

Este exemplar corresponde a redação final da tese, defendida por Dario Windmöller, e aprovada pela comissão julgadora.

Comissão julgadora:

Hilary C. Menezes	- FEA/Unicamp
Luiz Antônio Pessan	- DEMA/UFSCar
Fred Yukio Fujiwara	- IQ/Unicamp
Ulf Friedrich Schuchardt	- IQ/Unicamp

Campinas, 30 de março de 1995

Suzana P. Nunes

Suzana Pereira Nunes

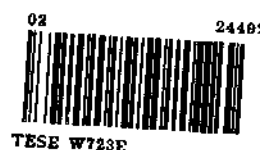
Orientadora



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

Tese de doutorado em química

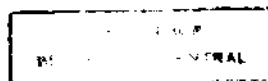
**EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS
ATRAVÉS DE MEMBRANAS
(PERSTRAÇÃO)**



Dario Windmöller

Orientadora: Suzana Pereira Nunes

Março de 1995



UNIDADE	IQ
Nº C/ALMA:	
T/UN/CAMP	
W 723 2-	
24492	
433/95	
R\$ 11,00	
DATA	10/05/95
Nº C/PD	

CM-00070070-1

dedicação

para

Cláudia

Agradecimentos

à professora Dra. Suzana Pereira Nunes pela orientação deste trabalho,

ao Dr. Karl W. Böddeker pelo acompanhamento do trabalho experimental no GKSS,

aos colegas da Unicamp Wilson, André, Emília, Denise, Efigênia, Maria do Carmo, Mirian, Mauricio, Carminha, Carlos, Moita, Ricardo e Kátia, do GKSS Christian, Oliver, Olaf, Helge, Holger, Kerstin, Jens, Moritz, Sônia, Florence e Mathias pela agradável companhia,

a Adolfo Quesada-Chanto e A.S. Afschar do GBF, Alemanha pelo trabalho de cooperação nos processos de fermentação,

a W. Albrecht do GKSS/Teltow pelas membranas de poliacrilamida,

a Hans Kock pelas análises de CG/MS,

a Holger Perner pelas análises de cromatografia líquida, e

a CAPES/DAAAD/CNPq pelo auxílio financeiro.

Curriculum

Nome: Dario Windmöller

Endereço: Rua Sacramento, 335 Apto 74
13010-210 Campinas SP

Data de nascimento: 8.10.1964

Local de nascimento: Panambi - RS

Estado civil: Casado

Formação escolar: 01.03.70 - 30.11.78: 1º Grau
01.03.79 - 25.11.81: 2º Grau
na cidade de Ijuí - RS

Graduação: 01.03.82 - 05.12.86
Licenciatura em Ciências e Química
Universidade de Ijuí

Mestrado: 01.08.88 - 28.02.91
Pervaporação pressurizada
Orientação: Fernando Galembeck
Instituto de Química - Unicamp

Doutorado: 01.03.91 - 27.03.95
Instituto de Química - Unicamp
01.10.92 - 05.01.95
GKSS Forschungszentrum
Geesthacht - Alemanha

Resumo

A recuperação e a eliminação de ácidos carboxílicos de meios aquosos é um dos grandes problemas industriais de separação. Ácido acético e láctico, além de terem grande importância industrial, como produto principal, podem também agir como inibidores em fermentados.

Neste trabalho, a perstração, extração dialítica de componentes de uma mistura através de uma membrana, foi introduzida como método alternativo para recuperação/eliminação de ácidos carboxílicos.

São apresentados resultados de diálise e perstração de ácido acético utilizando-se membranas de troca iônica, bipolares, densas e líquidas. As membranas de troca aniônica tiveram o melhor desempenho. Como meio de extração foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio e de aminas de baixa massa molar, tendo sido demonstrada a importância de íons hidroxila para a eficiência do transporte de ácido através da membrana. Foi também verificado que a presença de outros componentes iônicos altera o fluxo de ácido.

Em experimentos com uma série de ácidos carboxílicos diferentes, foi constatado que a permeabilidade da membrana diminui com o aumento do volume molecular do ácido permeante.

Resultados obtidos em laboratório foram reproduzidos em escala piloto, possibilitando o trabalho com até 100 litros na alimentação e 0,4 metros quadrados de membrana.

Os resultados obtidos nesta tese estimularam o uso do método de perstração na extração de ácidos em problemas correntes de separação. Um caso concreto foi a extração de ácido acético de n-hexanol produzido industrialmente. Outra aplicação explorada foi o acoplamento da perstração a um fermentado para a extração de ácidos acético e propiônico.

Abstract

Recovering or elimination of organic acids from dilute solutions is today a hard separation problem. They are main products in several chemical and food industry processes and may also act as inhibitors in other biomass processes .

In this work, pertraction was introduced as an alternative method for organic acid separation. Pertraction is a dialytic extraction, conducted through selective dense membranes into a suitable stripping solution, from which the extracted component may be subsequently separated.

Results of dialysis and pertraction experiments with different membranes are shown. Anionic exchange membranes showed the best performance. Sodium hydroxide and amine solutions were used as stripping agents. The importance of OH^- ions for the acid transport through the membrane was demonstrated. It was also shown that other ionic components may influence the acid flow.

Pertraction experiments performed with different carboxylic acids showed that the membrane permeability decreases with increasing acid molecular volume.

Results performed in the laboratory were reproduced on a larger scale, allowing for the work with 100 L feed volume and 0.4 m² membrane.

The results obtained in this work encouraged the use of pertraction for acid extraction in current separation problems. One real application was the extraction of acetic acid from n-hexanol. Another application investigated here was the connection of a pertraction system to a fermentation process for the extraction of acetic and propionic acids.

[illegible]

2.1.6.2	Titulação argentométrica	34
2.1.6.3	Cromatografia gasosa	35
2.1.6.4	Teor de água	40
2.1.6.5	Cromatografia líquida	40
2.1.6.6	GC/MS	40
2.1.6.7	Análise de glicose	42
2.1.6.8	Concentração de células em um fermentado ..	43
2.2	Otimização das condições experimentais	43
2.2.1	Velocidade de circulação da solução de alimentação e dialisado	43
2.2.2	Efeito da temperatura	45
3.	Resultados	47
3.1	Escolha da membrana	47
3.1.1	Membranas de troca iônica	47
3.1.2	Membranas de troca iônica bipolares	49
3.1.3	Membranas densas de polidimetilsiloxano	50
3.1.4	Membranas líquidas	51
3.2	Perstração de ácidos orgânicos	54
3.3	Influência do meio de extração	55
3.3.1	Bases iônicas como agentes extratores	55
3.3.2	Bases não-iônicas como agentes extratores	55
3.3.2.1	Meio de extração aquoso	55
3.3.2.2	Meio de extração não-aquoso	57
3.4	Influência da concentração de ácido acético em experimentos de diálise e perstração	59
3.4.1	Diálise	59
3.4.2	Perstração	61
3.4.2.1	Experimentos com NaOH 1,6 mol/L	62
3.4.2.2	Experimentos com concentrações de NaOH no dialisado iguais às de ácido na alimentação ...	64
3.4.2.3	Experimentos com concentrações de ácido acético	

0,175 mol/L e várias concentrações da base ..	66
3.5 Diálise e perstração de ácido acético na presença de outros componentes	67
3.5.1 Adição de cloreto de sódio	68
3.5.2 Adição de ácido clorídrico	73
3.5.3 Adição de etanol	75
3.6 Perstração de acetato de sódio	76
3.7 Aplicações	78
3.7.1 Testes em escala piloto	78
3.7.2 Extração de ácido acético de n-hexanol.....	80
3.7.3 Extração de ácido acético e propiônico de um fermentado	89
3.7.3.1 Ensaios preliminares de perstração com simulação de condições de fermentação	90
3.7.3.2 Ensaios preliminares de fermentação	95
3.7.3.3 Acoplamento de perstração com fermentação	98
4. Discussão	105
4.1 Escolha da membrana	105
4.2 Transporte através de membranas de troca aniônica	106
4.2.1 Diálise	106
4.2.2 Perstração	107
4.2.3 Influência da força e concentração da base	110
4.2.4 Influência de componentes iônicos	111
4.3 Perstração acoplada a um fermentado	111
4.4 Extração de ácidos carboxílicos de solventes	112
5. Conclusões	113
6. Referências	114

1. Introdução

Ácidos orgânicos estão presentes em vários processos na indústria química e alimentícia [1,2]. Ácido acético, por exemplo, encontra-se em efluentes industriais na produção de acetato de celulose, aspirina e cânfora [3]. Nem sempre sua presença é desejada. Ácidos orgânicos podem agir como inibidores em processos a partir de biomassas [4,5] e na produção de solventes, baixam o pH e provocam corrosão. Quando obtidos a partir de fermentados, tem-se uma mistura complexa, difícil de se separar. Porém, não tem havido evolução nas técnicas de separação e ainda hoje se utilizam técnicas do século passado.

1.1 Separação de ácidos orgânicos

A separação de ácidos orgânicos diluídos é atualmente um dos maiores problemas de separação. Isto se deve à grande afinidade que estes compostos têm pela água. Extração líquido-líquido é a técnica atualmente mais utilizada. Destilação passa a ser atrativa somente para soluções mais concentradas, mais que 16% [3]. O principal problema na destilação de misturas diluídas de ácido acético/água é a volatilidade relativa, que é próxima da unidade. Outro agravante é o fato da água ser mais volátil, o que para soluções diluídas implicaria evaporar a água primeiro para a recuperação do ácido.

Na extração líquido-líquido, a fase orgânica extratora e a fase aquosa que contém os compostos a serem extraídos são misturadas e depois separadas. No esquema da Figura 1 está apresentado um processo típico para a extração de ácido acético. A recuperação do solvente é acompanhada de destilação azeotrópica. Juntamente com o ácido, são extraídas grandes quantidades de água. Devido à solubilização do solvente na água torna-se ainda necessário uma etapa de recuperação do solvente [3].

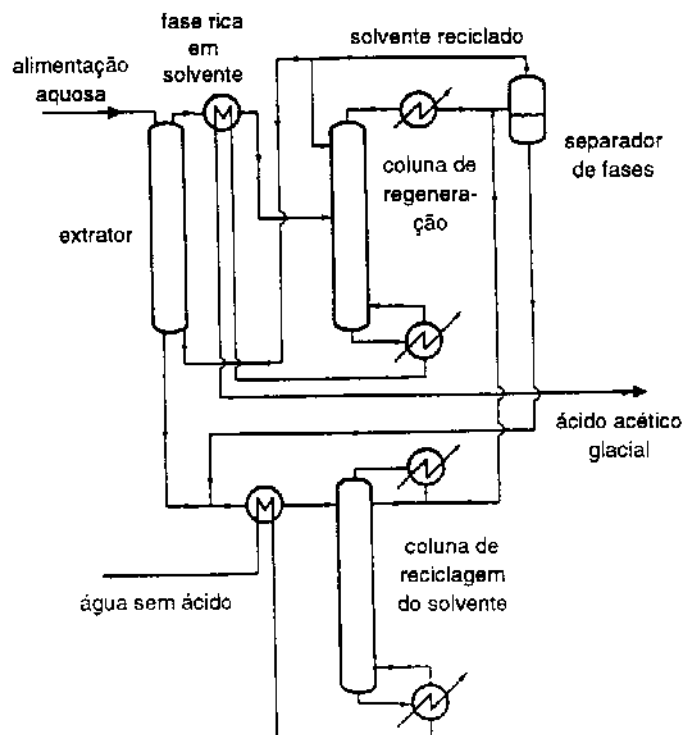


Figura 1 - Processo convencional para a recuperação de ácido acético por extração líquido-líquido seguida de destilação azeotrópica.

Na extração líquido-líquido de ácidos carboxílicos, utilizam-se como extratores aminas e compostos orgânicos fosforados [6-9]. Estes extratores são normalmente dissolvidos em solventes orgânicos. Na extração de ácido acético, utilizam-se os seguintes solventes: álcoois, cetonas, acetatos e éteres com cadeia carbônica entre 4 e 8 carbonos [3]. Os extratores normalmente utilizados são tributilfostato (TBP) [10], óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO), além de tridecil diamina e misturas de trioctilamina e tridecilamina (Alamina 336®). Os coeficiente de partição entre a fase aquosa e orgânica (K_d) são informações importantes para avaliar o desempenho dos diferentes solventes e extratores [11]. Altos valores de K_d são desejados, pois isto torna o processo de extração mais rápido e

eficiente. Valores típicos de K_d estão entre 0,05 e 5. Valores altos como 9,7 para a extração de ácido acético 0,05% com Alamina 336®/clorofórmio (3:7) e 160 com tridecil diamina em 2-etil-1-hexanol são exceções. Os valores de K_d aumentam com a diluição do ácido na fase aquosa.

Também na extração líquido-líquido de ácido cítrico utilizam-se aminas e compostos fosforados. No primeiro caso, um exemplo é trilaurilamina dissolvida em ácido oleico e para o segundo, ácido dietilfosfórico [7].

Vários são os fatores a serem considerados na extração líquido-líquido. A taxa e eficiência da separação das fases dependem das diferenças de densidade, viscosidade e tensão interfacial. Isto significa em termos práticos que as melhores condições otimizadas para um determinado sistema não podem ser generalizadas. Para soluções aquosas diluídas, a eficiência e custos da extração são limitadas devido à tendência do solvente de formar emulsão ou mesmo se dissolver na fase aquosa.

1.2 Métodos alternativos de extração

O uso de processos de separação através de membranas tem mostrado um grande potencial para superar as dificuldades encontradas na extração líquido-líquido. O método que mais se aproxima da extração convencional é a extração líquido-líquido com membranas porosas.

1.2.1 Extração líquido-líquido com membranas porosas

O contato entre a fase aquosa e a fase orgânica pode ser estabelecido por uma membrana porosa que é preferencialmente molhada por uma das fases. Esta fase penetra os poros da membrana por capilaridade e estabelece

a interface com a outra fase no outro lado da membrana, conforme pode ser visto na Figura 2 [12].

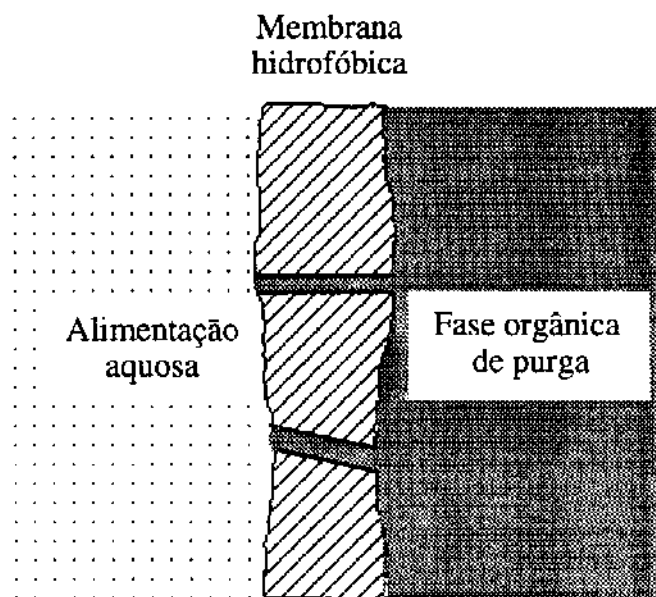


Figura 2 - Extração líquido-líquido com uma membrana hidrofóbica; a fase orgânica penetra os poros por ascensão capilar.

A função da membrana neste caso é somente servir como suporte físico para o contato entre as duas fases. A diferença de pressão entre as duas fases precisa ser controlada. Pequenas variações podem provocar a mistura de uma fase com a outra formando emulsões. Os problemas de dissolução de componentes orgânicos na fase aquosa, como ocorre na extração líquido-líquido convencional também ocorrem com uso da membrana porosa. Os extratores e solventes utilizados neste caso são os mesmos mencionados na extração líquido-líquido.

1.2.2 Membranas líquidas

Na extração líquido-líquido convencional ou com membranas porosas, o produto concentrado na fase orgânica ainda precisa ser separado por uma etapa posterior. Membranas líquidas foram desenvolvidas com o objetivo de combinar a extração e concentração em uma só etapa. Neste processo temos três fases líquidas: a alimentação aquosa, uma fase orgânica e uma fase aquosa de purga. A fase orgânica separa as duas fases aquosas. Os compostos extraídos pela fase orgânica são posteriormente concentrados no líquido de purga. Existem basicamente dois tipos de membranas líquidas: (i) na forma de emulsão e (ii) membranas líquidas suportadas em membranas hidrofóbicas.

1.2.2.1 Membranas líquidas na forma de emulsão

Membranas líquidas na forma de emulsão são formadas a partir de emulsões duplas [13]. Uma emulsão dupla é constituída de três fases líquidas: aquosa/orgânica/aquosa (FA/FO/FA) ou orgânica/aquosa/orgânica (FO/FA/FO). No primeiro caso, o mais comum, a fase orgânica que separa as duas fases aquosas é a membrana líquida. A fase orgânica encontra-se emulsificada na alimentação e a fase aquosa de purga encontra-se no interior da fase orgânica, conforme esquema da Figura 3.

O processo de transferência do soluto é a seguinte: a fase orgânica, que envolve a fase aquosa de purga, extrai solutos seletivamente da alimentação; o soluto é então transportado na fase orgânica por um extrator para o interior da emulsão de onde é retirado pela solução aquosa de purga.

Para a formação deste sistema complexo, a tensão interfacial deve ser regulada pela adição de surfactantes. O desenvolvimento deste processo de extração foi orientado para a extração de íons de metais pesados como

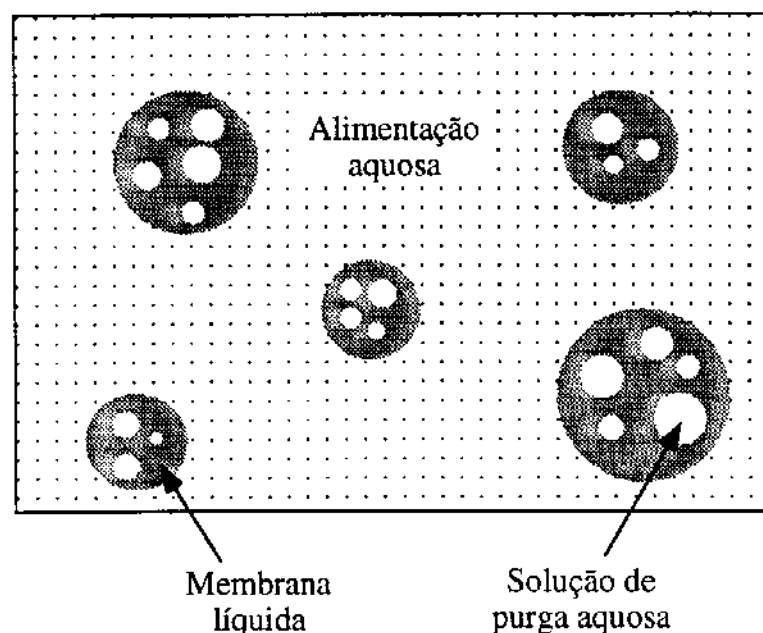


Figura 3 - Membrana líquida na forma de emulsão dupla : FA/FO/FA.

de efluentes da fabricação de viscosa e níquel de soluções para eletrodeposição [14]. No caso de ácidos orgânicos como ácido láctico, por exemplo, utiliza-se a mistura Alamina 336®/heptano/parafina leve/sorbitan monooleato [15] e para ácido acético utiliza-se decano em dinonil fenol etoxilado [16]. Como líquido de purga, utilizam-se respectivamente, soluções aquosas de carbonato de sódio e NaOH. A extração de ácidos orgânicos não é entretanto até o momento um processo comercial.

A principal vantagem deste método perante a extração líquido-líquido convencional é a separação e concentração em uma só etapa. Um dos principais problemas deste processo é o transporte de água da alimentação para o interior da fase orgânica e subsequente diluição da fase líquida de purga que se encontra no interior da emulsão.

1.2.2.2 Membranas líquidas suportadas

Neste processo, a alimentação (fase aquosa) é separada de outra fase aquosa de purga através de uma fase orgânica líquida com ou sem um agente extrator, suportada numa membrana porosa, conforme esquema da Figura 4. Os solventes e o meio de extração são os mesmos utilizados na extração líquido-líquido convencional. O processo de transferência do soluto é semelhante ao de membranas líquidas na forma de emulsão: a fase orgânica, presente no interior dos poros, extrai solutos seletivamente da alimentação; o soluto é então transportado através da fase orgânica até a outra face da membrana de onde é retirado pela solução de purga.

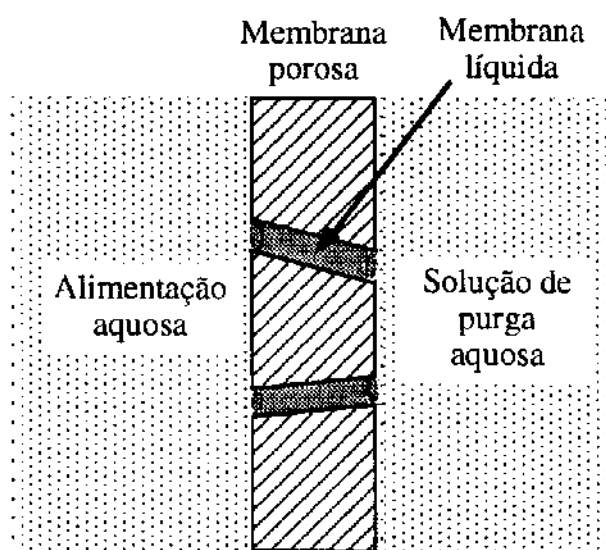


Figura 4 - Membrana líquida suportada em uma membrana porosa hidrofóbica.

O principal problema desta técnica é a estabilidade. A dissolução da fase orgânica na fase aquosa, ou a simples eliminação por uma diferença de pressão, compromete por completo o processo. Isto permite o contato direto entre as duas fases aquosas, eliminando a transferência seletiva do soluto. O tipo de solvente, a concentração e a estrutura molecular do extrator são os fatores principais a serem considerados para se obter membranas estáveis [17].

Polipropileno poroso (Celgard®) é o material mais utilizado como suporte de membranas líquidas. Como exemplo de aplicação de membranas líquidas, tem-se a extração de íons urânio com Alamina® [18] e d-1-fenilalanina com tricaprilmetilamonio [19]. Outro exemplo é a extração de misturas de ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico e valérico por uma membrana líquida onde a fase orgânica é polipropilenoglicol. Observa-se um aumento da permeabilidade do ácido com o aumento da cadeia carbônica, e portanto diminuição da polaridade [20].

1.2.2.2.1 Membranas líquidas com sistema de fibras ocas

Uma sofisticação do processo de extração com membrana é o uso de fibras ocas proposto por Sirkar [21-23]. Neste processo temos dois conjuntos de fibras ocas. Em um, circula a alimentação e no outro, o agente de purga. Uma ilustração deste processo pode ser vista na Figura 5. Entre estes dois conjuntos de fibras, encontra-se a fase orgânica. Caso se utilize uma configuração onde ambos os conjuntos de fibras ocas sejam hidrofóbicos, polipropileno por exemplo, a interface entre as fases aquosas e a fase orgânica se localizará no interior das fibras. Ou seja, a fase orgânica penetra os poros do suporte hidrofóbico por capilaridade. Este processo tem diversas variantes, por exemplo: fibras hidrofílicas para a alimentação e hidrofóbicas para o líquido de purga e vice-versa.

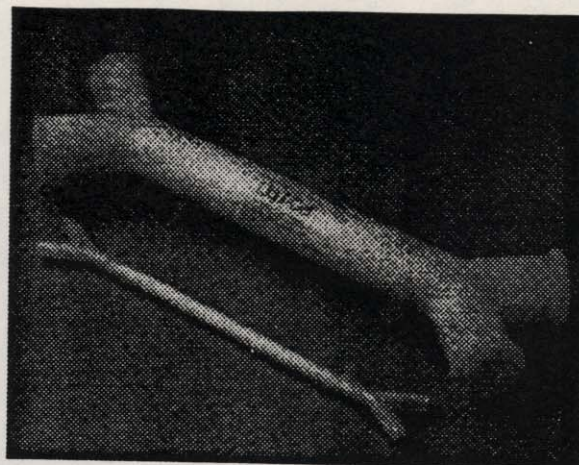
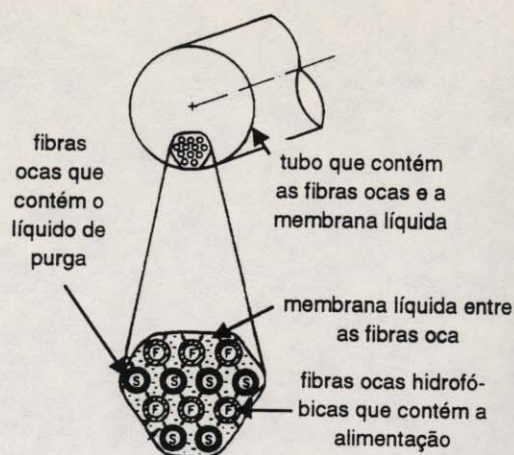


Figura 5 - HFCLM (membranas líquidas com sistema de fibras ocas) módulo comercial da Hoechst Celanese.

O processo de transporte do soluto através da membrana líquida é semelhante ao descrito anteriormente. Ele é seletivamente extraído da alimentação pelo extrator presente na fase orgânica. A concentração do soluto não se dá na fase orgânica, pois ele é extraído pelo agente de purga no segundo conjunto de fibras.

As potenciais aplicações deste processo são o tratamento de efluentes industriais contaminados com fenol e ácido acético, extração de metais pesados e extração de ácido cítrico de fermentados. Para a remoção de fenol, por exemplo Cahn e Li utilizaram um módulo com fibras ocas de polipropileno (Celgard®) [24]. Para o mesmo sistema, Sengupta e Sirkar utilizaram fibras ocas hidrofílicas de celulose regenerada (Cuprophane®) [25]. Os solventes utilizados foram metil isobutil cetona e decanol e os coeficientes de partição de fenol entre a fase aquosa e orgânica, respectivamente 35 e 25.

1.2.3 Perstração

Perstração é uma nova técnica de extração através de membranas que não envolve mudança de fase. Consiste na extração dialítica de componentes de uma solução através de uma membrana densa para um líquido de purga do qual podem ser posteriormente separados [26]. Na Figura 6, está apresentado um esquema de perstração. O sistema de perstração é muito mais simples que aquele utilizado na extração líquido-líquido apresentado na Figura 1. Na perstração, eliminam-se as colunas de recuperação do solvente, uma vez que a membrana impede sua dissolução na fase aquosa, e o separador de fases, pois as duas fases não ficam em contato direto. Uma destilação simples pode ser suficiente para a separação do produto do meio orgânico de extração.

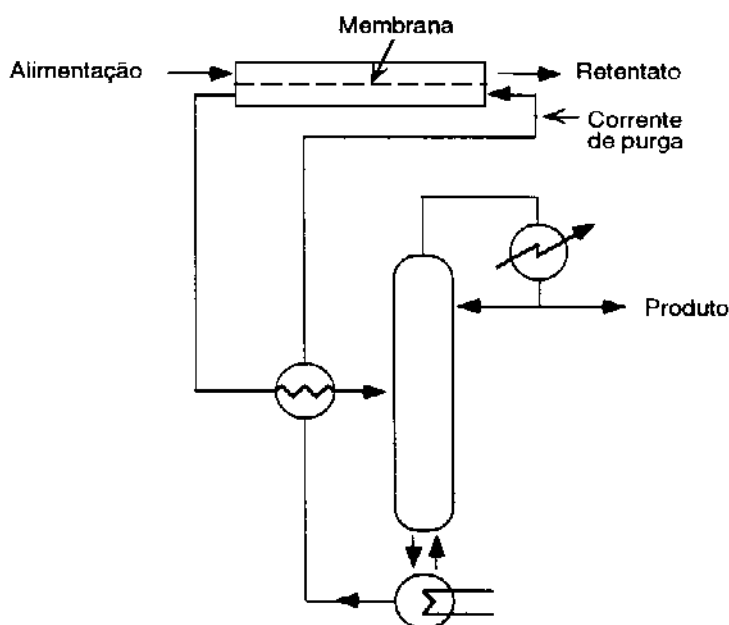


Figura 6 - Princípio da perstração [26].

Perstração aparece como uma técnica promissora para eliminar as dificuldades inerentes da extração líquido-líquido. Até o momento, porém os sistemas descritos na literatura ainda apresentam um desempenho limitado, indicando que estudos ainda são necessários principalmente para a extração de íons e ácidos de soluções aquosas diluídas.

Como exemplos do uso da perstração com membranas densas temos a separação de benzeno de ciclohexano com uma membrana polióxido de dimetilfosfonato bromo fenileno e decalina como líquido de purga [26] e a separação de compostos aromáticos de óleo lubrificante (lube) com uma membrana de poliuretama e heptano como líquido de purga [27].

1.2.3.1 Perstração com membranas densas não iônicas

Com o propósito de superar os problemas de instabilidade das membranas líquidas foi proposto o uso de membranas poliméricas densas para a extração através de membranas. Em termos de estabilidade estas membranas mostram-se adequadas, mas as permeabilidades são baixas.

O uso de membranas não porosas aplica-se para sistemas onde as duas fases intumescem a membrana e formam zonas de transição com altas difusividades. A estrutura do polímero formador da membrana passa a ter uma importância maior se comparada com os outros processos descritos até aqui. Os problemas de emulsificação do solvente na alimentação são menores. Um exemplo da aplicação de membranas densas é o uso de membranas formadas a partir de poli[1,7(4-metil)azoheptano adipamida], poliamida e lauril lactana na proporção de 4:5:1 para a separação de dinitrotolueno de água em um módulo de fibras ocas. Como líquido de purga utilizou-se tolueno [28].

1.2.3.2 Perstração com membranas de troca iônica

Membranas de troca iônica são normalmente utilizadas em processos de eletrodialise. Os íons migram através da membrana pela ação de um campo elétrico. A remoção contínua de ácido acético de um fermentado através de eletrodialise aumenta a produtividade em até 1,35 vezes [4,29], evitando que ocorra inibição do crescimento da cultura.

A diálise de Donnan, onde íons são trocados entre duas fases aquosas separadas por uma membrana de troca iônica, é menos utilizada. Uma variante de diálise de Donnan é a transferência de íons de uma solução aquosa para uma solução não-aquosa sem aplicação de um campo elétrico [30]. O solvente orgânico pode ser puro ou uma mistura com outros compostos orgânicos capazes de formar complexos com os íons extraídos.

Tem sido descrito [31] o uso de aminas ou sais de amônio na extração de íons e ácidos orgânicos através de membranas de troca iônica. As aminas orgânicas empregadas usualmente apresentam uma cadeia de pelo menos oito carbonos. Para reciclar o extrator pode-se destilá-lo ou retirar os íons por uma subsequente extração líquido-líquido ou com o uso de membranas.

Membranas de troca catiônica têm sido utilizadas para remover íons amônio em uma solução de purga alcalina [32]. Para separar acetato de lítio de uma mistura ternária de acetato de lítio/acetato de metila/metanol através de Nafion® foi utilizado metanol como líquido de purga [33] e para separar metais de meios aquosos utilizou-se uma solução LIX64N (amina comercial) em dodecano como líquido de purga. Para ácido láctico, foi utilizado como líquido de purga Alamina® em álcool olefílico [31].

