

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Juliana dos Santos Barbosa

**EXTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
SURFATANTES: ensaios em bancada e em planta piloto**

Belo Horizonte
2015

Juliana dos Santos Barbosa Coelho

**EXTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
SURFATANTES: ensaios em bancada e em planta piloto**

Versão Final

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Adriane Salum

Belo Horizonte
2015

C672e

Coelho, Juliana dos Santos Barbosa.

Extração de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes [recurso eletrônico]: ensaios em bancada e em planta piloto / Juliana dos Santos Barbosa Coelho. - 2015.

1 recurso online (173 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Adriane Salum.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexo: f.144-173.

Bibliografia: f. 134-143.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Ácido láctico – Teses.
3. Membranas (Tecnologia) – Teses. I. Salum, Adriane. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Letícia Alves Vieira - CRB-6/2337
Biblioteca Prof. Mário Werneck - Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***“EXTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO PELA TÉCNICA DE
MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES: ENSAIOS
EM BANCADA E EM PLANTA PILOTO”***

Juliana dos Santos Barbosa Coelho

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

164ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30 DE MARÇO DE 2015 POR:

Prof. Dra. Tânia Lúcia Santos Miranda
DEQ/UFMG

Pesq. Dra. Cibele Kortaen

Prof. Dra. Adriane Salum
Orientadora - DEQ/UFMG

Dedico este trabalho ao meu amado esposo Antônio Carlos, aos meus pais, João e Lurdes, aos meus irmãos Flávia e André, pelo apoio, incentivo, carinho, compreensão, força e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre me guiando, fortalecendo os meus caminhos e pela graça recebida de conseguir terminar mais uma etapa na minha vida.

À professora Adriane Salum, minha orientadora, mestre e guia, pelo seu exemplo como pessoa, como professora, como mulher, pela orientação e paciência e por todos os momentos dedicados a mim e à realização deste projeto. Agradeço, também, pela gentileza em me compreender, ensinar e apoiar nos inúmeros momentos de dificuldades. Acima de tudo, agradeço a oportunidade de conhecer o verdadeiro trabalho em grupo e em equipe, verdadeira confiança, companheirismo, coragem, persistência e cumplicidade. Obrigada por tudo!

Ao meu amado, Antônio Carlos, “Carlinhos”, por estar sempre ao meu lado, me incentivando, apoiando e dando forças nos momentos mais difíceis, não me deixando desistir dos meus sonhos e por me dar tanta felicidade, enchendo meu coração de alegria pelo simples fato de tê-lo ao meu lado. Pela cumplicidade e carinho, fazendo com que esse sonho fosse conquistado. Não teria sido possível sem você!

Aos meus pais, João Paulo e Lurdes, pelo amor e apoio incondicional. Por entenderem a minha ausência física nos momentos especiais. Pelo incentivo e fé em mim, por nunca me deixarem desistir, por acreditar sempre que posso vencer, enfim, por sempre torcerem pelo meu êxito. Obrigada pela força e por serem a base de tudo na minha vida, amo-os demais.

Aos meus irmãos, Flávia e André, por sempre torcerem e acreditarem em mim e pelo amor e carinho a mim confiados. À Flavinha, por estar sempre me ajudando a ver o lado bom das coisas e ter fé em mim e nos meus projetos. Ao André, a quem Deus enviou às nossas vidas, pelo apoio, carinho e acreditar que seria possível. Muito obrigado, amo vocês!

A todos os meus familiares e amigos, pelo carinho, incentivo e auxílio durante todo o trabalho.

À professora Tânia Lúcia Santos Miranda, pela contribuição, apoio, incentivo, disposição e alegria única de viver!

À amiga Cibele Konzen, pela amizade e carinho, pelos ensinamentos a mim passados, por me ajudar nos momentos de dúvidas pessoais, experimentais e científicas, pelos tantos momentos de alegria. Muito obrigada por me ajudar a alcançar esta conquista!

Ao Estêvão Magno Rodrigues Araújo, pelo constante apoio no laboratório, pelas sugestões, ensinamentos, por toda a sua cooperação durante as várias etapas deste trabalho. Muito obrigado!

Ao Julio César Balarini, pelas experiências compartilhadas, pela gentileza do sorriso amigo, companheirismo, pelas conversas e amizade.

À minha amiga Clara Azevedo Mendes de Castro, pelo companheirismo, amizade, cumplicidade e auxílio na execução da parte experimental. Pelos momentos de descontração, pelas risadas, e por tornar tão agradável a rotina do laboratório. Obrigada por me ajudar a tornar possível esta conquista.

Ao colega Matheus Avelino Barbosa, pela colaboração na execução dos experimentos.

Ao colega Fabrício Eduardo Bortot Coelho, pelo companheirismo e convívio no laboratório.

Ao Geraldo Luiz da Silva, pelos ensinamentos, disposição, apoio. Pela sua alegria e presteza em todos os momentos de execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química, à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo suporte que tornaram possível a realização desta pesquisa.

RESUMO

No presente trabalho, foi estudada a extração de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes, a partir de soluções aquosas sintéticas que simulam o mosto fermentado, cuja concentração é aproximadamente 10% m/v. Para tal, foi necessário adaptar o método de doseamento de ácido láctico proposto pela Farmacopeia Brasileira (2010). Observou-se que este pode ser adaptado com bons resultados, para permitir a realização das análises necessárias ao processo (determinação de soluto nas fases externa e interna), podendo ser utilizados um tempo de repouso de 10 minutos, massas superiores e inferiores à estipulada pelo método (1g), volumes ao invés de massas, soluções de ácido láctico de concentrações mais elevadas e/ou básicas, com retirada de alíquotas de, no mínimo, 2 mL. Uma vez determinado o método de doseamento do soluto, realizaram-se ensaios em bancada, verificando a influência de diferentes tempos de permeação, da concentração de extratante, da concentração da fase interna e de sua composição (uso de soluções de NaOH em detrimento ao uso de soluções de acetato de sódio), do tipo e concentração de surfatante (ECA[®]4360 e Infineum[®] C9268), do tipo e concentração de diluente (Escaid[™]110, Exxsol[™]D80 e Exxsol[™]D100), e da adição de NaCl na fase externa para aumentar a sua força iônica. Nesses ensaios, foram estabelecidas como melhores condições, dentre as estudadas, um tempo de permeação de 10 minutos, concentração de extratante Alamine[®] 336 de 20% m/m, fase interna constituída por hidróxido de sódio 4 mol. L⁻¹, e concentração de NaCl de 1,2 mol.L⁻¹, equivalente a 30% da concentração de NaOH utilizada na fase interna. Foi observada a influência da adição de NaCl na fase externa na diminuição significativa do inchamento da emulsão primária e no aumento da extração do soluto. Com relação ao tipo de diluente, não se observou uma diferença significativa nos resultados. Dentre os surfatantes investigados, praticamente não houve variação com relação ao percentual de extração; o inchamento com o Infineum[®]C9268 foi maior assim como o índice de enriquecimento. Optou-se pela sua utilização devido à maior facilidade de aquisição, com uma concentração de 1% m/m. Para os ensaios em escala piloto, em coluna mecanicamente agitada, a melhor condição de extração foi obtida para a razão $F_d/F_c = 1/1$ e vazão total $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$, para a qual foi possível obter em torno de 60% de extração de ácido láctico, 169% e 27,3 % de enriquecimento e inchamento da fase interna, respectivamente, e 0,21% de quebra da emulsão primária.

Palavras-chave: ácido láctico, Alamine[®]336, membranas líquidas surfatantes

ABSTRACT

In the present work, the extraction of lactic acid, by liquid surfactant membranes technique, from synthetic aqueous solutions that simulate the fermented mash, whose concentration is approximately 10%w/v, was studied. For this purpose, it was necessary to adapt the lactic acid dosage method proposed by the Brazilian Pharmacopeia (2010). It was observed that such a method can be adapted with good results, so that the process needed analyses can be carried out (solute determination in the external and in the internal phases), being possible to use a rest time of 10 minutes, higher or lower masses than those stipulated by the method (1 g), volumes instead of masses, lactic acid solutions with higher and/or basic concentrations, with sampling of, at least, 2 mL. Once the solute dosage method was determined, bench scale tests were carried out, verifying the influence of different permeation times, extractant concentration, internal phase concentration and composition (use of NaOH solutions rather than sodium acetate solutions), surfactant type and concentration (ECA[®]4360 e Infineum[®]C9268), diluent type and concentration (Escaid[™]110, Exxsol[™]D80 e Exxsol[™]D100), and NaCl addition to the external phase to increase its ionic force. In these tests, a permeation time of 10 minutes, a concentration of Alamine[®] 336 extractant of 20% w/w, an internal phase constituted of 4mol.L⁻¹ sodium hydroxide solution, and NaCl concentration of 1.2 mol. L⁻¹, equivalent to 30% of the NaOH concentration, used in the internal phase, were established as the best conditions, among the studied ones. The influence of NaCl addition to the external phase on the significant reduction of the primary emulsion swelling and on the increasing of solute extraction was observed. No significant difference was observed with respect to the diluent type. Among the investigated surfactants, practically, there was no variation with respect to the extraction percentage; swelling was greater with Infineum[®]C9268 as well as the enrichment content. The choice for its use was due to the higher ease of acquisition, with a concentration of 1% w/w. For the pilot scale tests, in a mechanically agitated column, the best extraction condition was obtained for a Fd/Fc = 1/1 ratio and total flow of Ft = 2 L.h⁻¹. For these conditions, a lactic acid extraction around 60%, an internal phase enrichment of 169%, a swelling of 27.3% and a 0.21% primary emulsion breakage were obtained.

Keywords: lactic acid, Alamine[®]336, liquid surfactant membranes

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Representação esquemática de extração por membrana líquida	22
FIGURA 1.2: Diagrama esquemático de uma membrana líquida surfatante (MLS)	23
FIGURA 3.1: Formas espaciais dos enantiômeros do ácido lático.	26
FIGURA 3.2: Potenciais produtos do ácido lático e suas rotas de obtenção	28
FIGURA 3.3: Síntese química do ácido lático pela hidrólise da lactonitrila	32
FIGURA 3.4: Etapas de purificação do ácido lático por precipitação	34
FIGURA 4.1: Representação de uma membrana líquida surfatante	40
FIGURA 4.2: Representação esquemática da obtenção de uma emulsão múltipla do tipo A/O/A.	42
FIGURA 4.3: Representação esquemática da utilização de MLS.	44
FIGURA 4.4: Fenômenos de quebra das emulsões	48
FIGURA 4.5: Micelas de surfatante nas interfaces A/O e O/A. (a) Emulsão múltipla A/O/A, (b) Emulsão múltipla O/A/O.	50
FIGURA 4.6: Permeação simples	52
FIGURA 4.7: Permeação simples com reação química.	53
FIGURA 4.8: Transporte facilitado simples.	53
FIGURA 4.9: Transporte facilitado simples com reação química.	54
FIGURA 4.10: Cotransporte.	55
FIGURA 4.11: Contratransporte.	55
FIGURA 4.12: Desenho esquemático do perfil de concentração do soluto em uma membrana líquida surfatante	58
FIGURA 4.13: Mecanismo de cotransporte para a extração do ácido lático (HLa) pela Alamine® 336 (R3N)	59
FIGURA 4.14: Mecanismo de contratransporte para a extração de ácido lático pela Alamine® 336.	61
FIGURA 4.15: Representação esquemática do guia de decisão para seleção do extrator	65
FIGURA 4.16: Representação esquemática de uma coluna Kühni	67
FIGURA 4.17: Foto dos internos da Coluna Kühni	68
FIGURA 5.1: Representação esquemática da coluna kuhni	81
FIGURA 5.2: Representação esquemática da montagem do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes em modo contínuo	83
FIGURA 5.3 - Fenômeno de emulsificação da fase externa: (a) glóbulos com tamanho aumentado, distribuição irregular e coalescência na parte superior da foto; (b) inundação da coluna em andamento	85
FIGURA 6.1 - Percentual de extração, inchamento e enriquecimento <i>versus</i> tempo de permeação.	89
FIGURA 6.2 - Percentual de extração <i>versus</i> % m/m de extratante presente na composição da membrana utilizando tempo de permeação de 10 e 20 minutos.	90
FIGURA 6.3 - Percentual de inchamento <i>versus</i> concentração de extratante, para os tempos de permeação de 10 e 20 minutos.	91
FIGURA 6.4 - Percentuais de extração e de inchamento <i>versus</i> a concentração de acetato de sódio presente na fase interna.	94
FIGURA 6.5 - Percentual de extração de ácido lático <i>versus</i> a concentração de surfatante para os dois reagentes investigados	96

FIGURA 6.6 - Percentual de inchamento <i>versus</i> a concentração de surfatante para os dois reagentes investigados	96
FIGURA 6.7 - Desempenho dos diluentes Escaid™ 110, Exxsol™ D80 e Exxsol™ D100 com relação à extração de ácido láctico e ao inchamento da emulsão primária	98
FIGURA 6.8 – Desempenho de diferentes fases internas (acetato de sódio e hidróxido de sódio) com relação ao percentual de extração de ácido láctico e do inchamento da fase interna	100
FIGURA 6.9 - Percentuais de extração, inchamento e enriquecimento <i>versus</i> concentração de NaOH na fase interna	102
FIGURA 6.10 – Variação das massas de ácido láctico na fase externa e interna <i>versus</i> a concentração de NaOH na fase interna	102
FIGURA 6.11 - Percentuais de extração, inchamento e enriquecimento <i>versus</i> o tempo de permeação	104
FIGURA 6.12 - Percentual de extração de ácido láctico <i>versus</i> concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.	108
FIGURA 6.13: - Percentual de inchamento da emulsão primária <i>versus</i> concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.	108
FIGURA 6.14 - Percentual de enriquecimento da fase interna em ácido láctico <i>versus</i> concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.	109
FIGURA 6.15- Percentual de extração de ácido láctico <i>versus</i> concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.	112
FIGURA 6.16 - Percentual de inchamento de fase interna <i>versus</i> concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.	112
FIGURA 6.17 - Percentual de enriquecimento de ácido láctico <i>versus</i> concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.	113
FIGURA 6.18 - Variação da fração de fase dispersa local (%) em função do ponto de amostragem, para diferentes razões de vazões F_d/F_c e vazões totais.	117
FIGURA 6.19 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 0,8/2$ e $F_t \sim 3 \text{ L.h}^{-1}$	119
FIGURA 6.20 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1,3/2$ e $F_t \sim 3 \text{ L.h}^{-1}$	120
FIGURA 6.21 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/1$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$	122
FIGURA 6.22 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/1$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$	123
FIGURA 6.23 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$	124

