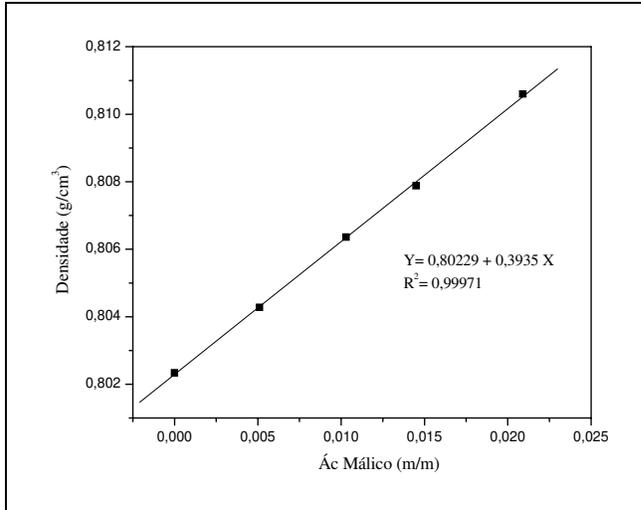
Ác. Cít. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80234
0,0264	0,81366
0,0478	0,82303
0,0740	0,83495
0,0984	0,84635
0,1284	0,86070

(c) Tabela Dados Experimentais

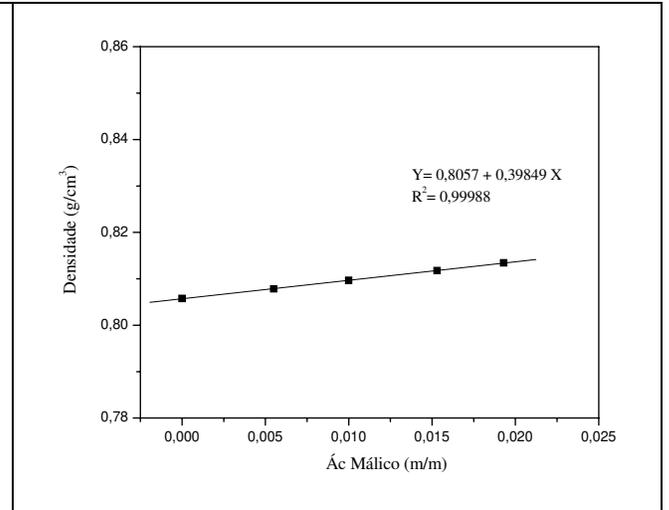
Ác. Cít. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80575
0,0202	0,81443
0,0402	0,82332
0,0575	0,83117
0,0994	0,85069
0,1284	0,86070

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.7: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Ácido Cítrico-Extratante.



(a) Ácido Málico-2-Butanol



(b) Ácido Málico-n-Butanol

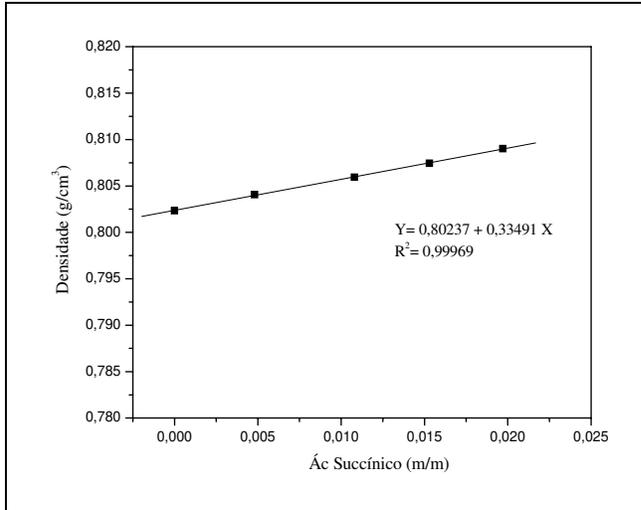
Ác. Málico (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80234
0,0051	0,80428
0,0103	0,80636
0,0145	0,80788
0,0209	0,81060

(c) Tabela Dados Experimentais

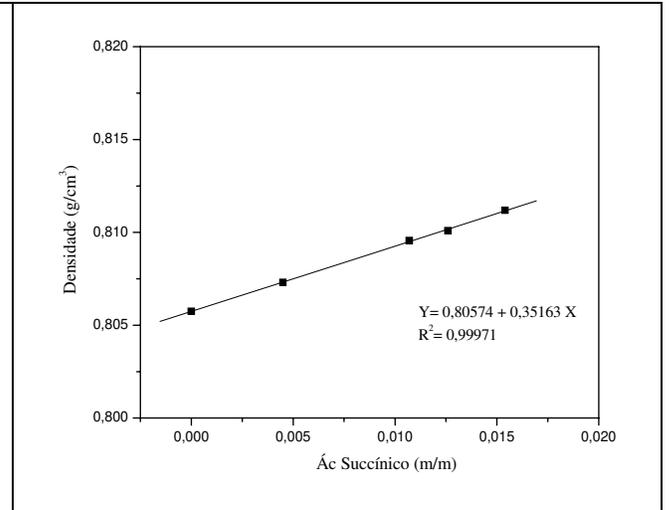
Ác. Málico (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80575
0,0055	0,80783
0,0100	0,80966
0,0153	0,81177
0,0193	0,81343

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.8: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Ácido Málico-Extratante.



(a) Ácido Succínico-2-Butanol



(b) Ácido Succínico -n-Butanol

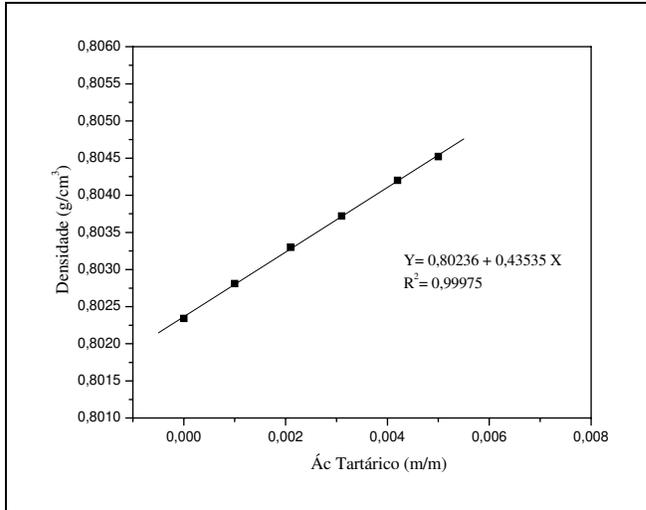
Ác. Succ. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80234
0,0048	0,80407
0,0108	0,80594
0,0153	0,80744
0,0197	0,80902

(c) Tabela Dados Experimentais

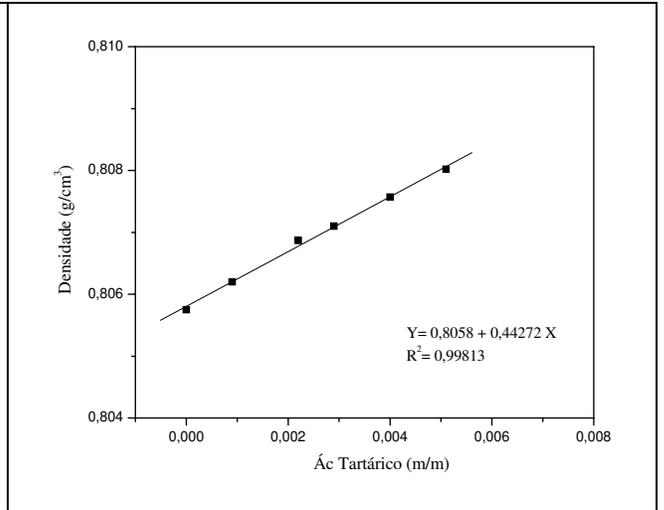
Ác. Succ. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80575
0,0045	0,80731
0,0107	0,80956
0,0126	0,81009
0,0154	0,81119

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.9: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Ácido Succínico-Extratante.