1.2.4 Diálise de neutralização

Diálise de neutralização pode ser considerada um caso particular de perstração, este processo está apresentado na Figura 7. Membranas de troca catiônica e aniônica são utilizadas conjuntamente na eliminação de sais de uma solução sem a aplicação de potencial elétrico. Neste processo, os íons, que circulam entre uma membrana de troca aniônica e uma membrana de troca catiônica, são trocados seletivamente por quantidades equivalentes de íons hidrogênio e hidroxila supridos através das respectivas membranas por soluções de purga ácida e alcalina. Estas soluções circulam alternadamente no outro lado das membranas de troca catiônica e aniônica.

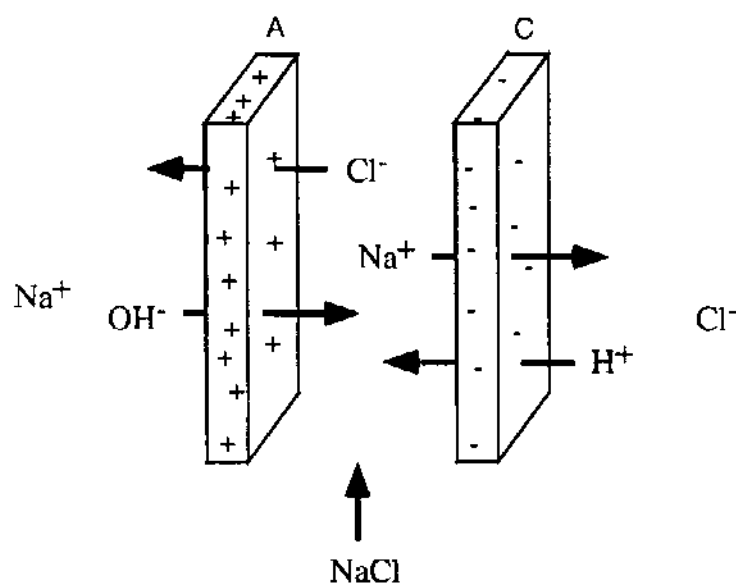


Figura 7 - Extração de NaCl de uma solução aquosa através de diálise de neutralização utilizando-se membranas de troca iônica.

O processo é denominado de diálise de neutralização, pois é acompanhado de uma reação de neutralização. Através deste processo pode-se desalinizar em até 80% uma mistura com proteínas de leite. Todavia outros compostos são também removidos. Perde-se em média 8% de proteínas e 20% de compostos orgânicos [34].

1.2.5 Pervaporação

Membranas densas também podem ser utilizadas para a separação de ácidos orgânicos em processos que não envolvem extração. Pervaporação consiste na evaporação da solução a ser separada através de uma membrana; ela pode ser empregada na desidratação de ácido acético. Neste caso utilizam-se membranas densas de álcool polivinílico (PVA), blendas de ácido poliacrílico (PAA) com poliamida e de troca catiônica como Nafion® [35-38]. Por outro lado, quando se deseja retirar o ácido de uma mistura, pode-se utilizar membranas densas de polidimetilsiloxano (PDMS). Estas membranas apresentam porém fatores de separação inferiores a 3 [39]. Para os ácidos láctico e cítrico o uso da pervaporação não é possível, pois a pressão de vapor destes compostos é muito baixa.

1.3 Membranas de troca iônica [40]

A característica que distingue membranas de troca iônica de outros tipos de membrana é a presença de grupos iônicos carregados ligados às cadeias principais do polímero formador da membrana [41]. A afinidade destes grupos iônicos pela água é grande, o que resulta numa membrana com grandes frações de gel. Numa membrana de troca iônica, os íons fixos na cadeia polimérica estão em equilíbrio com íons móveis nos interstícios

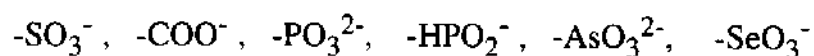
do polímero. Os íons móveis de mesma carga que os íons fixos são denominados co-íons e os de carga contrária contra-íons. Co-íons são em grande escala excluídos da matriz polimérica devido a efeitos de repulsão elétrica. Esta exclusão é denominada exclusão de Donnan em homenagem a seu trabalho pioneiro com resinas de troca iônica [42-44]. Devido a esta exclusão, membranas de troca catiônica, por exemplo, permitem a passagem somente de cátions e membranas aniônicas a passagem de ânions.

Parâmetros importantes para a caracterização de membranas de troca iônica são o grau de hidrofobicidade ou hidrofiliicidade, a densidade de cargas e a morfologia. As propriedades desejadas em membranas de troca iônica são: alta permeabilidade seletiva, pequena resistência elétrica, boa estabilidade mecânica e alta estabilidade química.

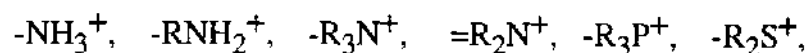
A otimização das propriedades de uma membrana de troca iônica é uma tarefa difícil. Para melhorar as propriedades mecânicas, pode-se aumentar o grau de reticulação. Isto, por outro lado, aumenta a resistência elétrica, o que é indesejado. Esta pode, por sua vez, ser reduzida por um aumento na concentração de cargas fixas no polímero, o que em geral causa grande intumescimento da membrana e diminui sua estabilidade mecânica. A matriz polimérica e o tipo e concentração do grupo iônico fixo à cadeia polimérica determinam as propriedades de membranas de troca iônica. A matriz polimérica determina em grande escala a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana. Matrizes poliméricas são normalmente constituídas de polímeros hidrofóbicos como poliestireno, polietileno, polisulfona e polímeros fluorados. Estes polímeros são insolúveis em água e mostram pequenos graus de intumescimento. A solubilidade em água aumenta com a introdução de cargas iônicas na cadeia polimérica.

O tipo e concentração dos grupos iônicos fixos determina a seletividade, a resistência elétrica da membrana e têm um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas da membrana. Os seguintes

grupos iônicos são utilizados em membranas de troca catiônica:



e nas membranas de troca aniônica:



A natureza do íon presente em membranas de troca iônica determina sua acidez ou basicidade. O grupo ácido sulfônico, por exemplo, confere um caráter ácido forte, pois encontra-se completamente dissociado em qualquer região de pH, enquanto que o grupo carboxílico confere um caráter ácido fraco, pois encontra-se praticamente não dissociado em pH menores que três [45]. Íons amônio quaternários são mais dissociados em comparação com os íons amônio primários. Na Tabela 1 estão apresentadas as propriedades de algumas membranas comerciais. Uma descrição detalhada da sua produção e os grupos iônicos são normalmente não mencionadas.

Tabela 1 - Propriedades de membranas de troca iônica comerciais

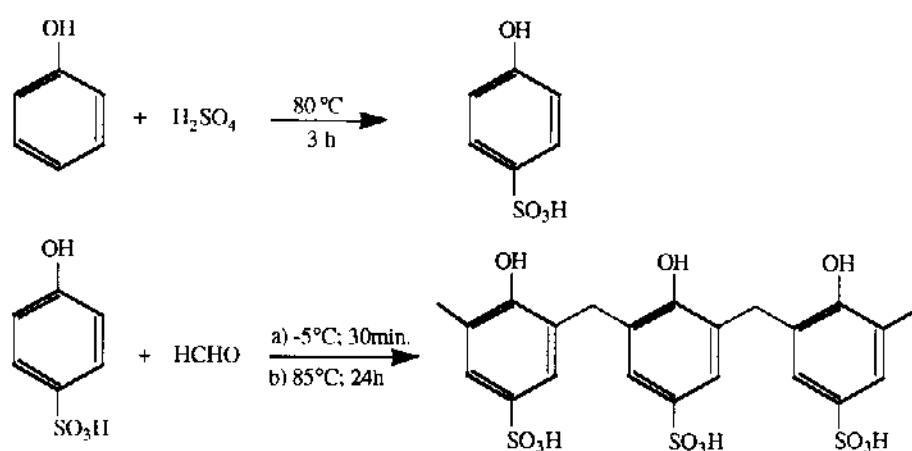
Membrana	Tipo	Matriz	CTI ^a (meq/g)	Suporte	Espessura (μm)	Teor de gel (%)	Resistência ^b (Ω/ cm)
Asahi Glass Company, Japão							
AMV	Ânion	Butadieno	1,9	PVC	140	19	2-4,5
ASV	Ânion		2,1		150	24	2,1
DMV	Ânion				150		
CMV	Cátion	Estireno	2,4	PVC	150	25	2,9
Pall Raipore, EUA							
R1030	Ânion	Perfluorada	1,0	-	50	10	0,7-1,5
R4030	Ânion	Perfluorada	1,2	-	100	33	1-2,5
R5030	Ânion	LDPE	1,0	PE	240	30	4-7
Morgane, França							
ADP	Ânion	Perfluorada	1,0	-	100		
Tokuyama Soda, Japão							
AMH	Ânion		1,4		270	19	11-13
ACS	Ânion		> 1,4	PVC	180	25	2-2,5
AFN	Ânion		< 3,5	PVC	150	45	0,4-1,5

^a capacidade de troca iônica^b medida em solução NaCl 0,5 mol/L a 25°C.

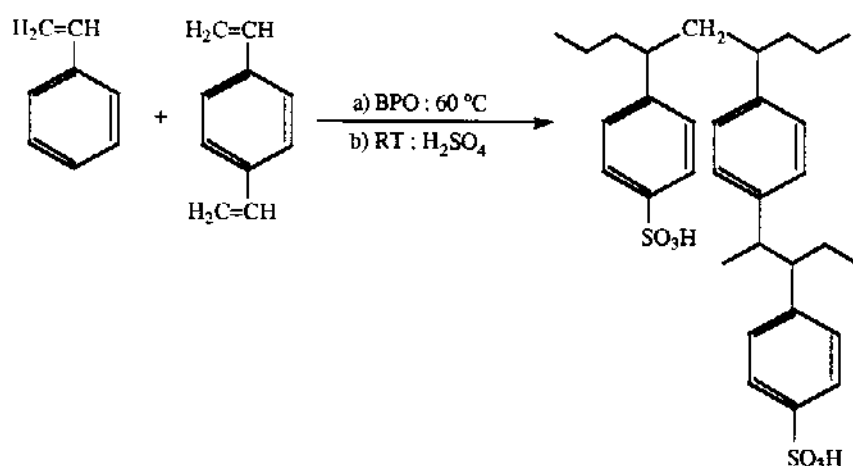
As propriedades e procedimentos de preparação destas membranas são semelhantes àqueles aplicados a resinas de troca iônica. Membranas de troca iônica são classificadas de acordo com sua estrutura e procedimento de preparação em homogêneas e heterogêneas [46].

1.3.1 Membranas de troca iônica homogêneas

São produzidas a partir da polimerização de monômeros funcionalizados. Uma das primeiras membranas de troca iônica foi preparada a partir da policondensação de fenol com formaldeído [47] de acordo com o esquema apresentado abaixo:

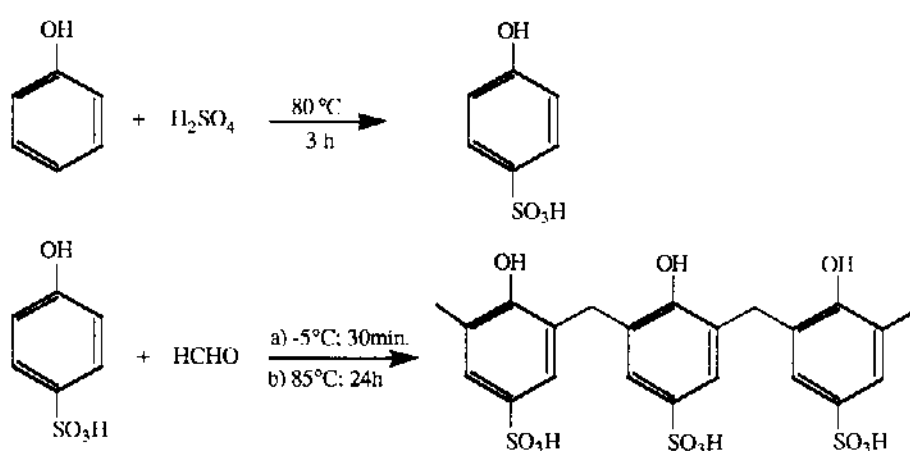


A polimerização de estireno com divinil benzeno, apresentado abaixo, é atualmente o método mais comum para a preparação de membranas de troca catiônica.

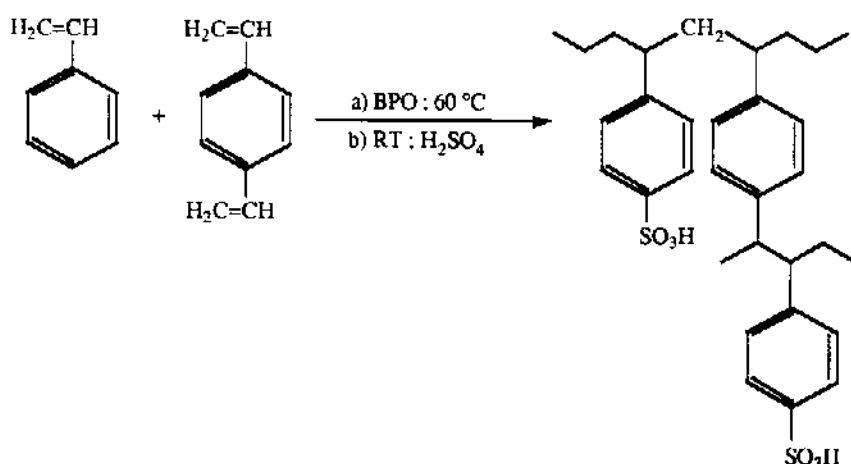


1.3.1 Membranas de troca iônica homogêneas

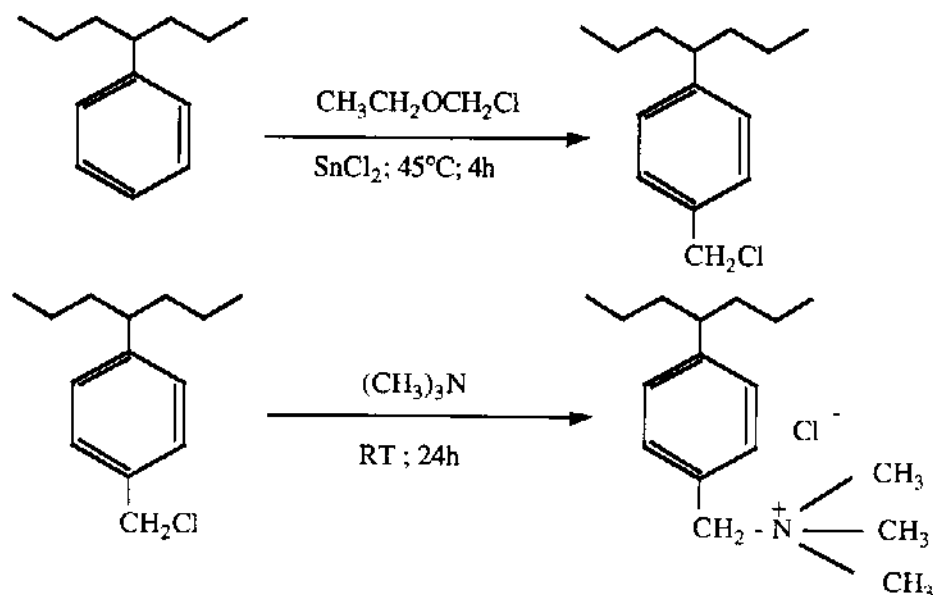
São produzidas a partir da polimerização de monômeros funcionalizados. Uma das primeiras membranas de troca iônica foi preparada a partir da policondensação de fenol com formaldeído [47] de acordo com o esquema apresentado abaixo:



A polimerização de estireno com divinil benzeno, apresentado abaixo, é atualmente o método mais comum para a preparação de membranas de troca catiônica.



Abaixo está apresentado um processo típico para produção de membranas de troca aniônica.



Além desta, existem ainda duas outras técnicas empregadas para a formação de membranas de troca iônica homogêneas. Uma delas é a introdução de espécies aniônicas ou catiônicas num filme pré formado. Filmes de polietileno ou poliestireno são normalmente utilizados. Pode-se ainda introduzir estes grupos iônicos em um polímero antes de formar um filme.

1.3.2 Membranas de troca iônica heterogêneas

Membranas heterogêneas são produzidas por fusão ou compressão de resinas de troca iônica com um polímero granulado. A matriz polimérica também pode ser formada *in situ* ao redor das partículas da resina iônica. O grau de heterogeneidade é consequência da miscibilidade entre os polímeros formadores da membrana.

1.3.3 Membranas de troca iônica bipolares

Membranas bipolares são membranas de troca iônica compostas por regiões de troca aniônica e catiônica. A disposição destas regiões é em série formando duas camadas. Elas podem ser preparadas de várias formas. Pela simples compressão manual de duas membranas de troca aniônica e catiônica como a R1010 e R1030 da Raipore [48], adsorção de polieletrólitos ou formação de um filme sobre uma membrana de troca iônica pré-formada [40].

Na Figura 8 está apresentado uma das grandes aplicações das membranas bipolares, a produção de ácidos e bases a partir de sais por um processo eletrodialítico [49].

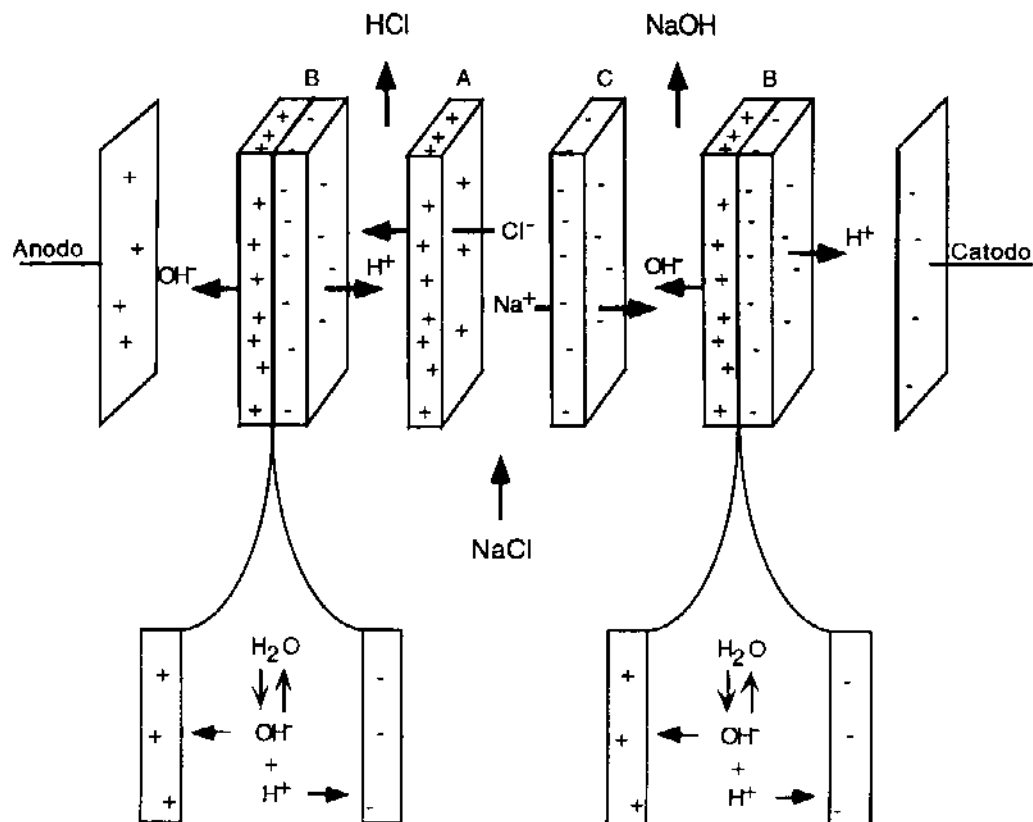


Figura 8 - Produção de HCl e NaOH a partir de NaCl através de um processo eletrodialítico com o uso de membranas de troca iônica mono e bipolares.

1.3.4 Equações de fluxo e permeabilidade

Para descrever o processo de transferência de massa em membranas homogêneas utilizam-se equações fenomenológicas que relacionam fluxos e as respectivas forças motrizes. Um exemplo simples é a primeira Lei de Fick [50]:

$$J_i = - D_i \cdot dC_i/dx \quad (1)$$

O fluxo J_i é a velocidade de transporte do componente i na direção x , sujeito a um gradiente de concentração dC_i/dx . D_i é o coeficiente de difusão.

Para espécies iônicas sujeitas a um campo elétrico, além do gradiente de concentração, temos também um gradiente de potencial elétrico $d\phi/dx$ atuando como força motriz. Combinando as contribuições das duas forças motrizes, gradientes de concentração e de potencial elétrico, tem-se a equação de Nernst-Planck [51]:

$$J_i = - D_i [dC_i/dx + (Z_i C_i F/RT) d\phi/dx] \quad (2)$$

onde Z_i é a carga do íon e F a constante de Faraday. Esta equação é utilizada em eletrodialise. Para diálise e perstração embora as espécies envolvidas sejam iônicas, a força motriz atuante é o gradiente de concentração e utiliza-se a equação 1.

Considerando um gradiente de concentração linear através da membrana, é possível reescrever a equação 1 da seguinte forma:

$$J_i = - D_i (C''_{im} - C'_{im}) / l \quad (3)$$

onde l é a espessura da membrana, C''_{im} e C'_{im} são as respectivas concentrações de i na membrana nas interfaces com o dialisado e a alimentação. A relação entre estas concentrações e as concentrações no "bulk" da alimentação C'_i e do dialisado C''_i pode ser dada pelo coeficientes de partição:

$$K'_i = C'_{im} / C'_i \quad (4a)$$

$$K''_i = C''_{im} / C''_i \quad (4b)$$

Supondo que o coeficiente de partição K'_i e K''_i sejam iguais e introduzindo a equação 4 em 3 tem-se:

$$J_i = - D_i K_i \cdot (C''_i - C'_i) / l \quad (5)$$

O termo $D_i K_i$ é a permeabilidade da membrana à espécie i , que é normalmente representada como o produto da difusão e da solubilidade de i na membrana [52]:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (6)$$

A solubilidade tem assim aqui o mesmo significado que o coeficiente de partição entre a membrana e a solução. Substituindo a equação 6 em 5 tem-se:

$$J_i = - P_i \cdot (C''_i - C'_i) / l \quad (7)$$

Experimentalmente, porém, o fluxo através de uma membrana pode ser mais facilmente medido utilizando-se a equação 8:

$$J_i = -(V/A) \cdot dC'_i/dt \quad (8)$$

onde V é o volume da alimentação, A a área da membrana e dC'_i/dt é a taxa de variação da concentração do componente i na alimentação com o tempo. Em diálise, o decaimento da concentração com o tempo não é linear. A diferença entre as concentrações nos dois lados da membrana diminui de acordo com a Figura 9. Desta forma, o fluxo depende do tempo, sendo mais adequado representar o sistema através de valores de

permeabilidade, que é constante em muitos casos.

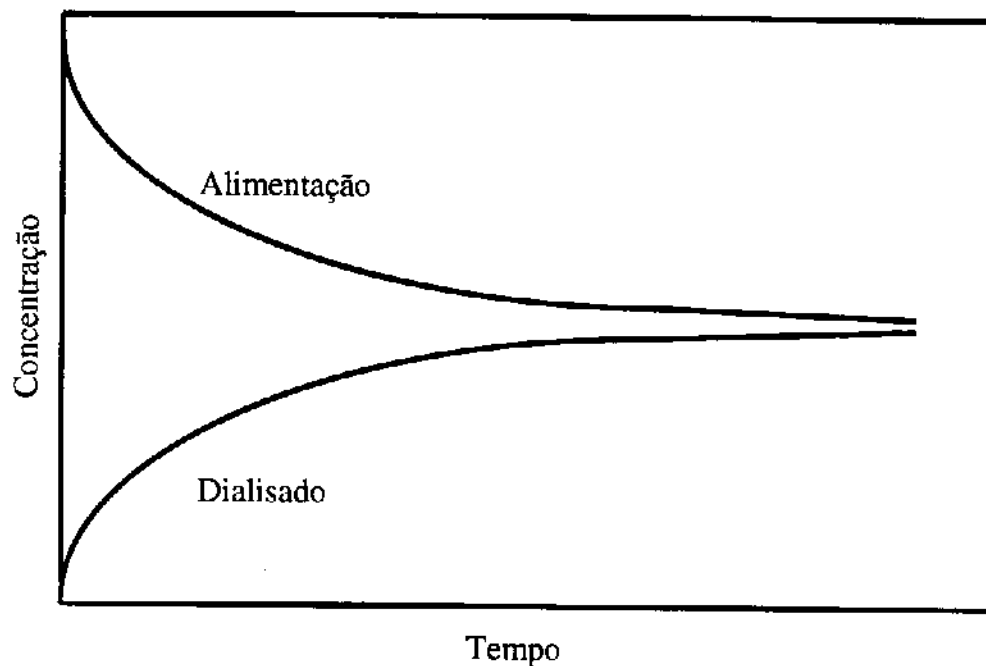


Figura 9 - Variação típica da concentração com o tempo em experimentos de diálise: decaimento da concentração da alimentação e aumento da concentração do dialisado com o tempo.

Uma expressão para permeabilidade é obtida pela substituição da equação 8 em 7:

$$-(V/A) \cdot dC'_i/dt = -P_i \cdot (C''_i - C'_i) / l \quad (9)$$

A forma integrada da equação 9 no caso de um experimento de diálise é:

$$-[(V \cdot l) / 2A] \cdot \ln [(2C'_i / C'_{i0}) - 1] = P \cdot t \quad (10)$$

onde C'_i é a concentração de i em um tempo t e C'_{i0} é a concentração inicial de i na alimentação.

O gráfico de $\ln [(2C'_i/C'_{i0})-1]$ em função de tempo é uma reta, cuja inclinação fornece a permeabilidade.

Na perstração de ácidos sua concentração (C''_i) no dialisado é sempre nula uma vez que a neutralização é imediata devido ao excesso de base. A integração da equação 9, neste caso, gera então:

$$-[(V \cdot l) / (A)] \cdot \ln (C'_i/C'_{i0}) = P \cdot t \quad (11)$$

Equações semelhantes às 10 e 11 foram utilizadas por vários autores para descrever o transporte através de membranas líquidas e membranas de troca iônica [35, 53-57]. A unidade de permeabilidade é ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ou, de uma forma simplificada, cm^2/s .

1.4 Objetivos

Os objetivos desta tese são os seguintes:

- i) investigar a extração de ácidos carboxílicos através de membranas;
- ii) escolher um meio de extração para a recuperação e concentração de ácidos carboxílicos;
- iii) aplicar o método de extração em sistemas reais.

2. Parte experimental

2.1 Materiais e métodos

2.1.1 Reagentes

Os ácidos e extratores utilizados foram fornecidos pela Merck, grau p.a.. n-Hexanol utilizado em experimentos de perstração como método de extração seletiva de ácido acético foi um produto da RWE-DEA Aktiengesellschaft für Mineraloel und Chemie. Para a análise de n-hexanol foram usados padrões de diferentes procedências: grau p.a. 98% da Merck, p.a. 99% da Fluka e grau cromatográfico Rotichrom®.

Para o meio de fermentação utilizou-se extrato de levedura da Lagex , benzoimidazol (DMI) da Aldrich, a bactéria *Propionibacterium freundenreichii* da deutsche Sammlung für Mikroorganismen DSM 20271, D(+) - glicose monohidratada e demais reagentes da Merck.

2.1.2 Membranas

Foram usadas as membranas de troca iônica comerciais listadas na Tabela 1. Estas membranas foram adquiridas já condicionadas em soluções NaCl 0,5 mol/L e precisaram ser mantidas constantemente úmidas. Para eliminar o excesso de sal, as membranas foram lavadas por duas horas em água deionizada antes de cada ensaio.

A membrana densa de polidimetilsiloxano de 100 µm de espessura foi preparada em trabalho anterior [58-59].

As membranas porosas de poliacrilonitrila modificadas com

hidroxilamina foram cedidas pelo grupo de membranas do GKSS-Forschungszentrum, Teltow, Alemanha. Elas precisam ficar condicionadas em água para que seja mantida sua integridade mecânica. As membranas porosas de Nylon Ultrapor N66 com superfície carregada NAZ+ 14225 com diâmetro de poros igual a 0,2 μm e NDG não modificada com diâmetro de poros igual a 0,04 μm foram adquiridas da Pall [60].

2.1.3 Montagens para experimentos de diálise e perstração

Para os ensaios de diálise e perstração em laboratório foi utilizada a montagem ilustrada na Figura 10. A alimentação e o dialisado foram mantidos em dois reservatórios termostatizados (9 e 10) com capacidade para até dois litros. Duas bombas de engrenagem (7 e 8) permitiram a circulação da alimentação e do dialisado entre a cela (3) e os respectivos reservatórios. A temperatura foi medida nos pontos de saída da cela (1 e 2).

A área útil de membrana foi de 100 cm^2 . Uma visão detalhada da cela pode ser vista na Figura 11. O percurso do líquido no interior da cela é igual tanto para a alimentação quanto para o dialisado. O líquido circulava sobre a membrana das bordas para o centro da cela onde retornava para o reservatório. O espaçamento entre a membrana e a parede da cela aumentava das bordas para o centro, de modo que a velocidade do líquido sobre a membrana em toda sua superfície fosse constante.

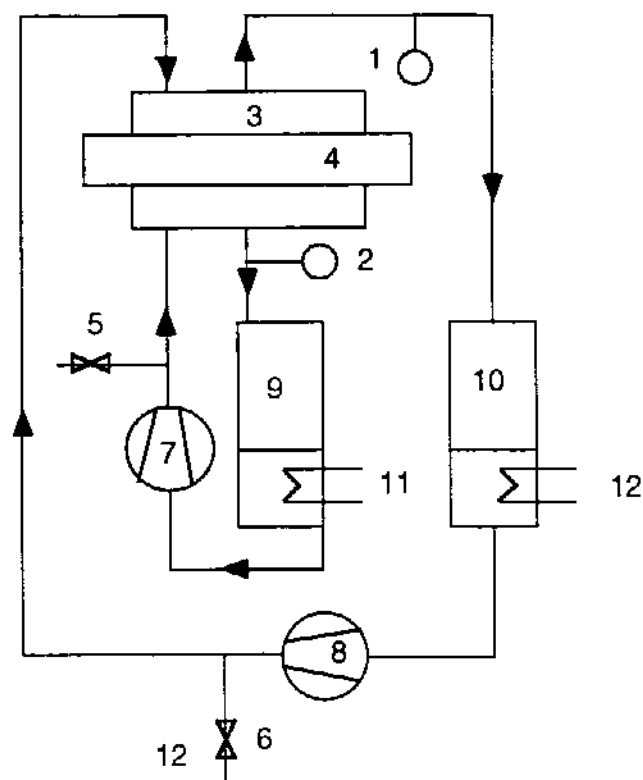


Figura 10 - Sistema de perstração - escala de laboratório: 1. e 2. Termosensores; 3. Cella de perstração; 4. Anel de fixação da cela; 5. e 6. Coleta de amostras; 7. Bomba do dialisado; 8. Bomba da alimentação; 9. Alimentação; 10. Dialisado; 11 e 12. Trocadores térmicos.

Telas de poliéster foram colocadas junto à membrana para promover zonas de turbulência e evitar deslocamentos da membrana.