FIGURA 6.24 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/2$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$	125
FIGURA 6.25 - Fenômeno de oclusão da fase externa no sedimentador de topo.	126
FIGURA A 3.1. Determinação da pureza do ácido láctico para os diferentes volumes (massas) iniciais de amostra	163
FIGURA A 3.2. Comparação dos valores esperados e obtidos do ensaio de determinação da pureza	164
FIGURA A 3.3. Influência do tempo de repouso nas determinações	166
FIGURA A 3.4. Influência de menor quantidade de massa na determinação das análises	167
FIGURAS A 3.5. Comparação dos valores esperados e obtidos no ensaio de determinação do ácido láctico com uso de alíquota de 1 mL a fim de analisar a exatidão do método	170
FIGURAS A 3.6. Comparação dos valores esperados e obtidos no ensaio de determinação do ácido láctico com uso de alíquota de 2 mL a fim de analisar a exatidão do método	171
FIGURA A 3.7. Comparação dos valores determinados e teóricos no ensaio de determinação do ácido láctico em amostras contendo hidróxido de sódio	172

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: Propriedades Físico-Químicas dos Principais Diluentes Utilizados	47
TABELA 4.2: Classificação dos agentes emulsificantes segundo os valores de HLB.	51
TABELA 4.3: Composição das Fases e Condições Experimentais no Sistema MLS	69
TABELA 4.4: Condições Adotadas nos Melhores Resultados de Extração de Ácido Lático	70
TABELA 5.1 – Parâmetros fixados e condições investigadas nos ensaios realizados em bancada.	77
TABELA 5.2 - Composição da fase membrana e condições operacionais fixadas	79
TABELA 6.1 - Condições experimentais dos ensaios para a avaliação da influência do tempo de permeação na extração de ácido lático	87
TABELA 6.2 - Condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da concentração de extratante.	90
TABELA 6.3 - Condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da concentração de fase interna constituída por acetato de sódio.	93
TABELA 6.4 - Condições experimentais dos ensaios para avaliação da concentração e do tipo de surfatante	95
TABELA 6.5: Condições experimentais dos ensaios de influência do diluente na extração de ácido lático.	97
TABELA 6.6: Condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da composição da fase interna na extração de ácido lático.	99
TABELA 6.7: Condições experimentais dos ensaios para avaliar a influência da concentração de NaOH na fase interna	101
TABELA 6.8: Condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência do tempo de permeação quando a fase interna é uma solução de hidróxido de sódio	104
TABELA 6.9: Massas de cloreto de sódio adicionadas à fase externa por litro de fase contínua preparada, para cada concentração de NaOH na fase interna utilizada	106
TABELA 6.10: Condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da adição de NaCl na fase externa para diferentes concentrações de NaOH na fase interna	107
TABELA 6.11: Condições experimentais dos ensaios para avaliação do efeito da diminuição da concentração do surfatante Infineum C9268, de 2% m/m para 1% m/m, utilizando-se fases externas com adições de NaCl equivalentes a 30 e 50% das concentrações iniciais de hidróxido de sódio.	111
TABELA 6.12: Comparação dos resultados obtidos das variáveis respostas analisadas para a concentração de NaOH de 4 mol. L ⁻¹	114
TABELA 6.13: Condições iniciais de operação na coluna mecanicamente agitada, em modo contínuo, definidas a partir de estudos de bancada e de dados da literatura (TRINDADE, 2002: MIRANDA <i>et al.</i> , 1998: KONZEN, 2013)	115
TABELA 6.14: Dados comparativos para os experimentos de extração de ácido lático na unidade piloto	127
TABELA A 2.1. Volumes de ácido lático PA utilizados nos ensaios para determinação de sua pureza, e massas e concentrações massa/volume mínimos correspondentes	154
TABELA A 2.2. Volume de ácido lático PA utilizado nos ensaios para avaliação da influência do tempo de repouso da solução contendo ácido lático antes da titulação e massa e concentração massa/volume mínimos correspondentes	155

TABELA A 2.3. Volumes de ácido láctico PA utilizados nos ensaios para análise da influência no método do uso de massas menores de amostra, e massas e concentrações massa/volume mínimos correspondentes	156
TABELA A 2.4. Volumes de ácido láctico PA, massas correspondentes, volumes e concentrações das soluções preparadas visando à determinação do ácido em soluções de concentrações mais elevadas	157
TABELA A 2.5. Concentrações de ácido láctico nas soluções finais nas determinações realizadas a partir de alíquotas de soluções de ácido láctico com concentrações mais elevadas desse ácido	158
TABELA A 2.6. Volumes de amostra de ácido láctico e massas correspondentes, concentrações das soluções contendo previamente hidróxido de sódio (solução 4,0 mol.L ⁻¹) e concentrações de ácido láctico nas soluções finais preparadas	159
TABELA A 2.7. Concentrações de ácido láctico nas soluções finais soluções nos ensaios realizados com soluções de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹	160
TABELA A 3.1. Resultados dos ensaios para determinação da pureza do ácido láctico PA	161
TABELA A 3.2. Massas de ácido láctico calculadas para uma pureza de 100%, massas determinadas, médias, desvios padrão e erros de cada condição	163
TABELA A 3.3. Tempos de repouso investigados, médias das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata, desvios padrão e erros	164
TABELA A 3.4. Massas teóricas de ácido láctico para uma pureza de 92%, médias das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata, desvios padrão e erros	167
TABELA A 3.5. Volumes de HCl titulados para alíquotas de 1 mL e 2 mL tomadas das soluções de 50 mL preparadas a partir dos volumes de ácido láctico PA apresentados	168
TABELA A 3.6. Médias, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas, e os desvios padrão e erros, para as alíquotas de 1 mL	168
TABELA A 3.7. Médias, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas, e os desvios padrão e erros, para as alíquotas de 2 mL	169
TABELA A 3.8. Condições dos ensaios com soluções básicas, resultados dos ensaios, desvios e erros.	171

LISTA DE NOTAÇÕES

Φ - *hold-up*

ε - Quebra de emulsão

HLa - Ácido láctico

A/O - Emulsão formada por fase aquosa dispersa em uma fase orgânica

A/O/A - Emulsão múltipla formada pela dispersão de uma emulsão A/O em uma fase aquosa de alimentação

Aq - Fase aquosa

BHL - Balanço hidrofílico-lipofílico

CFI - Concentração de fase interna

CMC - Concentração micelar crítica

D - Destrógiro

D - Difusão

Ex - Percentual de extração

%E - Percentual de enriquecimento

Fc - Fase contínua (fase de alimentação)

Fd - Fase dispersa

FE - Fase externa

FI - Fase interna

FM - Fase membrana

Ft - Vazão total

HFMM - Membrana oca de fibras microporosas

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

I - Percentual de inchamento

L - Levógiro

L - Litro

L-LDH - Enzima a L-lactato desidrogenase

M - Concentração molar (mol/litro)

MLE - Membrana líquida de emulsionada

MLI - Membrana líquida imobilizada

MLS - Membrana líquida surfatante

mm - milímetros

m/v - massa por volume

NAD⁺ - Co-fator nicotina adenina dinucleotídeo oxidado

nm - nanômetros

O/A - Emulsão formada por fase orgânica dispersa em uma fase aquosa

Org - Fase orgânica

PET - Polietileno tereftalato

PLA - Poli L- Ácido Lático

OS - Poliestireno

PVC - Cloreto de polivinila

RDC – Contator de discos rotativos ou Coluna de discos rotativos

RLLE - Extração reativa líquido-líquido

rpm - rotação por minuto

[SE] - complexo soluto-extratante

TOA - tri-n-octilamina

trp – tempo de regime permanente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo Geral	25
2.2	Objetivos Específicos	25
3	ÁCIDO LÁTICO	26
3.1	Propriedades	26
3.2	Aplicações	27
3.3	Produção	29
3.3.1	Fermentação	30
3.3.2	Síntese	31
3.4	Métodos de Separação	33
3.5	Métodos de Determinação do Ácido Lático	36
3.5.1	Método Colorimétrico	37
3.5.2	Método Enzimático	37
3.5.3	Método Cromatográfico	38
3.5.4	Método de Titulometria de Neutralização	38
4	MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES	40
4.1	Membranas Líquidas	40
4.2	Membranas Líquidas Surfatantes	41
4.3	Estabilidade das MLS e Surfatantes	47
4.3.1	Estabilidade de MLS	47
4.3.2	Surfatantes	49
4.4	Mecanismos de Permeação de MLS	51
4.4.1	Sistema Ácido Lático/ Alamine® 336	58
4.5	Métodos de Separação	62
4.5.1	Métodos de Separação de MLS em Colunas Mecanicamente Agitadas	62
4.5.2	Extração de Ácido Lático pela Técnica de MLS	68
5	METODOLOGIA	72
5.1	Materiais e Equipamentos Utilizados	72
5.2	Metodologia Analítica	74
5.3	Extração de Ácido Lático pela Técnica de MLS em Bancada	74
5.3.1	Procedimento Experimental	75
5.4	Estudo do Comportamento do Sistema de Extração em Sistema Contínuo (Ensaio em Coluna Mecanicamente Agitada)	79
5.4.1	Descrição da Coluna Mecanicamente Agitada	80
5.4.2	Descrição da Operação em Coluna Mecanicamente Agitada	81
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
6.1.	Estudo do Comportamento do Sistema de Extração do Ácido Lático por MLS – Ensaio em Bancada	87

6.1.1.	<i>Influência do Tempo de Permeação na Extração</i>	87
6.1.2.	<i>Influência da Concentração de Extratante</i>	89
6.1.3.	<i>Influência da Concentração de Fase Interna</i>	93
6.1.4.	<i>Influência da Concentração e Tipo de Surfatante</i>	94
6.1.5.	<i>Influência do Tipo de Diluente</i>	97
6.1.6.	<i>Influência da Composição de Fase Interna</i>	98
6.1.7.	<i>Influência da Concentração de NaOH na Fase Interna</i>	100
6.1.8.	<i>Influência do Tempo de Permeação na Extração de Ácido Lático Tendo Solução de Hidróxido de Sódio Como Fase Interna</i>	103
6.1.9.	<i>Influência da Adição de NaCl na Fase Externa para Diferentes Concentrações de NaOH na Fase Interna</i>	105
6.1.10.	<i>Influência da Diminuição de Concentração de Surfatante Após a Adição de NaCl na Fase Externa para Fases Internas com Diferentes Concentrações de NaOH</i>	110
6.2.	<i>Estudo do Comportamento do Sistema de Extração do Ácido Lático por MLS em Coluna Mecanicamente Agitada</i>	114
6.2.1.	<i>Variação da Fração de Fase Dispersa Retida na Coluna - hold-up (Φ)</i>	116
6.2.2.	<i>Avaliação das Condições de Extração de Ácido Lático</i>	118
6.2.3.	<i>Considerações Finais Sobre os Ensaios em Escala Piloto</i>	127
7.	CONCLUSÕES	130
8.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	134
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
<i>ANEXO I – Estabelecimento de Método de Doseamento de Ácido Lático para o Estudo em Questão</i>		
	RESUMO	147
	ABSTRACT	148
1.	INTRODUÇÃO	149
2.	PARTE EXPERIMENTAL	151
2.1.	<i>Materiais Utilizados</i>	151
2.2.	<i>Métodos</i>	152
2.2.1.	<i>Procedimento Adotado para a Determinação da Pureza do Ácido Lático</i>	152
2.2.2.	<i>Avaliação da Influência do Tempo de Repouso da Solução Contendo Ácido Lático</i>	154
2.2.3.	<i>Avaliação da Validade do Método para Massas Menores de Amostra</i>	155
2.2.4.	<i>Adaptações no Método de Doseamento de Ácido Lático para Estabelecer um Procedimento para Determinação do Ácido em Soluções de Concentrações Mais Elevadas</i>	156

2.2.5. Avaliação do Método Quanto À Utilização de Amostras de Ácido Lático Contendo Previamente o Hidróxido de Sódio (Soluções Iniciais Básicas)	158
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
3.1. Determinação da Pureza do Ácido Lático	160
3.2. Avaliação da Influência do Tempo de Repouso da Solução Contendo Ácido Lático	164
3.3. Avaliação da Massa do Método para Massas Menores de Amostra	165
3.4. Adaptações no Método de Doseamento de Ácido Lático para Estabelecer um Procedimento para Determinação do Ácido em Soluções de Concentrações Mais Elevadas	167
3.5. Avaliação do Método Quanto À Utilização de Amostras de Ácido Lático Contendo Previamente Naoh (Soluções Iniciais Básicas)	170
4. CONCLUSÕES	172
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173

1 INTRODUÇÃO

A produção de ácido láctico tem atraído cada vez mais atenção devido aos inúmeros produtos que potencialmente têm grande aplicação na indústria, além de produtos de consumo. Esses aspectos serão abordados com mais detalhes no presente trabalho. A classe principal de produto de consumo do ácido láctico são os polímeros biodegradáveis (polilactato) como substitutos para materiais plásticos convencionais e fibras, de grande utilização em razão dos menores impactos ambientais de produção.

O ácido láctico oriundo de mostos fermentados exige uma etapa de recuperação, que é a responsável por uma grande parte do total de custos de sua produção. Comercialmente, o ácido láctico é recuperado na forma de lactato de cálcio por precipitação. As desvantagens desse método são a perda de produto durante a cristalização e elevado número de problemas ambientais causados pela formação de uma grande quantidade de sulfato de cálcio (gesso). Além disso, o ácido láctico utilizado tipicamente para polímeros ou produtos farmacêuticos ou, ainda, para derivados de alimentos requer outras formas de purificações.

Muitos métodos de separação de ácido láctico são relatados na literatura, tais como a eletrodialise, filtração por membranas de troca iônica, extração líquido-líquido, adsorção, dentre outros (HARINGTON & HOSSAIN, 2008). Segundo esses autores, esses métodos apresentam várias desvantagens, incluindo custo, produção de grandes volumes de resíduos, requerem múltiplos passos, e operam com baixa eficiência em condições práticas. Dessa forma, os custos se tornam altos e essas limitações tornam esses processos pouco sustentáveis.