(a) Ácido Tartárico-2-Butanol



(b) Ácido Tartárico -n-Butanol

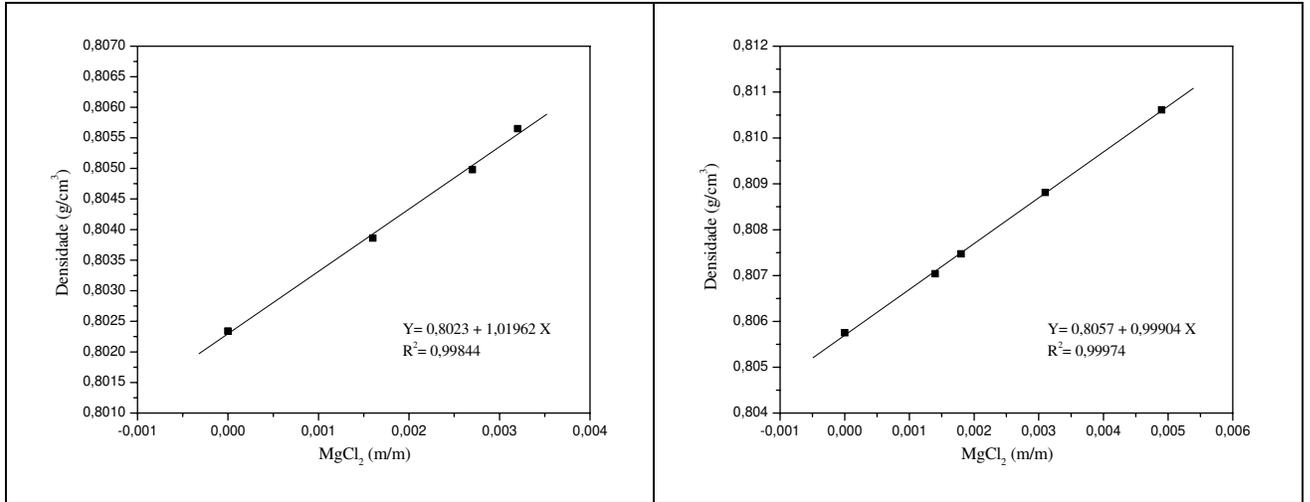
Ác. Tart. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80234
0,0010	0,80281
0,0021	0,80330
0,0031	0,80372
0,0042	0,80420
0,0050	0,80452

(c) Tabela Dados Experimentais

Ác. Tart. (m/m)	Dens. (g/cm ³)
0,0000	0,80575
0,0009	0,80620
0,0022	0,80687
0,0029	0,80710
0,0040	0,80757
0,0051	0,80802

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.10: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Ácido Tartárico - Extratante.



(a) MgCl_2 -2-Butanol

(b) MgCl_2 -n-Butanol

MgCl_2 (m/m)	Dens. (g/cm^3)
0,0000	0,80234
0,0016	0,80386
0,0027	0,80498
0,0032	0,80565

(c) Tabela Dados Experimentais

MgCl_2 (m/m)	Dens. (g/cm^3)
0,0000	0,80575
0,0014	0,80704
0,0018	0,80747
0,0031	0,80881
0,0049	0,81061

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.11: Dados Experimentais de Densidade a 25°C para os binários Sal -Extratante.

- Estudo da Aplicação da Equação Semiempírica

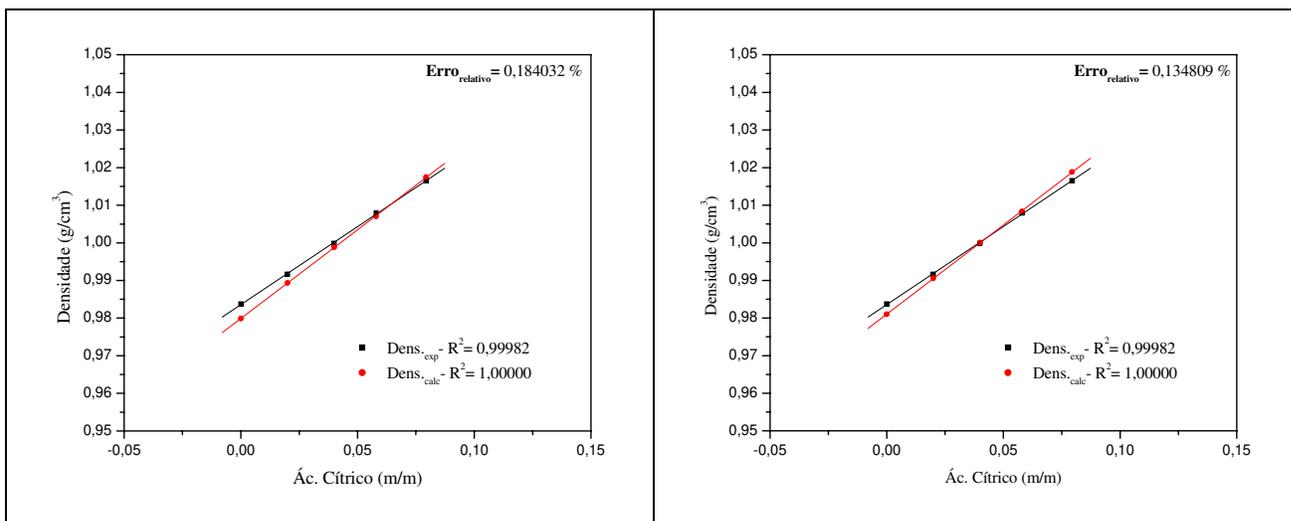
Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da equação semiempírica (eq. IV.2 – Capítulo IV) utilizada por NINNI e MEIRELLES (2001) no cálculo das densidades, foi feita uma comparação entre as densidades calculadas e as densidades medidas experimentalmente para todos os sistemas ternários e quaternários.

Foram montadas amostras com composição conhecida simulando ambas as fases dos sistemas, isto é, foram feitas amostras conhecidas dos sistemas Água/ Ácido Orgânico/ 2-Butanol ou n-Butanol e Água/ Ácido Orgânico/ 2-Butanol ou n-Butanol/ $MgCl_2$ a altas concentrações de água para predizer a fase aquosa, e a altas concentrações de álcool para a fase orgânica.

Para a avaliação da correlação, o cálculo das densidades foi feito de 2 maneiras diferentes: a primeiramente usando como densidade do solvente (ρ_S) a densidade da água pura e depois usando a densidade do extratante (2-Butanol ou n-Butanol), também medidas experimentalmente a 25°C.

As densidades das amostras foram medidas experimentalmente e comparadas aos valores obtidos pela equação preditiva usando os dados experimentais dos binários correspondentes.

As Figuras A.12 a A.23 mostram o estudo da aplicabilidade da correlação aos sistemas ternários e quaternários.



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{2-Butanol}}$

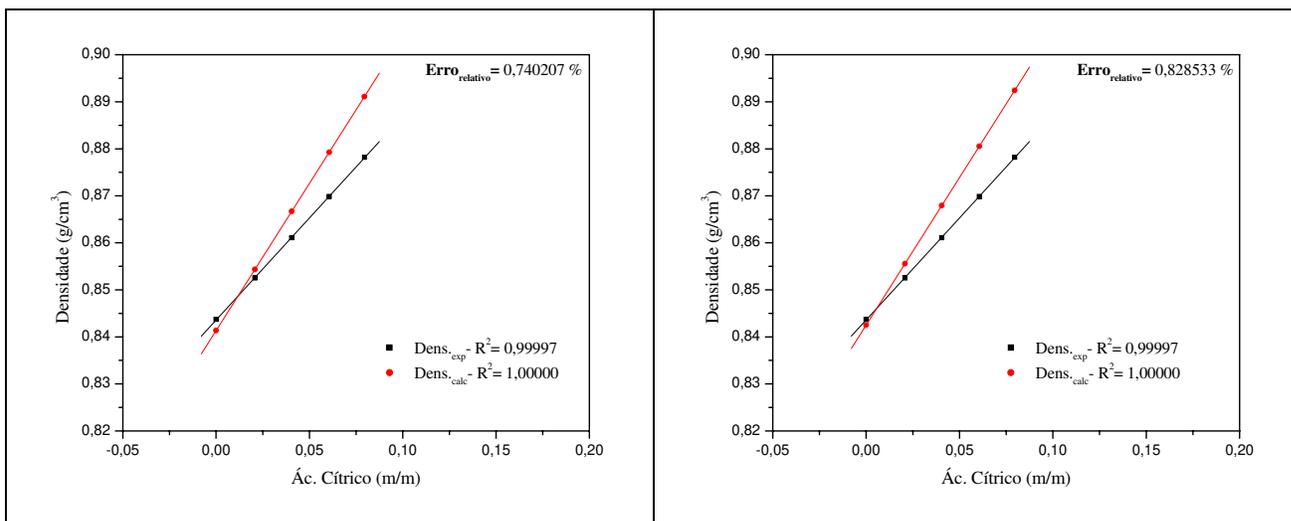
Ac.Cit. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9009	0,0991	0,98377	0,97986
0,0200	0,8831	0,0969	0,99166	0,98935
0,0400	0,8652	0,0948	0,99988	0,99882
0,0580	0,8476	0,0944	1,00792	1,00704
0,0794	0,8301	0,0905	1,01653	1,01750