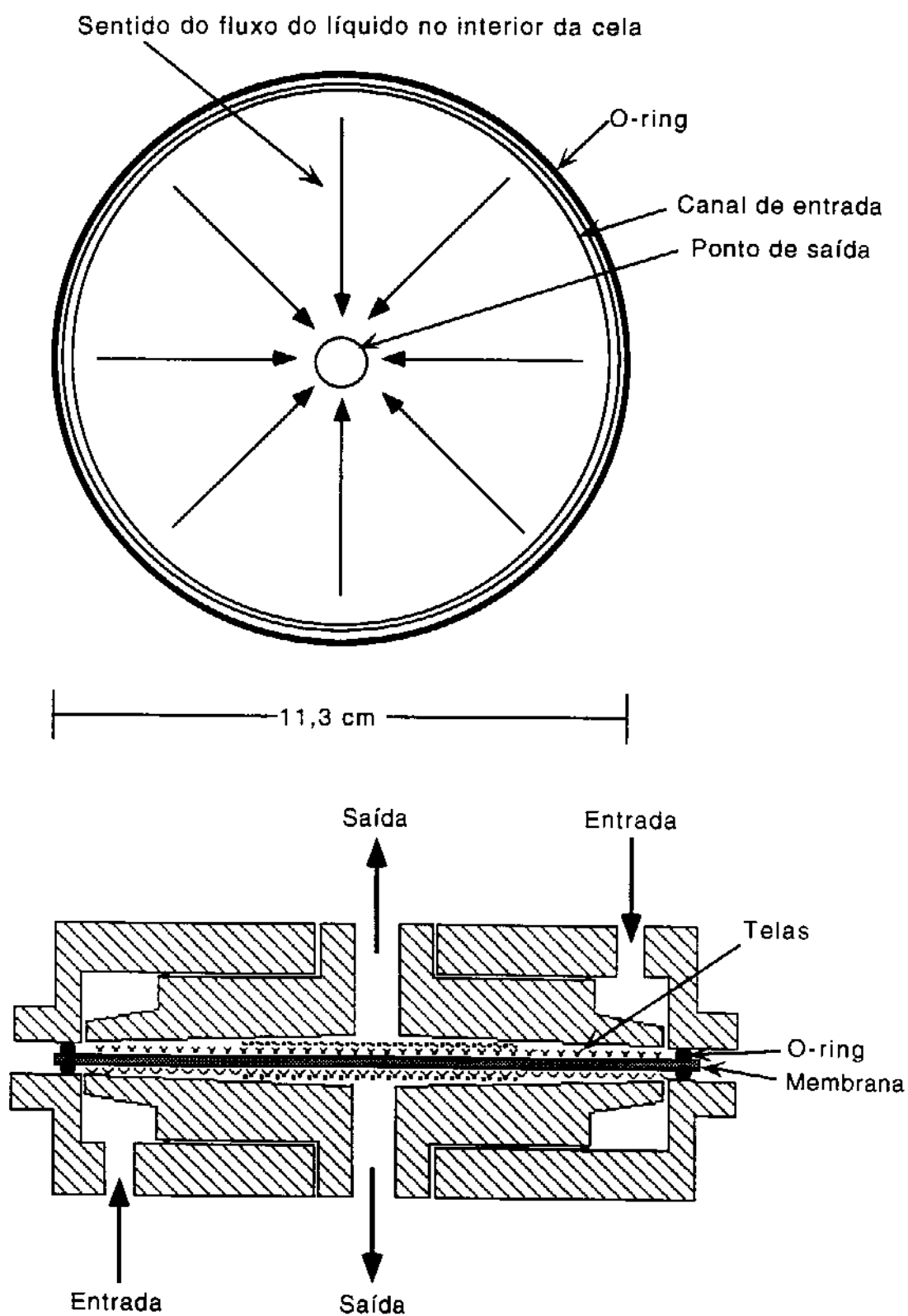


Figura 11 - Esquema da cela utilizada nos ensaios de diálise e perstração com indicação do percurso do líquido.

Ensaios de perstração em escala maior foram realizados na planta piloto ilustrada na Figura 7. Utilizou-se um módulo com uma área de membrana 36 vezes maior que o sistema utilizado em laboratório. Neste módulo, foram ordenadas paralelamente 11 membranas com uma área útil total de 0,36 m². Entre as membranas foram colocadas telas de Teflon de 175 x 185 x 1,25 mm. O módulo (1) tinha 12 câmeras onde circulavam alternadamente a alimentação e o dialisado. O reservatório da alimentação (4) tinha capacidade para 150 litros e o do dialisado (6), 20 litros. Na alimentação, a temperatura foi controlada por um trocador térmico após a bomba (8) e, no dialisado, por um trocador térmico no interior do reservatório (8). As soluções foram circuladas entre os reservatórios e o módulo através de duas bombas centrífugas (7 e 10). A velocidade de circulação do líquido no módulo foi medida na alimentação e no dialisado por dois rotâmetros (5). A pressão foi controlada na alimentação e no dialisado antes e após o módulo, através de manômetros (2).

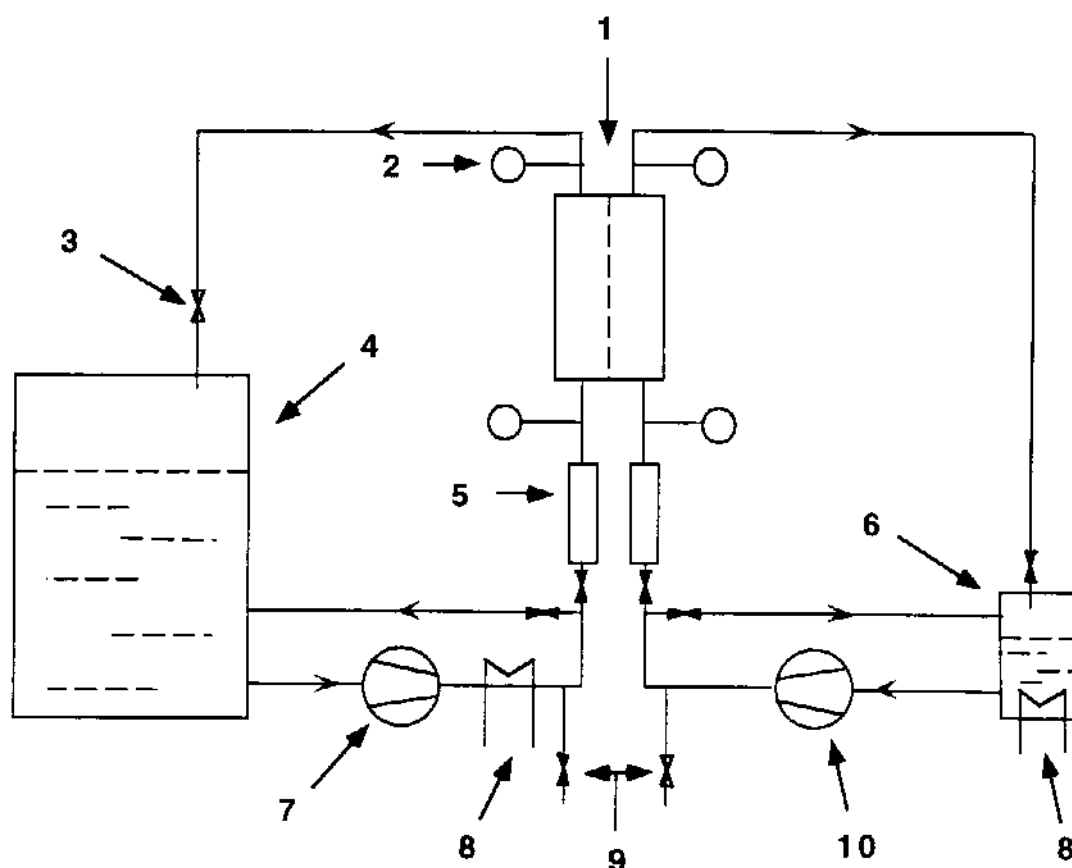


Figura 12 - Esquema da planta piloto para perstração: 1. Módulo com as membranas; 2. Manômetros; 3. Válvulas; 4. Alimentação; 5. Rotâmetros; 6. Solução de purga; 7. Bomba centrífuga da alimentação; 8. Trocadores térmicos; 9. Coleta de amostras; 10. Bomba centrífuga do dialisado.

2.1.4 Montagens para experimentos de fermentação

O fermentador utilizado foi do GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH), ele tem capacidade para 2 litros e é controlado pelo sistema UBICON ESD da Dezentrales Prozessleitsystem für Biotechnologie, Hannover, Alemanha.

2.1.5 Ensaios de perstração e diálise

O volume da alimentação e do dialisado para os ensaios em escala de laboratório, quando não mencionados, foram de 0,5 litro. A temperatura foi de 50 °C.

Para cada ensaio de diálise, a alimentação continha uma solução aquosa do ácido e o dialisado água deionizada. A concentração do ácido foi de 0,175 mol/L (1% p/p) para ácido acético.

Em ensaios de perstração, o dialisado continha soluções alcalinas equimolares às do ácido.

Para cada ensaio, seguiu-se o seguinte procedimento: após a termostatização dos reservatórios, instalava-se a membrana na cela e as bombas eram ativadas. Dois minutos depois era tomada a primeira amostra da alimentação e do dialisado. Amostras eram tomadas em intervalos periódicos de tempo. As primeiras duas a cada trinta minutos e as subsequentes em intervalos de sessenta minutos.

2.1.6 Procedimentos de análise

Para a análise quantitativa de ácido e/ou outros componentes das amostras de ensaios de diálise e perstração, utilizou-se principalmente as técnicas de titulação ácido/base e cromatografia gasosa. Foram feitas algumas análises de cromatografia líquida e elementar por GC/MS. Teor de água também foi determinado em alguns casos, por titulação Karl Fischer.

As análises das amostras de meios de fermentação foram realizadas no instituto de pesquisa GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH) situado em Braunschweig, Alemanha. Foram medidos pH com eletrodo de vidro, concentração de ácidos orgânicos por cromatografia gasosa, análise de glicose e análise da massa biológica seca.

2.1.6.1 Titulação ácido/base

Para as análise por titulação utilizaram-se tituladores automáticos da Metrohm modelos E636/Série 2 e 716 DMS Titrino equipados com um eletrodo de pH NS 14/15, membrana de vidro tipo U da Metrohm. Ambos aparelhos utilizam o método DET (Dynamic Equivalence Point Titration). Este método consiste de uma titulação dinâmica para o ponto de equivalência, isto é, os incrementos do titulante dependem da inclinação da curva volume do titulante com pH. Quanto mais inclinada a curva, menores são os incrementos. Uma curva volume do titulante em função de pH com uma base adicionada em excesso está apresentada na Figura 13. O primeiro ponto de equivalência ocorre num pH próximo de 7 correspondente à base em excesso e o segundo num pH próximo de 4 correspondente ao acetato. Através deste método é possível determinar com precisão o ponto de equivalência da base e do acetato. A partir destes resultados pode-se determinar a concentração dos íons acetato, citrato, hidroxila e sódio na alimentação e dialisado.

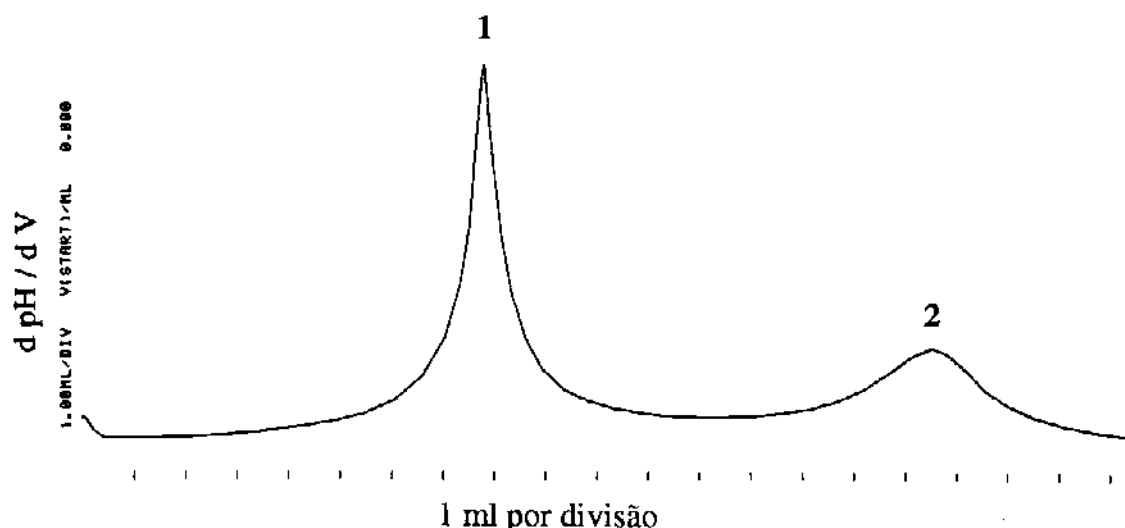


Figura 13 - Registro típico de titulação utilizando o método DET de uma mistura de ácido acético com uma base em excesso, titulante HCl 0,1 mol/L, (1) ponto de equivalência da base e (2) ponto de equivalência do acetato.

Para verificar se ocorre passagem da base pela membrana do dialisado para a alimentação adotou-se o seguinte procedimento: às amostras da alimentação adicionaram-se quantidades conhecidas de base em excesso e titulou-se com ácido clorídrico. As amostras do dialisado foram tituladas diretamente com o ácido.

2.1.6.2 Titulação argentométrica

Para a determinação de cloreto utilizou-se os mesmos equipamentos descritos na titulação ácido/base, neste caso o titulador era equipado com um eletrodo de vidro específico (prata) da Metrom. Foi utilizada solução de nitrato de prata 0,1 mol/L como titulante. O método utilizado foi o DET. O limite de detecção deste método é de 100 ppm para amostras de 1 ml.

2.1.6.3 Cromatografia gasosa

Cromatografia gasosa foi utilizada para análise de amostras multicomponentes voláteis. Para estas análises utilizou-se um cromatógrafo gasoso da Hewlett Packard 5890 equipado com um injetor automático modelo HP 7673A com uma seringa de 10 µl da Hamilton e uma interface com software cromatográfico da Hewlett Packard (Chemstation). O cromatógrafo operou com colunas capilares, possuindo uma câmara de injeção e um detector FID (detector por ionização de chama). Como gás eluente utilizou-se hélio com um fluxo de 8 ml/min através da coluna.

A injeção da amostra foi automática (modo Split) com volume de injeção de 1 µl. Após a injeção a amostra é imediatamente evaporada na câmara de injeção, passando por uma pré-coluna de vidro no interior desta (liner), antes de passar pela coluna capilar. A temperatura do injetor e do detector foram respectivamente de 200 °C e 250 °C.

As seguintes colunas capilares foram utilizadas:

1) DB-FFAP polar da J & W, com diâmetro de 0,53 mm, 30 metros de comprimento, filme de polietileno glicol acidificado com espessura de 1 µm, temperaturas de operação entre 60 e 250 °C;

2) SUPELCOWAX 10 polar da Supelco, com diâmetro de 0,53 mm, 30 metros de comprimento, filme de polietileno glicol (CARBOWAX 20M) com espessura de 1 µm, temperaturas de operação entre 50 e 280 °C; e

3) DB-5 semi-polar da J & W, com diâmetro de 0,32 mm, 30 metros de comprimento, filme de metilsili

cone com 5% de fenilsilicone com espessura de 25 µm, temperaturas de operação entre -60 e 350 °C.

Para a análise das amostras aquosas e não aquosas com ácido acético e misturas de ácidos acético e propiônico utilizaram-se somente colunas polares, pois colunas apolares não são indicadas para ácidos orgânicos. A

coluna SUPELCOWAX forneceu picos com cauda para ácido acético e por isso não foi utilizada. Aminas de baixo peso molecular e etanol foram também caracterizadas por picos simétricos com a coluna DB-FFAP. As curvas de calibração foram construídas com, no mínimo, seis pontos no intervalo de concentração entre 0,1 e 1% p/p. As curvas obtidas apresentavam coeficientes de correlação melhores que 0,999.

As análises dos ácidos propiônico e acético presentes em fermentados foram realizadas em um outro cromatógrafo gasoso da Hewlett Packard 5890 localizado no GBF. Ele era equipado com um injetor automático modelo HP7673A que utilizava uma seringa de 10 µl da Hamilton e uma interface com um integrador HP3396A da Hewlett Packard. Para evitar erro de análise adicionou-se às amostras soluções de ácido clorídrico para reduzir o pH e assim obter todo ácido orgânico na forma molecular.

A análise de n-hexanol contaminado com ácido acético foi mais complexa devido a presença de muitos outros componentes em baixa concentração. Para esta análise utilizou-se a coluna DB-FFAP e o seguinte programa de temperatura: início 70 °C, razão de aquecimento de 4 °C/min até 110°C, 25 °C/min até 200 °C e manutenção por 3 min. à 200°C. O cromatograma obtido está apresentado na Figura 14. Para determinar o tempo de retenção do ácido acético adicionou-se ao n-hexanol DEA 1% de ácido acético p.a.. O tempo de retenção do ácido acético foi de 8,3 min, valor coincidente com o sinal observado na amostra de n-hexanol contaminado.

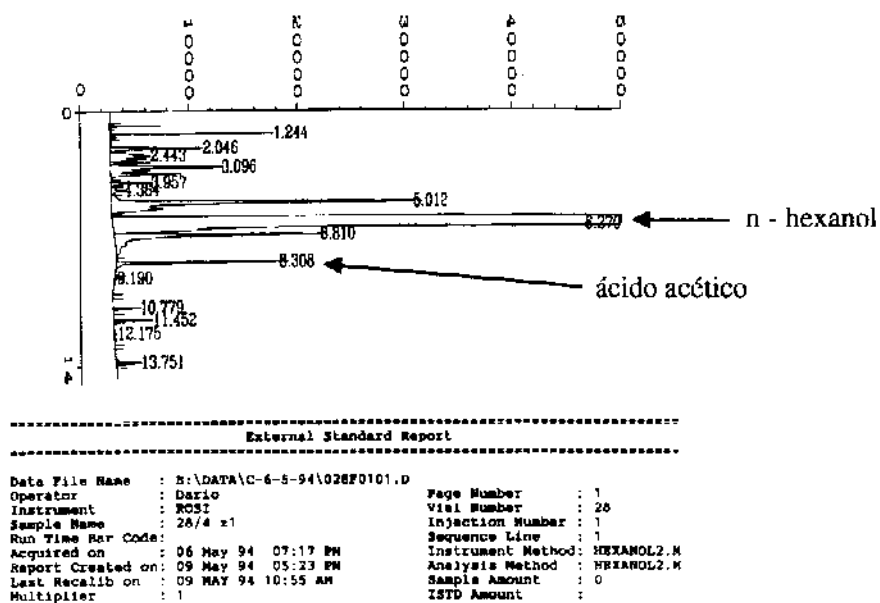


Figura 14 - Cromatograma de n-hexanol contaminado com ácido acético da DEA, analisado com a coluna DB-FFAP.

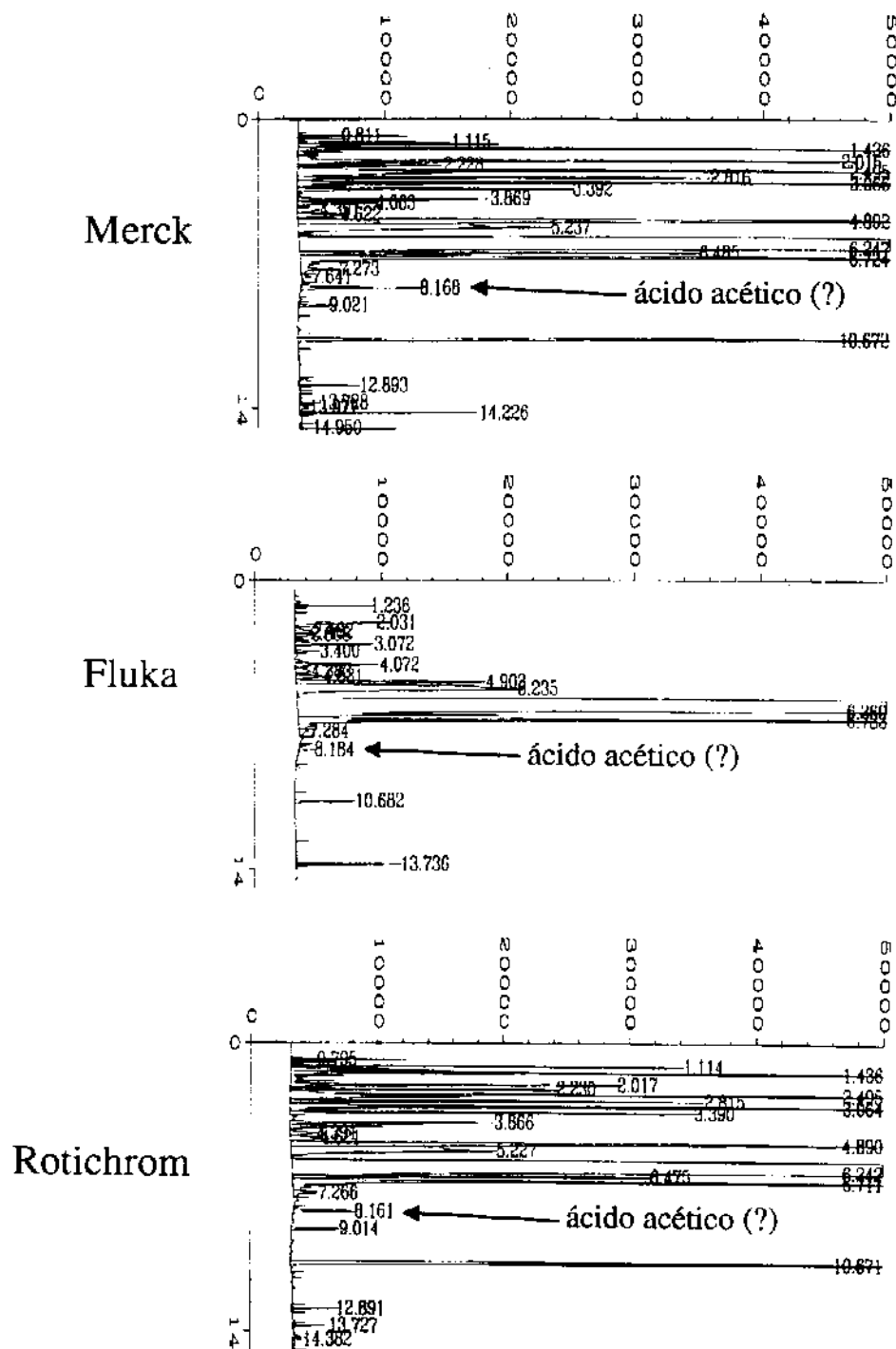


Figura 15 - Cromatogramas de n-hexanol de diferentes procedências, analisados com a coluna DB-FFAP; todos apresentam sinais com mesmo tempo de retenção que o do ácido acético.

Para a preparação de padrões de ácido acético em n-hexanol foram utilizados produtos comerciais de n-hexanol aos quais adicionou-se ácido acético p.a.. Cromatogramas de produtos de três diferentes fornecedores estão apresentados na Figura 15. Todos apresentam sinais interferentes na região correspondente ao ácido acético, dificultando assim a análise quantitativa. Para tentar eliminar estes interferentes testou-se ainda as colunas DB-5 e Supelcowax e diversos programas de temperatura, mas o problema persistiu.

Foi feita então uma curva de calibração pelo método de extrapolação linear por adição padrão [61], mostrada na Figura 16, utilizando-se padrões preparados com n-hexanol da Merck e Fluka.

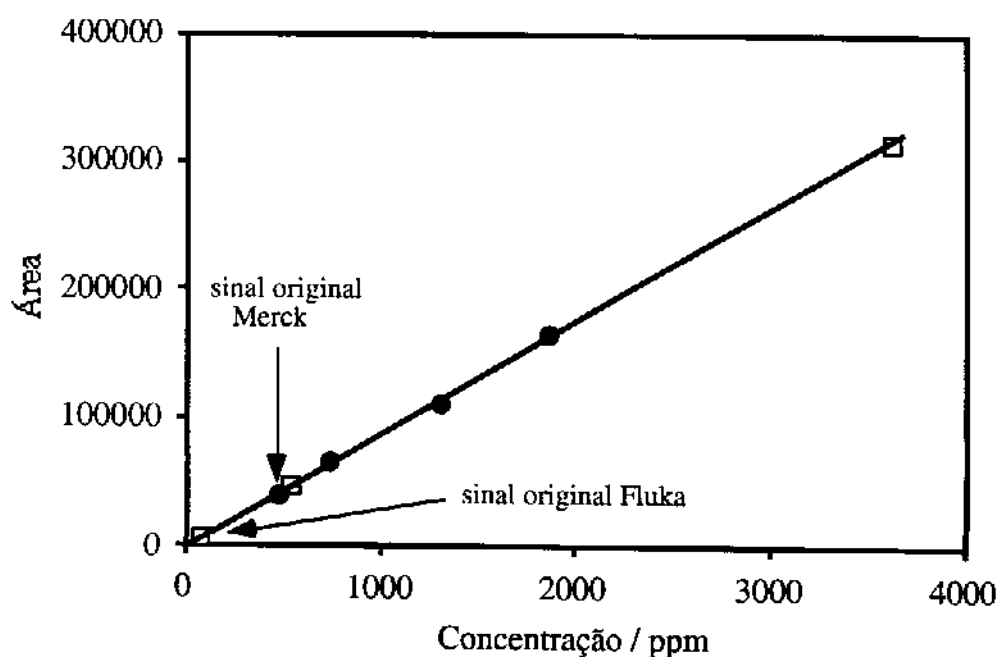


Figura 16 - Curva de calibração de padrões de ácido acético preparados em n-hexanol procedência Merck (●) e Fluka (□), analisado com a coluna DB-FFAP.

2.1.6.4 Teor de água

Para determinar o teor de água em n-hexanol foi utilizado um titulador coulométrico Karl Fischer 684 KF da Methrom. Este método utiliza uma solução metanólica com iodo, dióxido de enxofre e uma base como tampão. A reação de decomposição da água ocorre em várias etapas. A decomposição da água é equimolar à decomposição do iodo o qual por vias eletroquímicas é novamente restabelecido.

O volume de amostra depende da quantidade de água presente na amostra. Para teores de até 10 % utilizou-se 10 µl e inferiores a 0,1 % utilizou-se 100 µl.

2.1.6.5 Cromatografia líquida

Para alguns ensaios de perstração de ácido acético e láctico, onde a concentração inicial era de 100 ppm, não foi conveniente a utilização de cromatografia gasosa pois as concentrações de ácido a serem medidas já estavam perto do limite de detecção da técnica e o ácido láctico não é volátil. Utilizou-se então um HPLC equipado com uma coluna Aminex® HPX-87H (copolímero de divinil benzeno/estireno sulfonado) e um detector SYCAM Erma CR para medirem-se os teores de acetato e lactato. O limite de detecção deste aparelho para ácido acético é na faixa de 0,1 ppm.

2.1.6.6 GC/MS

A técnica de GC/MS foi utilizada para comprovar a suspeita da presença de ácido acético em n-hexanóis comerciais.

Utilizou-se um cromatógrafo 5890 com um espectrômetro de massa 5988A da Hewlett Packard. Testou-se inicialmente a coluna polar DB-FFAP para as análises. Esta coluna teve as desvantagens de dificultar a formação de um baixo vácuo no espectrômetro de massa devido ao seu grande diâmetro (0,53 mm) e originava uma linha de base com muito ruído devido a espessura do filme (1 μm). Este problema pode ser solucionado com o uso de uma coluna polar Stabilwax-DA recomendada para a análise de ácidos orgânicos da RESTEK com 30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e a espessura do filme de 0,25 μm .

A injeção da amostra foi manual com volume de 1 μl . Utilizou-se o seguinte programa de temperatura: início 90 °C, razão de aquecimento de 4 °C/min até 130 °C e 10 °C/min até 200 °C.

Na Figura 17 estão apresentados os espectros de n-hexanol DEA . Observa-se um sinal a um tempo de retenção igual a 12,775 min para as massas 15, 43, 45 e 60 que são características do ácido acético. A identificação de ácido acético em n-hexanol de outras procedências não foi possível. Os principais problemas foram o sinal alto da linha de base e a intensidade muito baixa dos sinais que podem ser atribuídos ao ácido acético.

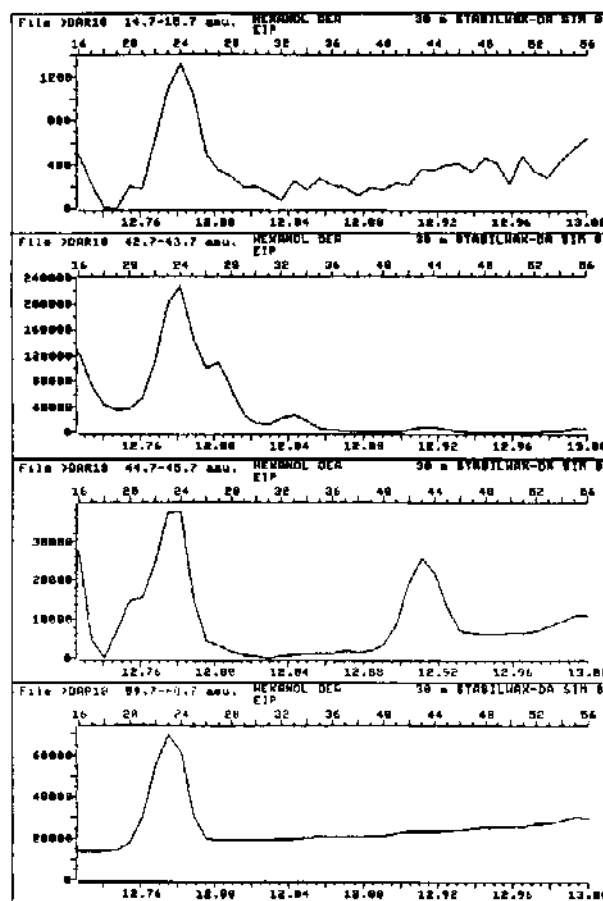


Figura 17 - Cromatogramas de n-hexanol DEA obtidos por CG/MS com varredura nas massas 15, 43, 45 e 60 do espectro de massa do ácido acético, tempo de retenção 12,775 min.

2.1.6.7 Análise de glicose

As medidas de glicose foram feitas com o aparelho Glukose Analysator YSI-Modell 24 A da Kipp e Zonen. A análise baseia-se na conversão enzimática de glicose na presença de oxigênio em ácido glucônico e peróxido de oxigênio, o qual é medido por um eletrodo específico.

2.1.6.8 Concentração de células em um fermentado

A concentração de células presente no fermentado foi avaliada pela massa biológica seca [62]. Para esta medida tomava-se amostras de 15 a 25 ml do fermentado, as quais eram centrifugadas a 10000 rpm por 15 min e secas a 80 °C por 24 h.

2.2 Otimização das condições experimentais

2.2.1 Velocidade de circulação da solução de alimentação e dialisado

A velocidade com que o líquido circula sobre a membrana precisa ser suficientemente alta para minimizar a formação de um gradiente de concentração entre a superfície da membrana e o "bulk" da alimentação. À medida que a espécie permeante atravessa a membrana, instantaneamente há um declínio da sua concentração na interface membrana-alimentação. Se a difusão desta espécie entre o "bulk" da alimentação e a superfície da membrana não for suficientemente estimulada, o gradiente é mantido, diminuindo a força motriz efetiva (ΔC através da membrana).