Dos métodos mais comuns utilizados industrialmente, a extração líquido-líquido e a eletrodialise têm, particularmente, as desvantagens da necessidade de elevadas quantidades de solventes, isto sem deixar de mencionar os efeitos tóxicos potenciais que são provocados por esses solventes na extração e, no caso das unidades de eletrodialise, as células aderidas à membrana durante o processo podem levar à diminuição da eficiência global do processo. Portanto, o estudo e desenvolvimento de tecnologias alternativas que ofereçam vantagens do ponto de vista econômico e benefícios ambientais são de grande importância.

Uma das tecnologias mais promissoras para a recuperação de ácido láctico, bem como de outros ácidos orgânicos, apesar de não tão difundida na literatura, é a técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS). Esse processo de separação por membranas líquidas, por combinar as etapas de extração e reextração de solutos em um único estágio, tende a aumentar a taxa de transferência e a porcentagem de extração, o que tem despertado grande atenção dos pesquisadores.

Membranas líquidas são constituídas por uma camada fina de uma fase orgânica que separa duas fases aquosas, a fase de alimentação e a fase interna. A fase aquosa mais externa, a fase de alimentação, contém a espécie (molécula ou íon) de interesse, enquanto a fase aquosa interna, também chamada fase receptora, é o meio para onde será recuperada essa espécie. Na maioria dos casos, a fase orgânica contém um agente extratante nela dissolvido, que atua como transportador agindo na interface fase de alimentação/fase orgânica, extraindo a espécie de interesse a partir da fase de alimentação, e liberando-a para a fase receptora na interface fase orgânica/fase receptora, como pode ser visto esquematicamente na FIGURA 1.1.

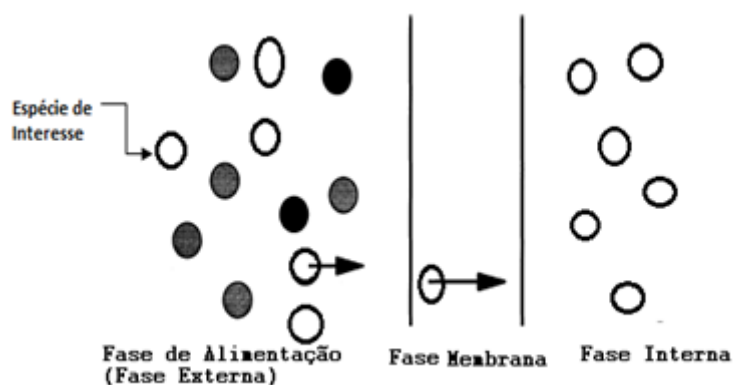


FIGURA 1.1: Representação esquemática de extração por membrana líquida.

Fonte: Adaptado de BREEMBOEK *et al.*, 2000.

Essas membranas líquidas quando possuem também um surfatante dissolvido na fase orgânica são denominadas membranas líquidas surfatantes. Elas são formadas, primeiramente, pela dispersão da fase interna (fase receptora do soluto) na fase membrana (fase orgânica), estabilizada pelo surfatante e denominada emulsão primária. Em seguida, a emulsão primária formada é dispersa, sob agitação branda, na fase externa, fase de alimentação, dando origem à denominada emulsão múltipla (CHAUDHURI & PYLE, 1992). Nessa adição à fase externa, a emulsão primária toma a forma de glóbulos de fase membrana, contendo, em seu interior, gotículas da fase interna. E assim encontram-se dispersos na fase externa contínua, conforme representado na FIGURA 1.2.

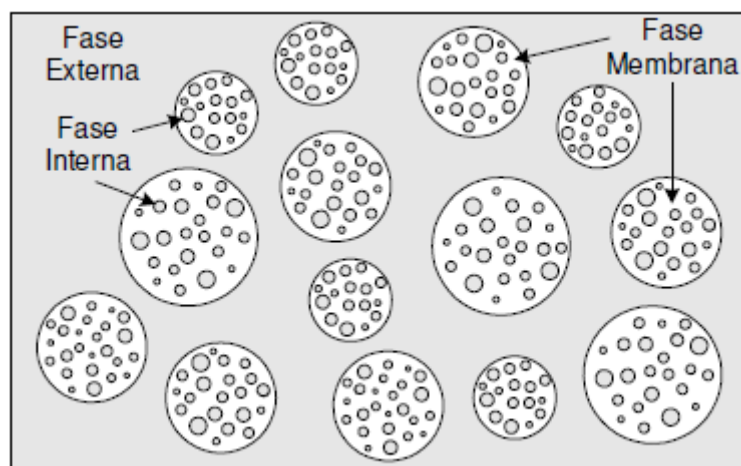


FIGURA 1.2: Diagrama esquemático de uma membrana líquida surfatante (MLS).

Uma vantagem do processo de membrana líquida é que uma alta concentração do soluto de interesse na fase interna pode ser alcançada em uma única etapa. Uma vantagem adicional significativa é a menor quantidade de fase orgânica necessária para a extração desejada, em geral, cerca de 10% da quantidade utilizada no processo de extração líquido-líquido.

A técnica MLS apresenta taxas de transferência de massa elevadas, devido à camada muito fina da membrana líquida e às grandes áreas interfaciais entre a fase aquosa e a fase orgânica. Isto permite extração simultânea e separação em uma única etapa, o que proporciona baixo custo de materiais e energia, elevada especificidade que, como mencionado, pode ser conseguida pelo uso de transportadores apropriados para condução do soluto desejado, com consequente aumento da eficiência do processo. Apesar de os extratantes utilizados serem, em geral, caros, o fato de o processo utilizá-los em pequenas quantidades leva a um custo menor, com menores emissões de efluentes.

Por todas essas vantagens, é fácil perceber que a técnica de membrana líquida surfatante se encaixa perfeitamente nos conceitos adotados para uma tecnologia limpa, ou seja, recuperação de produtos de valor econômico (como é o caso do ácido láctico) por meio de uma técnica com reduzido consumo de materiais e energia e com uma eficiência elevada.

Em vista do exposto, estudar a extração do ácido láctico utilizando a técnica MLS, eficaz e com alto percentual de recuperação, se constitui uma motivação para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. No estudo em questão, pretendeu-se um estudo do processo MLS aplicado à extração de ácido láctico em escala de bancada com a avaliação

de vários parâmetros operacionais, com posterior transposição de escala para operação em modo contínuo em coluna mecanicamente agitada.

O presente documento é composto por 9 capítulos e um anexo. O primeiro capítulo é uma introdução ao trabalho; no segundo são ressaltados os objetivos geral e específicos do estudo realizado; o terceiro se constitui em uma revisão bibliográfica acerca do ácido láctico; e o quarto é uma revisão sobre as membranas líquidas surfatantes. O quinto capítulo compreende a metodologia adotada; o sexto os resultados e a discussão a eles referentes; o sétimo as conclusões do trabalho. No oitavo capítulo, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros; no nono as referências bibliográficas; e, finalmente, no anexo, é abordado, com detalhes, o método de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010), e as adaptações realizadas e testadas para que o método pudesse ser utilizado para a realização das determinações desse soluto nas fases aquosas externa (fase de alimentação) e interna (fase receptora do soluto).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho proposto é o estudo da extração de ácido láctico, pela técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS), a partir de soluções aquosas sintéticas que simulam o mosto fermentativo, cuja concentração de ácido é aproximadamente 10% m/v ou $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, podem ser destacados:

- a avaliação de novas condições para o método de doseamento de ácido láctico sugerido pela Farmacopeia Brasileira para sua utilização na determinação de ácido láctico nas fases externa e interna do processo MLS, visto que as condições das soluções que seriam dosadas eram diferentes das que previam o método (vide item 5, página 70);

- a definição das melhores condições de operação em bancada, para o sistema ácido láctico/ Alamine[®] 336/ Infineum[®] C9268, envolvendo as seguintes variáveis: composição da fase membrana (tipo e concentração de surfatante (ECA 4360 e Infineum[®] C9268), concentração do extratante Alamine[®] 336, tipo de diluente (EXXSOL[™] D80, EXXSOL[™] D100 e ESCAID[™] 110), composição da fase interna (tipo de solução utilizada (acetato de sódio e hidróxido de sódio e concentração dessa solução), adição de NaCl na fase externa para alterar a força iônica dessa solução, tempo de permeação;

- a realização de estudo do comportamento do sistema de extração de ácido láctico por MLS em sistemas contínuos (uso de coluna mecanicamente agitada).

3 ÁCIDO LÁTICO

3.1 Propriedades

O ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropanoico, de estrutura $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, é um ácido orgânico e incolor (HARINGTON & HOSSAIN, 2008), que contém tanto o grupo hidroxila quanto o de ácido carboxílico. Essa estrutura química permite a sua participação em muitas reações químicas valiosas (JOGLEKAR *et al.*, 2006).

Estruturalmente, é um ácido alfa-hidroxi simples com um β -carbono assimétrico (centro quiral) que produz dois enantiômeros: ácido L-lático e ácido D-lático e um DL racêmico que pode ser obtido por síntese química (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008; LOPES, 2008; ADSUL *et al.*, 2006; HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000). Assim, o ácido láctico possui duas formas enantioméricas, duas formas idênticas, porém invertidas, imagem especular uma da outra, que, quando colocadas uma sobre a outra, não se sobrepõem, como mostrado na FIGURA 3.1. Em química orgânica, isto se dá pelo fato de o carbono ser tetraédrico, e estar ligado a quatro outros átomos diferentes. A mistura de dois enantiômeros em uma solução, com quantidades iguais, denomina-se mistura racêmica. Esses enantiômeros possuem atividade óptica, isto é, são capazes de desviar o sentido da rotação do plano de polarização da luz, um é levógiro e o outro é dextrógiro. O dextrógiro, em relação ao observador, desvia a luz polarizada para direita (sentido horário), enquanto o outro, levógiro, desvia a luz polarizada para a esquerda (sentido anti-horário). Ambas as formas do ácido láctico, dextrógira e levógira, constituem um tipo de isômeros espaciais ou estereoisômeros. Se o ácido L-lático (ou D-lático) é dextrógiro ou levógiro irá depender de sua origem (MORRISON & BOYD, 1990). Por convenção, a rotação da luz para a esquerda recebe o sinal de menos (-), enquanto a rotação da luz para a direita recebe o sinal de mais (+).

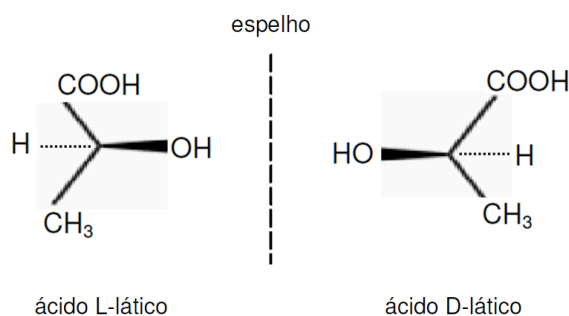


FIGURA 3.1: Formas espaciais dos enantiômeros do ácido láctico.

Esse ácido pode ser encontrado no corpo humano, no sangue, músculos, pele e cabelo, além de ser o principal componente do leite ácido. Como, no homem, o ácido L-lático possui conversão metabólica mais rápida do que a do ácido D-lático, esta é a forma preferida nas aplicações em alimentos e medicina.

Quanto ao ácido lático obtido por síntese, vale destacar que ocorre a formação de mistura racêmica, em que as concentrações das formas D e L do ácido lático são iguais. Já a fermentação permite a obtenção de um dos estereoisômeros do ácido lático (LEE *et al.*, 2004), ácido L-lático, porém, vale lembrar que pode ocorrer a produção de uma pequena quantidade do outro isômero (HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000).

3.2 Aplicações

O ácido lático possui uma variedade de aplicações em indústrias de alimentos, em químicos, indústrias farmacêuticas e cosméticas (HONG *et al.*, 2002). Além disso, esse ácido orgânico também é muito utilizado para a fermentação e preservação de alimentos humanos (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008).

Outra forma de aplicação que tem sido considerada é o seu uso como um importante indicador de validade de iogurte; após a data de expiração, o aumento de sua concentração indica um rápido crescimento de *Lactobacillus*, o que resulta em fortes alterações nas características organolépticas. Também na análise de contaminação do mosto fermentado durante a produção de etanol combustível, em geral a partir da cana de açúcar, a presença de ácido lático é um indicativo da existência de bactérias *Lactobacillus* ou *Leuconostoc* durante o processo de fermentação, que leva à conversão da glicose em ácido lático, diminuindo a produção de etanol (OLIVA-NETO & YOKOYA, 2001).

Em meio às aplicações industriais, ressalta-se seu uso para ajuste de pH durante o processo de produção de cerveja, promovendo melhora na estabilidade microbiana e no sabor da cerveja. Pode-se dizer que, em comparação ao ácido cítrico, ele não mascara ou se sobrepõe ao sabor natural, sendo também amplamente usado como acidulante em refrigerantes levemente saborizados e em sucos de frutas (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008).

Industrialmente, ainda é utilizado como um precursor de solventes verdes, tais como lactato de etila, no curtimento e acabamento têxtil como, por exemplo, no processo de tingimento da seda, na descalcificação de vegetais, como modificador e removedor de resinas e polímeros, neutralizador, agente regulador de pH, e, ainda, pode sofrer uma variedade de

conversões químicas em substâncias químicas potencialmente úteis: via hidrogenação produz o óxido de propileno, via descarboxilação o acetaldeído, via desidratação o ácido acrílico, via auto-esterificação dilactídio, via redução o ácido propanoico, como pode ser observado na FIGURA 3.2 (LITCHFIELD, 2009; VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008).