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Cít (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9009	0,0991	0,98377	0,98101
0,0200	0,8831	0,0969	0,99166	0,99054
0,0400	0,8652	0,0948	0,99988	1,00005
0,0580	0,8476	0,0944	1,00792	1,00831
0,0794	0,8301	0,0905	1,01653	1,01881

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.12: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol (fase aquosa).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{2-Butanol}}$

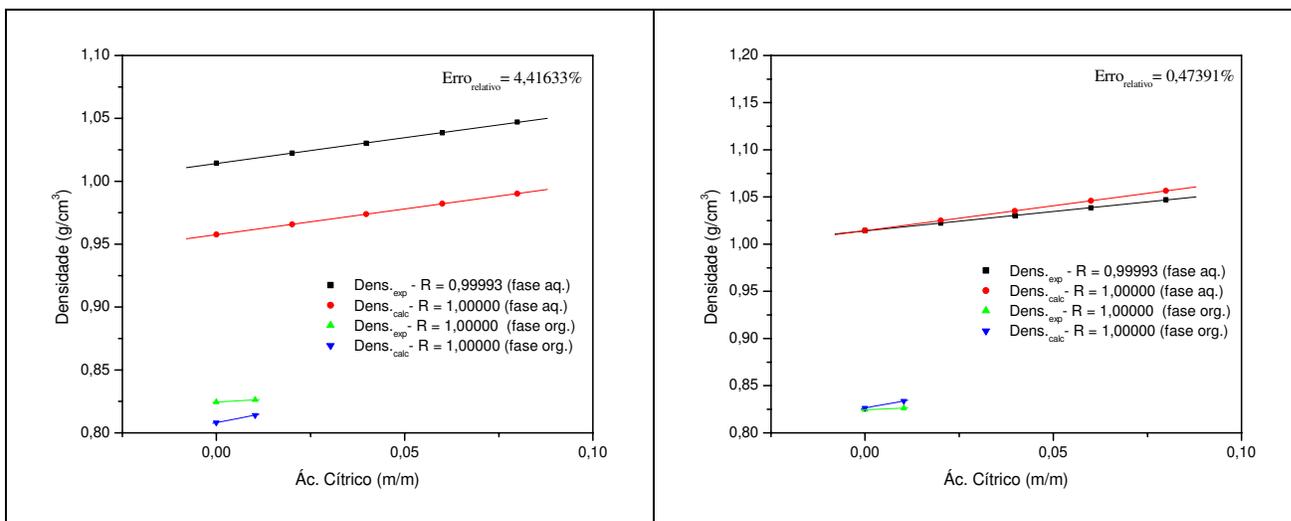
Ac. Cit. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,2004	0,7996	0,84374	0,84136
0,0208	0,1977	0,7815	0,85253	0,85436
0,0405	0,1953	0,7642	0,86107	0,86670
0,0606	0,1928	0,7466	0,86986	0,87927
0,0795	0,1904	0,7301	0,87819	0,89109

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Cít. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,2004	0,7996	0,84374	0,84251
0,0208	0,1977	0,7815	0,85253	0,85555
0,0405	0,1953	0,7642	0,86107	0,86793
0,0606	0,1928	0,7466	0,86986	0,88055
0,0795	0,1904	0,7301	0,87819	0,89240

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.13: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol (fase orgânica).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{2-Butanol}}$

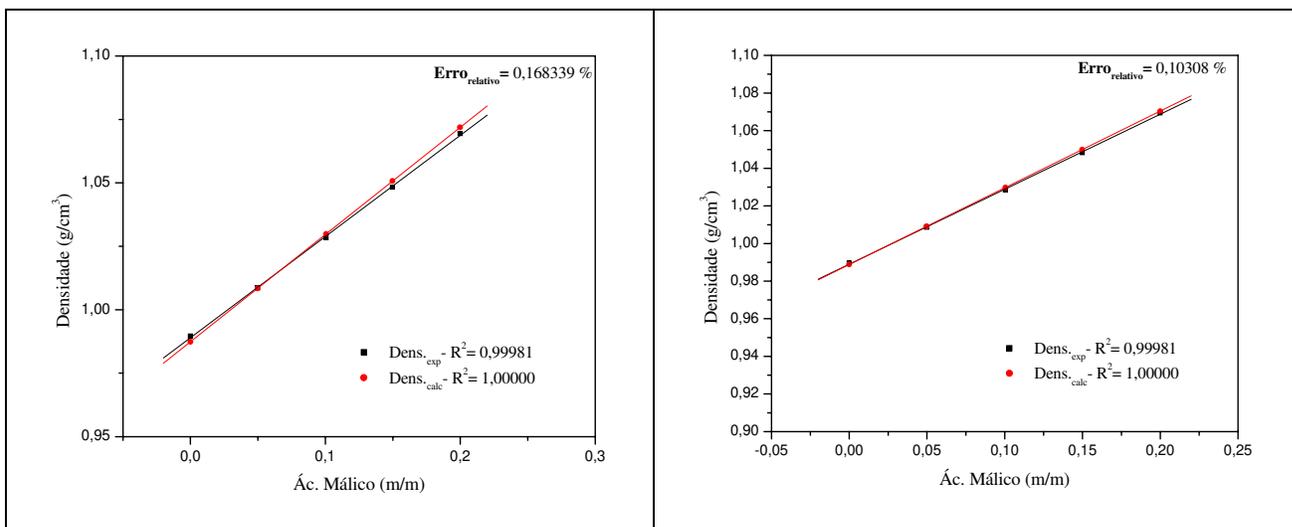
Ac. Cít. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0300	0,0503	1,01433	0,95763
0,0201	0,0312	0,0492	1,02238	0,96584
0,0398	0,0324	0,0481	1,03030	0,97387
0,0600	0,0336	0,0470	1,03862	0,98213
0,0799	0,0349	0,0459	1,04705	0,99016
0,0000	0,0101	0,8986	0,82453	0,80822
0,0103	0,0109	0,8885	0,82626	0,81414

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Cít. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0300	0,0503	1,01433	1,01438
0,0201	0,0312	0,0492	1,02238	1,02496
0,0398	0,0324	0,0481	1,03030	1,03536
0,0600	0,0336	0,0470	1,03862	1,04599
0,0799	0,0349	0,0459	1,04705	1,05658
0,0000	0,0101	0,8986	0,82453	0,82638
0,0103	0,0109	0,8885	0,82626	0,83387

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.14: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema quaternário: Água/ Ácido Cítrico/ 2-Butanol/ MgCl₂.



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

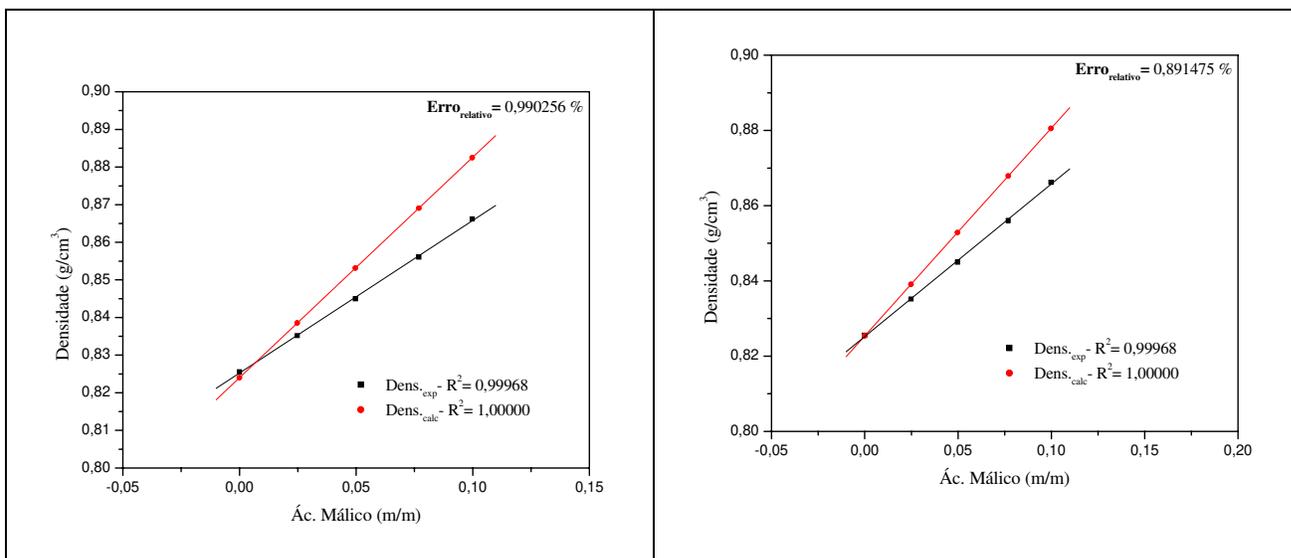
Ac. Mal. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9509	0,0491	0,98958	0,98740
0,0498	0,9035	0,0467	1,00859	1,00844
0,1005	0,8554	0,0441	1,02838	1,02988
0,1498	0,8085	0,0417	1,04830	1,05071
0,1999	0,7608	0,0393	1,06940	1,07187