Para encontrar condições para as quais o efeito de polarização de concentração fosse mínimo, foram realizados ensaios de perstração de ácido acético variando-se a velocidade de circulação da solução de alimentação e dialisado entre 20 e 100 L/h no sistema da Figura 10. Neste intervalo temos uma variação na velocidade efetiva do líquido cisalhado sobre a superfície da membrana entre 1,8 e 18,5 cm/s. Na Figura 18 são apresentados valores de $\ln (C'/C'_0)$ para o ácido acético em função do tempo do experimento para diferentes velocidade das bombas.

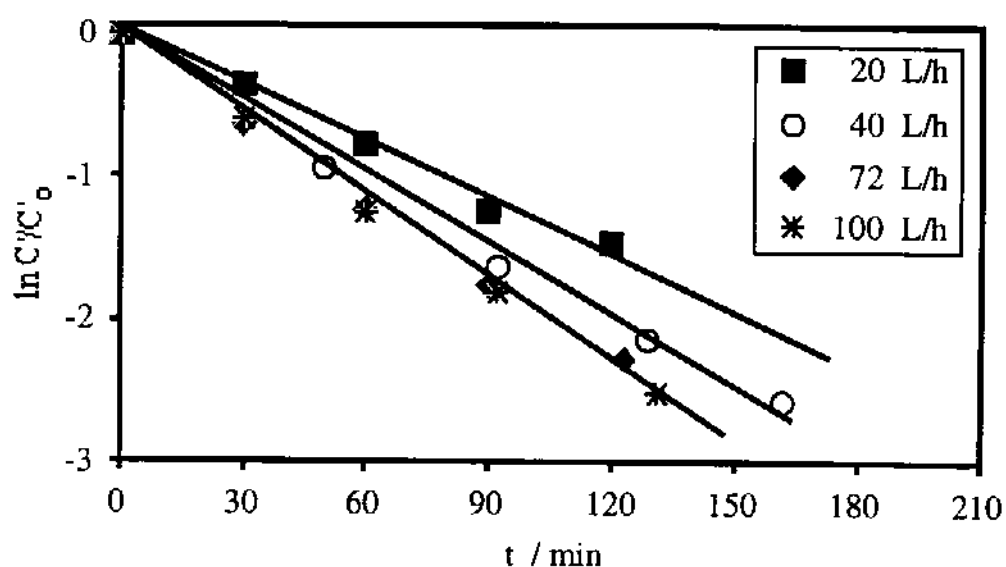


Figura 18 - Perstração de soluções 0,175 mol/L de ácido acético utilizando uma membrana de troca aniônica R4030 e soluções aquosas 0,175 mol/L de NaOH como extrator, a 50 °C, com diferentes velocidades de circulação da solução de alimentação e dialisado.

Observa-se que as inclinações das curvas são muito próximas acima de 72 L/h, confirmando que com uma velocidade de circulação de 100 L/h o efeito de polarização de concentração é minimizado alcançando o valor de permeabilidade um patamar. Todos os experimentos de perstração em laboratório foram assim realizados com a velocidade de 100 L/h. Na Tabela 2, estão listados os valores de permeabilidade determinados a partir da equação 11.

Tabela 2 - Influência da velocidade de circulação da solução de alimentação e dialisado sobre a permeabilidade.

Vel. de circulação (L/h)	P x 10 ⁶ (cm ² /s)
20	10,6
40	13,1
72	15,4
100	16,0

Na planta piloto, operou-se com o fluxo máximo das bombas que era de 400 L/h. Neste caso a velocidade sobre as membranas era de 27,3 cm/s.

2.2.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre a perstração de ácido acético pode ser visto na Figura 19. Temperaturas superiores a 50 °C não foram testadas, pois além de serem menos viáveis economicamente no caso de aplicações práticas, podem comprometer a vida útil das membranas. Também vê-se pela curva da Figura 19 que uma melhora da permeabilidade seria nesse caso pequena.

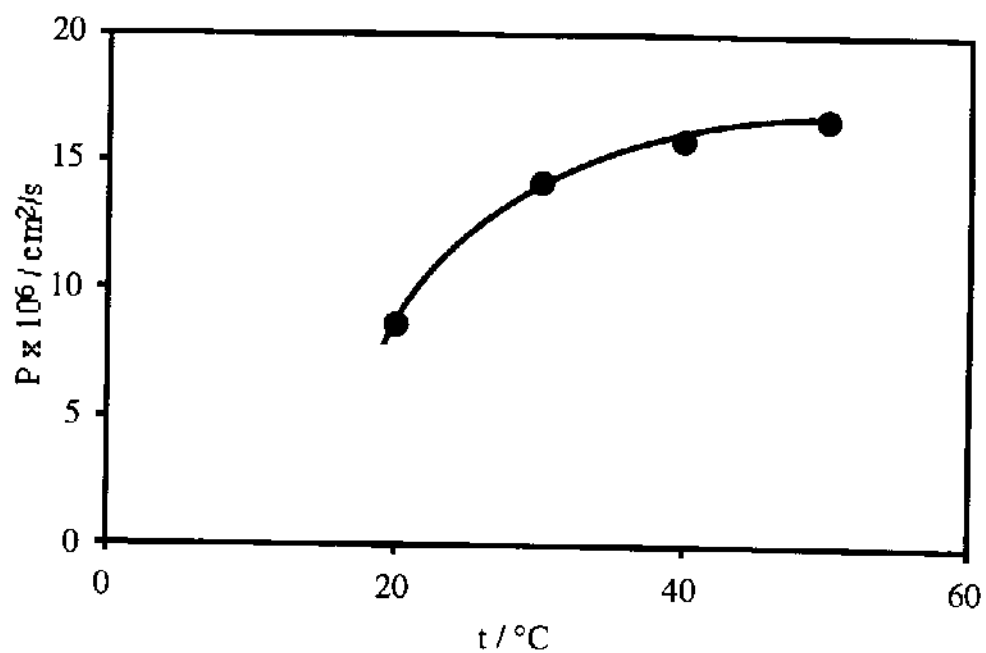


Figura 19 - Perstração de soluções 0,175 mol/L de ácido acético utilizando uma membrana de troca aniônica R4030 e soluções aquosas 0,175 mol/L de NaOH como extrator, a diferentes temperaturas.

3. Resultados

3.1 Escolha da membrana

Uma das primeiras etapas do trabalho foi avaliar o desempenho de membranas de troca iônica, bipolares, densas e líquidas em experimentos de diálise e perstração.

3.1.1 Membranas de troca iônica

Os critérios de escolha das membranas de troca iônica foram a permeabilidade, a resistência alcalina e mecânica. Para avaliar a permeabilidade das diferentes membranas de troca iônica realizaram-se ensaios de diálise e perstração com soluções de ácido acético 0,175 mol/L.

A resistência alcalina das membranas é normalmente fornecida em catálogos [63-65]. Além disso, a mudança de cor das membranas quando em contato com soluções alcalinas (de branco para marrom escuro) também foi usado como critério de não resistência à álcali.

Para os ensaios de perstração, utilizaram-se somente as membranas que atendem ao critério de resistência alcalina. Como meio de extração, nesta etapa, foram utilizadas soluções aquosas de hidróxido de sódio 0,175 mol/L e carbonato de sódio 0,09 mol/L. As permeabilidades obtidas com as diferentes membranas de troca iônica estão apresentados na Tabela 3.

Em experimentos de diálise e perstração, membranas catiônicas tiveram um desempenho muito inferior ao das aniônicas. A permeabilidade da membrana CMV, de troca catiônica, foi muito menor que a de membranas de troca aniônica e além disso, membranas catiônicas não retiveram os cátions Na^+ como as aniônicas.

Com excessão da membrana R1030, muito mais fina, todas as outras apresentam boa resistência mecânica.

Tabela 3 - Permeabilidade de diferentes membranas de troca iônica a soluções aquosas de ácido acético 0,175 mol/L em ensaios de diálise e perstração, a 50 °C.

Membranas	Tipo	Estabilidade alcalina ^a	P x 10 ⁶ (cm ² /s)		
			Diálise	Perstração	
			H ₂ O	NaOH	Na ₂ CO ₃
<i>Asahi Glass Company, Japão</i>					
AMV	aniônica	-	0,8		
ASV	aniônica	-	1,2		
DMV	aniônica	-	0,7		
CMV	catiônica	-	0,04	0 ^b	
<i>Pall Raipore, USA</i>					
R-1030	aniônica	+	2,2	15,0	
R-4030	aniônica	+	1,0	16,7	8,6
R-5030	aniônica	+	0,7	9,8	
<i>Morgane, França</i>					
ADP	aniônica	+	0,7	12,0	
<i>Tokuyama Soda, Japão</i>					
AMH	aniônica	+	0,8	8,6	
ACS	aniônica	-	0,4		
AFN	aniônica	-	1,0		

^a (-) não resistente e (+) resistente

^b Permeabilidade a Na⁺ = 1,5 x 10⁻⁶ cm²/s

3.1.2 Membranas de troca iônica bipolares

Membranas bipolares apresentam duas camadas, uma de troca aniônica e outra catiônica. Elas foram testadas, pois rejeitam íons multivalentes com mais eficiência que membranas de troca iônica comuns, podendo assim favorecer o transporte de acetato extraído de uma mistura complexa [66].

Ensaio de perstração de ácido acético foram conduzidos com membranas bipolares, utilizando-se soluções de dietilamina e hidróxido de sódio como meio de extração. Para cada base, realizaram-se ensaios orientando-se tanto a face aniônica, como a catiônica para a alimentação. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados de perstração de ácido acético com membranas bipolares: concentrações do ácido e da base nas faces aniônica e catiônica com o tempo.

Exp.	Tempo (min)	Concentração (mol/L)	
		Face aniônica	Face catiônica
1		CH ₃ COOH	NaOH
	0	0,169	0,182
	60	0,163	0,171
	120	0,156	0,164
2		NaOH	CH ₃ COOH
	0	0,171	0,178
	60		0,178
	120	0,168	0,175
3		CH ₃ COOH	Et ₂ NH
	0	0,152	0,154
	120	0,136	0,153
4		Et ₂ NH	CH ₃ COOH
	0	0,160	0,140
	120	0,148	0,150

Ao contrário do que se observou para membranas de troca iônica, os dados da Tabela 4 mostram que com as bipolares o transporte do ácido não é efetivo, inviabilizando sua utilização.

3.1.3 Membranas densas de polidimetilsiloxano

O transporte de ácido acético através de uma membrana densa de poli(dimetilsiloxano) com 100 µm de espessura foi medido em um ensaio

de perstração. O volume da alimentação, assim como do dialisado foi de 500 ml. A concentração do ácido na alimentação, assim como da base no dialisado foi de 0,185 mol/L e a temperatura de 50 °C. Após 7 horas do início do ensaio, não se observaram alterações nas concentrações tanto do ácido quanto da base. O uso desta membrana foi, então, descartado.

3.1.4 Membranas líquidas

Para os ensaios com membranas líquidas foram testados inicialmente os suportes porosos em testes de diálise e perstração de ácido acético. Utilizaram-se três membranas porosas como suporte: uma de poliacrilonitrila (PAN) modificada com hidroxilamina e duas de poliamida, uma com grupos positivos fixos à superfície (NAZ⁺) com diâmetro de poros de 0,2 µm e outra não modificada com poros de 0,04 µm. A membrana de poliacrilonitrila apresenta um fluxo de água igual a $4,2 \times 10^{11}$ mol/cm².s¹ quando submetida a uma diferença de pressão igual a 0,3 MPa entre a alimentação e o permeado.

Como parte fundamental da membrana líquida, utilizou-se álcool oleílico. A membrana é formada pela imersão do suporte poroso no álcool, o qual por capilaridade penetra os poros hidrofóbicos da membrana [67]. O excesso de álcool na superfície da membrana é removido com papel absorvente.

Testes de diálise de ácido acético 0,159 mol/L e hidróxido de amônio 0,138 mol/L foram realizados com uma membrana de poliacrilonitrila na ausência da fase orgânica no interior dos poros. Os fluxos obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Testes de diálise de soluções de ácido acético 0,159 mol/L e hidróxido de amônio 0,138 mol/L com a membrana porosa de poliacrilonitrila, temperatura de 50 °C.

Espécies	$J_{\text{ácido}} \times 10^9$ (mol/cm ² .s)
CH ₃ COOH	79
NH ₄ OH	105

A membrana de poliacrilonitrila testada além de ser permeável ao ácido e a base, apresenta um fluxo maior para a base. Esta membrana não se mostrou adequada para a preparação de membranas líquidas devido à sua hidrofilicidade. É necessário para que a fase orgânica penetre os poros da membrana para que se forme a membrana líquida. Sendo os poros hidrofílicos, não ocorre a ascensão natural da fase orgânica para o interior dos poros.

As membranas de poliamida mostraram-se mais adequadas para a preparação das membranas líquidas. Na Tabela 6 estão apresentados fluxos de ácido acético em testes de perstração com hidróxido de sódio com e sem a membrana líquida que caracteriza a membrana líquida.

Tabela 6 - Testes de perstração de soluções aquosas de ácido acético 0,175 mol/L com membranas porosas de poliamida; meio de extração soluções de hidróxido de sódio 0,175 mol/L; temperatura de 50 °C.

Membrana	Diâmetro dos poros (μm)	$J_{\text{ácido}} \times 10^9$ (mol/cm ² .s)	
		com a membrana líquida	sem a membrana líquida
NAZ ⁺	0,20	6,7	-
NDG	0,04	6,7	57 ^a

^a $J_{\text{Na}^+} = 83 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2.\text{s}$

A perstração com a membrana líquida mostrou-se seletiva ao transporte do ácido. Não foi detectada base na alimentação. As duas membranas testadas apresentaram o mesmo desempenho quanto ao fluxo do ácido. Na ausência da fase orgânica líquida, o fluxo do ácido aumenta da ordem de 8 vezes, mas a membrana não é seletiva. Observa-se um fluxo ainda maior da base do dialisado para a alimentação.

Quanto à critérios de seletividade as membranas líquidas com suporte de poliamida foram satisfatórias, mas o fluxo é da ordem de 26 vezes menor que o observado para membranas de troca iônica. Outra desvantagem das membranas líquidas foi a instabilidade da fase orgânica no interior dos poros.

Sendo assim, para os demais testes de perstração foram escolhidas as membranas de troca iônica.

3.2 Perstração de ácidos orgânicos

Escolhendo-se a membrana de troca aniônica R4030, realizaram-se ensaios de perstração com vários ácidos orgânicos, além do ácido acético. Como meio de extração, nesta etapa, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 0,175 mol/L. Os resultados estão apresentados na Figura 20.

Para a série dos ácidos cloroacéticos tem-se uma redução na permeabilidade com o grau de substituição. Para a série homóloga dos ácidos fórmico, acético e propiônico a permeabilidade aumenta para os ácidos de menor cadeia de carbonos.

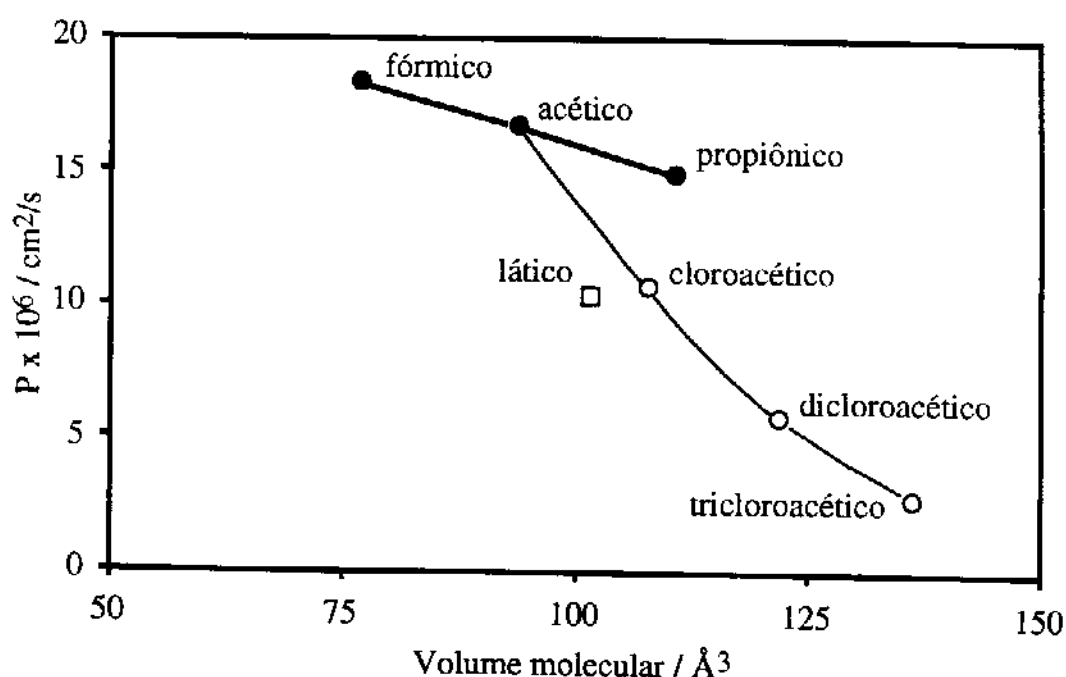


Figura 20 - Permeabilidade em função do volume molecular [68] do ácido na perstração de soluções de diferentes ácidos orgânicos 0,175 mol/L, a 50°C, utilizando soluções de NaOH 0,175 mol/L como meio de extração e a membrana R4030.

Nitidamente a maior influência sobre a permeabilidade dos diferentes ácidos carboxílicos é o volume da molécula. A força dos ácidos cloroacéticos aumenta com o grau de substituição. Entretanto este fator não parece contribuir para o aumento da permeabilidade. A permeabilidade da membrana a ácido clorídrico, um ácido forte, é de $8,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, metade do valor observado para o ácido acético.

3.3 Influência do meio de extração

3.3.1 Bases iônicas como agentes extratores

Resultados de experimentos de perstração de soluções aquosas de ácido acético 0,175 mol/L usando as bases iônicas, NaOH e Na_2CO_3 , como agentes extratores já foram apresentados na Tabela 3.

3.3.2 Bases não-iônicas como agentes extratores

Experimentos utilizando bases não-iônicas como extratores foram também realizados em meio aquoso e não-aquoso e os resultados são apresentados a seguir.

3.3.2.1 Meio de extração aquoso

Perstração de ácido acético 0,175 mol/L e ácido cítrico 0,57 mol/L com soluções aquosas de aminas 0,175 mol/L estão apresentados na Tabela 7 e 8. As permeabilidades obtidas são intermediárias entre as obtidas na diálise e na perstração com base iônicas.

Tabela 7 - Permeabilidade a ácido acético aquoso 0,175 mol/L, na perstração com diferentes bases não-iônicas em meio aquoso com concentração de 0,175 mol/L.

Dialisado (0,175 mol/L)	P x 10 ⁶ (cm ² /s)				
	Membranas de troca aniônica				
	AMH	ADP	R1030	R4030	R5030
Amônia				1,2	
N,N,N',N'-Tetrame- til guanidina					8,6
Trietilamina	3,2	4,4	1,7	4,1	4,1
Trimetilamina			1,2		2,2
Dietilamina	3,5	4,3	1,7	4,1	4,1
Dimetilamina			1,7		
Butilamina	3,8			4,7	4,1
Propilamina	3,0				
Etanolamina				4,1	

Tabela 8 - Diálise e perstração de ácido cítrico 0,57 mol/L com bases em meio aquoso 0,175 mol/L; membrana R4030; temperatura de 50 °C.

Meio de extração	P x 10 ⁶ (cm ² /s)
Água	1,1
NaOH	6,5
Trietilamina	5,6
Dietilamina	3,5
Butilamina	3,5

3.3.2.2 Meio de extração não-aquoso

A utilização de um meio de extração não-aquoso tinha inicialmente a finalidade de viabilizar não só a extração, mas também a posterior recuperação destes ácidos, por destilação do solvente.

Porém, para que o método fosse efetivo, alguns fatores práticos precisaram ser levados em consideração:

(i) Na transferência do ácido da fase aquosa para a não-aquosa é necessário que a membrana seja permeável ao ácido e impermeável ao meio de extração;

(ii) Para que a extração ocorra é necessário que as interações do ácido com o meio de extração sejam mais fortes que as interações com a água [69]. Das diversas interações intermoleculares que ocorrem com solutos e solventes, as ligações hidrogênio são as mais fortes quando se trata de ácidos orgânicos [70]; e

(iii) Outro fator para que ocorra a formação de complexos ácido/base é a polaridade da solução. Quanto maior a polaridade, mais efetiva é a extração do ácido [10]. A constante dielétrica de solventes é uma indicação da polaridade. Solventes polares apresentam altas constantes dielétricas. Solventes com alta constante dielétrica favorecem reações ácido/base com aminas por estabilizarem o par iônico [71] e aumentam a força de ácidos orgânicos [72,73].

Os critérios para a escolha dos solventes na perstração de ácido acético foram então constante dielétrica [74,75] e ponto de ebulição: altas constantes dielétricas para favorecer a formação dos complexos ácido/base e ponto de ebulição não próximo ao do ácido para possibilitar uma subsequente separação por destilação [69]. Os solventes testados estão relacionados na Tabela 9. Para os ensaios de perstração, utilizaram-se soluções aquosas de ácido acético 0,175 mol/L e no dialisado soluções não-aquosas de bases não-iônicas. As composições destas misturas para cada

ensaio estão apresentadas na Tabela 10.

A duração de cada ensaio foi de duas horas. Infelizmente, neste intervalo de tempo não se observaram mudanças na concentração do ácido na alimentação, isto é, não ocorre extração.

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas dos solventes utilizados em meios extratores para a perstração de ácido acético.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)
Ácido acético	6	119
Dioxano	2	105
Propanona	21	56
N,N, dimetilformamida	37	153
Água	78	100
Formamida	109	210
N, metilacetamida	165	205
Metilformamida	190	180

Tabela 10 - Composição do dialisado em ensaios de perstração, utilizando-se soluções aquosas de ácido acético 0,175 mol/L, a 50 $^{\circ}\text{C}$.

Exp.	Membrana	Dialisado	
		Solvente	Base (mol/L)
1	R-5030	N,N, dimetilformamida	Guanidina 0,140
2		Formamida	Guanidina 0,175
3		Formamida pura	-
4		N, metilacetamida	Guanidina 0,165
5		Metilformamida	Guanidina 0,140
6	AMH	Metilformamida	Guanidina 0,136
7		Dioxano	Trietilamina 2,51
8		Propanona	Dietilamina 2,76 ^a
9		-	Dietilamina pura ^a

^a temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$.

3.4 Influência da concentração de ácido acético em experimentos de diálise e perstração

3.4.1 Diálise

Ensaio de diálise de ácido acético foram realizados, variando-se a concentração do ácido no intervalo entre 0,08 e 1,62 mol/L. A Figura 21 mostra como as concentrações do ácido na alimentação variaram com o tempo para cada ensaio.

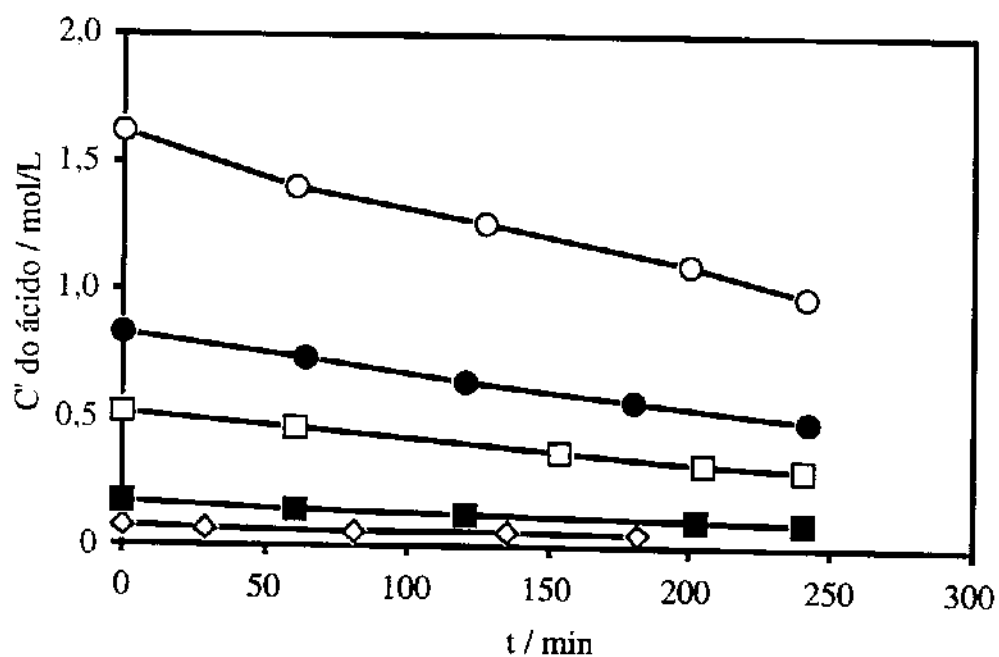


Figura 21 - Concentração de ácido acético em função do tempo em ensaios de diálise a 50 °C com a membrana R4030, partindo de diferentes concentrações iniciais na alimentação.

A partir da inclinação inicial das curvas apresentadas na Figura 21, foram determinados os fluxos, utilizando-se a equação 8. A permeabilidade foi determinada com o uso da equação 10. Na Tabela 11 estão apresentados os fluxos e permeabilidades para os ensaios de diálise.

Tabela 11 - Diálise de soluções de ácido acético a diferentes concentrações, a 50 °C, usando a membrana R4030.

C'_0 do ácido (mol/L)	$J \times 10^7$ (mol/cm ² .s)	$P \times 10^6$ (cm ² /s)
0,08	0,04	0,70
0,17	0,12	0,96
0,52	0,39	0,98
0,83	0,58	0,90
1,62	1,04	0,83

O fluxo na diálise depende da diferença de concentração entre a alimentação e o dialisado. Obtém-se uma relação linear entre a concentração inicial do ácido na alimentação e o fluxo medido, conforme apresentado na Figura 22.

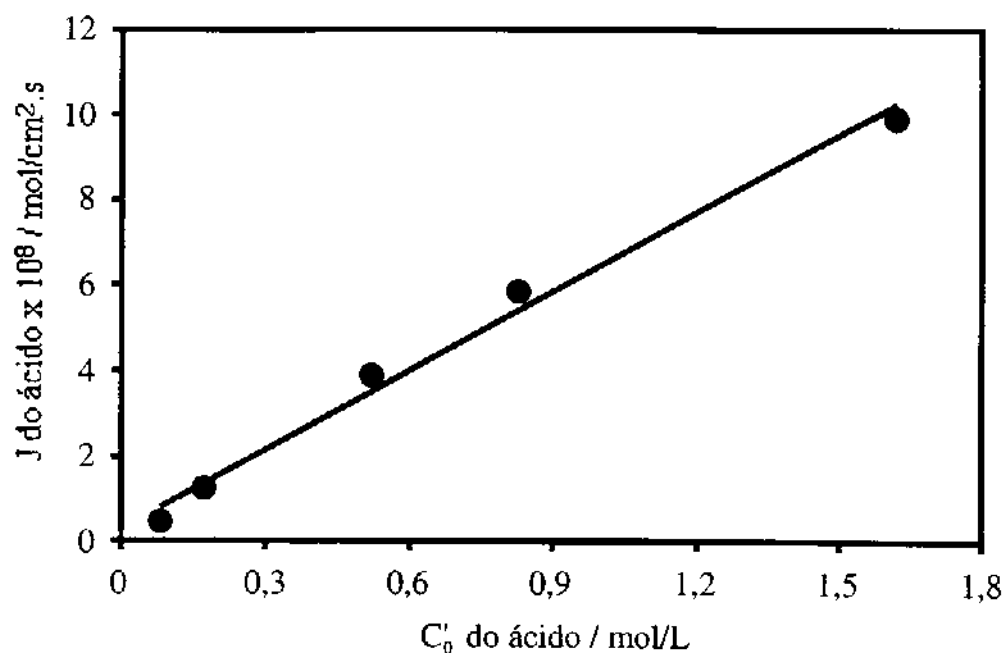


Figura 22 - Fluxo de ácido acético em função de sua concentração inicial na alimentação em ensaios de diálise, a 50 °C, com a membrana R4030.

3.4.2 Perstração

Ensaio de perstração de ácido acético foram realizados variando-se a concentração do ácido e/ou da base. Três séries de experimentos foram realizados: (i) variando a concentração do ácido no intervalo entre 0,08 e 1,62 mol/L e mantendo a concentração inicial da base igual a 1,6 mol/L; (ii) variando simultaneamente a concentração do ácido e da base no intervalo entre 0,08 e 1,62 mol/L, de forma que a concentração inicial da base no dialisado fosse sempre igual à de ácido na alimentação; (iii) mantendo-se a concentração do ácido constante igual a 0,175 mol/L e variando-se a concentração da base no intervalo entre 0,175 e 1,00 mol/L.

3.4.2.1 Experimentos com NaOH 1,6 mol/L

Figura 23 mostra como varia a concentração do ácido na alimentação em função do tempo para os experimentos com NaOH 1,6 mol/L. A partir da inclinação inicial destas curvas foram determinados os fluxos de ácido acético através da membrana utilizando-se a equação 8.

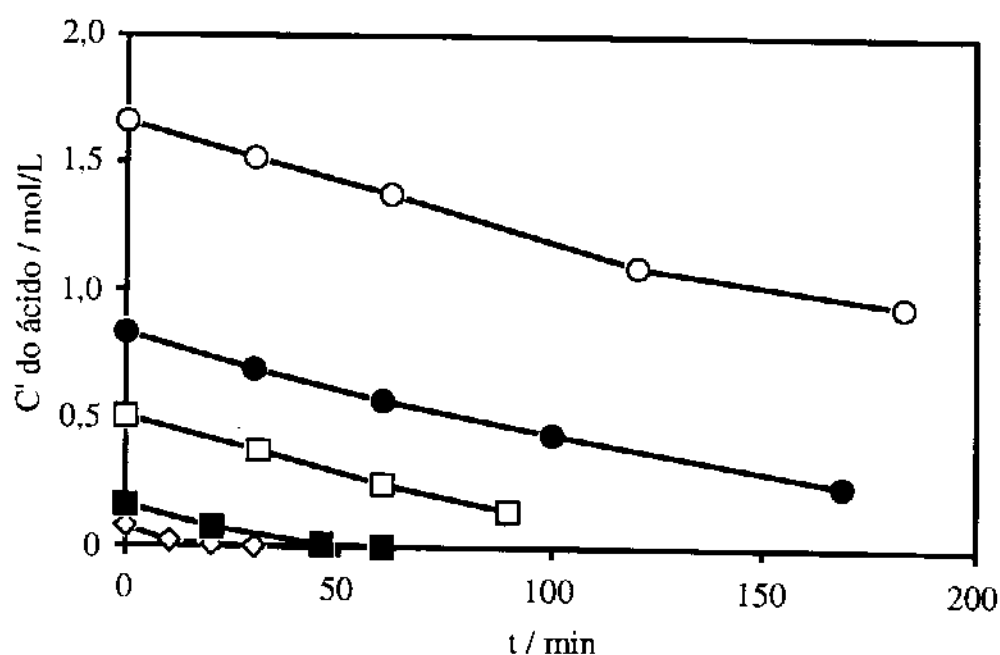


Figura 23 - Perstração de ácido acético com NaOH 1,6 mol/L. Concentração de ácido na alimentação em função do tempo, a 50 °C, com a membrana R4030, partindo de diferentes concentrações iniciais.