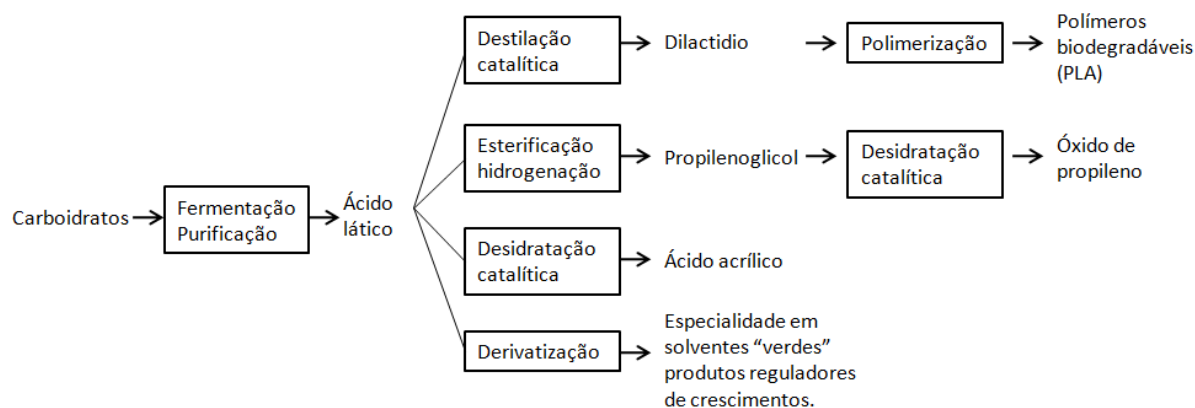


FIGURA 3.2: Potenciais produtos do ácido láctico e suas rotas de obtenção.

Fonte: XAVIER, 2011.

Quando é analisada a utilização desse ácido orgânico em indústrias alimentícias, destaca-se o seu uso juntamente com solução salina e água dentro das embalagens de azeitonas verdes, repolho e maxixe, em que o ácido láctico atua como conservante e melhora a turbidez da salmoura e o sabor. Em produtos como pepinos em conserva, uma mistura de ácido acético e ácido láctico confere aroma e sabor mais suaves e melhora a estabilidade microbiana (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008).

Ainda na linha de produção alimentícia, o ácido láctico também é amplamente utilizado na preservação de carnes, aves e carcaças suínas em matadouro. Foi observada uma redução de mais de 99% de *Escherichia coli* com o uso de *spray* de ácido láctico quente em carcaças (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008; BUSTOS *et al.*, 2007; NARAYANAN *et al.*, 2004).

Uma de suas principais aplicações consiste na sua conversão em um ácido polilático (PLA) utilizado para a síntese de materiais biodegradáveis (LEE *et al.*, 2004). Devido a rigorosas leis ambientais, a procura por ácido láctico tornou-se crescente, em especial, devido à sua utilização na produção desses tipos de polímeros biodegradáveis (polilactato) como um substituto para materiais plásticos convencionais (HARINGTON & HOSSAIN, 2008). Esse ácido polilático apresenta potencial para fornecer um novo produto para competir com os

hidrocarbonetos termoplásticos. Polímeros de ácido polilático possuem propriedades de barreira semelhantes às do poli (tereftalato de etileno) - PET, e de brilho, translucidez e processabilidade semelhantes às do poliestireno (PS). Além disso, apresentam estabilidade ao calor em temperaturas mais baixas do que a poliolefina e podem ser processados pela maioria das técnicas de fabricação por fusão, incluindo a fiação de fibras (JOGLEKAR *et al.*, 2006).

Além de copolímeros biodegradáveis, os polímeros de ácido lático também são utilizados para a produção de novos materiais com aplicações biomédicas, tais como sistemas de liberação de fármacos (CHOI & HONG, 1999). Suas diferentes propriedades em termos de resistência à tração, viscosidade, pureza etc. permitem a sua utilização, sob a forma de polímero L-lático, em diferentes aplicações: como material hemostático, como material adesivo para tecidos, material protético para uso de reconstrução de tecidos, como veículo em sistema de liberação de fármacos (*drug delivery*), material de enxerto, para suturas e como material de suporte para a engenharia de tecidos (SHIKINAMI *et al.*, 2002).

A demanda mundial de ácido lático é estimada em 130.000 - 200.000 toneladas por ano (LI & CUI, 2010; KARP *et al.*, 2011). No entanto, o uso de ácido lático ainda é limitado devido ao seu elevado preço, já que 95% de sua produção mundial é oriunda do processo de fermentação e quando obtido por essa rota necessita de uma etapa posterior de recuperação do ácido que é onerosa (WENZHI *et al.*, 2008). Sendo assim, é vital, para o custo global de produção, a utilização de um método econômico e eficaz para a recuperação do ácido lático a partir do caldo de fermentação (HAN *et al.*, 2000; GIORNO *et al.*, 1996).

3.3 Produção

A produção de ácido lático é realizada por meio de síntese química a partir de carvão, produtos derivados do petróleo, gás natural e de produtos naturais (LIPINSK & SINCLAIR, 1986) ou por fermentação de soro de leite ou de outra fonte de carbono como carboidratos (LEE *et al.*, 2004). Com o aumento do custo do petróleo, matéria-prima comum utilizada na síntese química de ácido lático, o processo de fermentação tornou-se mais importante como método de produção desse ácido orgânico (HAN *et al.*, 2000).

A fermentação extrativa *in situ* é normalmente realizada para evitar diminuição do pH, que ocorre à medida que o ácido é produzido. Nesse tipo de fermentação, pode-se utilizar amina (trialquilmetilamina, di-isotridecilamina, tri-n-octil/n-decilamina (como a Alamine[®] 336)) ou Cyanex[®] 923 como extratante; querosene, butiletano ou álcool oleico como um solvente para remoção do ácido do mosto fermentado (SIEBOLD *et al.*, 1995).

Outros métodos relatados para a recuperação/purificação de ácido láctico são a precipitação, troca iônica, adsorção, diálise por difusão, extração reativa (extração por solvente), dentre outros (HONG *et al.*, 2002; CHAUDHURI *et al.*, 1993; JU & VERMA, 1994). Os métodos citados possuem várias desvantagens, incluindo o alto custo, produção de grandes volumes de resíduos, execução demorada com muitas etapas e a baixa eficiência de produção.

Outra possibilidade, proposta por Harington & Hossain (2008), é a fermentação extrativa que utiliza uma membrana de fibra oca microporosa (HFMM) associada à técnica de extração líquido-líquido reativa (RLLE), que pode superar muitas das desvantagens dos outros métodos já citados. No entanto, nesse método, faz-se necessária grande quantidade de solvente e a eficiência da extração é limitada pelo coeficiente de partição do analito. Adicionalmente, podem ocorrer problemas de estabilidade da membrana (BONATO *et al.*, 2008).

Para diminuição de custos do processo de obtenção do ácido láctico, a escolha de um método adequado para a sua separação do caldo fermentado é de suma importância, visto que essa etapa é a mais dispendiosa do processo.

3.3.1 Fermentação

A fermentação de carboidratos a L-ácido láctico ocorre por meio de uma série de reações realizadas por microrganismos. O valor ideal do pH depende da temperatura em que ocorre a fermentação, do microrganismo utilizado e da matéria-prima utilizada. Entretanto, o crescimento bacteriano e, conseqüentemente, a produção de ácido láctico são significativamente reduzidos quando o pH atinge valores inferiores a 3 (TANGO & GHALY, 1999). A faixa de pH ideal para as bactérias que produzem o ácido láctico nos processos industriais de fermentação está entre 5 e 7 (HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000).

Com a formação de ácido láctico, o pH do caldo de fermentação continua abaixando em virtude do ácido acumulado, o que afeta a produtividade de microrganismos. Inúmeras pesquisas estão sendo realizadas para desenvolver cepas de microrganismos que possam produzir ácido láctico em um pH mais baixo (JOGLEKAR *et al.*, 2006), entretanto, ainda não há uma proposta comercialmente viável. Por esse motivo, segundo Joglekar *et al.* (2006), em processo contínuo, o pH do processo de fermentação deve ser continuamente mantido por adição de cal (Ca(OH)_2), ocorrendo a conversão parcial do ácido láctico a lactato de cálcio. Com isso, uma das etapas do processo inclui o tratamento desse caldo, com a precipitação do

lactato de cálcio e a sua acidificação para produção de ácido láctico. Em virtude desse procedimento, há a formação de uma enorme quantidade de sulfato de cálcio, o que representa um problema ambiental.

Outra forma de se controlar o pH, segundo o mesmo pesquisador, é pela adição de álcalis, tais como hidróxido de sódio ou de amônio ou carbonato de sódio. Nesse caso, os álcalis devem ser recuperados e reciclados ao processo. A definição da substância que será utilizada para o controle de pH deve levar em consideração o método com o qual se fará a separação do ácido láctico após a fermentação. Métodos de separação por membranas, como osmose reversa e eletrodialise, possuem graves problemas de obstrução quando se utilizam compostos de cálcio (principalmente carbonatos e hidróxidos) como agente controlador de pH, devido à formação do lactato de cálcio pouco solúvel. Nesses casos, seria melhor utilizar os compostos de sódio ou amônio (LIEW & TANAKA, 1995).

Alternativamente à correção de pH pela adição de corretivos, o ácido láctico pode ser continuamente removido do fermentador por adsorção, extração ou separação por membranas, como já foi mencionado no item 3.1.2.

A extração do ácido láctico por meio de solventes orgânicos é pouco comum devido à sua natureza hidrofílica. Desse modo, a extração reativa a partir de soluções aquosas por um agente extrator adequado é considerada uma alternativa promissora para os processos convencionais de recuperação desse ácido. Esse agente presente em fase orgânica reage com o ácido a ser extraído, formando um complexo com características hidrofóbicas. Para que esse método de separação possa ser utilizado, o coeficiente de distribuição para o ácido láctico deve ser elevado (JOGLEKAR *et al.*, 2006). A remoção do ácido láctico a partir do caldo de fermentação é importante para impedir o abaixamento do pH. Além disso, como, no processo de extração o ácido láctico é reextraído para a fase aquosa, o extratante e o diluente podem ser reciclados para o processo de fermentação. No entanto, isto implica que esses reagentes não devem ser tóxicos para o microrganismo utilizado na fermentação.

Segundo Wenzhi *et al.* (2008), 95% da produção mundial de ácido láctico é realizada por meio das vias fermentativas. O restante da produção é obtido por síntese, sendo que a maior parte desta é realizada pela hidrólise da lactonitrila (HIPOLITO *et al.*, 2002).

3.3.2 Síntese

A pequena porcentagem da produção mundial que não é oriunda de processos fermentativos é obtida pela síntese do ácido láctico, tendo, como ponto de partida, a

lactonitrila, que é usada por ser um subproduto da síntese da acrilonitrila a partir do acetileno. Em 1863, Wislicenus descobriu uma rota de síntese, em que, a partir de acetaldeído e HCN, obtém-se lactonitrila, um derivado petroquímico, e sua hidrólise produz a mistura racêmica de ácido D- lático e ácido L-lático, conforme mostrado na FIGURA 3.3 (ANÔNIMO, 1964; KIRK & OTHMER, 1981).

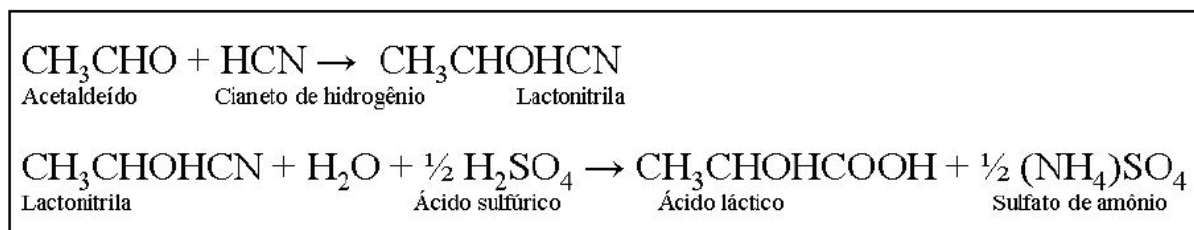


FIGURA 3.3: Síntese química do ácido lático pela hidrólise da lactonitrila.

Fonte: LEITE, 2006.

Atualmente, na obtenção de ácido lático por síntese química é utilizado o mesmo processo desenvolvido por Wislicenus, que envolve a adição catalisada de cianeto de hidrogênio ao acetaldeído para produzir a lactonitrila. A lactonitrila bruta é, então, recuperada, purificada por destilação e, somente depois, hidrolisada a ácido lático usando HCl ou H₂SO₄ concentrados. O subproduto gerado nesse processo é o sal de amônio do ácido utilizado para hidrólise (TRINDADE, 2002). Em seguida, esse sal é esterificado com metanol para a produção de metil lactato, que é, então, recuperado, purificado por destilação e, em seguida, hidrolisado, sob condições ácidas, para produzir ácido lático purificado (NARAYANAN *et al.*, 2004).

Há, ainda, outras formas de síntese química de ácido lático: (a) oxidação de propilenoglicol, reação de acetaldeído, monóxido de carbono e água em temperaturas e pressões elevadas, (b) hidrólise de ácido 2-cloropropiônico, ácido acético, ácido nítrico e (c) oxidação de propileno. Contudo, nenhuma dessas rotas é economicamente viável (DATTA *et al.*, 1995).

Economicamente, os métodos sintéticos de produção do ácido lático são geralmente mais caros que os fermentativos. Uma das poucas vantagens do ácido lático produzido por síntese química está nos menores custos nas etapas de purificação, já que os custos de matéria-prima são geralmente elevados (CAPELLARI, 2010). Além disso, o ácido lático produzido sinteticamente é estável termicamente e não contém quantidades residuais de carboidratos, resíduos encontrados, muitas vezes, no ácido produzido por fermentação, e que

comprometem a qualidade do produto, sobretudo quando estocado por grandes períodos (TRINDADE, 2002). Em contrapartida, a síntese química sempre leva à formação de uma mistura racêmica, na qual as concentrações das formas dos ácidos D-lático e L-lático são iguais.

3.4 Métodos de Separação

Como já ressaltado, grande parte do custo total na produção de ácido lático se deve ao processo de separação. A separação do ácido lático pode ser realizada por precipitação, destilação, extração por solvente, eletrodialise ou processos de troca iônica (MADRID *et al.*, 1999) e, segundo Trindade (2002), também, pela técnica de membranas líquidas surfatantes.