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Mal. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9509	0,0491	0,98958	0,98881
0,0498	0,9035	0,0467	1,00859	1,00912
0,1005	0,8554	0,0441	1,02838	1,02982
0,1498	0,8085	0,0417	1,04830	1,04993
0,1999	0,7608	0,0393	1,06940	1,07036

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.15: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol (fase aquosa).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

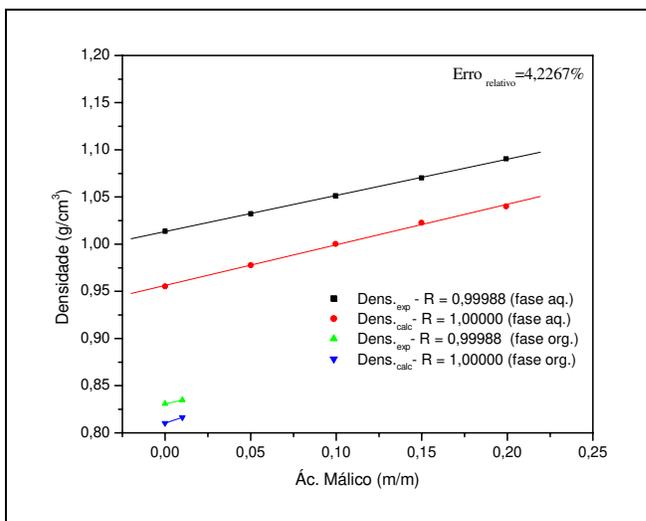
Ac. Mal. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,1016	0,8984	0,82557	0,82400
0,0248	0,0991	0,8761	0,83518	0,83853
0,0497	0,0966	0,8537	0,84498	0,85313
0,0769	0,0938	0,8293	0,85608	0,86906
0,0998	0,0915	0,8087	0,86621	0,88248

(c) Tabela Dados Experimentais

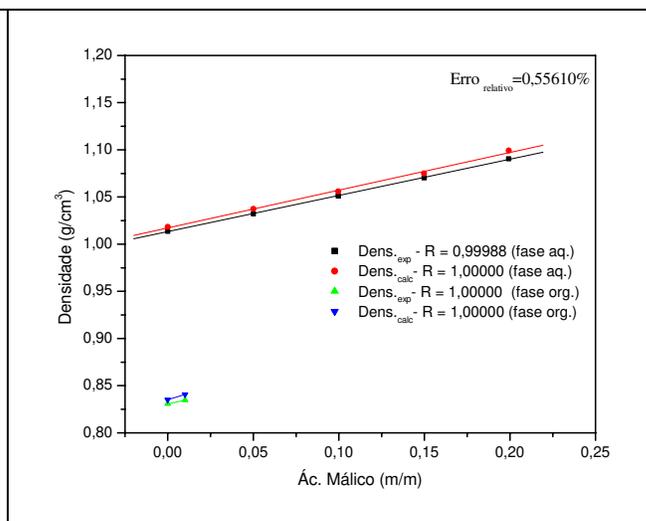
Ac. Mal. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,1016	0,8984	0,82557	0,82541
0,0248	0,0991	0,8761	0,83518	0,83911
0,0497	0,0966	0,8537	0,84498	0,85287
0,0769	0,0938	0,8293	0,85608	0,86789
0,0998	0,0915	0,8087	0,86621	0,88054

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.16: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol (fase orgânica).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$



(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

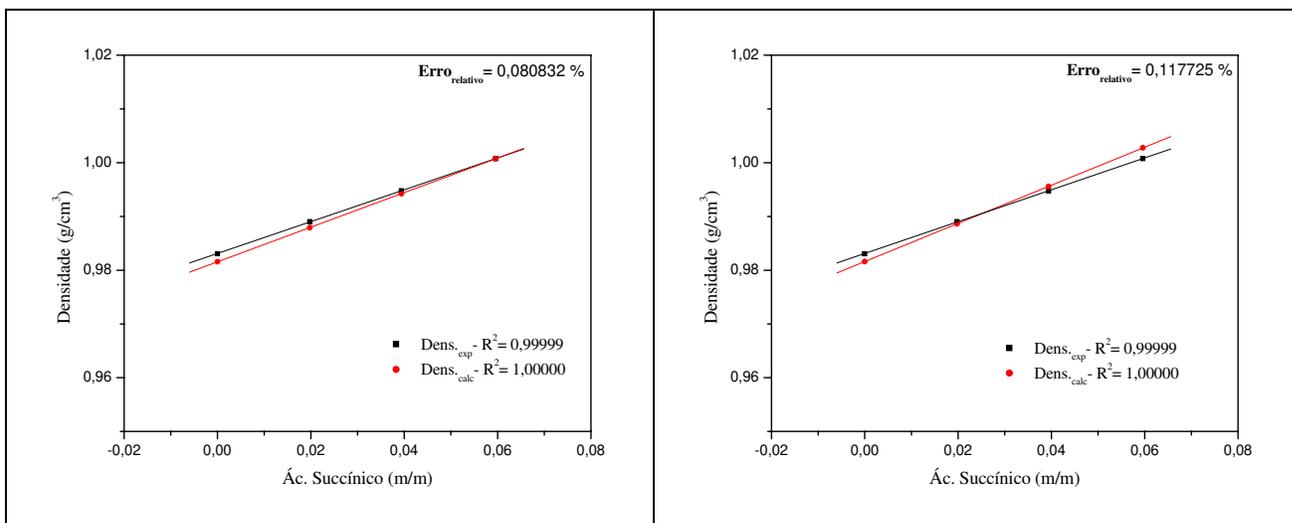
c. Mal. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	n-But (m/m)	Dens. _{exp.} (g/cm ³)	Dens. _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0299	0,0506	1,0138	0,9553
0,0500	0,0284	0,0481	1,0323	0,9778
0,0996	0,0269	0,0456	1,0513	1,0002
0,1498	0,0254	0,0430	1,0704	1,0228
0,1993	0,0294	0,0405	1,0904	1,0401
0,0000	0,0100	0,8991	0,8308	0,8104
0,0101	0,0098	0,8901	0,8347	0,8165

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Mal. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	n-But (m/m)	Dens. _{exp.} (g/cm ³)	Dens. _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0299	0,0506	1,0138	1,01835
0,0500	0,0284	0,0481	1,0323	1,03725
0,0996	0,0269	0,0456	1,0513	1,05600
0,1498	0,0254	0,0430	1,0704	1,07501
0,1993	0,0294	0,0405	1,0904	1,09921
0,0000	0,0100	0,8991	0,8308	0,83521
0,0101	0,0098	0,8901	0,8347	0,84077

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.17: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema quaternário: Água/ Ácido Málico/ n-Butanol/ MgCl₂.