Os fluxos de ácido obtidos foram praticamente coincidentes, conforme apresentado na Tabela 12. Aplicando agora os valores iniciais de

concentração de ácido na equação 11, obtêm-se valores variáveis de "permeabilidades ao ácido". Porém, como será discutido posteriormente, provavelmente o parâmetro determinante neste caso é a concentração da base. Na Tabela 12, estão apresentados os valores de fluxo da base, calculados a partir da variação da concentração dos ânions OH^- no dialisado. Os valores de fluxos de base obtidos foram os mesmos que os obtidos para o ácido. A permeabilidade, porém, agora estimada com valores de concentração de base, é constante e independente da concentração inicial do ácido na alimentação.

Tabela 12 - Permeação de soluções de ácido acético com diferentes concentrações, a 50 °C, utilizando a membrana R4030 e soluções de NaOH 1,6 mol/L como meio de extração.

C'_0 ácido (mol/L)	Ácido		Base	
	$J \times 10^7$ (mol/cm ² ·s)	$P \times 10^6$ (cm ² /s)	$J \times 10^7$ (mol/cm ² ·s)	$P \times 10^6$ (cm ² /s)
0,08	3,7	77,1	3,7	2,4
0,17	3,7	43,4	3,7	2,4
0,52	3,7	11,4	3,7	2,4
0,83	3,7	6,0	3,7	2,4
1,62	3,7	2,6	3,7	2,4

3.4.2.2 Experimentos com concentrações de NaOH no dialisado iguais às de ácido na alimentação.

Os resultados dos ensaios, nos quais a concentração inicial da base era igual a concentração inicial do ácido, estão apresentados na Figura 24.

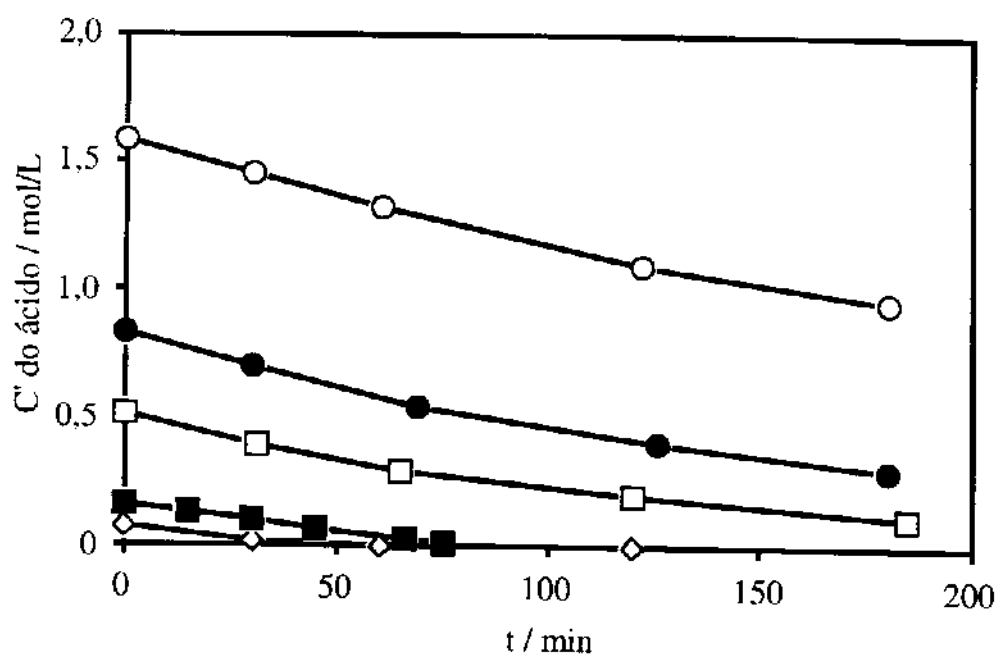


Figura 24 - Perstração de soluções de ácido acético com diferentes concentrações, a 50 °C, com a membrana R4030 e soluções de NaOH como meio extrator sendo a concentração inicial da base igual à concentração inicial do ácido.

Os fluxos foram calculados a partir da variação inicial da concentração do ácido na alimentação utilizando a equação 8. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Permeação de soluções de ácido acético com diferentes concentrações na alimentação, a 50 °C, utilizando a membrana R4030 e soluções de NaOH como meio extrator, sendo a concentração inicial de NaOH igual a concentração inicial do ácido.

$C'_{\text{ácido } 0} = C'_{\text{base } 0}$ (mol/L)	$J_{\text{ácido}} \times 10^7$ (mol/cm ² ·s)
0,08	1,61
0,17	1,72
0,52	3,39
0,83	3,41
1,62	3,69

A permeabilidade foi calculada a partir da equação 9 considerando C''_i , a concentração do ácido no dialisado, igual a zero e C'_i a concentração inicial do ácido na alimentação. De acordo com a Figura 25 obtém-se um valor constante de permeabilidade igual a $2,8 \times 10^{-6}$ cm²/s. É importante salientar, neste caso, como as concentrações de base e ácido são iguais, é indiferente calcular a "permeabilidade ao ácido" ou a "permeabilidade à base". Obtêm-se valores iguais.

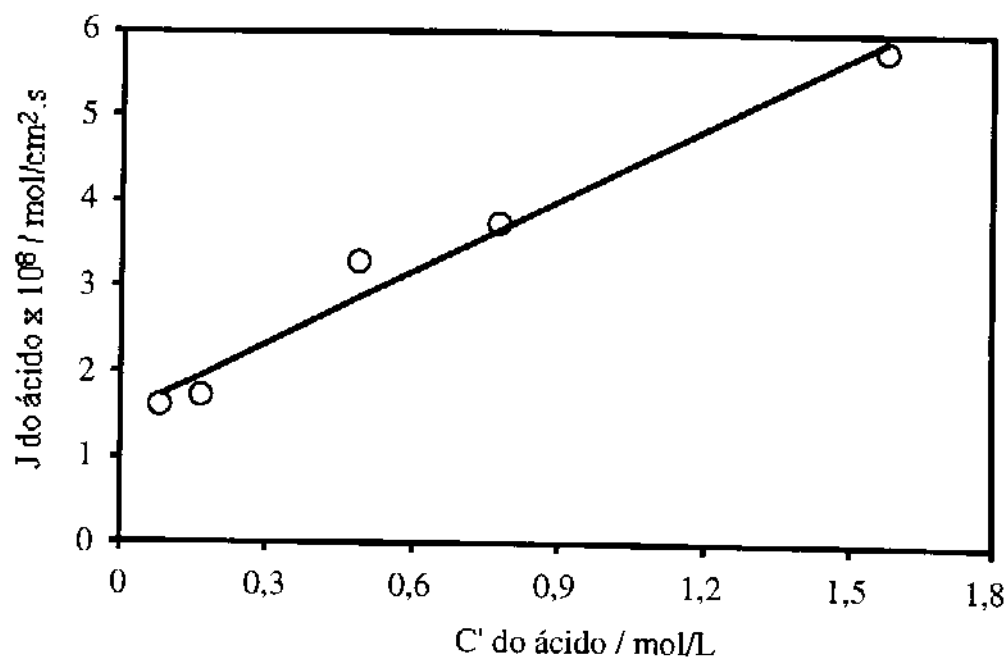


Figura 25 - Fluxos de ácido acético através da membrana R4030 em experimentos de perstração com diferentes concentrações iniciais do ácido; concentração inicial da base igual à concentração inicial do ácido.

3.4.2.3 Experimentos de perstração com concentrações de ácido acético 0,175 mol/L e várias concentrações de base

Na Figura 26 estão apresentadas permeabilidades da membrana a ácido acético utilizando-se soluções de NaOH com diferentes concentrações. O gráfico mostra que a permeabilidade do ácido é diretamente proporcional à concentração inicial da base.

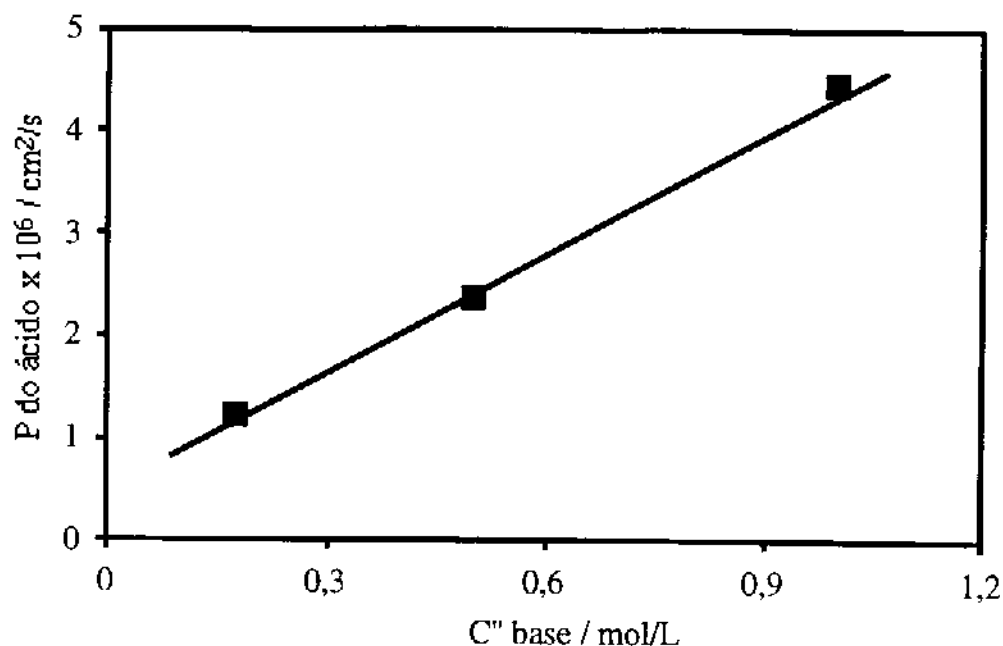


Figura 26 - Permeabilidade a ácido acético 0,175 mol/L em ensaios de perstração com soluções aquosas de NaOH em diferentes concentrações, utilizando-se uma membrana de troca aniônica AMH, temperatura de 25 °C.

3.5 Diálise e perstração de ácido acético na presença de outros componentes

Tendo em vista que uma possível aplicação da perstração envolve misturas complexas, em presença de outros componentes, por exemplo em meios de fermentação, foi investigada a influência da presença de cloreto de sódio, ácido clorídrico e etanol sobre o transporte de ácido. Este estudo também forneceu informação adicional sobre o mecanismo de transporte através da membrana, como será discutido posteriormente.

3.5.1 Adição de cloreto de sódio

A influência da presença de cloreto de sódio no dialisado ou na alimentação na diálise e na perstração de ácido acético estão apresentados na Tabela 14 e Figuras 27 a 30.

Tabela 14 - Diálise e perstração de ácido acético 0,175 mol/L na presença de cloreto de sódio.

Alimentação (mol/L)	Membrana	Dialisado (mol/L)	P x 10 ⁶ (cm ² /s)
CH ₃ COOH	4030	H ₂ O	0,9
	4030	0,175 NaCl	0,9
	4030	0,175 NaOH	16,7
	4030	0,175 NaCl + 0,175 NaOH	4,3
	ADP	0,175 NaOH	8,9
	ADP	1,700 NaCl + 0,175 NaOH	a
CH ₃ COOH + 1,7 NaCl	ADP	0,175 NaOH	b
CH ₃ COOH + 0,1 NaCl	4030	0,959 NaOH	c

^a Figura 27

^b Figura 28

^c Figuras 29 e 30

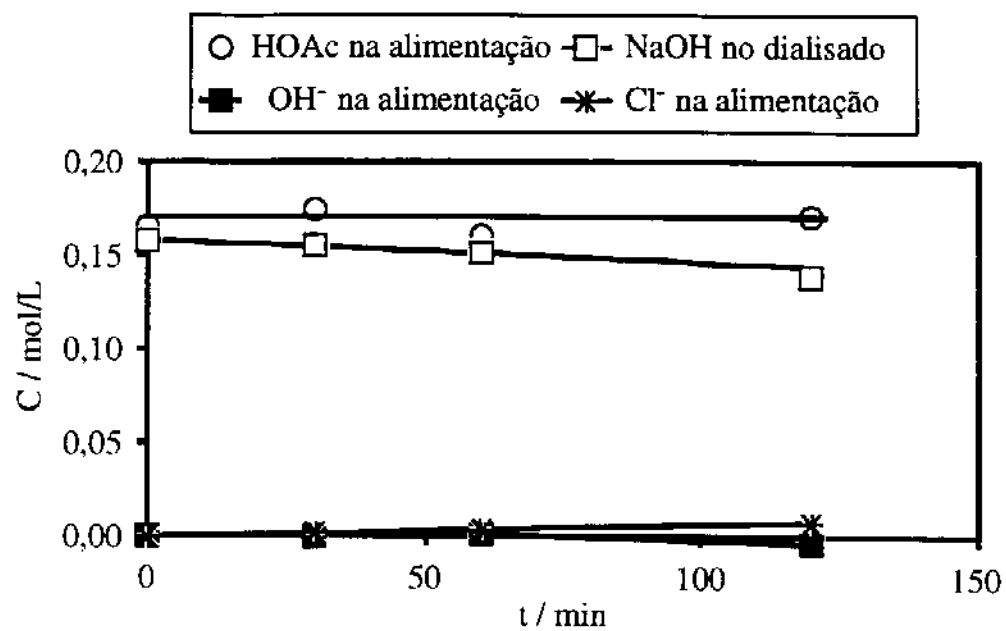


Figura 27 - Concentração de diferentes espécies na perstração de soluções 0,175 mol/L de ácido acético; usando a membrana ADP e como meio de extração, uma mistura de hidróxido de sódio 0,175 mol/L com NaCl 1,7 mol/L.

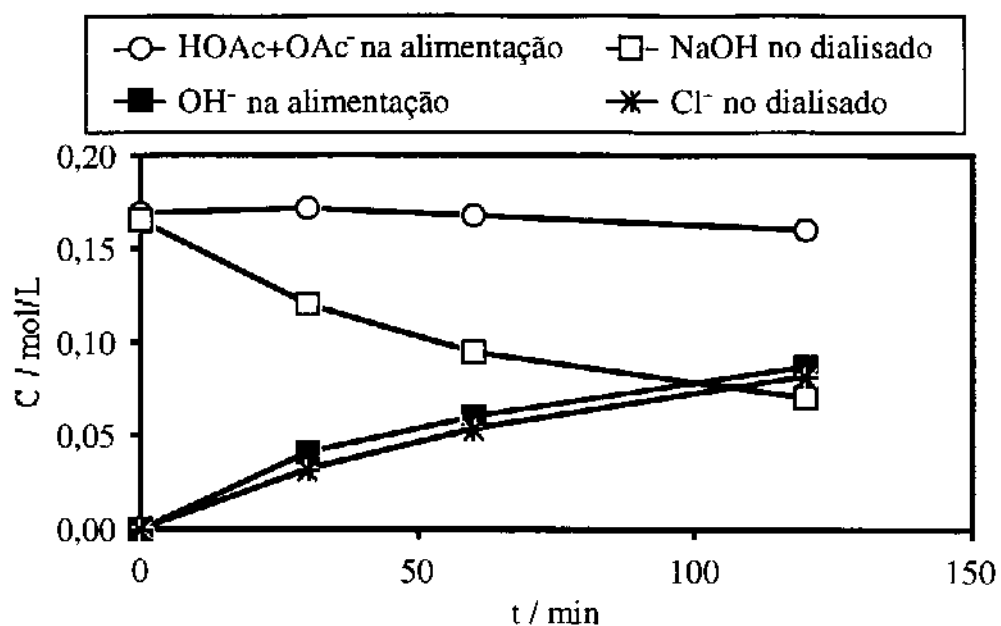


Figura 28 - Concentração de diferentes espécies na perstração da mistura de ácido acético 0,175 mol/L e cloreto de sódio 1,7 mol/L; usando a membrana ADP e como meio de extração, soluções de hidróxido de sódio 0,175 mol/L.

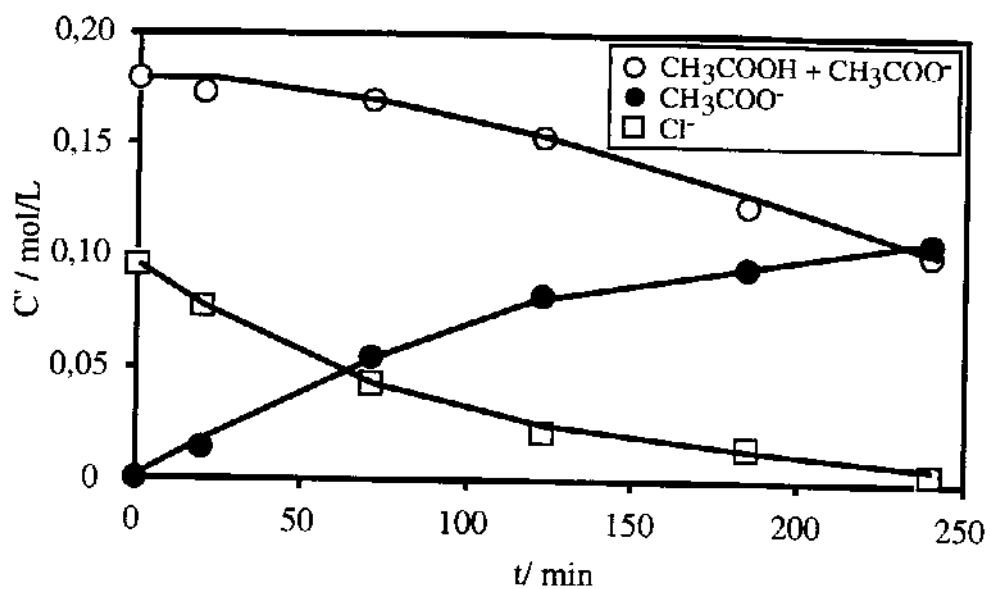


Figura 29 - Concentração de diferentes espécies na alimentação em ensaios de perstração de uma mistura de ácido acético 0,179 mol/L e cloreto de sódio 0,100 mol/L; usando como meio de extração, solução aquosa de hidróxido de sódio 0,959 mol/L.

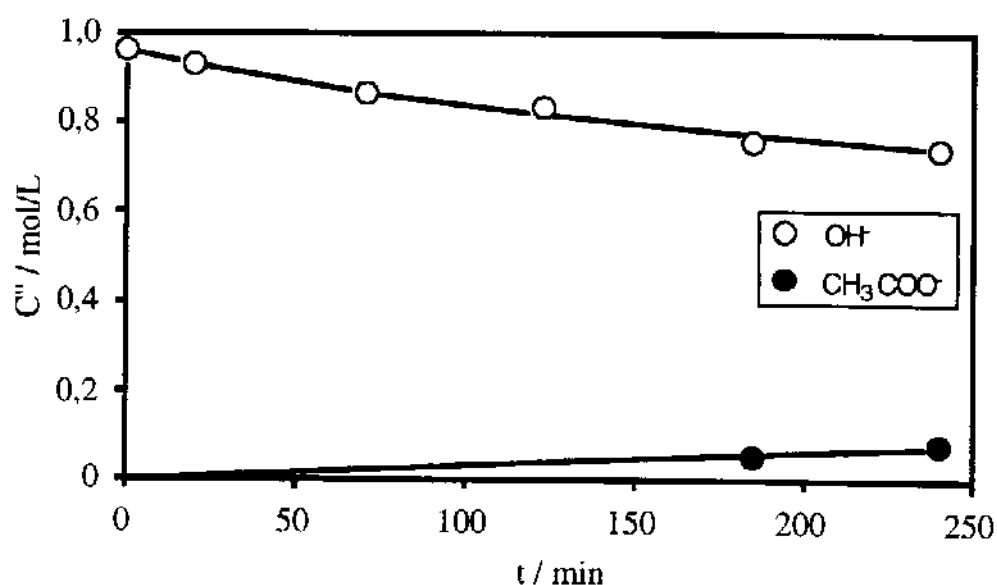


Figura 30 - Concentração de diferentes espécies no dialisado em ensaios de perstração de uma mistura de ácido acético 0,179 mol/L e cloreto de sódio 0,100 mol/L; meio de extração solução aquosa de hidróxido de sódio 0,959 mol/L.

Se forem considerados somente experimentos de diálise (sem o meio extrator alcalino), verifica-se que a permeabilidade ao ácido acético independe da presença de cloreto de sódio.

Um comportamento distinto é observado em experimentos de perstração. Neste caso, a permeabilidade ao ácido é fortemente inibida quando se utiliza como extrator uma solução de hidróxido de sódio contendo também cloreto de sódio. O efeito de inibição pelo cloreto de sódio sobre a permeabilidade do ácido pode ser completo com a adição de grandes quantidades de cloreto de sódio.

Quando cloreto de sódio está presente na alimentação, observa-se somente uma troca de íons cloreto e hidroxila entre as duas fases,

permanecendo a concentração de ácido na alimentação invariável. Os ânions acetato, formados a partir de reação com a base que atravessa a membrana em direção à alimentação, não são transportados para o dialisado, dando prioridade para o transporte de íons cloreto.

3.5.2 Adição de ácido clorídrico

Perstração de misturas de ácido acético 0,144 mol/L e clorídrico 0,100 mol/L utilizando-se a membrana R4030 e uma mistura de NaOH 0,170 mol/L e NaCl 0,105 mol/L como meio de extração. O uso da mistura da base com o sal no dialisado teve o objetivo de manter as concentrações de cloreto iguais na alimentação e dialisado. As concentrações das diferentes espécies em função do tempo, na alimentação e dialisado, estão apresentados nas Figuras 31 e 32.

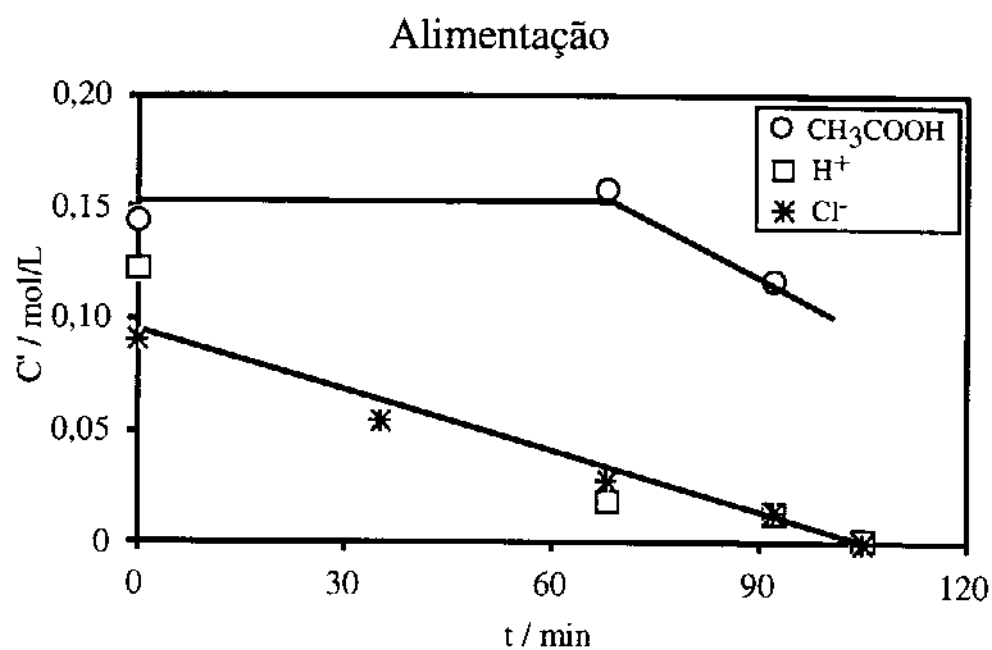


Figura 31 - Concentração na alimentação das diferentes espécies envolvidas em testes de perstração de misturas de ácido acético e clorídrico. Meio de extração NaOH 0,170 mol/L com NaCl 0,105 mol/L, membrana R4030.

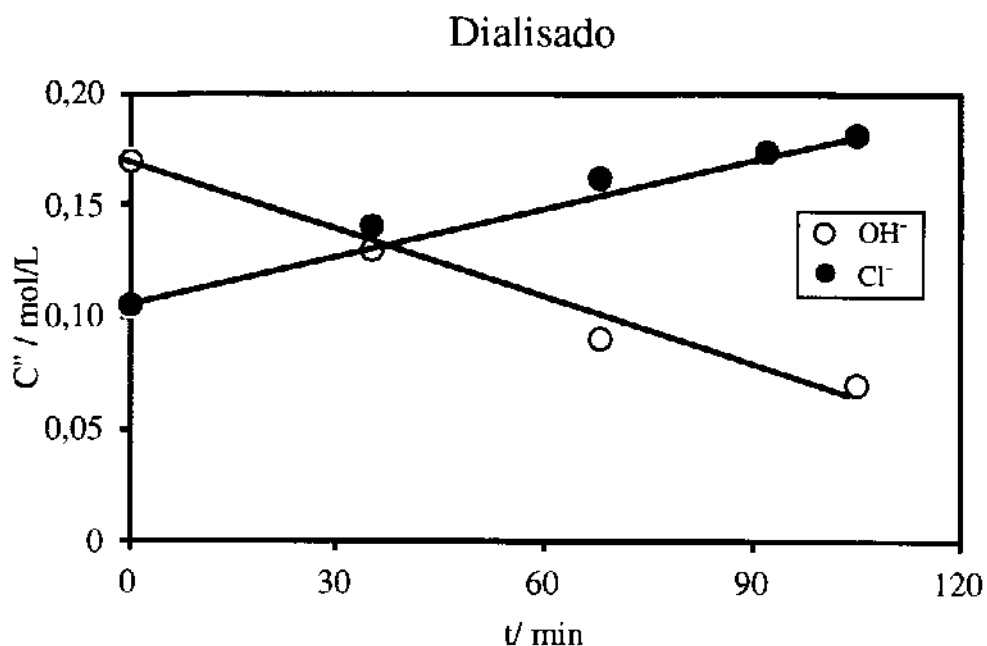


Figura 32 - Concentração no dialisado das diferentes espécies envolvidas em testes de perstração de misturas de ácido acético e clorídrico. Meio de extração NaOH 0,170 mol/L com NaCl 0,105 mol/L, membrana R4030.

3.5.3 Adição de etanol

Para o estudo do efeito de um componente não iônico na perstração de ácidos orgânicos foi realizado um ensaio de perstração de ácido acético de uma solução etanólica. Na Figura 33 estão apresentados os resultados. A remoção do ácido foi seletiva, permanecendo a concentração do álcool praticamente constante durante o processo de perstração.

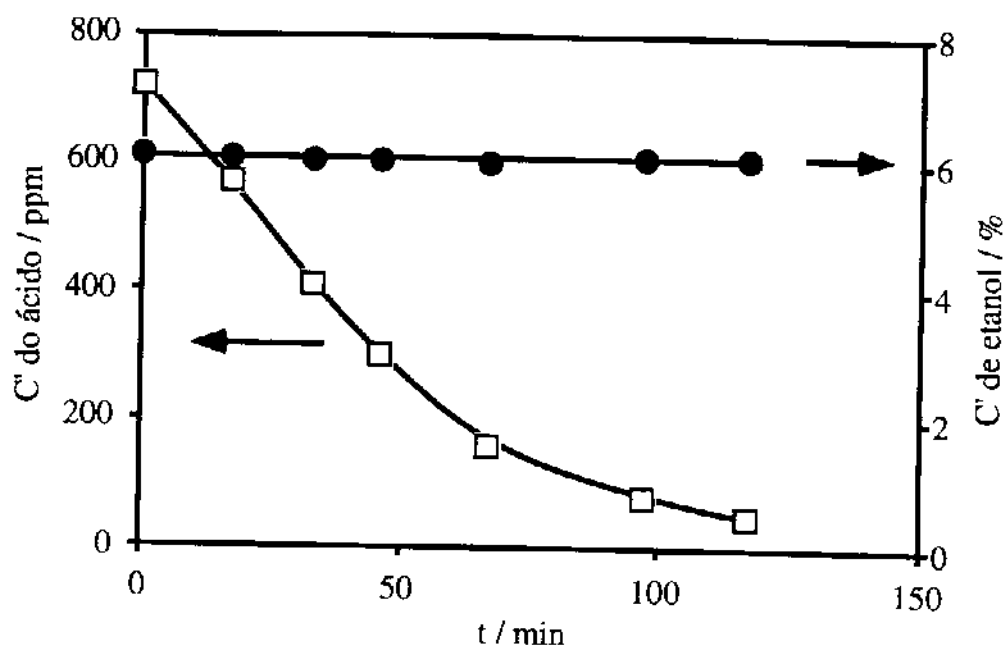


Figura 33 - Perstração de ácido acético de uma solução etanólica utilizando a membrana AMH, a 50 °C, volume da alimentação de 2 litros e dialisado 0,2 litros de NaOH 1 mol/L.

3.6 Perstração de acetato de sódio

Ainda com o objetivo de esclarecer alguns aspectos do mecanismo de transporte através da membrana, foram realizados experimentos de perstração de acetato de sódio. A presença de cloreto de sódio na perstração de acetato de sódio aquoso, um composto iônico, tem outros efeitos se comparados com ácido acético aquoso, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Diálise e perstração de soluções aquosas de acetato de sódio 0,175 mol/L com a membrana R4030.

Dialisado	P x 10 ⁶ (cm ² /s)
H ₂ O	0,1
0,175 mol/L NaCl	6,5
0,175 mol/L NaOH	12,1
0,175 mol/L HCl ^a	2,4
0,175 mol/L HClO ₄ ^b	1,6

^a permeabilidade de H⁺ = 1,8 x 10⁻⁶ cm²/s

^b permeabilidade de H⁺ = 2,9 x 10⁻⁶ cm²/s

A permeabilidade da membrana a acetato de sódio, comparada à permeabilidade ao ácido acético, é menor tanto em experimentos de diálise como em perstração com uma solução de hidróxido de sódio. Na presença de cloreto de sódio no dialisado, o comportamento se inverte. Um comportamento distinto, em relação ao ácido acético, é também observado na perstração de acetato de sódio com o uso de ácidos no dialisado. Neste caso, ocorre a perstração do acetato de sódio acompanhada de uma reação ácido/base.

3.7 Aplicações

Algumas aplicações do processo de perstração são descritas a seguir.

3.7.1 Testes em escala piloto

Uma planta piloto foi construída com o objetivo de comparar o desempenho da perstração em escala maior. Estes dados são importantes para se obter informações sobre a aplicabilidade do processo em escala comercial.

Ensaio de perstração de soluções aquosas de ácido acético e láctico foram conduzidos em escala piloto e de laboratório em condições semelhantes. Soluções de hidróxido de sódio foi utilizado como agente extrator. A razão entre a área útil de membrana do módulo e da cela é de 36. Uma comparação direta pode ser feita se os volumes de alimentação e dialisado de um ensaio em escala piloto em relação a um ensaio em laboratório também mantiverem esta razão. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparação dos fluxos obtidos nas escalas de laboratório e piloto de perstração, membrana AMH, temperatura de 25 °C e soluções aquosas de hidróxido de sódio como meio de extração.