Comercialmente, o ácido lático é recuperado do mosto fermentado na forma de lactato de cálcio por meio de uma ou várias etapas de precipitação. No processo convencional, a separação do ácido lático por precipitação utiliza carbonato de cálcio ou hidróxido de cálcio (COWAN & HO, 1987). A conversão do lactato de cálcio em lactato de zinco pelo sulfato ou carbonato de zinco é realizada para a obtenção do ácido lático quimicamente puro (TRINDADE, 2002). O lactato de zinco é, então, recristalizado e dissolvido em água. Em seguida, o zinco é precipitado como sulfeto de zinco usando uma solução de ácido sulfídrico (H_2S). Logo após, a solução com o ácido lático é filtrada e o filtrado evaporado a vácuo (PEREIRA, 1991). Geralmente, o ácido lático obtido nessa fase é de qualidade consumível, porém não é adequado para o uso farmacêutico e nem para a produção de polímeros (ROJAN *et al.*, 2008). Várias etapas de purificação adicionais são necessárias para se atingir a pureza desejável para esse fim. As maiores desvantagens da precipitação são a perda de produto durante a cristalização e os problemas ambientais causados pela formação de uma grande quantidade de sulfato de cálcio (gesso) (ROJAN *et al.*, 2008). O processo é apresentado na FIGURA 3.4.

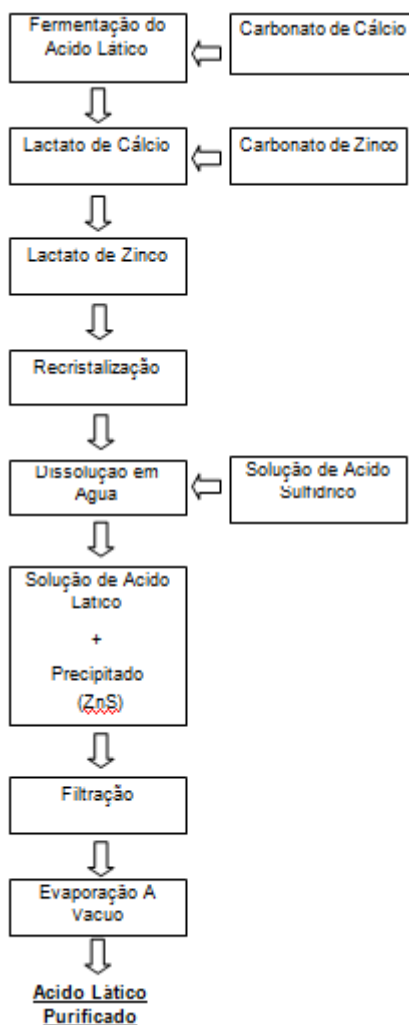


FIGURA 3.4: Etapas de purificação do ácido láctico por precipitação.

Perry & Chilton (1980) pesquisaram o que é considerado um dos mais antigos métodos para separação de ácido láctico: destilação com vapor sob pressão reduzida. Esse processo pode ser realizado devido à significativa diferença entre os pontos de ebulição da água (16,4 °C a 14 mmHg) e do ácido láctico (122°C a 14 mmHg). Entretanto, a destilação direta do ácido láctico apresenta dois importantes inconvenientes. O primeiro refere-se à baixa concentração da solução de ácido láctico obtida, menor que 50% em massa; isto porque o ponto de ebulição desse ácido orgânico é maior do que o da água (TRINDADE, 2002). Dessa forma, é necessária a evaporação de uma grande quantidade de água para a recuperação de uma pequena quantidade de ácido. O segundo, não menos importante, é a possibilidade de formação de traços de metanol no produto final, o que inviabiliza a aplicação do produto para fins alimentícios (KIRK & OTHMER, 1950).

Várias tecnologias de membranas de eletrodialise têm sido propostas como os principais passos para a recuperação e purificação do ácido láctico. Uma forma possível é a eletrodialise convencional (isto é, membrana de troca catiônica e aniônica) utilizando membranas desmineralizadas. O uso é recomendado quando a solução de ácido láctico possui baixa concentração de sais (QUINTERO *et al.*, 2012). Pelo fato de não haver necessidade de acidificar o caldo fermentativo antes da adsorção em resina de troca do tipo aniônica, este se torna um método vantajoso e prático na indústria, além da sua economia, facilidade de utilização, redução em consumo de substâncias químicas e menor produção de resíduos. Esse método de separação também pode ser associado ao processo fermentativo (MOLDES *et al.*, 2003; KULPRATHIPANJA & OROSHAR, 1991). A maior desvantagem da membrana de eletrodialise é a alta corrente elétrica necessária para que o transporte de ácidos orgânicos, em geral, seja rápido, o que favorece a decomposição dos ácidos por eletrólise. Além disso, requer alimentação de alta qualidade associada aos altos custos operacionais, isto sem deixar de mencionar o custo relativamente elevado da membrana, em particular, a membrana bipolar. Por fim, a seletividade é baixa, o que pode não levar ao resultado desejado (PERETTI, 2006; TRINDADE, 2002).

Outro método para a separação do ácido láctico do mosto fermentado é a extração líquido-líquido, mais conhecida como extração por solvente. A metodologia da separação de um composto por meio de extração por solvente está fundamentada na diferença de solubilidade relativa desse composto em dois meios líquidos diferentes. Os ácidos orgânicos são extraídos da fase aquosa para a fase orgânica com um reagente adequado, denominado extratante, que, no caso desses ácidos, pode ser catiônico ou neutro. No caso de separação do ácido láctico, a solução mais utilizada que contém o soluto é o mosto fermentado filtrado. E os extratantes mais empregados são as alquilaminas de cadeia longa (MALMARY *et al.*, 2000). Segundo Joglekar *et al.* (2006), vários pesquisadores utilizam aminas terciárias para extrair esse ácido orgânico, tais como tri-n-octilamina (TOA), triisooctilamina e Alamine[®] 336 (uma mistura de tri-octil e decilamina). As aminas terciárias têm se mostrado eficazes para esse fim, com coeficiente de distribuição fortemente dependente da natureza do diluente. Elas têm a vantagem de promover uma separação eficiente, com extração elevada, mas, às vezes, isto pode significar que haverá a presença de contaminantes no produto e, por conseguinte, novas purificações sejam necessárias. A extração por solvente possui a vantagem de não gerar uma grande quantidade de efluentes, como ocorre, no método de precipitação com a formação de sulfato de cálcio, porém exige elevada área de troca para uma separação eficiente, demandando elevados custos com equipamentos, além de exigir recuperação do solvente nas

etapas de reextração. As quantidades de solvente empregado, comparativamente ao processo com membranas líquidas surfatantes, são elevadas além dos efeitos tóxicos provocados pelos solventes (SAN-MARTÍN *et al.*, 1996; MADRID *et al.*, 1999).

Desde os anos 1980, a separação por membranas líquidas surfatantes (MLS) tem, cada vez mais, chamado a atenção dos pesquisadores. Membranas líquidas surfatantes podem separar o ácido láctico, extraíndo-o do fluxo de origem, geralmente o mosto fermentado filtrado de característica aquosa, através de uma fase orgânica que contém um transportador ativo, um extratante. A química das MLS é basicamente a mesma da extração líquido-líquido, mas, comparativamente, apresenta uma vantagem significativa de, em geral, requerer cerca de 10% da quantidade de solvente orgânico utilizada na extração líquido-líquido, além de utilizar um único equipamento para as etapas de extração e reextração, o que resulta em uma operação mais econômica.

Como o presente trabalho visa ao estudo do processo de separação do ácido láctico pelo referido processo, essa técnica será abordada com mais detalhes no item 4 deste trabalho.

3.5 Métodos de Determinação do Ácido Láctico

A determinação de ácido láctico pode ser realizada por diferentes métodos.

Madrid *et al.* (1999) avaliaram a determinação de ácido láctico por três métodos distintos: colorimétrico, enzimático e HPLC, sendo que os métodos mais comumente utilizados para determinação de ácido láctico são cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e o colorimétrico proposto por Barker e Summerson (1941).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido aplicada com sucesso na determinação da concentração de ácido láctico devido à sua elevada precisão e pode ser utilizada com segurança na presença de contaminantes como carboidratos e outros ácidos orgânicos, porém os equipamentos requeridos têm custos elevados e os solventes empregados devem ser de elevada pureza (MARSILI *et al.*, 1981).

O método de espectrofotometria de absorção molecular na região do visível, conhecido como método colorimétrico, aplicado à determinação de ácido láctico, conforme proposto por Barker e Summerson (1941), não exige qualquer instrumentação especial ou preparação e é simples, confiável e sensível, contudo, um dos reagentes utilizados é o ácido sulfúrico concentrado. Seu uso requer alguns cuidados devido à sua ação corrosiva na presença de água e ao perigo de queimaduras do analista que executa o método, dificuldades na utilização para volumes relativamente grandes, alto custo do produto (MARTINS, 2008).

Mas esse método é mais utilizado quando a solução contém pequenas quantidades de ácido láctico, não se aplicando aos valores médios observados nos mostos fermentados para a produção desse ácido orgânico por bactérias, que se encontra em torno de 1,1 mol L⁻¹ ou 10% m/v (HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000). Adicionalmente, o método não prevê o doseamento de ácido láctico em soluções contendo, inicialmente, hidróxido de sódio, soluções utilizadas no processo de extração por membranas líquidas surfatantes para reextração do ácido láctico extraído da fase aquosa de alimentação.

Em virtude da utilização, neste trabalho, de soluções com concentrações de ácido láctico semelhantes àsquelas típicas no mosto fermentado, o presente estudo realizará a determinação quantitativa desse ácido orgânico pelo método titulométrico apresentado na Farmacopeia Brasileira (2010), com algumas adaptações apresentadas mais à frente.

3.5.1 Método Colorimétrico

Segundo Madrid *et al.* (1999), o método mais comum usado para a determinação de ácido láctico é o colorimétrico (espectrofotometria de absorção molecular na região do visível), já que esse método não exige qualquer instrumentação especial ou preparação e, como já dito, é simples, confiável e sensível. Contudo, ele apresenta alguns problemas em termos de curvas padrão, devido à possível interferência de compostos cromógenos.

A metodologia proposta por Barker e Summerson, em 1941, consiste na conversão do ácido láctico em acetaldeído e subsequente formação de um complexo colorido com o p-hidroxidifenila, que tem sua absorbância medida a 560 nm.

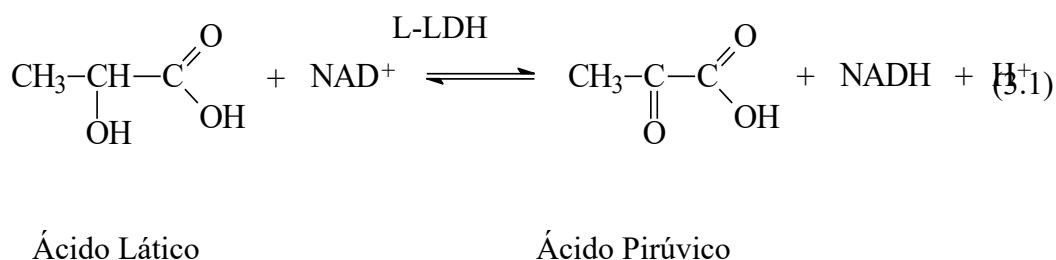
Apesar de este trabalho ter como referência os estudos de bancada desenvolvidos por Trindade (2002), utilizou-se outro método de determinação em virtude da alta concentração de ácido láctico presente na fase de alimentação estudada.

3.5.2 Método Enzimático

A determinação do ácido láctico por métodos enzimáticos tem se expandido, sendo aplicada tanto a problemas puramente bioquímicos como a outros campos da química analítica. As principais vantagens dos métodos enzimáticos são: excelente especificidade, sensibilidade (o que permite o uso de microtécnicas), pequena quantidade de material de laboratório utilizada, simplicidade (o que o torna adequado para trabalho de rotina) e estereoespecificidade das enzimas. . Porém, possui a limitação de custos elevados dos

reagentes necessários para a realização dos ensaios e pelo fato de exigir cuidados na conservação das amostras (MIRANDA, 1997 *apud* TRINDADE, 2002; PEREIRA, 1991).

A base de todos os métodos enzimáticos é a oxidação do ácido láctico a ácido pirúvico, catalisada pela desidrogenase láctica (L-LDH ou L-lactato desidrogenase) na presença do co-fator dinucleotídeo nicotimida-adenina oxidado (NAD⁺), conforme mostrado na EQUAÇÃO (3.1).



O deslocamento do equilíbrio dessa reação em favor da formação do ácido láctico depende da concentração de prótons. O equilíbrio é também dependente da fonte da enzima. Normalmente, a reação é efetuada em meio alcalino para a remoção dos prótons formados. (Hohorst, 1957; Pfleiderer & Dorse, 1955).

3.5.3 Método Cromatográfico

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi desenvolvida como um tipo de método de medição usando alto desempenho, sendo utilizada como referência devido à sua seletividade, precisão e especificidade (MADRID *et al.*, 1999). No entanto, segundo Madrid *et al.* (1999), esse método requer instrumentação complexa, o que eleva os custos, e não é muito adequado para analisar um grande número de amostras ao mesmo tempo.

3.5.4 Método de Titulometria de Neutralização

Esse método é, tradicionalmente, conhecido como volumetria de neutralização. Ele apresenta metodologia rápida e de simples execução, o que permite custos reduzidos em materiais e equipamentos (TRINDADE, 2002).

O método utilizado foi baseado no método de doseamento descrito na Farmacopeia Brasileira (2010), apresentado integralmente no item 5 deste documento. No presente trabalho, foi realizada uma avaliação de algumas novas condições para a utilização desse

método, de modo a permitir a realização de determinações partindo-se de volumes medidos ao invés de massas, partindo-se de quantidades de ácido inferiores ou superiores a 1g, avaliando-se o desempenho do método quando se faz uma redução no tempo de repouso da solução de ácido láctico a ser determinada, e quando a solução inicial apresenta uma elevada basicidade.

4 MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES

4.1 Membranas Líquidas

A técnica de membranas líquidas tem atraído cada vez mais atenção pelo seu potencial como processo de separação (OTHMAN *et al.*, 2006).

A membrana líquida é uma fase líquida que se comporta como uma barreira semipermeável entre duas outras fases imiscíveis em relação à fase membrana. Há duas formas principais de execução da técnica. Uma delas consiste em impregnar a fase membrana, nos poros de um sólido poroso, com a função de suporte mecânico. Essa forma é comumente conhecida como uma membrana líquida imobilizada (MLI) ou membrana líquida suportada. A outra, objeto deste trabalho, consiste em emulsionar a fase membrana com uma das fases com a qual é imiscível e depois adicionar essa emulsão, denominada emulsão primária, em outra fase também imiscível com a fase membrana, formando o sistema emulsionado (emulsão múltipla). Esse tipo de membrana líquida é conhecido como membrana líquida surfatante (MLS) devido à presença de um agente líquido tensoativo na fase membrana (surfatante), ou também como membrana líquida emulsionada (MLE) (COWAN & HO, 1987; OTHMAN *et al.*, 2006). Na FIGURA 4.1, é mostrada uma membrana líquida surfatante, em que são destacadas as três fases que a constituem.