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{2\text{-Butanol}}$

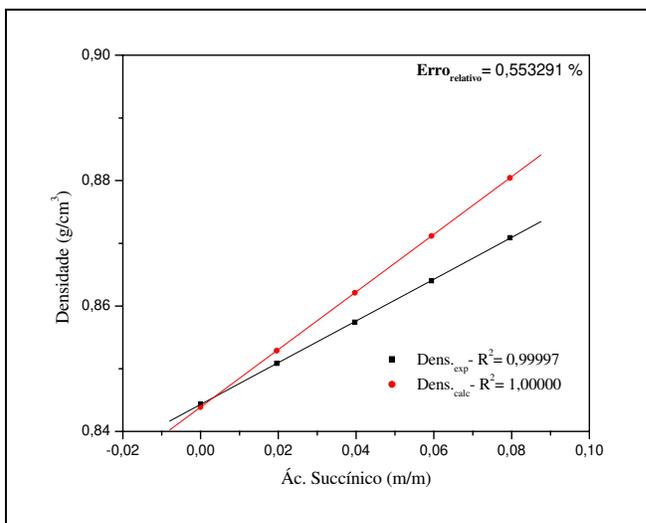
Ac.Suc. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9008	0,0992	0,98307	0,98156
0,0198	0,8829	0,0973	0,98903	0,98791
0,0394	0,8653	0,0953	0,99478	0,99423
0,0596	0,8472	0,0932	1,00075	1,00074

(c) Tabela Dados Experimentais

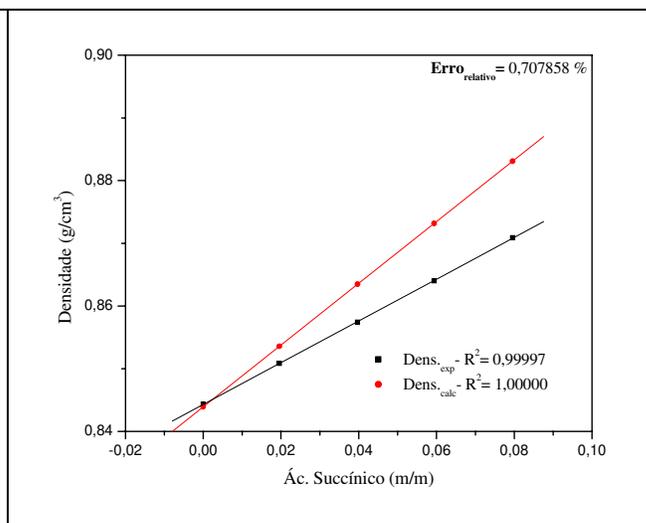
Ac. Suc. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9008	0,0992	0,98307	0,98161
0,0198	0,8829	0,0973	0,98903	0,98862
0,0394	0,8653	0,0953	0,99478	0,99557
0,0596	0,8472	0,0932	1,00075	1,00276

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.18: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol (fase aquosa).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$



(b) $\rho_S = \rho_{\text{2-Butanol}}$

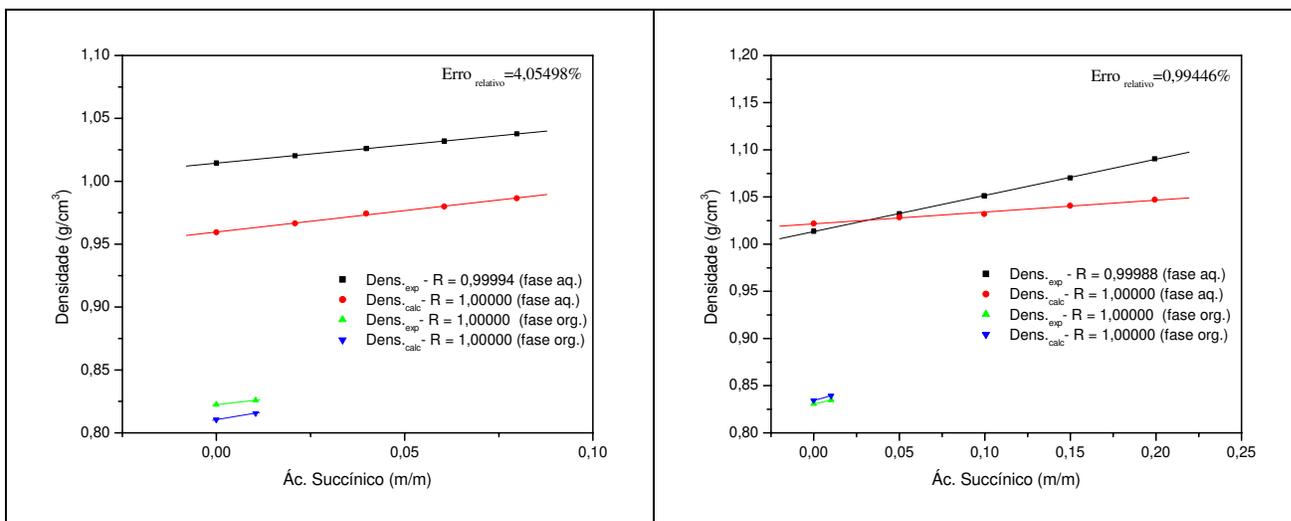
Ac. Suc. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,2044	0,7956	0,84435	0,84387
0,0196	0,2004	0,7800	0,85084	0,85288
0,0397	0,1963	0,7640	0,85742	0,86211
0,0594	0,1923	0,7483	0,86400	0,87116
0,0796	0,1881	0,7323	0,87089	0,88043

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Suc. (m/m)	Água (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,2044	0,7956	0,84435	0,84392
0,0196	0,2004	0,7800	0,85084	0,85357
0,0397	0,1963	0,7640	0,85742	0,86347
0,0594	0,1923	0,7483	0,86400	0,87317
0,0796	0,1881	0,7323	0,87089	0,88310

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.19: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol (fase orgânica).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{2-Butanol}}$

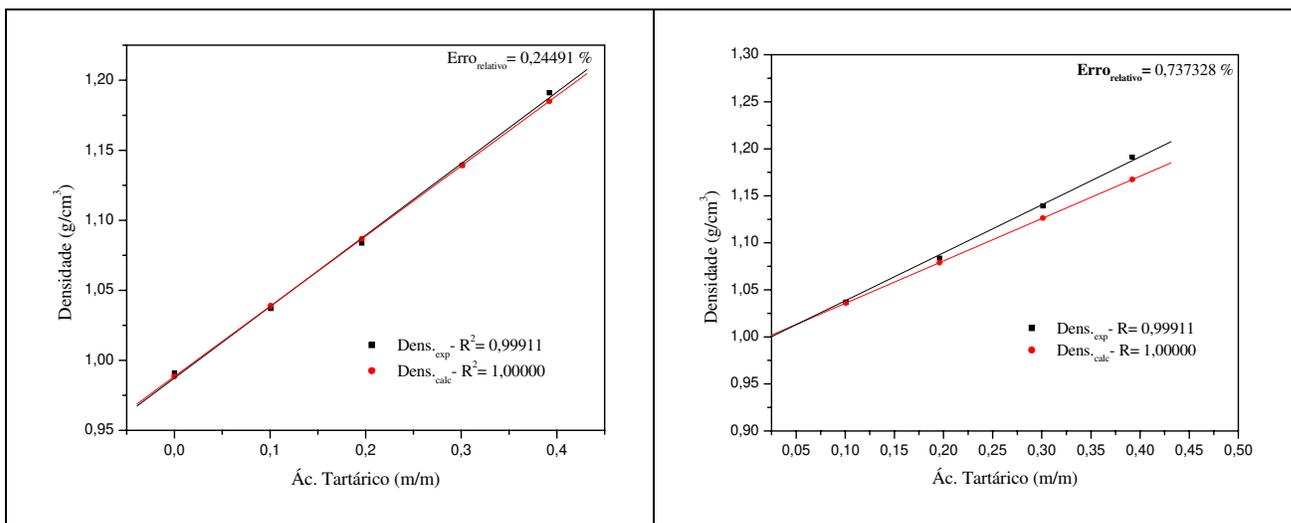
Ac. Suc. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0300	0,0498	1,01450	0,95945
0,0209	0,0294	0,0488	1,02038	0,96651
0,0398	0,0268	0,0498	1,02599	0,97441
0,0605	0,0282	0,0468	1,03194	0,97997
0,0798	0,0276	0,0458	1,03774	0,98654
0,0000	0,0100	0,8956	0,82241	0,81062
0,0104	0,0099	0,8863	0,82600	0,81569

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Suc. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	2-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0300	0,0498	1,01450	1,02192
0,0209	0,0294	0,0488	1,02038	1,02851
0,0398	0,0268	0,0498	1,02599	1,03199
0,0605	0,0282	0,0468	1,03194	1,04094
0,0798	0,0276	0,0458	1,03774	1,04699
0,0000	0,0100	0,8956	0,82241	0,83431
0,0104	0,0099	0,8863	0,82600	0,83953

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.20: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema quaternário: Água/ Ácido Succínico/ 2-Butanol/ MgCl₂.