Escala	Alimentação		Dialisado		$J \times 10^8$ (mol/cm ² .s)
	V (l)	Co (mol/L)	V (l)	Co (mol/L)	
<i>Laboratório</i>					
Ácido acético	1,5	0,020	0,4	0,384	2,3
Ácido láctico	1,5	0,028	0,4	0,386	3,3
<i>Piloto</i>					
Ácido acético	54,5	0,016	12,5	0,404	2,5
Ácido láctico	55,8	0,015	13,3	0,386	2,7

Nas condições testadas obtem-se o mesmo desempenho da escala piloto se comparada com a escala de laboratório.

Na Figura 34 estão apresentadas as concentrações de ácido acético extraído nas duas escalas de perstração.

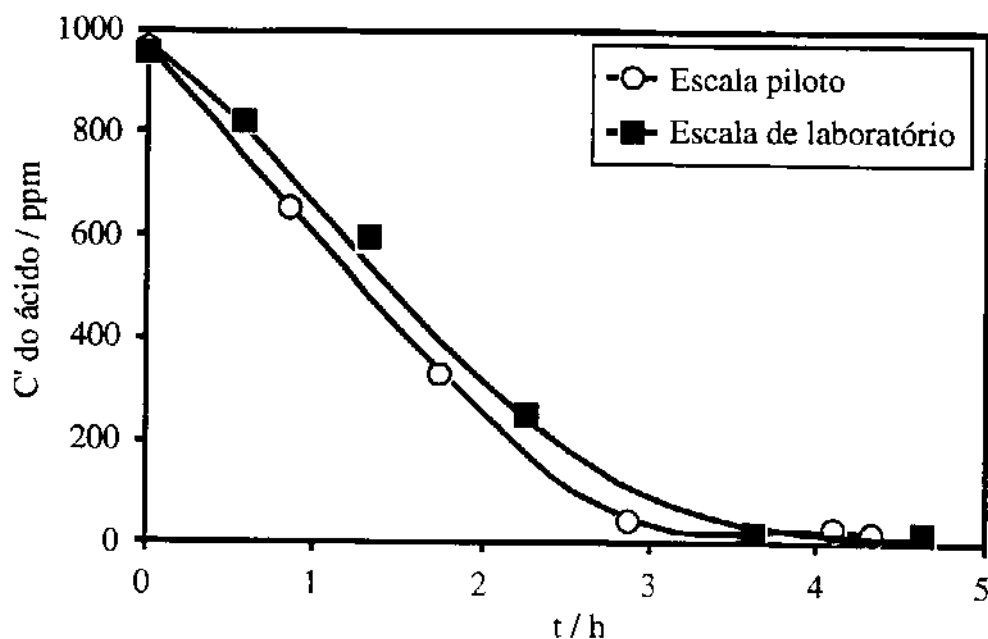


Figura 34 - Perstração de ácido acético em escala de laboratório e piloto mantendo-se as mesmas relações entre área útil de membrana e volume da alimentação e dialisado, membrana AMH, temperatura de 25 °C.

3.7.2 Extração de ácido acético de n-hexanol

Este exemplo trata-se de um problema industrial real, apresentado pela firma Aktiengesellschaft für Mineraloel und Chemie RWE - DEA. O n-hexanol produzido estava contaminado com ácido acético, cuja presença torna o solvente corrosivo, sendo necessária sua eliminação para a comercialização. O solvente tinha a seguinte composição química: água 6%, n-hexanol 93,9% e ácido acético 0,1% [76]. A perstração foi então utilizada para a extração seletiva do ácido sem que ocorresse contaminação do álcool. Dois ensaios foram conduzidos utilizando-se a membrana AMH.

Como meio de extração, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 1,0 mol/L e soluções aquosas de n,n,n',n'-tetrametil guanidina 1,3 mol/L. As Figuras 35 e 36 mostram como a concentração do ácido acético no n-hexanol contaminado foi efetivamente diminuída com a perstração. Os cromatogramas (cromatografia gasosa) do material antes e após a extração são apresentados na Figura 37.

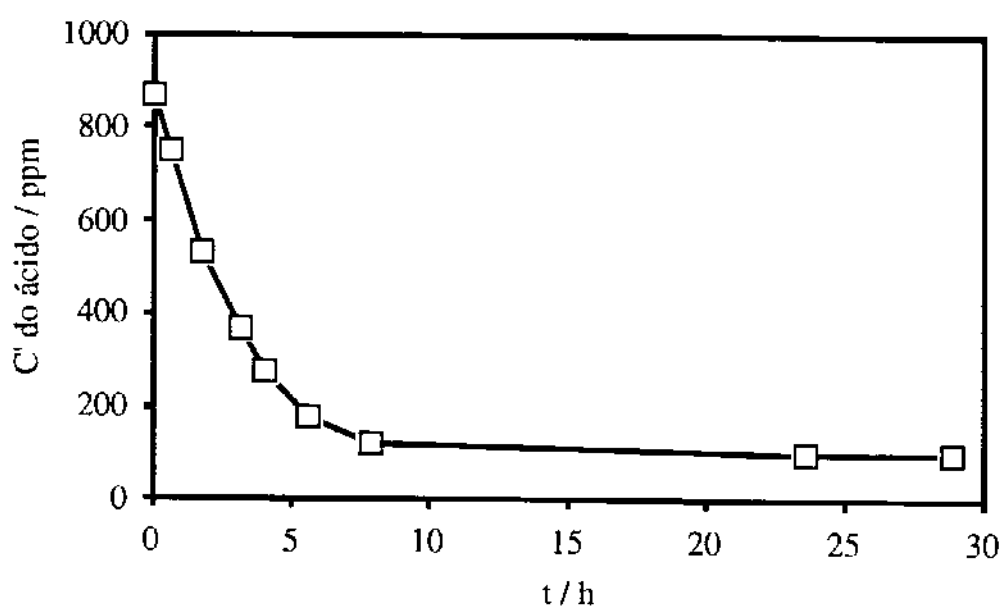


Figura 35 - Perstração de ácido acético de uma solução não aquosa de n-hexanol da DEA utilizando como meio de extração uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1,0 mol/L; a 25 °C; membrana AMH; volume da alimentação de 2000 ml e dialisado 500 ml.

No ensaio apresentado na Figura 35, a concentração do ácido no n-hexanol atingiu um patamar de 100 ppm, o qual não se alterou com o tempo.

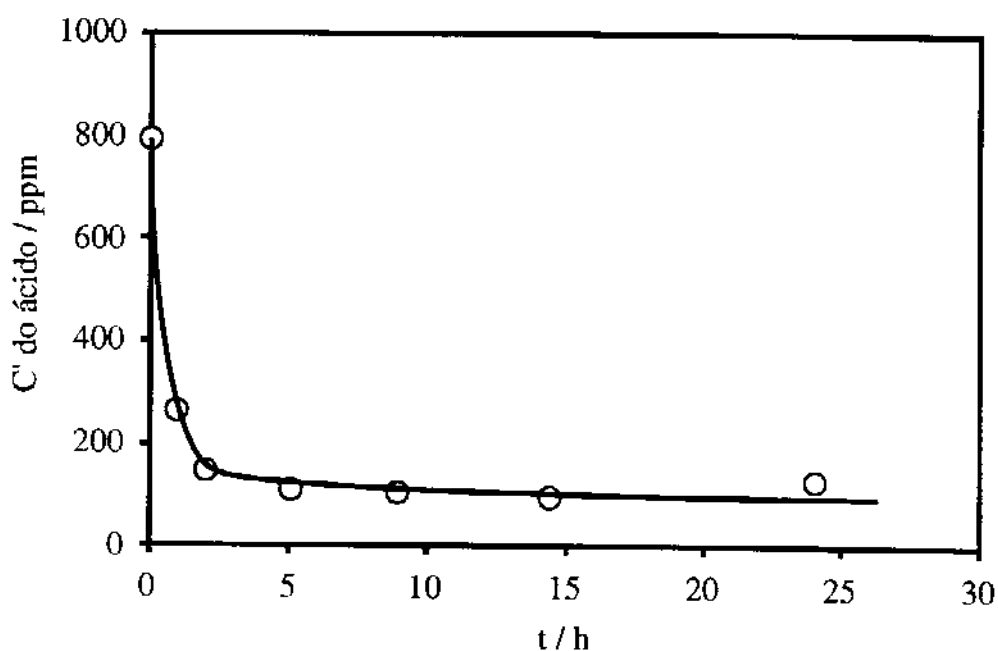
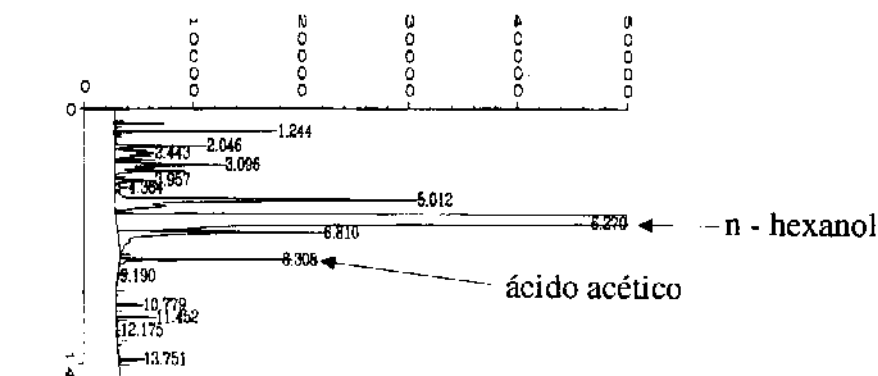


Figura 36 - Perstração de ácido acético de uma solução não-aquosa de n-hexanol utilizando como meio de extração uma solução aquosa de n,n,n',n'-tetrametil guanidina 1,3 mol/L; a 25 °C; membrana AMH; volume da alimentação e do dialisado de 500 ml.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 36, também com o uso da solução extratora com guanidina, persistiu o patamar de 100 ppm. Pode-se tratar de um composto interferente na análise do ácido no n-hexanol. Na Figura 37 está apresentado um cromatograma do n-hexanol DEA antes e após 28 horas de perstração.

(a)



External Standard Report

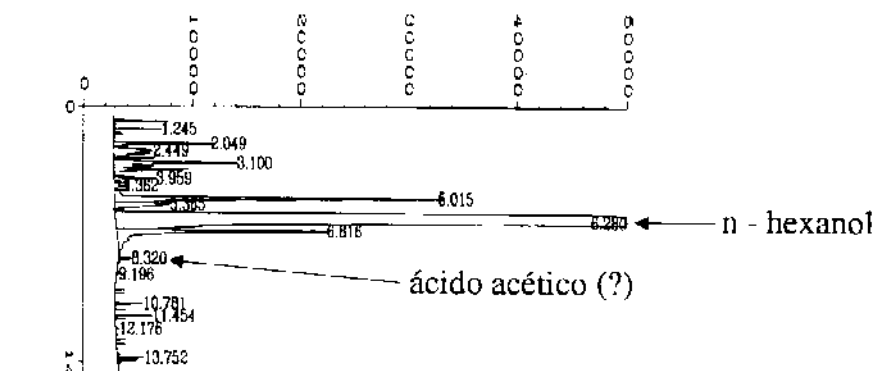
Data File Name : B:\DATA\C-6-5-94\028F0101.D
 Operator : Dario
 Instrument : RUSI
 Sample Name : 28/4 x1
 Run Time Bar Code :
 Acquired on : 06 May 94 07:17 PM
 Report Created on : 09 May 94 05:23 PM
 Last Recalib on : 09 MAY 94 10:55 AM
 Multiplier : 1

Page Number : 1
 Vial Number : 28
 Injection Number : 1
 Sequence Line : 1
 Instrument Method : HEXANOL2.M
 Analysis Method : HEXANOL2.M
 Sample Amount : 0
 ISTD Amount :

Sig. 1 in B:\DATA\C-6-5-94\028F0101.D

Ret Time	Area	Type	Width	Ref#	ppm	Name
8.308	68094	BV	0.131	1	871.793	Essigsaure

(b)



External Standard Report

Data File Name : B:\DATA\C-6-5-94\035F0101.D
 Operator : Dario
 Instrument : RUSI
 Sample Name : 28/4 x8
 Run Time Bar Code :
 Acquired on : 06 May 94 11:55 PM
 Report Created on : 09 May 94 05:26 PM
 Last Recalib on : 09 MAY 94 10:55 AM
 Multiplier : 1

Page Number : 1
 Vial Number : 35
 Injection Number : 1
 Sequence Line : 1
 Instrument Method : HEXANOL2.M
 Analysis Method : HEXANOL2.M
 Sample Amount : 0
 ISTD Amount :

Sig. 1 in B:\DATA\C-6-5-94\035F0101.D

Ret Time	Area	Type	Width	Ref#	ppm	Name
8.320	7511	BV	0.145	1	101.767	Essigsaure

Figura 37 - Cromatograma de n-hexanol procedência DEA originalmente contaminado com ácido acético (a) antes e (b) após a extração do ácido através de perstração, usando como meio de extração solução aquosa de hidróxido de sódio 1,0 mol/L, a 25 °C, com a membrana AMH.

Juntamente com o ácido, houve também extração de água do n-hexanol pela solução extratora. O teor de água em n-hexanol reduziu em 1%.

A partir da análise de três produtos comerciais, apresentados na Figura 15, suspeitava-se que todos estariam contaminados com ácido acético, o que não pode ser confirmado por GC/MS. Independente desta confirmação, realizaram-se ensaios de perstração com n-hexanol de procedência Merck. O objetivo era verificar se ocorria redução na quantidade do composto ao qual se atribuiu ser ácido acético. A análise deste álcool por cromatografia gasosa está apresentado na Figura 38. O sinal com tempo de retenção igual a 8,2 min, atribuído para ácido acético, tem uma concentração correspondente à 490 ppm no produto original.

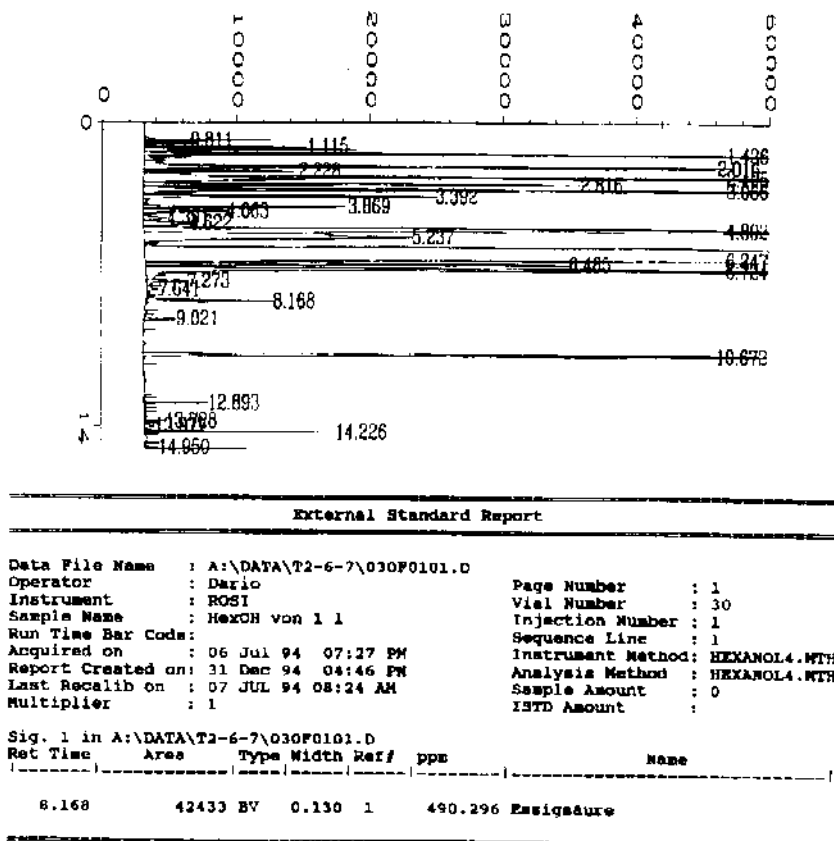


Figura 38 - Cromatograma de n-hexanol procedência Merck analisado por cromatografia gasosa.

Para o primeiro ensaio de perstração com n-hexanol Merck, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L como meio de extração. De acordo com dados da Figura 39, não se observou redução na concentração do composto ao qual foi atribuído ser ácido acético. A primeira hipótese de não ocorrer extração do suposto ácido foi o teor de água. N-hexanol Merck possui somente 0,06% de água, enquanto que o produto DEA apresenta 6,97 %. As análises de teor de água estão apresentadas na Tabela 17. A adição de água ao n-hexanol Merck e posterior perstração foi feita em dois níveis, um com adição de 2,6% de água e outro com uma solução saturada em água (7,0%). Conforme mostra

a Figura 39, não houve alteração se comparamos com a perstração do produto original.

Tabela 17 - Teor de água em n-hexanóis comerciais e saturado com água, medido por titulação Karl Fischer.

N-hexanol	Teor de água (%)
DEA	6,97
Merck 98%	0,06
Fluka 99 %	0,06
Merck + Água sat.	6.98

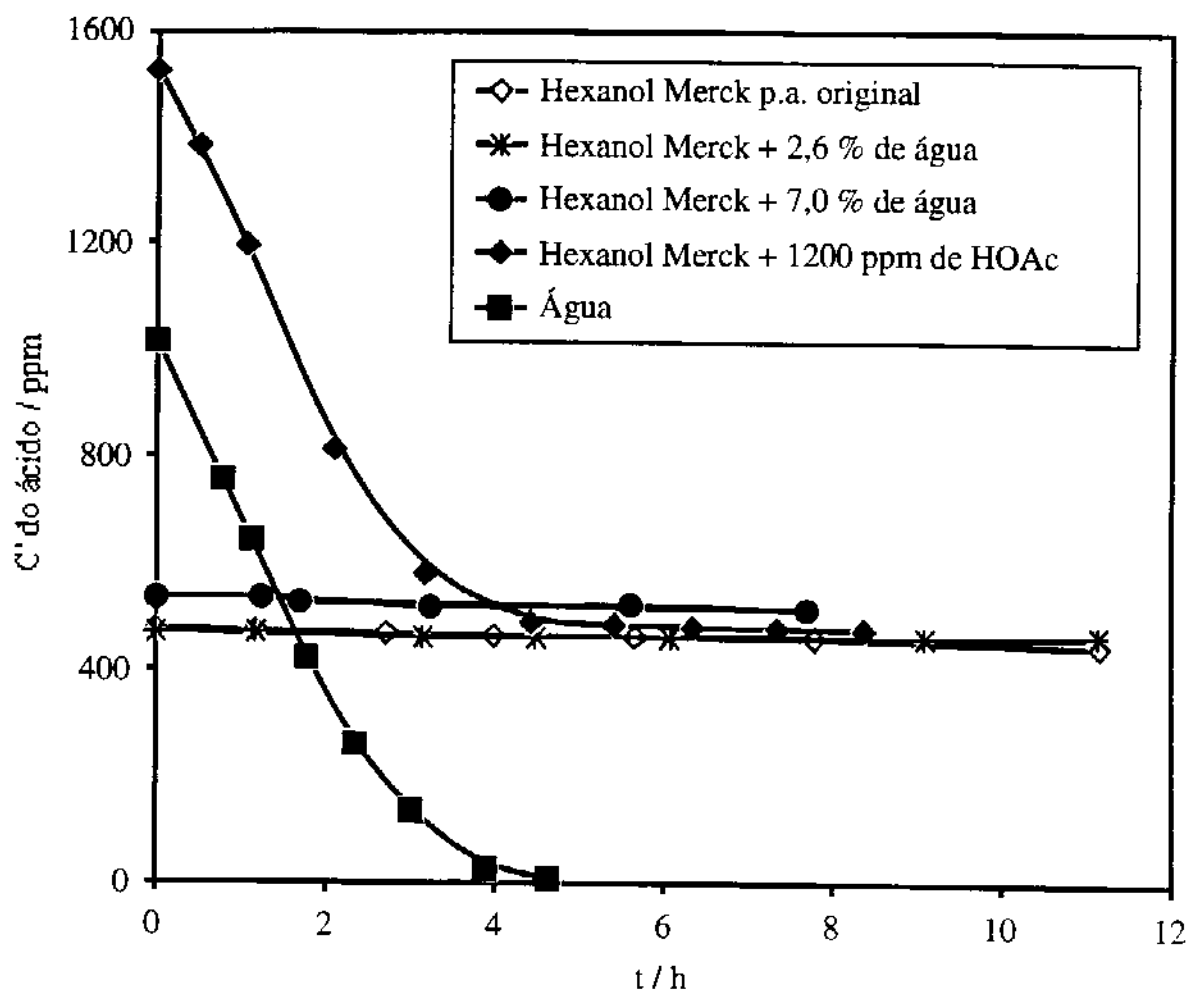


Figura 39 - Perstração de ácido acético de n-hexanol procedência Merck e de uma solução aquosa; meio de extração soluções aquosas de hidróxido de sódio 1,0 mol/L, volume da alimentação e dialisado de 500 ml, a 25 °C, com a membrana AMH.

Outro teste realizado com n-hexanol Merck foi a adição de 1200 ppm de ácido acético a um volume de 500 ml de n-hexanol Merck antes do ensaio de perstração. O ácido adicionado é extraído e atinge um patamar de 500 ppm, conforme apresentado na Figura 39. A partir destes testes tem-se

uma forte indicação de que o sinal com mesmo tempo de retenção que ácido acético presente em n-hexanol Merck não é o ácido. Para efeitos de comparação extraiu-se ácido acético de uma solução aquosa sob as mesmas condições de extração de n-hexanol. O desempenho da perstração em uma solução aquosa é o mesmo de uma solução não-aquosa de n-hexanol. O fluxo medido a partir da inclinação dos primeiros quatro pontos das curvas apresentadas na Figura 39 é de $8,9 \times 10^{-9}$ mol/cm².s. A concentração do ácido após a perstração da solução aquosa é menor que 5 ppm.

3.7.3 Extração de ácido acético e propiônico de um fermentado

Ácidos orgânicos são produzidos em grande escala por meio de fermentação [77]. Ocorrem também como produtos secundários em outros processos fermentativos, inibindo o crescimento da cultura [4].

A perstração tem uma potencial aplicação na eliminação dos ácidos carboxílicos pela extração seletiva e contínua de produtos ou subprodutos de um fermentado, melhorando a eficiência do processo.

Processos fermentativos das bactérias *Propionibacterium freudenreichii* ATCC 6207 e *P. shermanii* ATCC 13673 e 821 [78] produzem, com a adição suplementar de sais de cobalto, intracelularmente, a vitamina B₁₂ [79]. A bactéria *Propionibacterium acidipropionici*, em condições normais de fermentação produz somente ácidos propiônico e acético [80], adicionando-se sais de cobalto e dimetil benzoimidazol (DMI), ocorre também a produção intracelular da vitamina B₁₂ [81]. Um trabalho interessante neste sentido, vem sendo desenvolvido pelo grupo de A.S. Afschar do GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH) situado em Braunschweig na Alemanha [82]. Os resultados desta tese encorajaram um trabalho em cooperação com o propósito de acoplar o sistema de perstração ao processo de fermentação. Com a extração dos ácidos evitar-se-ia a inibição no crescimento da cultura pelo produto e pelo abaixamento do pH. Poderia-se assim favorecer o crescimento da cultura, aumentando-se a produção do produto intracelular, a vitamina B₁₂.

Infelizmente os ensaios não puderam ser conduzidos com a *Propionibacterium acidipropionici* DSM 8250, pois havia restrições devido a um projeto em andamento com uma indústria francesa. Esta bactéria já vem sendo estudada a vários anos pelo grupo de Afschar, inclusive partindo-se de melaço da cana-de-açúcar em projetos de cooperação com a Copersucar. Optou-se então por uma outra bactéria, a *Propionibacterium freundenreichii*, DSM 20271 semelhante a

acidipropionici que produz também os ácidos propiônico e acético. Caso se obtivessem resultados positivos, uma segunda etapa do trabalho seria obter o consentimento da indústria para os testes com a bactéria *Propionibacterium acidipropionici* DSM 8250.

Antes dos ensaios de acoplamento foram realizados testes independentes de fermentação e perstração.

3.7.3.1 Ensaios preliminares de perstração com simulação de condições de fermentação

Nos testes de perstração avaliou-se inicialmente a influência dos componentes presentes em um fermentado sobre a extração dos ácidos. As membranas testadas foram a R4030 e a AMH. Além de um bom rendimento, elas precisam suportar uma esterilização por autoclave. Os seguintes parâmetros experimentais foram escolhidos: temperatura de 37 °C, mesma do fermentado; soluções de hidróxido de sódio 1,0 mol/L como meio extrator e concentrações iniciais dos ácidos da mesma ordem (5 g/L para acético e 15 g/L para propiônico) que os obtidos em um fermentado.

Para otimizar o sistema de perstração, foram realizados ensaios preliminares de (i) perstração com soluções ternárias dos ácidos acético, propiônico e água e (ii) perstração com todos componentes necessários para o início de uma fermentação, sem as bactérias e com a adição dos ácidos. O meio de fermentação escolhido tinha a seguinte composição química: 12 g/L de extrato de levedura^a; 2 g/L de KH_2PO_4 ; 200 mg/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 22 mg/L de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 12 mg/L de dimetil benzoimidazol (DMI); 2 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 3 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 60

^a Composição química do extrato de levedura: teor de água: 7; teor protéico: 75,7; cinzas: 17,5 g/g. K: 1880; Na: 7100; Ca: 650; Mg: 240; Cl: 6219; Cu: 0,7; Zn: 2,8; Fe: 2,1; Mn: 1,2 mg/100g. Aminoácidos: 45 g/100g.

g/L de glicose. A concentração dos ácidos adicionados foi 15 g/L de ácido propiônico e 5 g/L de ácido acético. Na Figura 40 estão apresentados os resultados dos ensaios de perstração para a membrana R4030.

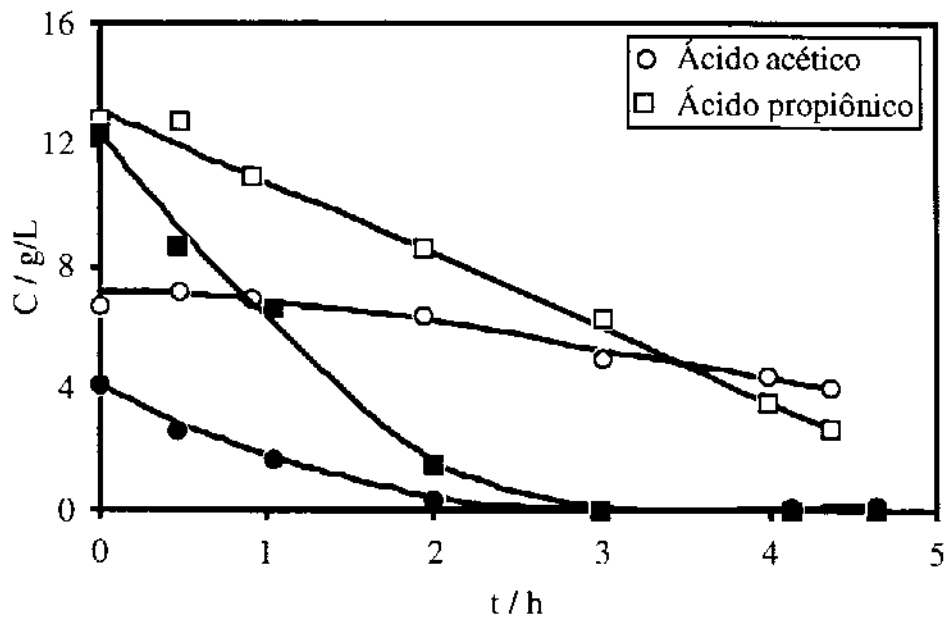


Figura 40 - Perstração das misturas de ácido acético, propiônico em água (símbolos fechados) e da mistura dos ácidos e outros componentes do fermentado (símbolos abertos) com membrana R4030, temperatura de 37°C e meio de extração hidróxido de sódio 1,0 mol/L.

A extração dos ácidos é mais rápida na ausência dos componentes utilizados em fermentados.

Na Figura 41 estão apresentados os resultados com a membrana R4030 após a esterilização em autoclave a 120 °C por 20 min.

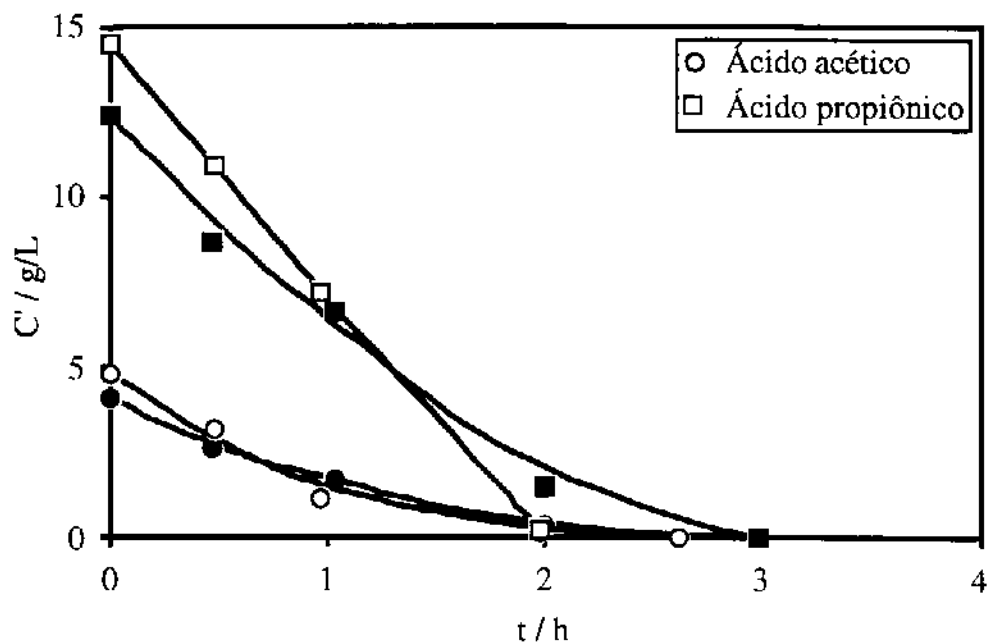


Figura 41 - Perstração das misturas de ácido acético, propiônico em água antes (símbolos fechados) e após esterilização em autoclave da membrana (símbolos abertos), membrana R4030, temperatura de 37°C e meio de extração hidróxido de sódio 1,0 mol/L.

A membrana R4030 após a esterilização não apresentou alterações macroscópicas como tamanho e coloração. Os resultados apresentados na Figura 41 mostram poucas alterações no transporte do ácido propiônico e o mesmo comportamento para o ácido acético.

Na Figura 42 estão apresentados os resultados de perstração com a membrana AMH.