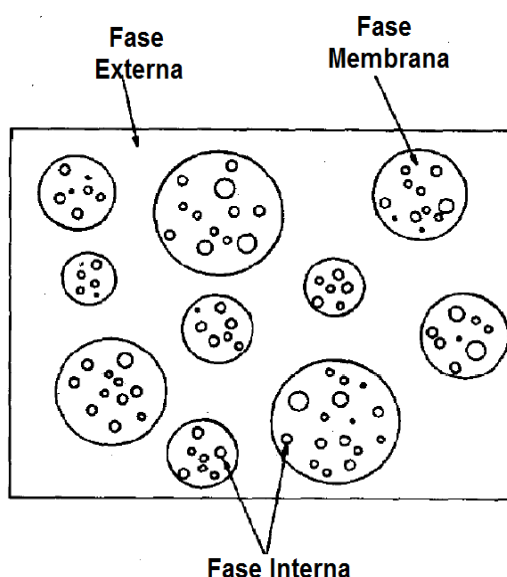


FIGURA 4.1: Representação de uma membrana líquida surfatante.

Fonte: Adaptado de CHAUDHURI & PYLE, 1992.

Segundo Othman *et al.* (2006), as membranas líquidas têm apresentado uma grande variedade de utilizações, tais como a separação de gases, a remoção de compostos orgânicos, a recuperação de íons metálicos, a remoção de poluentes e a biosseparação. Essa tecnologia é particularmente atrativa quando soluções muito diluídas estão envolvidas, pois, comparativamente à extração líquido-líquido, utiliza uma razão entre a solução extratante e a solução rica no composto a ser extraído bem menor, o que permite a redução da grande quantidade de solvente necessária à técnica de extração líquido-líquido.

É importante ressaltar que as membranas líquidas também podem ser organizadas de dois modos, com ou sem um transportador químico, também conhecido como extratante (SALUM, 1998). Segundo Othman *et al.* (2006), na membrana líquida com um transportador químico, a difusão de espécies é aumentada devido à permeação do produto para outra fase em decorrência da reação química. Já no processo sem um extratante, a permeabilidade seletiva dos solutos depende apenas da sua diferença de solubilidade na fase de alimentação e fase membrana (interface externa da membrana) e na fase membrana e fase receptora (interface interna) e/ou das diferenças nos coeficientes de difusão dos componentes a serem separados nessas fases.

4.2 Membranas Líquidas Sulfatantes

O sistema de membranas líquidas surfatantes (MLS) é constituído por três fases líquidas: uma fase de alimentação, contendo, inicialmente, o soluto de interesse, denominada fase externa (FE); uma fase para a qual o soluto é extraído, de mesma natureza da primeira fase, denominada fase interna (FI); e de uma fase que separa as outras duas, de natureza distinta das demais, que atua como uma membrana líquida para o sistema, denominada fase membrana (FM) (CHAUDHURI & PYLE, 1992). Esse tipo de membrana é obtido pela formação inicial de uma emulsão primária (EP), emulsionando-se uma fase aquosa em uma fase orgânica (emulsão A/O) ou uma fase orgânica em uma fase aquosa (emulsão O/A) e, em seguida, dispersando essa emulsão primária, sob agitação branda, em outra fase, que é a fase mais externa e que contém o soluto de interesse, de mesma natureza da fase dispersa na emulsão primária, obtendo-se, assim, uma emulsão múltipla A/O/A ou O/A/O, respectivamente. Dessa forma, na emulsão múltipla, a emulsão primária se encontra sob a forma de glóbulos de fase membrana, dispersos na fase de alimentação contínua, contendo, em seu interior, gotículas da fase interna. O nome surfatante ligado a essas membranas líquidas deve-se ao fato de a fase membrana conter um agente tensoativo para manter estável

a emulsão primária durante o processo de separação por essa técnica, pela diminuição da tensão interfacial. A fase membrana que inclui o tensoativo ou surfatante, é, em geral, constituída, também, pelo transportador (extratante) e um diluente, assim como na extração líquido-líquido convencional. Eventualmente, pode conter, ainda, o modificador, para auxiliar na separação das fases. Na FIGURA 4.2, encontra-se representada a formação de uma emulsão múltipla do tipo A/O/A, que são as utilizadas no presente trabalho. Portanto, o sistema A/O/A será o abordado a partir de então.

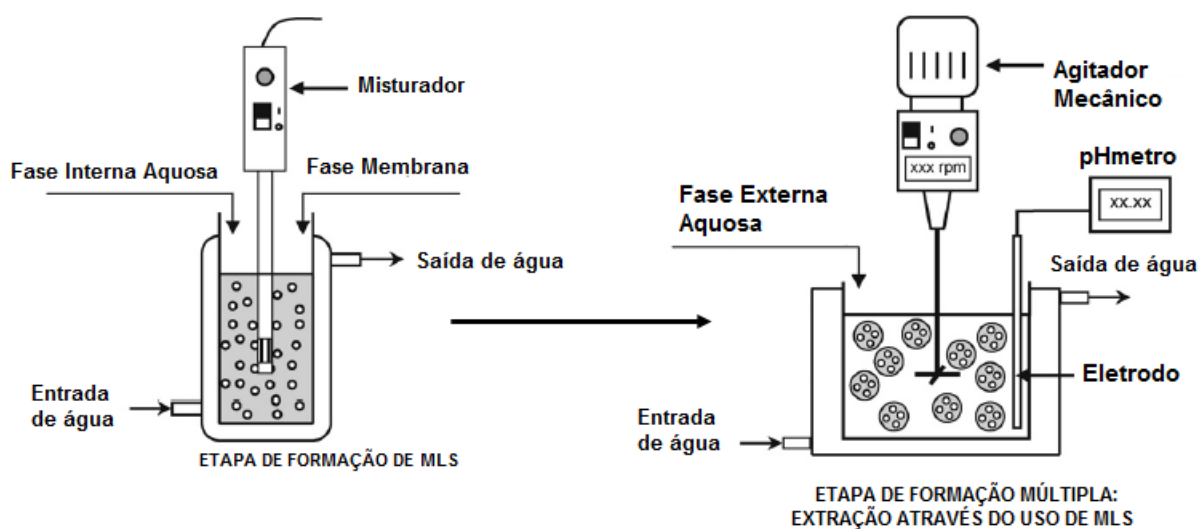


FIGURA 4.2: Representação esquemática da obtenção de uma emulsão múltipla do tipo A/O/A.

Fonte: Adaptado de DÂAS & HAMDAOUI, 2010.

O processo de separação por membranas líquidas surfatantes, que envolve a formação da emulsão múltipla e a extração propriamente dita é constituído por quatro etapas, que estão representadas na FIGURA 4.3. São elas: *emulsificação*, que é a etapa em que as fases interna e membrana são colocadas em contato, formando-se a emulsão primária; *permeação*, que compreende a dispersão da emulsão primária na fase externa contendo o soluto a ser extraído, e é a etapa em que ocorre a extração do soluto na interface fase externa/fase membrana, o transporte do soluto através da fase membrana e a sua reextração na interface fase membrana/fase interna com a entrada do soluto para a fase interna; *sedimentação*, que envolve a separação da emulsão primária da fase externa empobrecida no soluto; e, por fim, a *desemulsificação*, caracterizada pela quebra da emulsão primária por coalescência

eletrostática, com aplicação de um campo elétrico de alta intensidade (SALUM,1998; KONZEN, 2000; TRINDADE, 2002).

A etapa de desemulsificação, na realidade, pode ser realizada de diferentes formas: pela aplicação de aquecimento, ultrassom, de campo elétrico, ou centrifugação (OTHMAN *et al.*, 2006). Mas a alternativa mais frequente é a utilização de um campo elétrico para a quebra da emulsão (coalescência eletrostática), que tem se mostrado mais eficiente e apropriada à separação das emulsões altamente estáveis, características da extração por membranas líquidas surfatantes. Além do mais, não apresenta riscos de degradação ou contaminação das soluções após a desemulsificação (KONZEN, 2000). Nesse método, o campo elétrico aplicado polariza as gotículas de fase interna presentes na emulsão primária, fazendo com que elas se alinhem em longas cadeias na direção do campo, promovendo a coalescência da fase interna pelo choque entre as gotículas causado pela força resultante da presença do campo elétrico (SALUM, 1998). Os equipamentos de coalescência eletrostática são constituídos, basicamente, de uma célula de desemulsificação, composta de dois eletrodos que formam um capacitor, permitindo que um campo elétrico intenso possa ser aplicado às emulsões, além de uma fonte de alta tensão (TRINDADE, 2002).

As principais vantagens da extração realizada pela técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS) são: taxas de transferência muito rápidas por causa das elevadas áreas de superfície específica envolvidas; extração em uma única etapa, de modo que o produto pode ser separado e concentrado ao mesmo tempo; possibilidade de realizar o processo e fazer a transposição de escala (*scale up*) com base em sistemas utilizados na extração líquido-líquido convencional, pré-existentes ou bem definidos; e, por fim, a recuperação eficiente a partir de soluções muito diluídas, em que os solutos estão presentes em baixas concentrações.

Como desvantagem, tem-se a possibilidade do inchamento do sistema (fenômeno denominado *swelling*), que se deve ao transporte de água da fase externa (alimentação) para a fase interna, provocando redução da seletividade no transporte de espécies solúveis em água durante o fenômeno, diluição do soluto na fase interna, podendo levar à quebra da emulsão ou coalescência na fase interna (BOEY *et al.*, 1987; THEIN *et al.*, 1988; TRINDADE, 2002). Todos esses efeitos, se presentes, implicam a redução da eficiência da extração por MLS. Alterações adequadas na composição da fase membrana podem evitar ou minimizar tais efeitos.

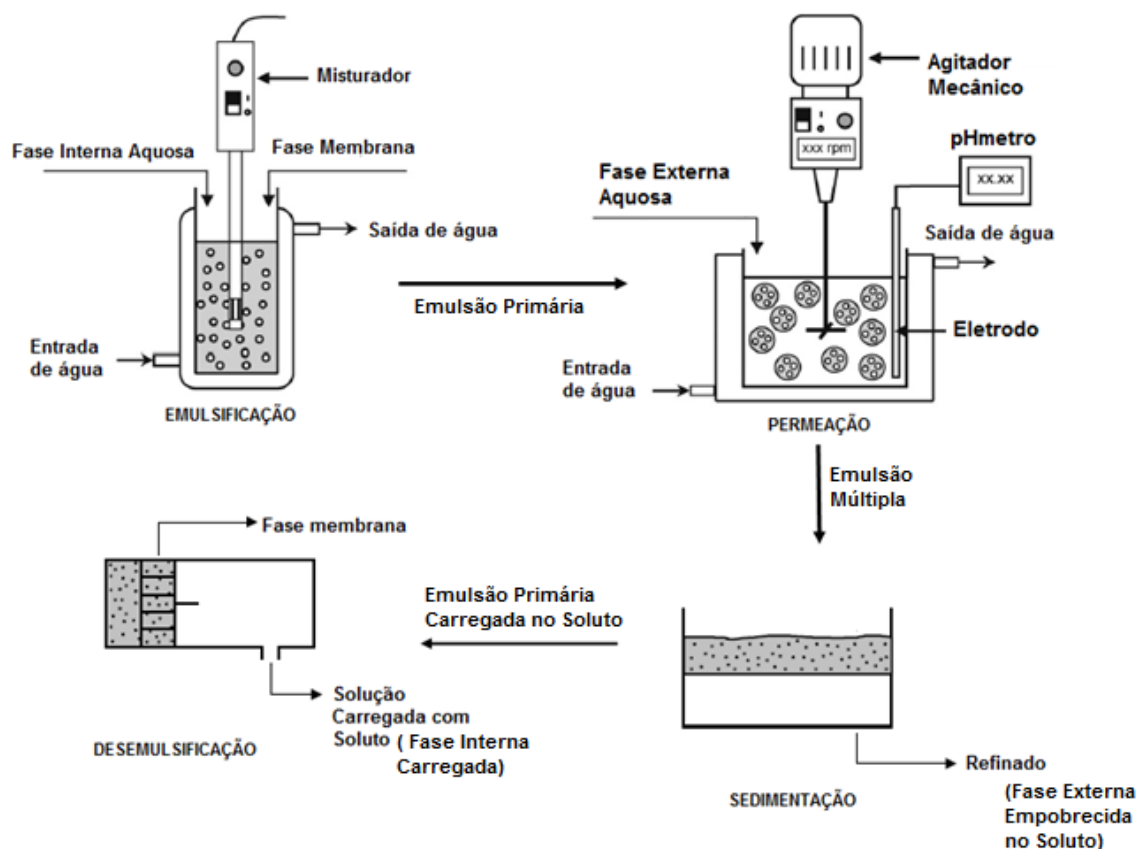


FIGURA 4.3: Representação Esquemática da Utilização de MLS.

Fonte: Adaptado de DÂAS & HAMDAOUI, 2010; TRINDADE, 2002.

Dois pré-requisitos são fundamentais para o funcionamento normal do processo MLS: o controle da tensão interfacial entre o interior e exterior das fases aquosas, realizado pela adição de surfatante na fase membrana, e o controle do fenômeno denominado inchamento (WINDMOLLER, 1995; ZIHAO *et al.*, 1996). Como já foi comentado, o inchamento dilui a concentração do soluto na fase aquosa interna, de modo que o rendimento do processo é diretamente diminuído. Adicionalmente, ele reduz a estabilidade da emulsão primária (WINDMOLLER, 1995; ZIHAO *et al.*, 1996). Alguns estudos mostram que o processo MLS que sofre inchamento tem a desemulsificação afetada, aumentando, assim, o custo da regeneração da fase membrana.

Diversos parâmetros devem ser levados em consideração para avaliação do processo de extração pela técnica de membrana líquida surfatante. Dentre eles, destacam-se: a velocidade de homogeneização na emulsificação, a velocidade de agitação na etapa de permeação, concentrações do surfatante e do extratante, tipos de diluente, tipos de sistemas adotados na extração.