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

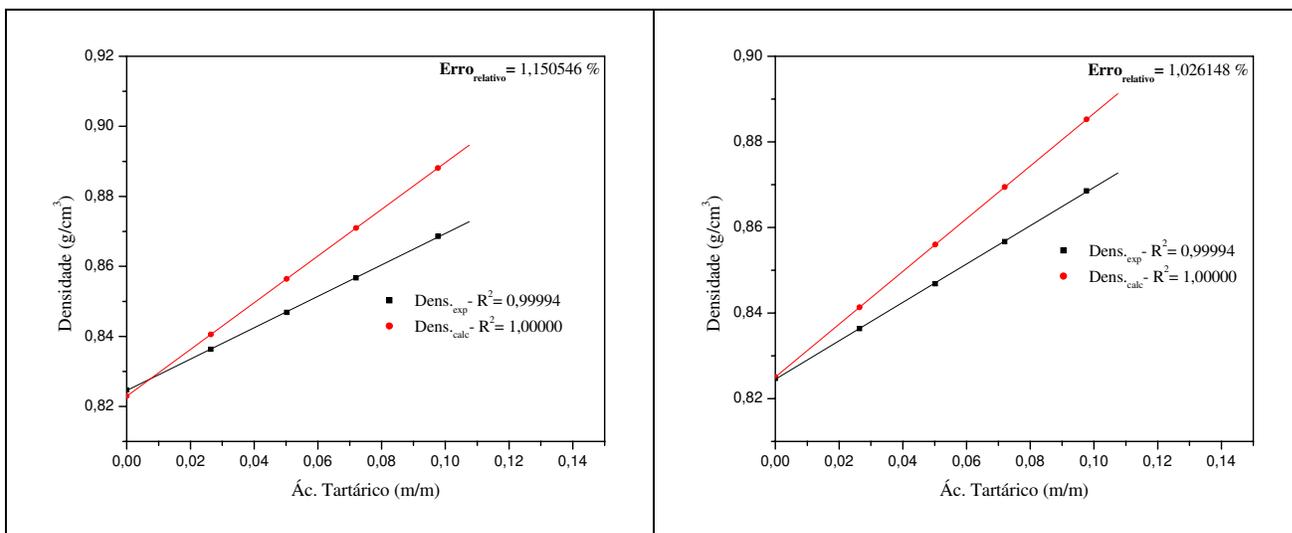
Ac. Tart. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9601	0,0399	0,99094	0,98856
0,1007	0,8634	0,0359	1,03702	1,03899
0,1960	0,7719	0,0321	1,08370	1,08672
0,3011	0,6711	0,0278	1,13928	1,13937
0,3922	0,5837	0,0241	1,19106	1,18501

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Tart. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,9601	0,0399	0,99094	0,99068
0,1007	0,8634	0,0359	1,03702	1,03603
0,1960	0,7719	0,0321	1,08370	1,07896
0,3011	0,6711	0,0278	1,13928	1,12631
0,3922	0,5837	0,0241	1,19106	1,16736

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.21: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol (fase aquosa).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

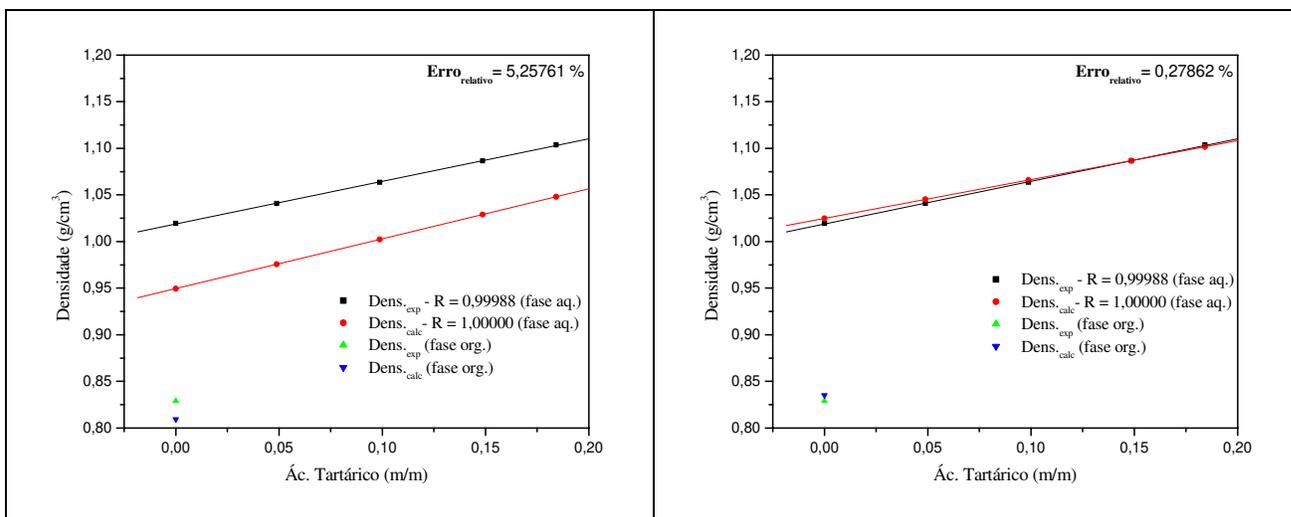
Ac. Tart. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0994	0,9006	0,82472	0,82296
0,0264	0,0968	0,8768	0,83636	0,84056
0,0502	0,0944	0,8554	0,84686	0,85642
0,0720	0,0922	0,8358	0,85669	0,87094
0,0977	0,0897	0,8126	0,86857	0,88807

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Tart. (m/m)	Água (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0994	0,9006	0,82472	0,82508
0,0264	0,0968	0,8768	0,83636	0,84135
0,0502	0,0944	0,8554	0,84686	0,85601
0,0720	0,0922	0,8358	0,85669	0,86943
0,0977	0,0897	0,8126	0,86857	0,88527

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.22: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema ternário: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol (fase orgânica).



(a) $\rho_S = \rho_{\text{água}}$

(b) $\rho_S = \rho_{\text{n-Butanol}}$

Ac. Tart. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0360	0,0487	1,01942	0,94947
0,0489	0,0342	0,0463	1,04092	0,97570
0,0988	0,0324	0,0439	1,06348	1,00243
0,1485	0,0307	0,0415	1,08648	1,02896
0,1842	0,0294	0,0397	1,10362	1,04811
0,0000	0,0101	0,8997	0,82909	0,80957

(c) Tabela Dados Experimentais

Ac. Tart. (m/m)	MgCl ₂ (m/m)	n-But (m/m)	Dens _{exp.} (g/cm ³)	Dens _{calc.} (g/cm ³)
0,0000	0,0360	0,0487	1,01942	1,02491
0,0489	0,0342	0,0463	1,04092	1,04522
0,0988	0,0324	0,0439	1,06348	1,06597
0,1485	0,0307	0,0415	1,08648	1,08674
0,1842	0,0294	0,0397	1,10362	1,10159
0,0000	0,0101	0,8997	0,82909	0,83530

(d) Tabela Dados Experimentais

Figura A.23: Gráfico comparativo das densidades calculadas e experimentais para o sistema quaternário: Água/ Ácido Tartárico/ n-Butanol/ MgCl₂.

A equação semiempírica foi aplicada por NINNI e MEIRELLES (2001) obtendo excelentes resultados na predição de soluções aquosas de aminoácidos, onde foi utilizado $\rho_S = \rho_{\text{água}}$, apresentando um desvio relativo médio de 0,3 % dos dados experimentais.

Analisando-se os resultados calculados e obtidos experimentalmente (Figuras A.12 a A.23), observa-se que a equação empírica se aplica mais adequadamente quando se utiliza como densidade do solvente a densidade do Extratante, tanto para o 2-Butanol quanto para o n-Butanol. O erro relativo médio quando se utiliza $\rho_S = \rho_{\text{Extratante}}$ é de 0,570837 % enquanto que, para $\rho_S = \rho_{\text{água}}$ é de 1,83900 %, 3 vezes maior.

Pode-se, então, concluir que os resultados confirmam a aplicabilidade da equação IV.2 para o cálculo das densidades dos sistemas multicomponentes envolvidos nesse estudo, utilizando como densidade do solvente a densidade do Extratante (2-Butanol ou n-Butanol), tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica de todos os sistemas.