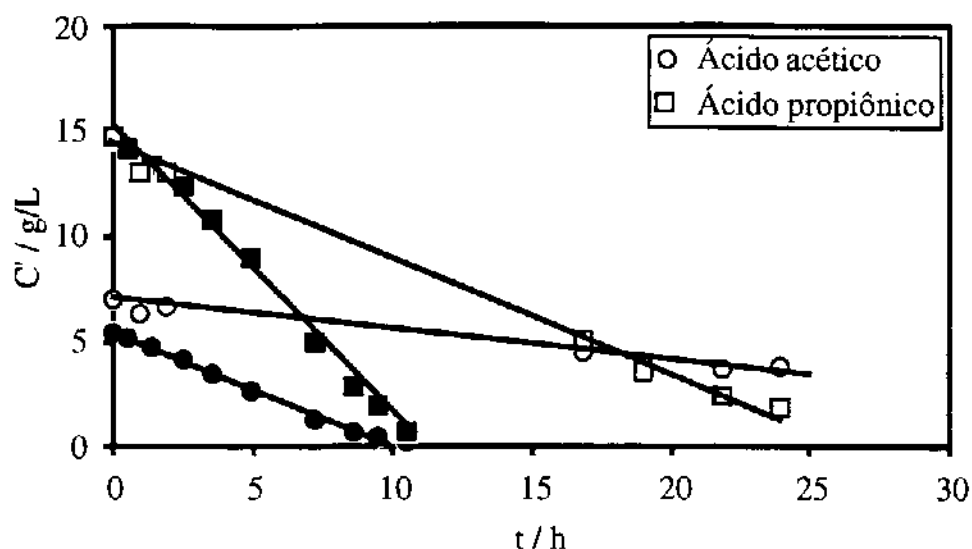


Figura 42 - Perstração das misturas de ácido acético e propiônico em água (símbolos fechados) e da mistura dos ácidos e outros componentes do fermentado (símbolos abertos) membrana AMH, temperatura de 37°C e meio de extração hidróxido de sódio 1,0 mol/L.

As membranas R4030 e AMH apresentaram comportamentos semelhantes quanto a extração dos ácidos. A extração com a membrana AMH foi mais lenta devido à sua maior espessura. A membrana AMH mostrou-se menos resistente a autoclavagem se comparada com a R4030. Houve uma redução de tamanho e ela adquiriu uma coloração mais homogênea. A partir destes indícios optou-se pela membrana R4030 para os testes de acoplamento com o fermentado. A membrana AMH poderia ser utilizada se esterilizada através de outro processo que não fosse por autoclave.

Na Tabela 18 estão apresentados os fluxos obtidos com as membranas R4030 e AMH para ácido acético e propiônico. As unidades g/L e g/L.h foram utilizadas, pois são comuns na literatura sobre fermentação e o fluxo

tem as mesmas unidades de produtividade de um fermentado. É desejado que se obtenham fluxos dos ácidos através da membrana da mesma ordem ou maior que a produtividade do fermentado. Os fluxos obtidos para o ácido propiônico sempre foram maiores que os obtidos para ácido acético.

Tabela 18 - Perstração da mistura ternária dos ácidos acético (concentração inicial 5 g/L) e propiônico (concentração inicial 15 g/L) sem e com os componentes do fermentado.

Membrana	J (g / L . h)			
	sem componentes do ferm.		com componentes do ferm.	
	HOAc	HProp	HOAc	HProp
R4030	1,79	5,23	0,71	2,42
AMH	0,52	1,40	0,14	0,53

A presença de outros componentes na mistura inibe o transporte dos ácidos através da membrana. A eliminação de glicose e do extrato de levedura, componentes não iônicos, no ensaio com a membrana AMH na presença dos componentes do fermentado, resultou numa melhora nos fluxos dos ácidos. O fluxo de ácido acético passou de 0,14 para 0,38 g/L.h e de ácido propiônico passou de 0,53 para 0,77 g/L.h.

3.7.3.2 Ensaios preliminares de fermentação

Os ensaios de fermentação foram conduzidos com a bactéria *Propionibacterium freundenreichii* em um processo anaeróbico em batelada. O volume do fermentado foi de 1 litro e a temperatura de 37 °C.

A composição química do meio de fermentação foi a seguinte: 12 g/L de extrato de levedura; 2 g/L de KH_2PO_4 ; 200 mg/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 22 mg/L de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 12 mg/L de 5,6 dimetil benzoimidazol (DMI); 2 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 3 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 60 g/L de glicose. Todo sistema, sem as bactérias, foi autoclavado a 120 °C por 30 min. As bactérias foram inicialmente inoculadas à 37 °C por dois dias e somente adicionadas ao meio de fermentação após a esterilização dos equipamentos. O ensaio teve a duração de 7 dias sem controle de pH. Os resultados estão apresentados na Figura 43.

Ocorre um crescimento da cultura até o segundo dia, seguida de uma pequena diminuição, a qual se mantém constante até o final do ensaio. Com a produção dos ácidos propiônico e acético ocorre uma redução do pH.

Com o controle de pH com soluções de hidróxido de amônio ou ácido fosfórico, Figura 44, a produtividade aumenta e a taxa de crescimento das bactérias é duplicada.

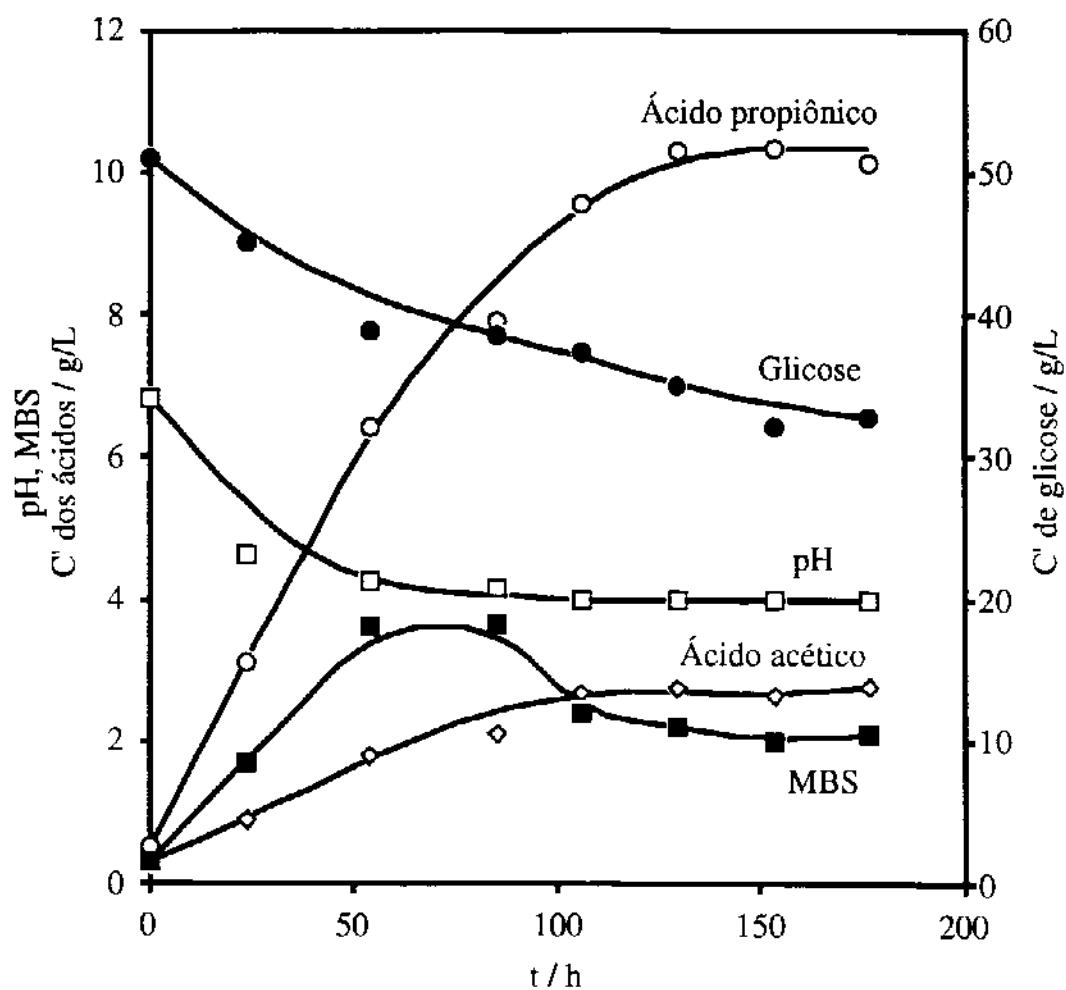


Figura 43 - Concentração dos ácidos acético e propiônico e glicose, pH e massa biológica seca numa cultura de *Propionibacterium freundenreichii* em um processo em batelada sem controle de pH, a 37 °C.

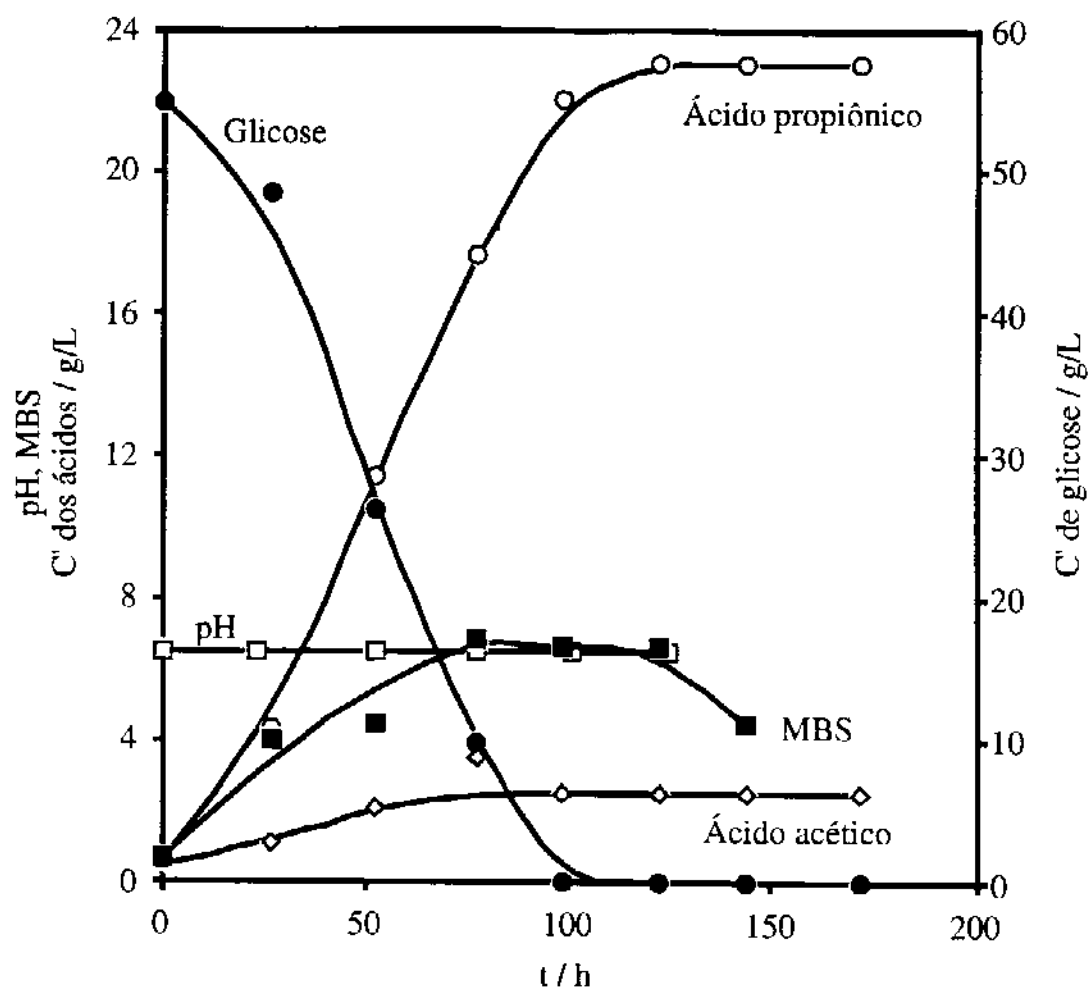


Figura 44 - Concentração dos ácidos acético e propiônico e glicose, pH e massa biológica seca numa cultura de *Propionibacterium freundenreichii* em um processo em batelada com controle de pH, a 37 °C.

3.7.3.3 Acoplamento de perstração com fermentação

O sistema de perstração acoplado ao fermentado está apresentado na Figura 45. A temperatura, pH e as bombas do dialisado e alimentação do sistema de perstração são controlados por uma interface que também mede a massa do fermentado. O volume do dialisado foi de 10 litros.

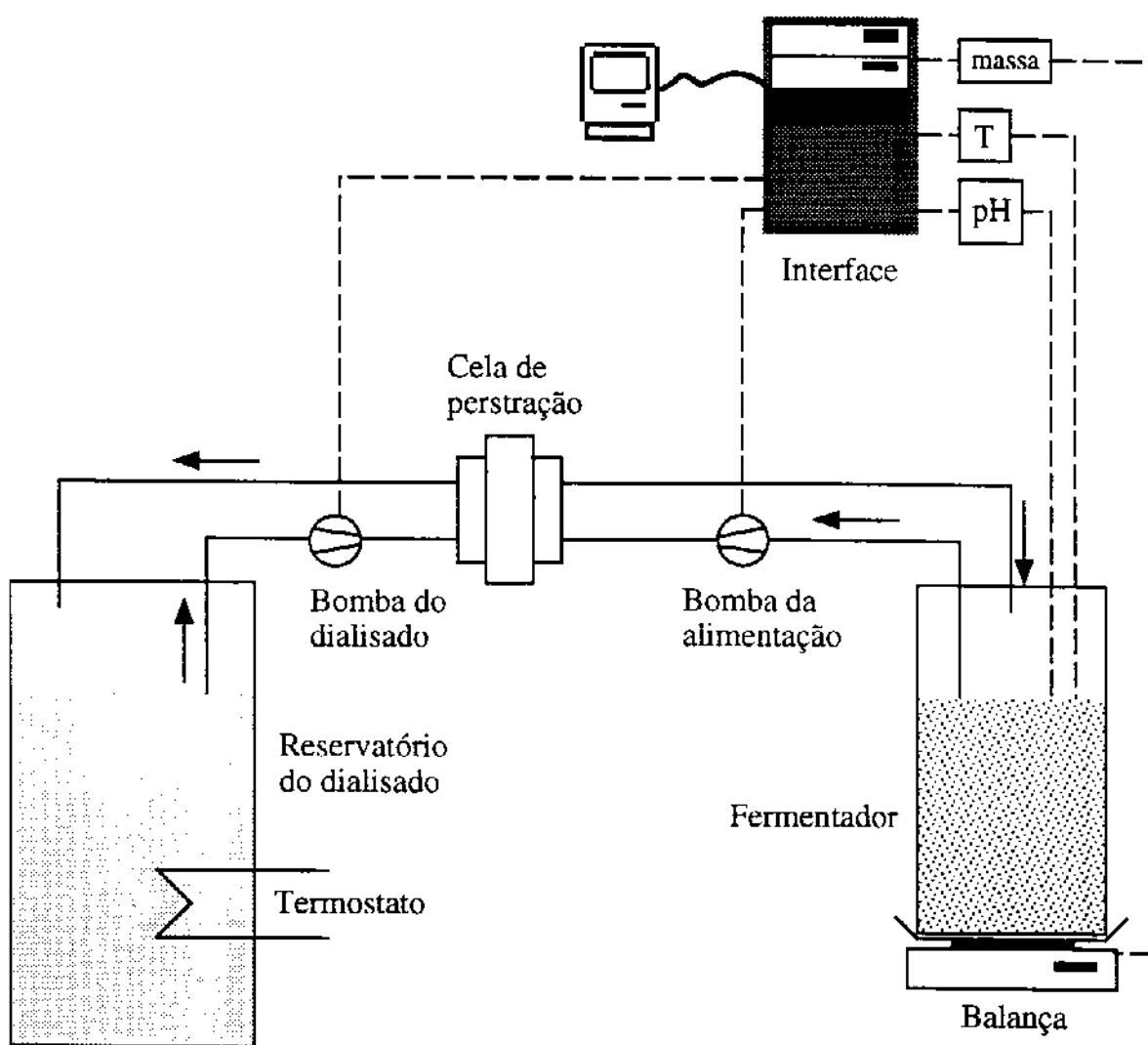


Figura 45 - Sistema acoplado de perstração e fermentação utilizado para a extração de ácidos carboxílicos produzidos no meio de fermentação.

Para o primeiro ensaio utilizou-se a membrana R4030 e o fermentado foi operado com controle de pH através da adição automática de soluções de hidróxido de amônio ou ácido fosfórico no fermentado. Todo o sistema (cela com a membrana montada, dialisado com 10 litros de água, bombas de engrenagem, fermentado com o meio de fermentação e todas conexões) foi autoclavado a 120 °C por 30 min. Após o processo de esterilização, foi introduzida no fermentado a cultura *Propionibacterium freundenreichii*, previamente inoculada, e 400 g de hidróxido de sódio foram adicionados ao dialisado. O processo de perstração foi imediatamente ativado, e mantido durante todo processo de fermentação. Na Figura 46 estão apresentados os resultados.

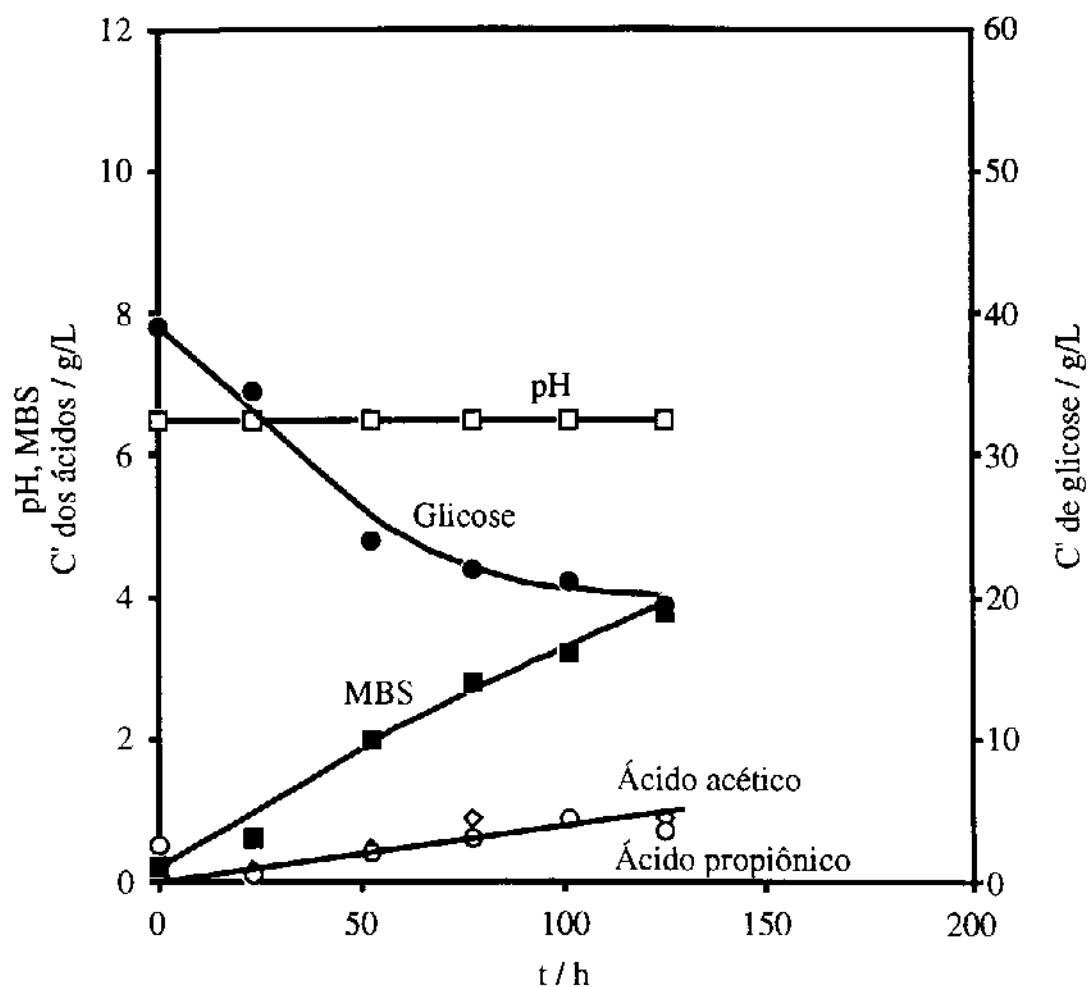


Figura 46 - Ensaio de fermentação acoplado a um processo de perstração com controle de pH, cultura *Propionibacterium freundenreichii*, com a membrana R4030, a 37 °C.

Com o sistema de perstração pode-se manter a concentração dos ácidos abaixo de 1 g/L. A taxa de crescimento das bactérias foi entretanto menor que no ensaio de fermentação sem acoplamento com a perstração quando o pH era controlado.

Apesar da extração dos ácidos não ocorreu um maior crescimento das bactérias. A explicação para este fato pode estar associada à remoção de

nutrientes pelo sistema de perstração, pois no início da fermentação a concentração dos ácidos era muito baixa.

Para o segundo ensaio de acoplamento decidiu-se controlar o pH através do sistema de perstração e a concentração de alguns nutrientes foi elevada para compensar sua possível perda no processo de extração do ácido. Utilizou-se como meio de extração 10 litros de uma solução de NaOH 0,5 mol/L. O sistema de perstração somente foi ativado 4 horas após o fermentado, pois nas primeiras horas a concentração dos ácidos ainda era muito baixa. A produção e extração do ácido foi monitorada através do pH do fermentado. Quando o pH diminuía, em virtude da produção do ácido, a bomba do dialisado era ativada e ocorria a extração deste na cela de perstração. Desta forma pode-se controlar o pH e ao mesmo tempo extrair o ácido. A bomba só era ativada quando o pH do fermentado atingia o valor de 6,4 e novamente desativada quando o pH atingia 6,5. Na Figura 47 estão apresentadas as medidas realizadas pela interface ao longo do processo. Os números 1, 0 e -1 na ordenada indicam respectivamente que a bomba estava ligada manualmente, desligada e ligada através do sistema de controle automático do pH. O processo pode assim ser controlado por 22 horas. Após este período a produção do ácido era maior que a capacidade de extração e o pH atingiu valores de 6,3. Para melhorar a capacidade de extração, elevou-se a concentração da base no dialisado de 0,5 para 1,0 mol/L 37 horas após o início do processo de fermentação. O controle foi novamente eficiente até 100 horas. Após este período manteve-se a bomba do dialisado constantemente ligada, pois a produção dos ácidos era muito grande.

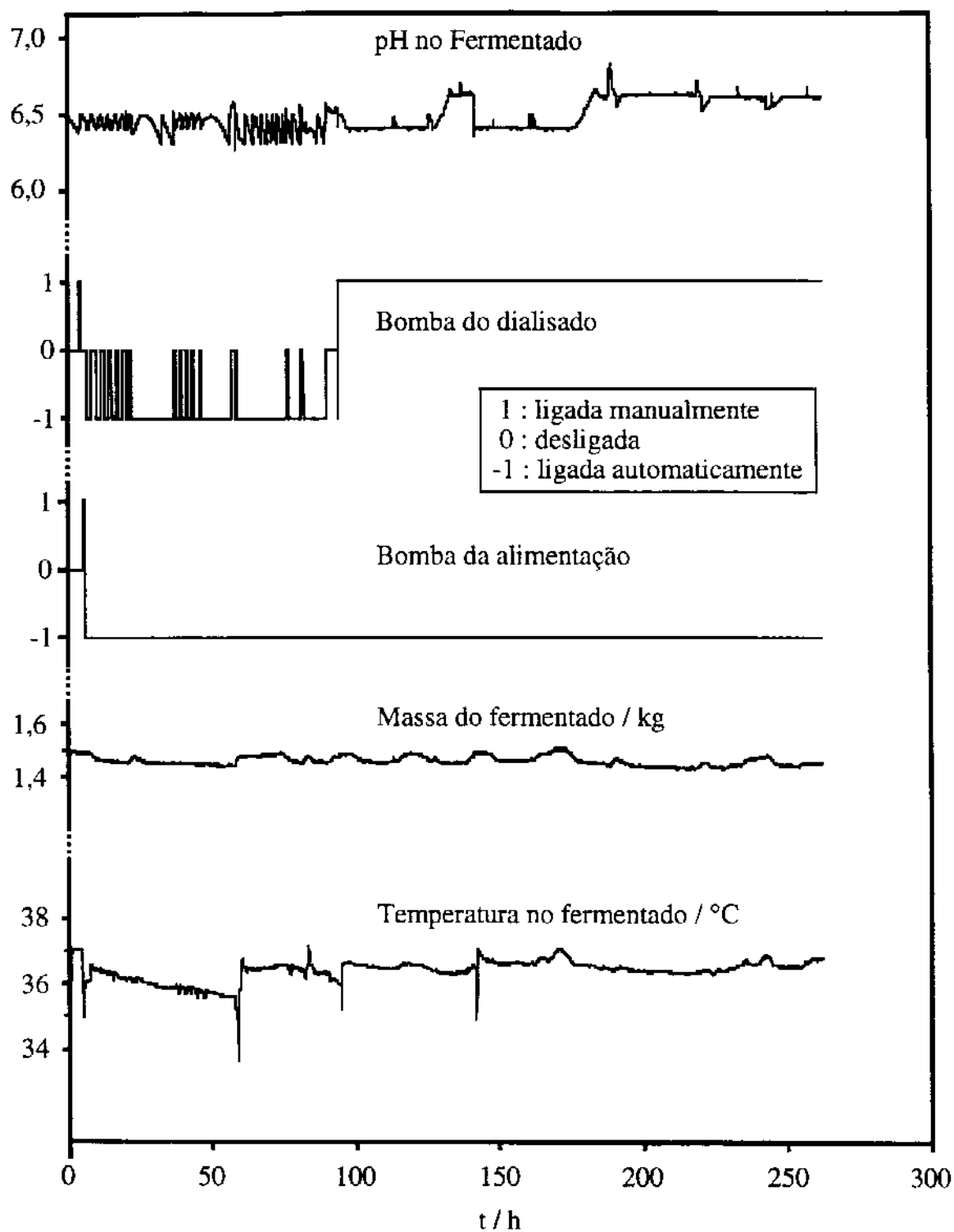


Figura 47 - Ensaio de fermentação acoplado a um processo de perstração, cultura *Propionibacterium freundenreichii*, com a membrana R4030, a 37 °C, p H, massa e temperatura do fermentado e controle das bombas.

Na Figura 48 estão apresentadas as concentrações de ácido propiônico e massa biológica seca para este ensaio.

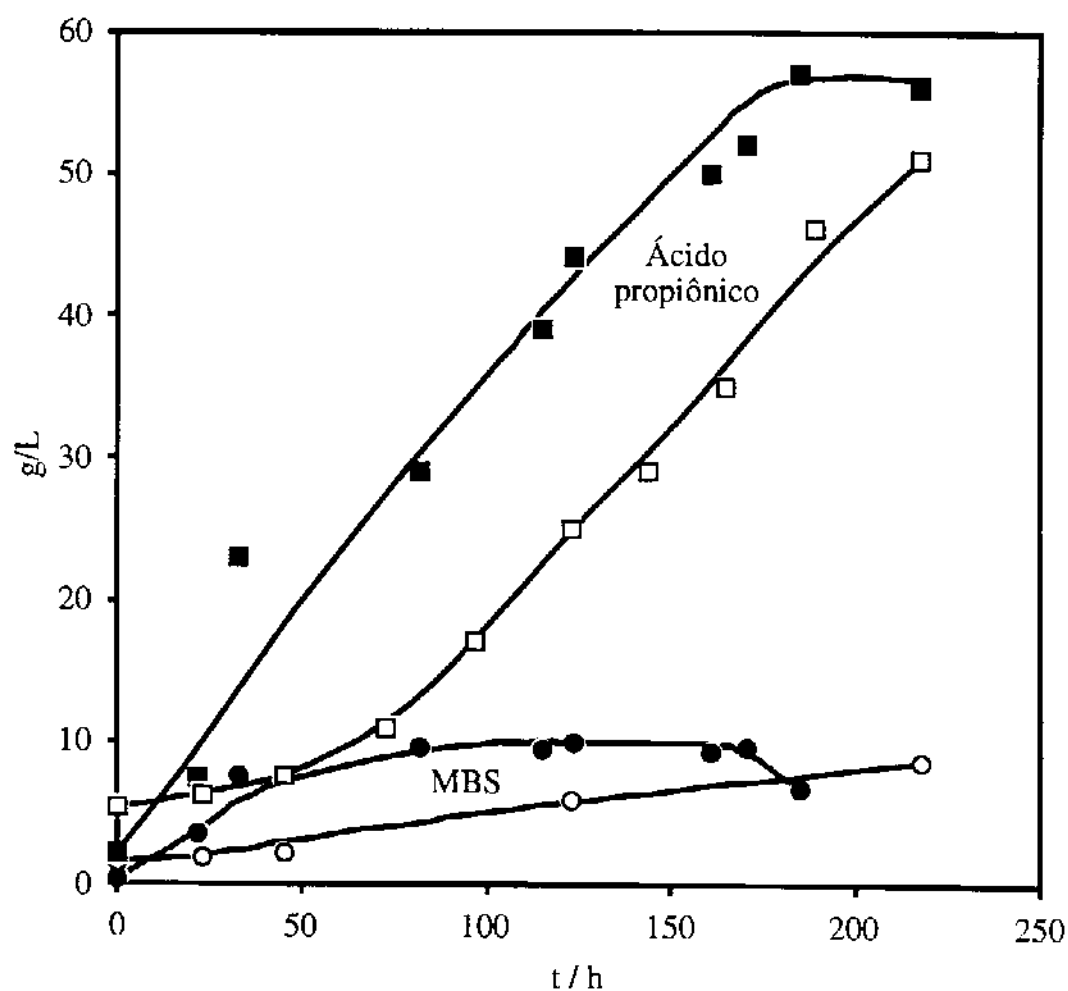


Figura 48 - Ensaio de fermentação não acoplado e acoplado a um processo de perstração, com controle de pH, cultura *Propionibacterium freundenreichii*, com a membrana R4030, a 37 °C, massa biológica seca (MBS) e produção de ácido propiônico. Símbolos abertos (não acoplado) e símbolos fechados (acoplado).

A taxa de crescimento das bactérias foi praticamente duplicado quando o controle do pH foi realizado pelo sistema de perstração. No primeiro ensaio acoplado o pH era controlado pela adição de soluções de hidróxido de amônio ou ácido fosfórico ao fermentado. A concentração de ácido propiônico medida no fermentado teve os mesmos valores nos dois ensaios.

No último ensaio de fermentação acoplada à perstração a extração do ácido propiônico não foi adequada. Para melhorar a extração pode-se aumentar a concentração da base e/ou utilizar um módulo onde a área da membrana é maior. A primeira opção foi testada durante o processo de fermentação, a elevação da concentração da base no dialisado de 0,5 para 1,0 mol/L, mas não foi suficiente. Uma segunda opção seria utilizar o módulo da planta piloto (ele possui uma área de membrana 36 vezes maior que a cela). A esterilização poderia ser realizada com azida de sódio.

Alguns destes testes estão em andamento.

4. Discussão

4.1 Escolha da membrana

Foram testadas nesta tese, para perstração de ácidos carboxílicos, uma membrana líquida e membranas densas não iônicas como PDMS e iônicas. Através da membrana líquida foi possível extrair o ácido sem que ocorresse contaminação da alimentação com o meio de extração. Os baixos fluxos e instabilidade tornaram esta membrana desinteressante neste trabalho. Devido ao seu caráter hidrofóbico, membranas de PDMS praticamente inibem a passagem das espécies iônicas investigadas. Entre as membranas iônicas, foram testadas aniônicas, catiônicas e bipolares. Sem dúvida, as membranas aniônicas tiveram o melhor desempenho. As variações na permeabilidade do ácido acético nas membranas de troca iônica testadas estão principalmente relacionadas com suas espessuras. Os maiores valores foram obtidos com a membrana mais fina R1030. A desvantagem do uso de membranas muito finas é a contaminação da alimentação com o meio de extração e sua resistência mecânica, que exige um cuidado adicional. Porém, mesmo com a membrana R1030, a contaminação foi muito pequena, o máximo valor encontrado foi de 2.5 ppm, durante a perstração de ácido acético com trietilamina. A decisão de utilizar as membranas R4030 e AMH na maioria dos experimentos levou em consideração sua estabilidade em meios alcalinos, sua resistência mecânica satisfatória e seu bom desempenho como membrana aniônica.