A escolha do solvente é de extrema importância para o processo. O solvente pode ser uma mistura líquida homogênea constituída pelo extratante diluído em um líquido (diluyente), o qual confere a essa mistura as propriedades desejadas de densidade, viscosidade, dentre outras. Quando o extratante não é totalmente solúvel no solvente, o solvente pode conter, ainda, o modificador, substância utilizada para melhorar essa solubilidade. Além disso, alguns líquidos orgânicos (diluentes), nos processos de extração, podem ser utilizados diretamente sem a adição de extratante nem modificador; nesses casos, os diluentes são simplesmente denominados solventes (OTHMAN *et al.*, 2006). No caso específico do processo MLS, adiciona-se um tensoativo ao solvente para estabilizar o sistema MLS, conforme discutido mais à frente.

Normalmente, os principais fatores considerados na escolha de um solvente incluem (OTHMAN *et al.*, 2006; FRANK *et al.*, 2008):

- *capacidade de carga*: essa propriedade refere-se à concentração máxima de soluto que pode estar presente no solvente após a extração dessa espécie da fase alimentação;
- *altos coeficientes de partição ou de distribuição*: solventes com essa característica podem ser utilizados em menores quantidades para obtenção de concentrações elevadas de soluto no extrato, permitindo uma operação com menos estágios, diminuindo, com isso, o custo com equipamento. Em princípio, quando utilizados solventes com baixos coeficientes de partição, deve-se elevar a proporção desse reagente em relação à alimentação, o que eleva o custo;
- *seletividade em relação ao soluto*: em certas aplicações, é importante não apenas recuperar um soluto desejado a partir da alimentação, mas também separar a espécie desejada de outros solutos presentes na alimentação. A seletividade de um dado solvente para um determinado soluto é caracterizada pelo fator de separação ou seletividade, que consiste na razão do coeficiente de distribuição da espécie de interesse e da espécie que não se deseja extrair. Se existe mais de uma impureza, deve-se determinar o fator de separação em relação a cada uma delas. É comum se utilizar uma mistura de extratantes em proporções adequadas para compor o solvente, a fim de proporcionar uma maior seletividade do soluto em relação às impurezas;
- *solubilidade mútua*: se utilizado um solvente constituído por uma mistura, seus componentes devem apresentar uma solubilidade mútua; o coeficiente de partição e a seletividade pelo soluto devem ser bons o bastante para que ocorra uma extração efetiva, e o complexo formado (extratante-soluto) deve ser solúvel no solvente como um todo, mas não tanto a ponto de dificultar a reextração do soluto;

- *reatividade*: o solvente deve ter pouca tendência para reagir com outros componentes da alimentação, de modo a não prejudicar a pureza do produto desejado. Deve ser também inerte em relação aos materiais de construção dos equipamentos;
- *estabilidade química*: o solvente deve apresentar uma estabilidade química tal, que não se degrade com o passar do tempo;
- *diferença de densidades entre o solvente e a fase de alimentação*: a diferença entre essas densidades deve ser elevada. Um valor demasiado baixo torna difícil ou lenta a separação de fases e pode requerer o uso de equipamentos especiais ou com uma grande área para a separação das fases. Uma diferença muito elevada dificulta a dispersão das fases, diminui o *hold-up* e compromete a transferência de massa;
- *viscosidade*: valores mais baixos são preferidos, uma vez que a viscosidade mais elevada geralmente aumenta a resistência à transferência de massa e dificulta a separação das fases;
- *tensão interfacial*: quando baixa demais facilita o sistema emulsionar. Para valores muito altos, as gotículas dispersas tendem a coalescer facilmente, o que resulta em baixa área interfacial e piores desempenhos de transferência de massa a menos que a agitação mecânica seja usada. Mas valores excessivamente elevados dificultam a formação da dispersão de uma fase na outra;
- *recuperação*: é fundamental para o sucesso comercial que a recuperação do extrato e do refinado seja econômica, e também a regeneração do solvente;
- *segurança*: baixo potencial de incêndio, perigos de reação química e baixa toxicidade são desejados. Em todos os casos, solventes devem ser utilizados com total consciência dos perigos potenciais e em acordo com as medidas necessárias para evitar acidentes;
- *disponibilidade e custo*: o solvente deve estar facilmente disponível e apresentar um custo razoável.

Os diluentes mais utilizados são o n-hexano, querosene, ciclohexano, benzeno, tolueno, tetracloreto de carbono, clorofórmio ou misturas entre eles. Os diluentes alifáticos geralmente são preferidos aos diluentes aromáticos. Esse fato se deve às densidades superiores dos produtos aromáticos em comparação com os alifáticos, os quais podem inibir a coalescência da dispersão, além de sua maior toxicidade. Na TABELA 4.1, encontram-se resumidas as propriedades físicas para esses diluentes.

TABELA 4.1: Propriedades Físico-Químicas dos Principais Diluentes Utilizados.

Diluentes	Fórmulas químicas	Massa molar (g.mol)	Densidade (g.mL ⁻¹)	Viscosidade (cP)	Constante dielétrica
N-hexano	C ₆ H ₁₄	86,17	0,65937	0,23	1,88
Querosene	-	-	0,80	0,02	2,0 – 2,2
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	0,77855	0,98	2,02
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	0,87903	0,65	2,28
Tolueno	C ₇ H ₈	92,13	0,86694	0,59	2,24
Tetracloro de carbono	CCl ₄	153,82	0,965	0,97	2,24
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	1,563	0,57	4,81

Fonte: OTHMAN *et al.*, 2006.

4.3 Estabilidade das MLS e Surfatantes

4.3.1 Estabilidade de MLS

Membranas líquidas surfatantes são consideradas sistemas termodinamicamente instáveis, pois possuem uma tendência natural a se desestabilizarem devido à grande área interfacial (SCHULZ, 2005).

Segundo Schulz (2005), as membranas podem se romper por diferentes mecanismos, sendo os mais comuns o fenômeno de sedimentação (*creaming*), a inversão de fases, o envelhecimento de Ostwald e coalescência, processo também conhecido por desemulsificação. Todos esses fenômenos podem ser reversíveis e estão esquematizados na FIGURA 4.4.

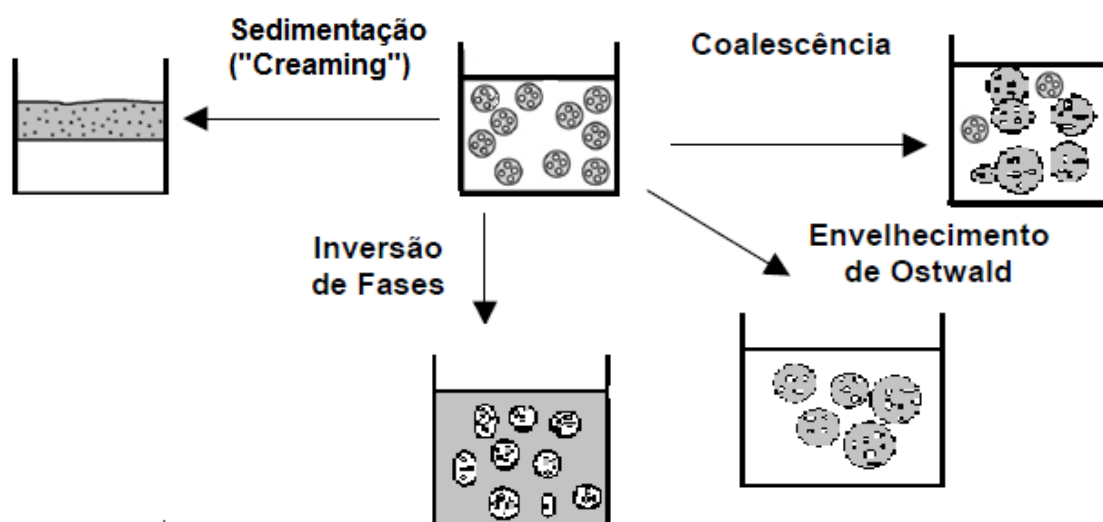


FIGURA 4.4: Fenômenos de quebra das emulsões.

Fonte: Adaptado de SCHULZ, 2005.

Sedimentação ou *creaming* não é um fenômeno apenas de quebra da emulsão, mas a separação em duas emulsões, uma rica na fase dispersa, a outra pobre. O *creaming* ocorre quando as partículas dispersas sedimentam ou flutam com relação à fase contínua sendo visualizado de forma que a parte de baixo se torna mais opaca ou cremosa do que a parte de cima (ROLAND *et al.*, 2003).

A inversão de fases é uma característica comum que ocorre em membranas. Pode ocorrer quando a introdução de emulsificante é realizada em grande quantidade e com intensa agitação, assim, a fase dispersa se torna o meio de dispersão e vice-versa. Por exemplo, uma emulsão O/A pode ser convertida em A/O com agitação intensa. O processo de inversão depende da natureza do agente emulsificante, da temperatura e de alguns métodos mecânicos (SCHULZ, 2005).

Welin–Berger & Bergenstahl (2000) propõem o Envelhecimento de Ostwald como um mecanismo de quebra no qual há um aumento no tamanho das partículas grandes com redução das partículas pequenas o que pode muito bem conduzir para um aumento na taxa de “*creaming*”. As gotas pequenas são absorvidas pelas maiores, formando uma grande área em torno delas. Deve-se ressaltar, de acordo com Schulz (2005), que o tamanho relevante das gotas para que ocorra este fenômeno está na faixa de 0,1 – 0,5 μm .

Por fim, coalescência é um processo no qual as gotas colidem umas com as outras e imediatamente coalescem em gotas maiores. Da mesma forma que o envelhecimento de

Ostwald a coalescência pode levar a sedimentação fazendo com que a fase interna se torne única e grande gota.

A trajetória da gota e a drenagem do filme são os principais efeitos com capacidade de provocar a coalescência. O primeiro efeito é influenciado pela hidrodinâmica do sistema, de forma que as colisões entre gotas ocorrem quando a distância entre o centro da gota é menor ou igual a soma de seus raios. Somente com o segundo efeito é que poderá ocorrer a coalescência (HUDSON *et al.*, 2003). A repulsão eletrostática e a repulsão espacial podem impedir a formação desse fenômeno.

Alguns fatores afetam a estabilidade das emulsões, tais como a tensão interfacial, a viscosidade das fases, a distribuição do tamanho de gotículas e dos glóbulos, relação volumétrica das fases (externa/membrana/interna) e a temperatura de operação, que devidamente ajustados podem minimizar esse problema, aumentando a estabilidade das membranas (SCHULZ, 2005).

4.3.2 Surfatantes

Tensoativos ou surfatantes são moléculas ou íons adsorvidos nas interfaces. São compostos de características anfipáticas (ou anfifílicas), ou seja, possuem uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica, sendo que a porção hidrofóbica é apolar, frequentemente formada por uma cadeia hidrocarbonada, enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica, catiônica ou anfotérica) ou não iônica.

Em virtude de sua característica anfipática, os surfatantes tendem a se distribuir nas interfaces entre as fases fluidas de polaridade diversa como O/A ou A/O, tendendo a formar nas interfaces um filme molecular ordenado de forma a reduzir a tensão interfacial e evitar ou retardar a coalescência e a floculação.

Dessa forma, quando um surfatante é adicionado à água suas moléculas tentam se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre grupos hidrofóbicos e a água tendendo assim a constituir as chamadas micelas. Nas micelas, há formação de aglomerados nos quais os grupos polares do tensoativo ficam na solução aquosa e os grupos apolares ficam na interface água-ar, minimizando o contato com a água, em que a parte apolar é voltada para o interior do agregado como apresentado na FIGURA 4.5.

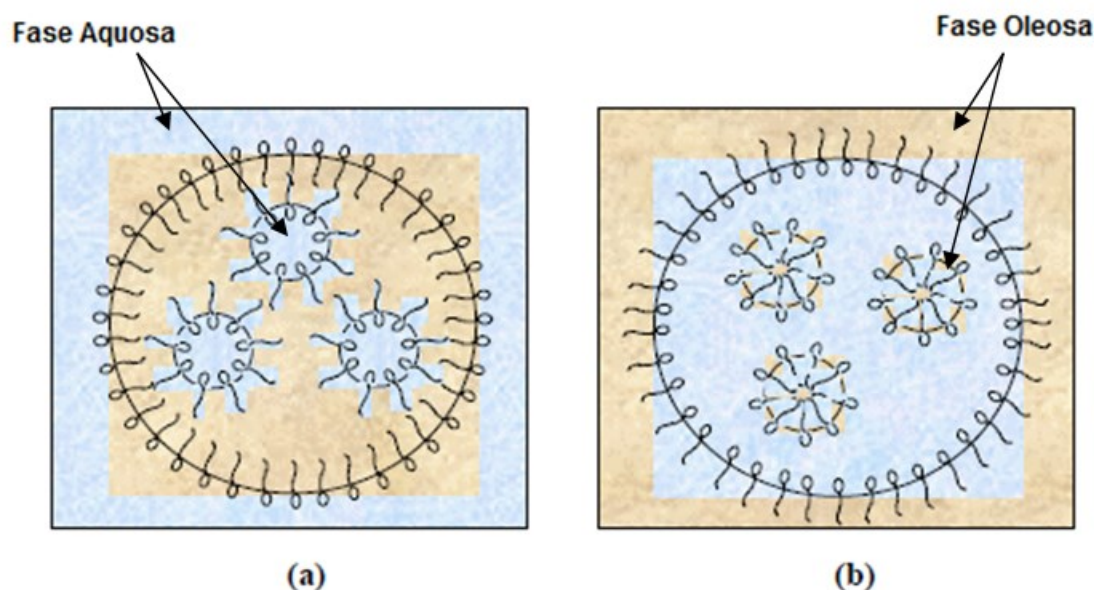


FIGURA 4.5: Micelas de surfatante nas interfaces A/O e O/A.

(a) Emulsão múltipla A/O/A; (b) Emulsão múltipla O/A/O.

Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2006.

A Concentração Micelar Crítica (CMC) é uma propriedade intrínseca e característica do surfatante que permite a formação das micelas. Depois de atingir a CMC determinada, as micelas se organizam e ficam dispersas em toda a solução, e é através dessa concentração micelar crítica que se pode analisar a efetividade do surfatante em reduzir a tensão interfacial, pois, uma vez alcançada, observa-se a diminuição da tensão superficial, ou pressão superficial (SCHULZ, 2005).