ANEXO II - Programa para Cálculo das constantes de Dissociação de Ácidos Orgânicos

```

C *****
C *****
C **   PROGRAMA PARA CALCULAR AS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS   **
C **   ORGÂNICOS (CÍTRICO, TARTÁRICO, MÁLICO, SUCCÍNICO e LÁTICO)     **
C **   UTILIZANDO FUNÇÕES DE GRAN MODIFICADAS                          **
C **   (ALEIXO e GODINHO, 1987)                                         **
C *****
C *****
C **   V = VOLUME (mL)                                                  **
C **   V0 = VOLUME INICIAL DA TITULAÇÃO (mL)                            **
C **   M = NÚMERO DE DADOS DA TITULAÇÃO                                  **
C **   ConcH = [H+]                                                       **
C **   ConcOH = [OH-]                                                    **
C **   FHCl = FUNÇÃO DE GRAN MODIFICADA PARA O ÁCIDO FORTE (HCl)       **
C **   VHCl = VOL. DE BASE FORTE NECESSÁRIO PARA NEUTRALIZAR O ÁC. FORTE (HCl) **
C **   CB = COMPOSIÇÃO DE TITULANTE (BASE FORTE-NaOH)                  **
C **   FHA1 = FUNÇÃO DE GRAN MODIFICADA PARA O ÁC. FRACO HA1 (1ª DISS.) **
C **   FHA2 = FUNÇÃO DE GRAN MODIFICADA PARA O ÁC. FRACO HA2 (2ª DISS.) **
C **   FHA3 = FUNÇÃO DE GRAN MODIFICADA PARA O ÁC. FRACO HA3 (3ª DISS.) **
C **   VHA1 = VOL. DE BASE FORTE PARA NEUTRALIZAR O ÁC. FRACO HA1 (1ª DISS) **
C **   VHA2 = VOL. DE BASE FORTE PARA NEUTRALIZAR O ÁC. FRACO HA2 (2ª DISS) **
C **   VHA3 = VOL. DE BASE FORTE PARA NEUTRALIZAR O ÁC. FRACO HA3 (3ª DISS) **
C **   KHA1 = PRIMEIRA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO                         **
C **   KHA2 = SEGUNDA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO                         **
C **   KHA3 = TERCEIRA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO                        **
C **   Kw = CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA EM MEIO IÔNICO           **
C **   **f = VALORES FINAIS DAS CONSTANTES                             **
C **   TOL = TOLERÂNCIA (1.E-8)                                         **
C **   DIF = DIFERENÇA ENTRE OS VOLUMES                                **
C *****
C *****
C **                                     PROGRAMA PRINCIPAL                **
C *****
PROGRAM MAIN
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION KHA1,KHA2,KHA3,Kw
DOUBLE PRECISION KHA1f,KHA2f,KHA3f
DOUBLE PRECISION A1(200), A2(200), A3(200), ConcH(200),ConcOH(200)
DOUBLE PRECISION FHCL(200), FHA1(200), FHA2(200), FHA3(200)
DOUBLE PRECISION A1f(200), A2f(200), A3f(200)
DOUBLE PRECISION FHC1f(200), FHA1f(200), FHA2f(200), FHA3f(200)
DOUBLE PRECISION DIF1, DIF2, DIF3, DIF4, pKHA1, pKHA2, pKHA3

DIMENSION V(3000), pH(3000)
OPEN(UNIT=1,FILE='VOL.TXT')
OPEN(UNIT=4,FILE='pH.TXT')
OPEN(UNIT=3,FILE='SAIDA.TXT')

READ(4,*) M
C   M = NÚMERO DE DADOS DA TITULAÇÃO

```

```

      READ(4,*) V0
C      V0 = VOLUME INICIAL DA TITULAÇÃO (mL)
      READ(4,*) Kw
C      Kw = CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DA ÁGUA EM MEIO IÔNICO
C      (CALCULADA DURANTE A CALIBRAÇÃO DO ELETRODO)

      DO N=1,M
      READ(1,*)V(N)
      READ(4,*)pH(N)
      ConcH(N)=10.0D0**(-1.0D0*pH(N))
      ConcOH(N)=Kw/ConcH(N)
      WRITE(*,20)ConcH(N),ConcOH(N)
20      FORMAT(2X,'[H+]=',E20.6,2X,'[OH-]=',E20.6)
      END DO

      CALL APROX (M, ConcH, ConcOH, V0, V, FHCl, VHCl, CB, FHA1,
+      VHA1, KHA1, FHA2, VHA2, KHA2, FHA3, VHA3, KHA3,
+      A1, A2, A3)

      CALL REFI (M, ConcH, ConcOH, V0, V, FHCl, VHCl, CB, FHA1,
+      VHA1, KHA1, FHA2, VHA2, KHA2, FHA3, VHA3, KHA3, A1,
+      A2, A3, FHCIf, VHCIf, CBf, FHA1f, VHA1f, KHA1f, FHA2f,
+      VHA2f, KHA2f, FHA3f, VHA3f, KHA3f, A1f, A2f, A3f,
+      VHCIf0, VHA1f0, VHA2f0, VHA3f0, DIF1, DIF2, DIF3,DIF4)

      pKHA1=-(DLOG10(KHA1f))
      pKHA2=-(DLOG10(KHA2f))
      pKHA3=-(DLOG10(KHA3f))

      WRITE(3,222)DIF1,DIF2,DIF3,DIF4
222      FORMAT(2X,'DIF1=',D12.5,2X,'DIF2=',D12.5,2X,'DIF3=',D12.5,
+      2X,'DIF4=',D12.5,/)

500      WRITE(3,80)VHCIf,CBf
80      FORMAT(2X,'VHCIf=',D12.5,2X,'CBf=',D12.5,/)

      WRITE(3,90)VHA1f,KHA1f
90      FORMAT(2X,'VHA1f=',D12.5,2X,'KHA1f=',D12.5,/)

      WRITE(3,100)VHA2f,KHA2f
100      FORMAT(2X,'VHA2f=',D12.5,2X,'KHA2f=',D12.5,/)

      WRITE(3,110)VHA3f,KHA3f
110      FORMAT(2X,'VHA3f=',D12.5,2X,'KHA3f=',D12.5,/)

      WRITE(3,333)pKHA1,pKHA2,pKHA3
333      FORMAT(2X,'pKHA1=',F12.5,/,2X,'pKHA2=',F12.5,/,2X,'pKHA3=',F12.5
+,/)
      STOP
      END
C*****
C**      SUBROTINA DE APROXIMACAO      **
C*****
      SUBROUTINE APROX (M, ConcH, ConcOH, V0, V, FHCl, VHCl, CB, FHA1,
+      VHA1, KHA1, FHA2, VHA2, KHA2, FHA3, VHA3, KHA3,
+      A1, A2, A3)
      PARAMETER KK=200

```

```

      DOUBLE PRECISION ConcH(KK),ConcOH(KK),V0,V(KK),FHCl(KK),VHCl,CB,
+      FHA1(KK),VHA1,KHA1,FHA2(KK),VHA2,KHA2,FHA3(KK),
+      VHA3,KHA3,A1(KK),A2(KK),A3(KK), A, B, VV(KK)
C
C   CALCULAR FHCl (PARA OS 3 PRIMEIROS VALORES DE V)
C
      DO N = 1,3

          FHCl(N)=(ConcH(N)-ConcOH(N))*(V0+V(N))

      END DO

      N=N-1

      CALL REGRESS (N,V,FHCL,A,B)

      CB = -B
      VHCL = A/CB
C
C   CALCULAR FHA1 (PARA OS 3 PRIMEIROS VALORES DE V(N)>VHCl)
C
      DO I=1,M

          IF (V(I).GT.VHCl) THEN

              NN=1

              DO J=I,I+2

                  FHA1(NN)=(ConcH(J)-ConcOH(J))*(V0+V(J))*(ConcH(J)/CB)+(V(J)
+                  -VHCl)*ConcH(J)

                  VV(NN)=V(J)
                  NN=NN+1

              END DO

              GOTO 11

          END IF

      END DO

11   CALL REGRESS(N, VV, FHA1, A, B)

      KHA1 = -B
      VHA1 = A/KHA1

      DO I=1,M

          A1(I)=KHA1/(KHA1+ConcH(I))

      END DO
C
C   CALCULAR FHA2 (PARA OS 3 PRIMEIROS VALORES DE V(N)>VHA1)
C
      DO I=1,M