4.2 Transporte através de membranas de troca aniônica

Na diálise e perstração de ácidos carboxílicos através de membranas de troca aniônica ocorrem diferentes mecanismos de transporte que serão descritos a seguir:

4.2.1 Diálise

Na diálise de ácido acético, em comparação com experimentos análogos de perstração, a concentração de íons nas duas fases é baixa: em uma fase tem-se o ácido diluído pouco dissociado ($\alpha = 0,01$) [83] e na outra somente água. A interação do ácido com a membrana se dá então principalmente na forma molecular. Os grupos catiônicos fixos às cadeias poliméricas da membrana têm como contra-íons Cl^- ligados eletrostaticamente através do condicionamento prévio da membrana em soluções de cloreto de sódio. Uma vez que o grau de dissociação do ácido é relativamente pequeno, a baixa concentração de íons acetato disponíveis não incentiva sua troca pelos cloretos da membrana. Mesmo ocorrendo dissociação do ácido no interior da membrana, o próton, devido ao seu tamanho reduzido, não encontra resistência na sua difusão através da membrana [84,85]. O fluxo do ácido depende principalmente de dois fatores: (i) do coeficiente de partição entre o ácido acético molecular presente na alimentação e a membrana; e (ii) da diferença de concentração entre a alimentação e dialisado.

O transporte de ácido acético na diálise é basicamente difusivo e segue a primeira Lei de Fick [86,87]. Os fluxos aumentam linearmente com a concentração do ácido, conforme demonstrado na Figura 22.

O mesmo experimento de diálise realizado com soluções de acetato de sódio ao invés de ácido acético forneceu valores de permeabilidade

menores, uma vez que o cátion (Na^+) neste caso era maior, com difusão mais lenta através da membrana.

Quando a diálise de ácido acético foi realizada na presença de um sal no dialisado, a permeabilidade do ácido através da membrana não foi alterada. O fluxo do ácido só depende de sua diferença de concentração entre alimentação e dialisado e não é incentivada pela presença de ânions no dialisado. Na diálise do acetato de sódio, a presença do sal ou da base no dialisado promove o transporte do acetato através da membrana. Neste processo ocorre uma troca entre os íons acetato da alimentação pelos ânions presentes no dialisado movidos pelos seus gradientes de concentração.

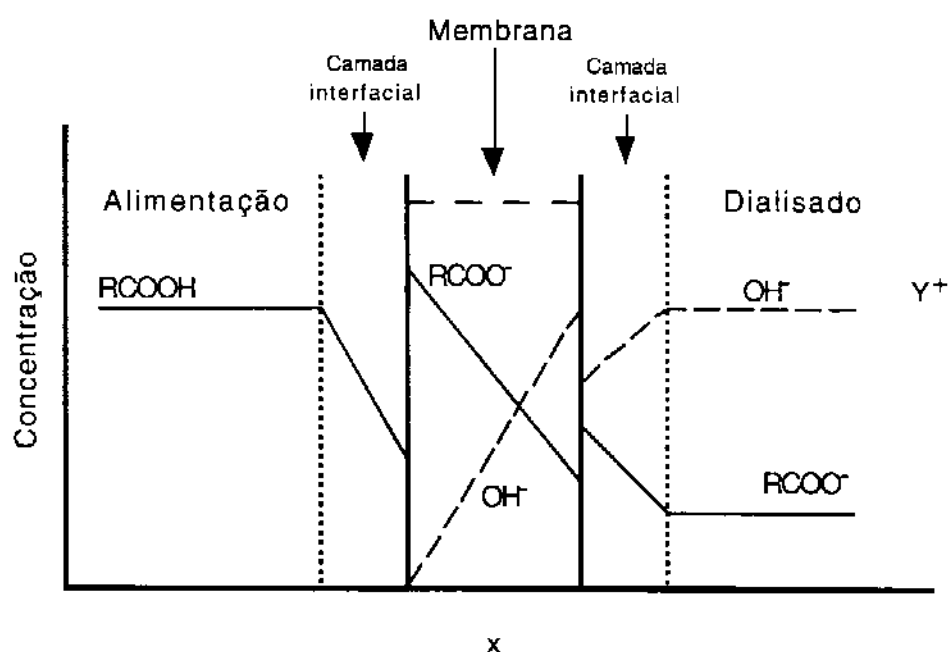
4.2.2 Perstração

Na perstração de ácido acético, vários agentes extratores foram investigados, sendo as maiores permeabilidades obtidas com bases fortes, especialmente NaOH . Esta observação pode ser compreendida, levando em consideração o mecanismo de transporte através da membrana [50].

No processo de perstração a fase extratora alcalina tem a função de gerar ânions hidroxila. Ao mesmo tempo que se inicia o transporte do ácido acético molecular presente na alimentação através da membrana, ocorre no dialisado a difusão dos ânions OH^- que se encontram em alta concentração. Estes ânions permeiam com maior facilidade a matriz catiônica da membrana movidos pela diferença de concentração entre o dialisado e a alimentação. A difusão do ácido acético, pouco dissociado, através da membrana deve ser mais lenta. A reação ácido-base deve ocorrer desta forma próximo da interface membrana/alimentação. Os íons OAc^- formados são então induzidos através de um gradiente de concentração e por razões de eletroneutralidade a permear a membrana em direção ao dialisado. A

permeabilidade do ácido depende em grande parte da concentração da base no dialisado.

No esquema abaixo está apresentado um perfil de concentrações das diferentes espécies na perstração de ácidos carboxílicos com uma base em solução aquosa.



De acordo com este mecanismo a etapa determinante é o transporte dos ânions OH^- através da membrana. O transporte destes ânions depende da força e concentração inicial da base na solução extratora.

Uma outra evidência de que o transporte do ácido através da membrana depende da passagem dos ânions hidroxila foi a perstração de ácido acético utilizando soluções de aminas como meio de extração. O transporte de ácido acético é observado somente quando se utilizam soluções aquosas de aminas. Entretanto nenhum fluxo foi observado com o

uso de uma amina pura ou soluções destas em solventes não aquosos. Isto deve-se à impossibilidade destas soluções em gerarem íons hidroxila.

Podemos resumir este processo em duas etapas: (i) a da capacidade da solução extratora em gerar hidroxilas; e (ii) a da mobilidade dos ânions dos ácidos na membrana.

Para a série de ácidos carboxílicos apresentados na Figura 20, observa-se que a permeabilidade diminui com o volume da molécula. O que também acontece em uma solução aquosa [88]. Moléculas maiores, como ácido tricloroacético, atravessam a membrana mais lentamente.

Os resultados da perstração de acetato de sódio contribuem para o entendimento do mecanismo de transporte do ácido acético através da membrana.

Para o ácido acético, a reação ácido-base foi uma contribuição extra na força motriz do transporte dos OAc^- através da membrana. Utilizando-se um ácido forte como meio de extração, temos também uma reação ácido-base na perstração de acetato de sódio. Neste caso, além da troca dos OAc^- , da alimentação, pelos ânions do ácido, no dialisado, havia o consumo de OAc^- na reação com os H^+ . A permeabilidade de H^+ foi da mesma ordem que a de OAc^- . Maior quando utilizou-se HCl e menor com HClO_4 , conforme dados da Tabela 15. A explicação deste fenômeno é o tamanho do ânion do ácido. Sendo maior, ClO_4^- troca menos com OAc^- se comparado com Cl^- . Os OAc^- apresentando uma menor taxa de permeação através da membrana, aumentam a permeabilidade dos H^+ .

Comparando dois sistemas onde uma reação pode atuar como força motriz: i) a perstração de HOAc com NaOH e ii) a perstração de NaOAc com HCl , verifica-se que a permeabilidade no segundo caso é cerca de 10 vezes maior. Esta diferença deve-se à permeabilidade dos íons H^+ através da membrana. O ácido acético formado no interior da membrana, como resultado da reação entre os OAc^- e os íons H^+ , é menos móvel e não tem

um gradiente de concentração favorável para permear em direção do dialisado.

4.2.3 Influência da força e concentração da base

Com exceção de *n,n,n',n'*-tetrametil guanidina, que é uma base muito forte ($pK_b < 1$ [73]), as demais aminas testadas não provocaram diferenças significativas na permeabilidade de ácido acético. A basicidade destas aminas é pequena (pK_b entre 3,0 e 3,3). A permeabilidade de ácido acético foi da ordem de 2 a 3 vezes menor com o uso de aminas se comparada com NaOH. Esta diferença está relacionada com a concentração de ânions hidroxila gerados pelas diferentes bases. Enquanto que uma solução aquosas de NaOH 0,17 mol/L encontra-se totalmente dissociada, aminas na mesma concentração molar apresentam somente concentrações entre 0,09 e 0,013 mol/L de ânions hidroxila. Sendo o ânion muito grande (ácido cítrico) a força da base perde importância no processo de transporte. Observam-se pequenas diferenças na permeabilidade com o uso de uma solução de base forte ou de uma amina como meio de extração, conforme dados da Tabela 8.

As permeabilidades das membranas ao ácido propiônico e ao ácido acético foram diferentes quando a concentração da base utilizada foi baixa, conforme apresentado na Figura 20. Aumentando-se a concentração da base para 1,0 mol/L, a diferença de tamanho dos ânions deixa de ter importância no processo de transporte. Na perstração de uma mistura de ácidos propiônico e acético com a mesma concentração molar (0,08) utilizando-se a membrana AMH e uma solução de NaOH 1,0 mol/L como meio de extração, obteve-se o mesmo fluxo para os dois ácidos.

Para os ácidos acético e láctico também foram observados fluxos

semelhantes com o aumento na concentração da base no dialisado. Tanto em experimentos em escala de laboratório, quanto em escala piloto (Tabela 16).

4.2.4 Influência de componentes iônicos

Uma inibição no transporte do ácido através da membrana ocorre quando NaCl estiver misturado tanto na alimentação quanto no dialisado. Neste caso, ao contrário do que se observou na diálise, os ânions Cl^- inibem a extração do ácido. No dialisado concorrem com os ânions OH^- na solubilização e passagem do OH^- através da membrana. Com menos ânions OH^- disponíveis para a reação ácido/base na interface da membrana com a alimentação, menos acetatos serão formados. Isto se reflete numa redução do fluxo do ácido através da membrana. Em um caso extremo, onde a concentração do sal foi 10 vezes maior que a da base, a inibição foi completa. Na alimentação os ânions cloreto concorrem com os acetato no transporte através da membrana.

4.3 Perstração acoplada a um fermentado

A extração seletiva de ácido acético de uma solução etanólica, apresentada na Figura 33, estimulou a aplicação da perstração em meios fermentativos. Ácidos orgânicos, quando ocorrem como produtos secundários, atuam como inibidores das culturas por aumentarem a acidez do meio. O processo de inibição se dá através da migração do ácido orgânico molecular para o interior do citoplasma das células através da

membrana celular [89].

No exemplo apresentado neste trabalho mostrou-se que a taxa de crescimento da *Propionibacterium freundenreichii* pode ser praticamente duplicado. Isto foi viabilizado pela remoção dos ácidos propiônico e acético, principais produtos deste fermentado.

O produto extraído pelo meio de extração alcalino, pode ser recuperado com o uso de membranas bipolares. Em um arranjo experimental de membranas bipolares semelhante ao apresentado na Figura 8, converte-se uma solução de acetato de sódio 6% em ácido acético 35% e hidróxido de sódio 8% [90]. A base recuperada pode ser reciclada no processo de perstração.

4.4 Extração de ácidos carboxílicos de solventes

Ácidos carboxílicos presentes em solventes, puderam ser removidos com a mesma eficiência que de meios aquosos. A extração do ácido acético de n-hexanol poderia ser alternativamente feita por extração líquido-líquido, uma vez que este produto tem baixa solubilidade em água. Obtiveram-se resultados comparáveis com a perstração em um teste de extração líquido-líquido realizado com uma solução aquosa de NaOH. As principais vantagens da perstração neste caso foram na redução das perdas do álcool e baixa contaminação. Separando a fase extratora e o álcool, a membrana reduz as perdas de solventes através da solubilização no meio de extração. Outra vantagem é a característica seletiva da membrana que impede a contaminação do álcool pelo meio de extração através da solubilização da base no álcool.

Para a eliminação de ácidos carboxílicos de meios não-aquosos solúveis em água, a perstração aparece como um método vantajoso.

5. Conclusões

- 1) A eficiência da perstração de ácidos carboxílicos através de membranas de troca iônica com um meio de extração alcalino foi demonstrada neste trabalho. No caso de ácido acético, por exemplo, o fluxo do ácido obtido em perstração com uma membrana troca aniônica R4030 foi da ordem de 26 vezes maior que em uma extração análoga com membranas líquidas de ácido oléico;
- 2) Na perstração de uma série homóloga de ácidos carboxílicos, ocorre uma redução na permeabilidade com o aumento no volume da molécula;
- 3) Na perstração de ácido acético através de uma membrana de troca aniônica, o transporte de íons hidroxila parece ter uma importância fundamental. A permeação de ácido acético depende da concentração da base no meio extrator e, em uma larga faixa de concentração, independe da concentração inicial de ácido na alimentação;
- 4) A perstração acoplada a um meio de fermentação para produção de ácidos carboxílicos praticamente duplicou a taxa de crescimento de bactérias, melhorando assim a eficiência do processo;
- 5) Foi possível, também, através de perstração, a extração seletiva de ácido acético de n-hexanol. Este método permite, em princípio, a extração de outros ácidos de meios aquosos e não-aquosos.

6. Referências^a

- [1] EBNER, H., FOLLMANN, H. Acetic acid. In: REHM, H.J., REED, G., DELLWEG, H., Eds. Biotechnology. Weinheim: Chemie, 1983. p. 387-407.
- [2] KUBICEK, P., RÖHR, M., KOMINEK, J. Citric acid. In: REHM, H.J., REED, G., DELLWEG, H., Eds. Biotechnology. Weinheim: Chemie, 1983. p. 419-454.
- [3] KING, C.J. Acetic acid extraction. In: LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C. Eds. Handbook of Solvent Extraction. New York: Wiley Interscience, 1983. p. 567-573.
- [4] EYSMONDT, J., VASIC-RACKI, D., WANDREY, C. The continuous production of acetic acid by electrodialysis integrated fermentation. Modeling and computer simulation. Chem. Biochem. Eng., Q. 7, (3), p. 139-148, 1993.
- [5] STRATHMANN, H., GUDERNATSCH, W. Continuous removal of ethanol from bioreactor by pervaporation. Biop. Technol., v. 11, p. 67-89, 1991.
- [6] KARTES, A.S., KING, C.J. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. Biotechnol. Bioeng. , v. 28, p. 269-282, 1986.

^a Elaboradas segundo norma da ABNT, 1988-1989, NBR-6023/89 e abreviações das revistas segundo lista de periódicos do Chemical Titles.

- [7] MILES LABORATORIES, Inc., Baniel, A.M. Process for the extraction of organic acids from aqueous solution. Int. Cl.³ C07C51/48, C07C59/08, C07C59/245, C07C59/265 // C12P7/42, C12P7/46, C12P7/48. EP n. 0 049 429. 14 abr. 1981; 12 set. 1984. Bulletin 84/37.

- [8] FAHIM, M.A., QADER, A., HUGHES, M.A. Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solutions by several solvents, Sep. Sci. and Technol., v. 27, p. 1809-1821, 1992.

- [9] DOW CHEMICAL COMPANY, Grinstead, R.R., Creek, W. Extraction of carboxylic acids from dilute aqueous solutions. Int. Cl. C07c51/48. US n. 3,816,524. 31 ago. 1972; 11 jun. 1974.

- [10] WARDELL, J.M., KING, C.J. Solvent equilibria for extration of carboxylic acids from water, J. Chem. Eng. Data, v. 23, n. 2, p. 144-149, 1978.

- [11] RICKER, N.L., MICHAELS, J.N., KING, C.J. Solvent properties of organic bases for extraction of acetic acid from water. J. Sep. Proc. Technol., v. 1, n. 1, p. 36-41, 1979.

- [12] HUTTER, J.C., VANDEGRIFT, G.F. Decontamination of Groundwater by using Membrane-assisted solvent extraction. In: ACS Symp. Ser. v. 509, Cap. 4, p. 47-60, 1992.

- [13] WINSTON HO, W.S., LI, N.N. Definitions. In: WINSTON HO, W.S., Sirkar, K.K. Eds. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 597.

- [14] MARR, R.J., DRAXLER, J. Applications. In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K. Eds. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 701-717.

- [15] CHAUDHURI, J.B., PYLE, D.L. Emulsion liquid membrane extractions of organic acids - I. A theoretical model for lactic acid extraction with emulsion swelling. Chem. Eng. Sci., v. 47, n.1, p. 41-48, 1992.

- [16] WIENCEK, J.M. QUTUBUDDIN, S. Microemulsion liquid membrane. I. Application to acetic acid removal from water. Sep. Sci. Technol., v. 27, n. 10, p. 1211-1228, 1992.

- [17] NEPLENBROEK, A.M., BARGEMAN, D., SMOLDERS, C.A. Supported liquid membranes: instability effects. J. Membr. Sci., v. 67, p. 121-132, 1992.

- [18] BABCOCK, W.C., BAKER, R.W., LACHAPELLE, E.D. SMITH, K.L. Coupled transport membranes II: The mechanism of uranium transport with a tertiary amine. J. Membr. Sci., v. 7, p. 71-87, 1980.

- [19] MOLINARI, R., BARTOLO, L. DRIOLI, E. Coupled transport of amino acids through a supported liquid membrane. I. Experimental optimization. J. Membr. Sci., v. 73, p. 203-215, 1992.

- [20] MONSANTO COMPANY, Ho, S.V. Supported liquid membrane and separation process employing same. Int. Cl.⁵ B01D61/38, B01D69/08. EP n. 0 561 759 A1. 19 mar. 1993; 22 set. 1993. Bulletin 93/38.

- [21] SENGUPTA, A., BASU, R., PRASAD, R., SIRKAR, K.K. Separation of liquid solutions by contained liquid membrane. Sep. Sci. Technol., v. 23, n. 12 & 13, p. 1735-1751, 1988.
- [22] BASU, R., SIRKAR, K.K. Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid. AIChE J., v. 37, n. 3, p. 383-393, 1991.
- [23] PAPADOPOULOS, T., SIRKAR, K.K. Separation of a 2-propanol/n-heptane mixture by liquid membrane perstraction. Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, p. 663-673, 1993.
- [24] CAHN, R.P., LI, N.N. Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique. Sep. Sci. Technol., v. 9, p. 505-519, 1974.
- [25] MAJUMDAR, S., SIRKAR, K.K. Hollow-fiber contained liquid membrane. In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K. Eds. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 800.
- [26] ACHARYA, H.R., STERN, S.A. Separation of liquid benzene/cyclohexane mixtures by perstraction and pervaporation, J. Membr. Sci., v. 37, p. 205-232, 1988.
- [27] EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, Black, L.E., Schucker, R.C. Selective separation of multi-ring aromatic hydrocarbons from distillates by perstraction, Int. Cl.⁵ C07C7/1444. US n. 4,962,271. 19 dez. 1989; 9 out. 1990.

- [28] ALLIED CHEMICAL CORPORATION, Lee, L.T.C., Ho, W.S., Liu, K.J. Membrane solvent extraction. Int. Cl.² B01D11/04; B01D13/00; B01D13/04. US n. 3,956,112. 13 mar. 1975; 11 maio 1976.
- [29] NOMURA, Y., IWAHARA, M., HONGO, M. Acetic acid production by an electrodialysis fermentation method with a computerized control system, Appl. Environ. Microbiol., v. 54, p. 137-142, Jan., 1988.
- [30] KEDEM, O., BROMBERG, L. Ion-exchange membranes in extraction process, J. Membr. Sci., v. 78, p. 255-264, 1993.
- [31] YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT Co. Ltd., Kedem, O., Bromberg, L., Eyal, A.M. Liquid-liquid extraction across ion-exchange membranes. Int. Cl.⁵ B01D11/04. EP n. 0574717A2. 18 maio 1993; 22 dez. 1993.
- [32] FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH, Biselli, M., Thoemmes, J., Wandrey, C. Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Ammonium aus waessrigen Fluessigkeiten. Int. Cl.⁵ B01D61/24, C12M1/12. EP n. 0458241. 25 maio 1990; 21 maio 1991.
- [33] BERGER, J., FELDKAMP, T., LOHSE, F., MUELLER, M. Verfahren zur Anreicherung oder Trennung von organischen Stoffgemischen. Int. Cl.⁵ B01D61/24, B01D71/32, C07C51/42. EP n. 0463988 A3. 19 jun. 1990; 11 jun. 1991.

- [34] BLEHA, M.,TISCHENKO, G.A. Neutralization dialysis for desalination, J. Membr. Sci., v. 73, p. 305-311, 1992.
- [35] HUANG, R.Y.M., YEOM, C.K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. II. Permeation of acetic acid-water mixtures, J. Membr. Sci., v. 58 p. 33-47, 1991.
- [36] HUANG, R.Y.M., MOREIRA, A., NOTARFONZO, R. Pervaporation separation of Acetic acid -water mixtures using modified membranes. I Blended polyacrylic acid (PAA) Nylon 6 membranes, J. Appl. Polym. Sci., v. 35, p. 1191-200, 1988.
- [37] MIYOSHI, H., BÖDDEKER, K.W., HATTENBACH, K., WENZLAFF, A. Pervaporation of water-carboxylic acids solutions with ion exchange membranes, Membrane, v. 3, n. 2, p.109-115, 1988.
- [38] BRANDT, D.C., ADELMAN, D.C. Separation acetic acid by pervaporation using Nafion perfluorinated membranes, Proceedings of 6 Int. Conf. Perv., p. 262-274, 1992
- [39] DENG, S., SOURIRAJAN, S., MATSUURA, T. A study of polydimethylsiloxane/aromatic polyamide laminated membranes for separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation process, Sep. Sci. Technol., v. 29, p. 1209-1216, 1994.
- [40] STRATHMANN, H. Ion-exchange membranes. In: WINSTON HO, W.S., SIRKAR, K.K. Eds. Membrane Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 230-245.

- [41] KESTING, R.E. Synthetic polymeric membranes. New York: McGraw-Hill Book Company, 1971. p. 181-226.
- [42] DONNAN, F.G. Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen physiologie. Z. Elektrochemie, p. 572-81, 1911.
- [43] WALLACE, R. M. Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium. I & EC Process design and development, v. 6, n. 4, p. 423-31, 1967.
- [44] LAKE, M.A., MELSHEIMER, S.S. Mass transfer characterization of Donnan dialysis. AIChE J., v. 24, n. 1, p. 130-137, 1978.
- [45] MEARES, P. Transport in Ion-exchange polymers. In: CRANK, J., PARK, G.S. Diffusion in polymers, New York: Academic Press, 1968. p. 373-428.
- [46] BAUER, B., STRATHMANN, H., EFFENBERGER, F. Anion-Exchange Membranes with Improved Alkaline Stability. Desalination, v. 79, p. 125-144, 1990.
- [47] HELFFERICH, F. Ion exchange. New York: McGraw-Hill Book Company, 1962.
- [48] SIMONS, R. Preparation of a high performance bipolar membrane. J. Membr. Sci., v. 78, p. 13-23, 1993.

- [49] STRATHMANN, H., RAPP, H.J. , BAUER, B. Entwicklung von bipolaren Membranen und ihre technische Nutzung. Dechema Monographien. v. 125, p. 83-100, 1992.

- [50] MÉTAYER, M., LANGEVIN, D., LABBÉ, M., POLLET, B. Extraction and separation of non-ionic solutes, using reaction with a counterion in an ion exchange membrane. In: Ion exchange for industry. London: Ellis Horwood Limited, 1988. p. 535-551.

- [51] MULDER, M. Basic principles of membrane technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. p. 196.

- [52] MEARS, P. Trends in ion-exchange membrane science and technology. In: FLETT, D.S., MIMM, C. Ion exchange membranes. London: Ellis Horwood Limited, 1983. p. 9-30.

- [53] SIKDAR, S.K. Saturation Kinetics of acetic acid transport through perfluorosulfonated ion exchange membranes. Sep. Sci. Technol., v. 21, n. 9, p. 941-951, 1986.

- [54] QIN, R., ZANDER, A.K., SEMMENS, M.J., CUSSLER, A.L. Separating acetic acid from liquids. J. Membr. Sci., v. 50, p. 51-55, 1990.

- [55] CHIARIZIA, R., GASTAGNOLA, A., DANESI, P.R., HORWITZ, E.P. Mass transfer rate through solid supported liquid membrane: influence of carrier dimerization and feed metal concentration on membrane permeability . J. Membr. Sci., v. 14, p. 1-11, 1983.

- [56] DANESI, P.R., HORWITZ, E.P., RICKERT, P.G. Rate and mechanism of facilitated americium (III) transport through a supported liquid membrane containing a bifunctional organophosphorus carrier. J. Phys. Chem., v. 87, p. 4708-4715, 1983.

- [57] DANESI, P.R., HORWITZ, E.P., VANDEGRIFT, G.F. Mass transfer rate through liquid membranes: Interfacial chemical reactions and diffusion as simultaneous permeability controlling factors. Sep. Sci. Technol., v. 16, n. 2, p. 201-211, 1981.

- [58] WINDMÖLLER, D. Pervaporação pressurizada. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, UNICAMP, 1991.

- [59] WINDMÖLLER, D., GALEMBECK, F. Pervaporation of ethanol and acetone above normal boiling temperatures. Sep. Sci. Technol. v. 27, n. 10, p. 1183-1196, 1992.

- [60] PALL CORPORATION, Degen, P.J., Gsell, T.C., Chambers, J.K. Degen, P.J., Gsell, T.C. and Chambers, H. Microporous membrane, method of manufacture and method of use. Int. Cl.⁵ B01D71/56. US n. 5,128,041. 15 maio 1991; 7 jul. 1992.

- [61] BONATO, P.S. Cromatografia gasosa. In: Collins, C.H., Braga, G.L., Bonato, P.S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: Editora da UNICAMP, 1990. p. 143-181.

- [62] LIMA, U.A. Tecnologia das fermentações, v.1. São Paulo: Editora da USP, 1975. p. 10.

- [63] TOKUYAMA SODA CO., LTD. Neosepta Ion-exchange membranes. Catálogo de membranas. Japão.
- [64] MORGANE. Ion-exchange membranes. Catálogo de membranas. França.
- [65] Pall Raipore. Ion-exchange membranes. Catálogo de membranas. EUA.
- [66] TSURU, T., URAIRI, M., NAKAO, S. , KIMURA, S. Ion separation by reverse osmosis with mono and bipolar membranes. New Dev. Ion Exch. Proc. Int. Conf., 465-701, 1991.
- [67] ADAMSON, A.W. Physical chemistry of surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1982. p. 12.
- [68] EDWARD, J.T. Volumes and the Stokes-Einstein equation. J. Chem. Educ. v.47, n. 4, p. 261-270, 1970.
- [69] COCKREM, M.C.M., FLATT, J.H., LIGHTFOOT, E.N. Solvent selection for extraction from dilute solution, Sep. Sci. Technol., v. 24, p. 769-807, 1989.
- [70] DAVIS, M.M. Brönsted acid-base behavior in "inert" organic solvents. In: LAGOWSKI, J.J. The chemistry of nonaqueous solvents, v. III. New York: Academic Press, 1970. p. 2-137.

- [71] YERGER, E.A., BARROW, G.M. Acid-base reaction in non-dissociating solvents n-butylamine and acetic acid in carbon tetrachloride and chloroform. J. Am. Chem. Soc., v. 77, p. 6206-6207, 1955.
- [72] REEVES, L.W. Studies of hydrogen bonding in carboxylic acids. Trans. Far. Soc., v. 55, p. 1684-1688.
- [73] GYENES, I. Titrationen in nichtwässrigen Medien. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1970. p. 42.
- [74] KUCHARSKY, J., SAFARIK, I. Titrationen in non-aqueous solvents. New York: Elsevier Publishing Company, 1965. p.29.
- [75] HUBER, W. Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft, 1964. p. 15.
- [76] MURIS, E. Análise química de n-hexanol, RWE DEA Aktiengesellschaft für Mineralöl und Chemie, 10.4.94.
- [77] BUCHTA, K. Lactic acid. In: REHM, H.J., REED, G. Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vol. Weinheim: Verlag Chemie, 1983. p. 410-417.
- [78] SHANKAR, P.A., BAMBHA, P.P., NAMBU DRIPAD, V.K.N. Production of vitamin B₁₂ by propionibacterium shermanii in whey. Indian J. Dairy Sci., v. 27, n.1, p. 35-40.

- [79] CRUEGER, W., CRUEGER, A. Biotechnologie-Lehrbuch der angewandten Mikrobiologie. München: R. Oldenbourg Verlag, 1989. p. 210-218.
- [80] LEWIS , V. P. , YANG, S. T. Propionic acid fermentation by *Propionibacterium acidipropionici*: effect of growth substrate. Appl. Microbiol. Biotechnol. v. 37, p. 437-442, 1992.
- [81] QUESADA-CHANTO, A., AFSCHAR, A.S., WAGNER, F. Microbial production of propionic acid and vitamin B₁₂ using molasses or sugar. Appl. Microbiol. Biotechnol. v. 41, p. 378-383.
- [82] QUESADA-CHANTO, A., AFSCHAR, A.S., WAGNER, F. Produktion von Propionsäure und Vitamin B₁₂ aus Zucker oder Abfallmelasse in kontinuierlicher Kultur. Chem. Ing. Tech., v. 66, p. 345-348, 1994.
- [83] JANDER, G. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 1985. p. 51-52.
- [84] SATA. T., OGURA, S., KISHIMOTO, F. Properties of composite membranes from ion exchange membrane and conductins polymers. III. Changes in acid transport. J. Membr. Sci., v. 84, p. 259-269, 1993.
- [85] KOBUCHI, Y., MOTOMURA, H., NOMA, Y., HANADA, F. Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis. J. Membr. Sci., v. 27, p. 173-179, 1986.

- [86] KESSLER, S.B., KLEIN, E. Theory. In: LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C. Eds. Handbook of Solvent Extraction, New York: Wiley Interscience, 1983. p. 168.
- [87] CUSSLER, C. Diffusion, Cambridge: Cambridge University Press, 1984. p. 19.
- [88] DUNN, L.A., STOKES, R.H. The diffusion of monocarboxylic acids in aqueous solution at 25 °. Aust. J. Chem., v. 18, p. 285-296, 1965.
- [89] SCHÜGERL, K., KRETZMER, G., FREITAG, R., SCHEPER, T. Integrierte biotechnologische Produktionsprozesse. Chem.-Ing.-Tech. v. 66, n. 12, p. 1585-1592, 1994.
- [90] KASSOTIS, J., GREGOR, H., CHLANDA, F.P. Electrodialytic water splitting. J. Electrochem. Soc., v. 131, p. 2810-2814, 1984.