```

```

IF (V(I).GT.VHA1) THEN
    NN=1
    DO J=I,I+2
        FHA2(NN)=(ConcH(J)-ConcOH(J))*(V0+V(J))*(ConcH(J)/CB)+(V(J)-
+ -VHCl)*ConcH(J)
        VV(NN)=V(J)
    NN=NN+1
    END DO
    GOTO 12
END IF
END DO
12  CALL REGRESS(N, VV, FHA2, A, B)
    KHA2 = -B
    VHA2 = A/KHA2
    DO I=1,M
        A2(I)=KHA2/(KHA2+ConcH(I))
    END DO
C
C  CALCULAR FHA3 (PARA OS 3 PRIMEIROS VALORES DE V(N)>VHA2)
C
    DO I=1,M
        IF (V(I).GT.VHA2) THEN
            NN=1
            DO J=I,I+2
                FHA3(NN)=(ConcH(J)-ConcOH(J))*(V0+V(J))*(ConcH(J)/CB)+(V(J)
+ -VHCl)*ConcH(J)-(VHA1-VHCl)*A1(J)*ConcH(J)-(VHA2-VHA1)*A2(J)
+ )*ConcH(J)
                VV(NN)=V(J)
            NN=NN+1
            END DO
            GOTO 13
        END IF
    END DO
13  CALL REGRESS(N, VV, FHA3, A, B)

```

KHA3 = -B
VHA3 = A/KHA3

DO I=1,M

A3(I)=KHA3/(KHA3+ConcH(I))

END DO

RETURN

END

C*****

C** SUBROTINA DE REFINAMENTO **

C*****

SUBROUTINE REFI (M, ConcH, ConcOH, V0, V, FHCl, VHCl, CB,
+ FHA1, VHA1, KHA1, FHA2, VHA2, KHA2, FHA3, VHA3, KHA3,
+ A1, A2, A3, FHCIf, VHCIf, CBf, FHA1f, VHA1f, KHA1f,
+ FHA2f, VHA2f, KHA2f, FHA3f, VHA3f, KHA3f, A1f, A2f,
+ A3f, VHCIf0, VHA1f0, VHA2f0, VHA3f0, DIF1, DIF2, DIF3,
+ DIF4)

PARAMETER (KK=200)

DOUBLE PRECISION ConcH(KK),ConcOH(KK),V0,V(KK),FHCl(KK),VHCl,CB,FH
+ A1(KK),VHA1,KHA1,FHA2(KK),VHA2,KHA2,FHA3(KK),VHA3
+ ,KHA3,A1(KK),A2(KK),A3(KK),FHCIf(KK),VHCIf,CBf,
+ FHA1f(KK),VHA1f,KHA1f,FHA2f(KK),VHA2f,KHA2f,FHA3f
+ (KK),VHA3f,KHA3f,A1f(KK),A2f(KK),A3f(KK),A,B,VHCl
+ f0,VHA1f0,VHA2f0,VHA3f0,DIF1,DIF2,DIF3,DIF4,TOL,
+ VV(KK)

VHCIf=VHCl
CBf=CB
VHA1f=VHA1
KHA1f=KHA1
VHA2f=VHA2
KHA2f=KHA2
VHA3f=VHA3
KHA3f=KHA3

DO I=1,M

A1f(I)=A1(I)
A2f(I)=A2(I)
A3f(I)=A3(I)

END DO

C

C

CALCULAR FHCIf

C

22

WRITE(*,*)'VHCL=' ,VHCLF
WRITE(*,*)'VHA1=' ,VHA1F
WRITE(*,*)'VHA2=' ,VHA2F
WRITE(*,*)'VHA3=' ,VHA3F

DO I=1,M

IF(V(I).LE.VHCIf)THEN

```

    FHClf(I)=(ConcH(I)-ConcOH(I))*(V0+V(I))-(VHA1f-VHClf)*CBf*A1f(I)
+ -(VHA2f-VHA1f)*CBf*A2f(I)-(VHA3f-VHA2f)*CBf*A3f(I)

    ELSE

    GOTO 15

    END IF

    END DO

15    CALL REGRESS(I-1, V , FHCLf, A, B)

        VHClf0=VHClf
        CBf = -B
        VHCLf = A/CBf
C
C    CALCULAR FHA1f
C
        NN=1
        II=I-1

        DO I=II,M

    IF (V(I).LE.VHA1f) THEN

        FHA1f(NN)=(ConcH(I)-ConcOH(I))*(V0+V(I))*((KHA1f+ConcH(I))/
+ CBf)+(V(I)-VHClf)*ConcH(I)-(VHA2f-VHA1f)*A2f(I)*(KHA1f+
+ ConcH(I))-(VHA3f-VHA2f)*A3f(I)*(KHA2f+ConcH(I))

        VV(NN)=V(I)
        NN=NN+1

    ELSE

        GOTO 16

    END IF

    END DO

16    NN=NN-1

    CALL REGRESS(NN, VV, FHA1f, A, B)

        VHA1f0=VHA1f
        KHA1f = -B
        VHA1f = A/KHA1f

        DO J=1,M

            A1f(J)=KHA1f/(KHA1f+ConcH(J))

        END DO

C
C    CALCULAR FHA2f
C
        NN=1

```

```

II=I-1

DO I=II,M

IF (V(I).LE.VHA2f) THEN

    FHA2f(NN)=(ConcH(I)-ConcOH(I))*(V0+V(I))*((KHA2f+ConcH(I))/
+ CBf)+(V(I)-VHClf)*ConcH(I)+(VHA1f-VHClf)*KHA2f-(VHA1f-
+ VHClf)*A1f(I)*(KHA2f+ConcH(I))-(VHA3f-VHA2f)*A3f(I)*(KHA2f+
+ ConcH(I))

    VV(NN)=V(I)
    NN=NN+1

ELSE

    GOTO 17

END IF

END DO

17 NN=NN-1

CALL REGRESS(NN, VV, FHA2f, A, B)

    VHA2f0=VHA2f
    KHA2f = -B
    VHA2f = A/KHA2f

DO J=1,M

    A2f(J)=KHA2f/(KHA2f+ConcH(J))

END DO

C
C CALCULAR FHA3f
C
    NN=1
    II=I-1

DO I=II,M

IF (V(I).LE.VHA3f) THEN

    FHA3f(NN)=(ConcH(I)-ConcOH(I))*(V0+V(I))*((KHA3f+ConcH(I))/
+ CBf)+(V(I)-VHClf)*ConcH(I)+(VHA2f-VHClf)*KHA3f-(VHA1f-
+ VHClf)*A1f(I)*(KHA3f+ConcH(I))-(VHA2f-VHA1f)*A2f(I)*(KHA3f+
+ ConcH(I))

    VV(NN)=V(I)
    NN=NN+1

ELSE

    GOTO 18

ENDIF

```

```

        END DO
18      NN=NN-1

        CALL REGRESS(NN, VV, FHA3f, A, B)

            VHA3f0=VHA3f
            KHA3f = -B
            VHA3f = A/KHA3f

        DO J=1,M

            A3f(J)=KHA3f/(KHA3f+ConcH(J))

        END DO

        DIF1=DABS(VHC1f0-VHCLf)
        DIF2=DABS(VHA1f0-VHA1f)
        DIF3=DABS(VHA2f0-VHA2f)
        DIF4=DABS(VHA3f0-VHA3f)

        TOL = 1.D-8

        WRITE(*,33)DIF1,DIF2,DIF3,DIF4
33      FORMAT(2X,'DIF1 = ',D12.6,/,2X,'DIF2 = ',D12.6,/,2X,'DIF3 = ',D12.
+6,/,2X,'DIF4 = ',D12.6,/)

        IF(DIF1.LT.TOL.AND.DIF2.LT.TOL.AND.DIF3.LT.TOL.AND.DIF4.LT.TOL)
+ THEN

            RETURN

        ELSE

            GOTO 22

        END IF

    END

C*****
C **          SUBROTINA PARA CÁLCULO DA REGRESSÃO          **
C*****
      SUBROUTINE REGRESS(N, XDATA, YDATA, B0, B1)
      USE MSIMSL
      INTEGER NOBS, N
      DOUBLE PRECISION STAT(12), B0, B1, XDATA(N), YDATA(N)

      NOBS = N

      CALL DRLINE (NOBS, XDATA, YDATA, B0, B1, STAT)

      RETURN
      END

```