Por fim, para que a estabilidade de uma MLS seja a melhor possível, torna-se importante o uso de surfatantes adequados que emulsifiquem satisfatoriamente as substâncias selecionadas, a uma dada temperatura. O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) ou *Hydrophilic-Lipophilic Balance* (HLB) é a relação entre as partes hidrofílica e hidrofóbica (lipofílica) da molécula de tensoativo e representa uma expressão da atração simultânea desse reagente pela água e pelo óleo. Seu valor foi desenvolvido por Griffin (1947) e informa a tendência do tipo de emulsão a ser formada, mas não a sua eficiência, que é influenciada pelo uso do surfatante mais adequado para a emulsão que se deseja formar. Assim, o BHL representa a melhor forma de organizar e normatizar a escolha do sistema emulsionante e é dado pelo percentual em peso dos grupos hidrofílicos da molécula dividido por 5, ou seja, varia de 0 (molécula 100% lipofílica) a 20 (molécula 100% hidrofílica). Caso seja necessária uma mistura de surfatantes, o BHL é calculado da mesma forma, porém por média ponderada das quantidades de cada um

deles (SALUM, 1998). Na TABELA 4.2, está apresentada a classificação dos agentes emulsificantes de acordo com a escala HLB (SHINODA & KUNIEDA, 1983 *apud* SCHULZ, 2005).

TABELA 4.2: Classificação dos agentes emulsificantes segundo os valores de HLB.

Dispersibilidade/Solubilidade em água	Número HLB	Aplicação
Não dispersa na água	0	Emulsificante para A/O
	2	
	4	
Pobre dispersibilidade	6	
Dispersão Leitosa instável	8	Agente Umectante
Dispersão leitosa estável	10	
Solução clara transparente	12	Emulsificante para O/A
Solução clara	14	
	16	
	18	

Fonte: SCHULZ, 2005.

Vale ressaltar que o uso do BHL apresenta uma limitação: não expressa as mudanças na natureza do surfatante quando há variações de temperatura. Quando a temperatura aumenta, o surfatante tende a apresentar um menor BHL, pois o grau de hidratação dos grupos hidrofílicos do tensoativo pode decrescer, tornando esse reagente menos hidrofílico, o que pode levar a uma inversão da emulsão formada (SALUM, 1998).

4.4 Mecanismos de Permeação de MLS

Vários modelos têm sido pesquisados para descrever o processo de transferência de massa de MLS em todos os aspectos, levando em consideração o inchamento, a resistência da membrana, a reação entre o soluto e os extratantes quando presentes (LI *et al.*, 1983; GLADEK *et al.*, 1982; TERAMOTO *et al.*, 1989 e outros). A transferência de massa ocorre na etapa de permeação do processo de extração por membranas líquidas surfatantes, que pode

ser descrita por diferentes mecanismos. Estes dependem das características do soluto e das propriedades físicas e químicas da fase membrana e fase interna (TRINDADE, 2002).

Matulevicius & Li, em 1975, identificaram dois tipos principais de mecanismos de transporte, denominados tipo 1 e tipo 2, em que a maximização do gradiente de concentração do soluto entre os dois lados da membrana leva a um aumento no fluxo através da membrana. No transporte tipo 1, uma reação irreversível na fase interna entre o soluto e uma espécie química adequada presente nessa fase maximiza o gradiente de concentração entre os dois lados da membrana, o que mantém a concentração do soluto na fase interna praticamente nula. No entanto, o produto formado nessa reação deve ser insolúvel na fase membrana e, com isso, incapaz de permear no sentido inverso. No transporte tipo 2, conhecido como transporte facilitado, tem-se um reagente na fase membrana, denominado transportador, que reage com a espécie a ser extraída e a transporta para a fase interna, liberando-a e retornando em direção à fase externa para reiniciar o ciclo. O mecanismo tipo 2 é o mais usual na separação de íons metálicos presentes em meio aquoso (MATULEVICIUS & LI, 1975 *apud* SALUM, 1998). Um terceiro mecanismo considerado é a difusão simples, sem qualquer reação envolvida, que descreve a extração de alguns hidrocarbonetos (MARR & KOPP, 1982; OTHMAN *et al.*, 2006).

A seguir, são apresentados, de forma esquemática, em uma configuração plana, os principais mecanismos de transporte propostos para explicar a permeação em uma membrana líquida surfatante (FIGURAS 4.6 a 4.11), com base nos 3 tipos de transporte descritos anteriormente (MARR & KOPP, 1982). Nessas figuras, A e B são solutos a serem permeados através da fase membrana (fase II), C é o transportador e D é um reagente auxiliar presente na fase interna (fase I) ou externa (fase III).

a) PERMEACÃO SIMPLES: o soluto *A* existe em diferentes concentrações nas fases externa e interna, difundindo-se através da fase membrana unicamente devido ao gradiente de concentração. Como a eficiência nesse tipo de permeação é pequena, esse é um mecanismo sem muita relevância do ponto de vista técnico.

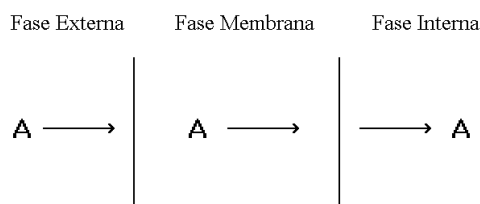


FIGURA 4.6: Permeação Simples.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

b) PERMEAÇÃO SIMPLES COM REAÇÃO QUÍMICA: o soluto A , devido a um gradiente de concentração, difunde-se da fase externa para a fase interna, onde encontra um reagente D , com o qual reage, formando um complexo AD , que não se solubiliza na fase membrana. Dessa forma, em comparação com o mecanismo anterior, a eficiência de transporte é significativamente aumentada, pela manutenção do gradiente de concentração entre as fases externa e interna. As extrações de fenóis e amônia em águas residuárias, extração de ácido benzoico e de ureia podem ser explicadas por esse mecanismo. A permeação simples com reação química equivale ao transporte tipo 1 na classificação de Matulevicius & Li (1975).

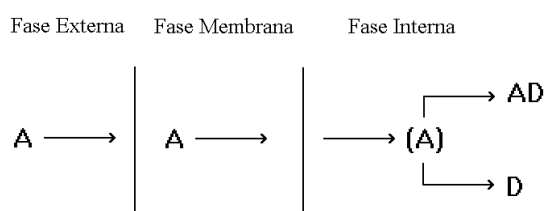


FIGURA 4.7: Permeação Simples com Reação Química.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

c) TRANSPORTE FACILITADO SIMPLES: o extratante C , presente na fase membrana, atua como um transportador, reagindo na interface externa (fase externa/fase membrana), com o soluto A a ser transferido, formando um complexo AC , solúvel na fase membrana. AC se difunde através dessa fase em direção à fase interna, liberando A na interface interna (fase membrana/fase interna). O transportador C , na forma livre, se difunde de volta para a interface externa, repetindo o ciclo. A taxa de transporte de A , nesse caso, não é mais somente função de seu gradiente de concentração, mas também da concentração do transportador. Nesse tipo de permeação, são necessários muitos estágios para se assegurar uma completa separação de A . Esse mecanismo equivale ao transporte tipo 2 na classificação de Matulevicius & Li (1975).

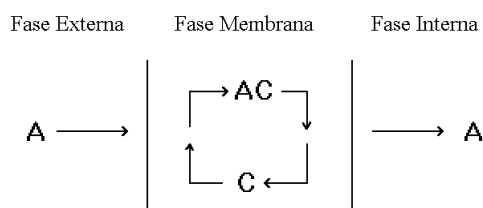


FIGURA 4.8: Transporte Facilitado Simples.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

d) TRANSPORTE FACILITADO SIMPLES COM REAÇÃO QUÍMICA: como no caso anterior, o transporte do soluto A através da fase membrana se faz com o auxílio de um transportador, formando a espécie AC . Porém, na interface interna, A reage com o reagente D presente na fase interna, formando a espécie AD , insolúvel na fase membrana. Dessa forma, a força motriz entre as fases externa e interna é mantida e a separação do componente A passa a ocorrer mesmo contra o gradiente de concentração (efeito *pumping*), permitindo, com isso, que a concentração de A na fase externa seja reduzida a valores próximos de zero. A permeação simples com transportador e reação química equivale a uma combinação dos transportes tipo 1 e tipo 2 na classificação de Matulevicius & Li (1975). Ressalte-se que esse é um dos mecanismos que pode explicar a extração de ácidos orgânicos, objeto do presente trabalho (KONZEN, 2000).

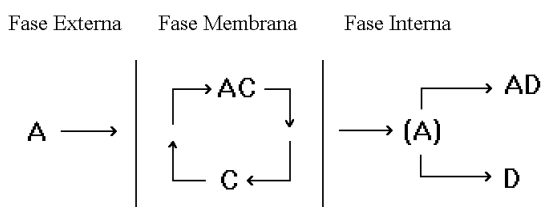


FIGURA 4.9: Transporte Facilitado Simples com Reação Química.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

e) COTRANSPORTE: os solutos A e B são extraídos na interface externa pelo transportador C presente na fase membrana, formando o complexo ABC . Assim, A e B se difundem na mesma direção, sendo descarregados na interface interna, e o transportador difunde volta, sob a forma livre, até a interface externa, recomeçando o ciclo. Se D estiver presente na fase interna, B reage com D , formando um complexo BD , que deve ser insolúvel na fase membrana, e o transporte de A pode continuar a ocorrer, mesmo depois de igualadas suas concentrações nas fases externa e interna, pois a força motriz da permeação é mantida pelo gradiente de concentração de B . Por esse motivo, nesses casos, normalmente, é utilizado um excesso de B . Esse mecanismo é do tipo 2 e, no caso de D estar presente é uma combinação dos tipos 1 e 2. As extrações de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Hg^{2+} e NO_3^- , ambas tendo H^+ como o soluto B e OH^- como o reagente D , podem ser explicadas por esse mecanismo. Segundo Reisinger & Marr (1993) *apud* Rezende *et al.* (1997), o co-transporte pode explicar a extração do ácido láctico.

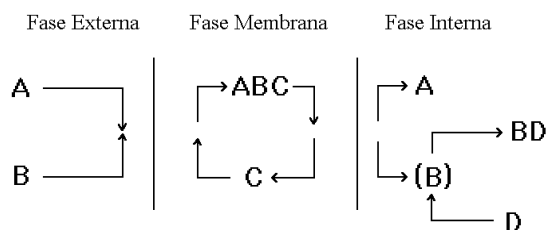


FIGURA 4.10: Cotransporte.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

f) CONTRATRANSPORTE OU TRANSPORTE DUPLO: os solutos A e B são transportados em direções opostas através da membrana. O soluto A reage com o extratante BC na interface externa, formando o complexo AC e liberando B para a fase externa. O complexo AC se difunde através da fase membrana em direção à interface interna, onde reage com B , formando BC e liberando A para a fase interna. BC se difunde da interface interna para a interface externa, repetindo-se o ciclo do transportador. É necessário um excesso de B para que a extração de A seja completa. Em alguns casos, pode haver a reação de B com D , na fase externa, de modo a manter a concentração de B constante nessa fase. Esse mecanismo é do tipo 2. Na presença de D , pode ser considerado uma combinação dos mecanismos 1 e 2. A extração da maioria dos metais pode ser descrita pelo mecanismo de contra-transporte, como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , dentre outros. A extração de aminoácidos também ocorre segundo esse mecanismo (MATULEVICIUS & LI, 1975 *apud* SALUM, 1998). Segundo Chaudhuri e Pyle (1992), o contratransporte é uma das possibilidades para descrever a extração de ácido láctico.

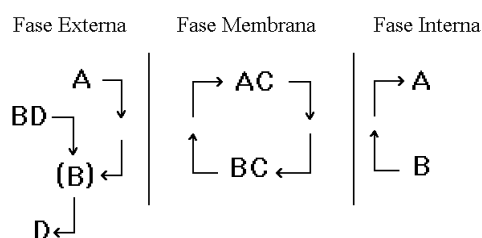


FIGURA 4.11: Contratransporte.
Fonte: MARR & KOPP, 1982.

Como limitação do mecanismo do tipo 1, foram retratadas a baixa seletividade e eficiência, características pouco satisfatórias quando comparadas às do mecanismo do tipo 2, apesar de ser um mecanismo simples e pouco dispendioso. O mecanismo do tipo 2, também conhecido como mecanismo facilitado conforme já descrito, por fazer uso do transportador ou

carregador, um extratante que tem como função aumentar a taxa de transferência de massa através da fase membrana, é bem mais eficiente (PATNAIK, 1995; ROUSSEAU, 1987).

Como já mencionado, o extratante ou transportador é um reagente que, quando presente na fase membrana, forma um complexo na interface externa com o soluto a ser extraído, presente na fase externa de alimentação. Othman *et al.* (2006) descrevem três tipos de transportadores: os extratantes compostos de formação, os de associação e os de solvatação.

Os primeiros são basicamente divididos em extratantes ácidos e quelantes. Os extratantes ácidos são trocadores de catiônicos utilizados principalmente na extração de metais, sendo os mais comuns, comercialmente, os derivados organofosforados e ácidos monocarboxílicos como os ésteres ortofosfórico, fosfônicos e compostos ácidos fosfínicos como o Cyanex 272. Já os quelantes são grupos doadores capazes de formar complexos, especialmente com íons metálicos bidentados (LO *et al.*, 1991).

O segundo tipo, extratantes compostos de associação, são trocadores aniônicos e estão limitados às aminas (primárias, secundárias e terciárias) e sais de amônio quaternários, (OTHMAN *et al.*, 2006).

No último mecanismo, a extração ocorre por solvatação da espécie, em geral, metálica, na forma neutra. Sistemas utilizando esse tipo de extratante envolvem a substituição de algumas ou todas as moléculas de água coordenadas à espécie a ser extraída por moléculas do extratante, formando complexos solúveis na fase orgânica (COX, 1992; MONHEMIUS, 1975).

Yordanov & Boyadzhiev (2004) revelaram que os maiores coeficientes de distribuição na extração de ácidos orgânicos são obtidos utilizando-se, como transportadores seletivos, os compostos organofosforados ou as aminas terciárias alifáticas.

No presente trabalho, é adotado como extratante para a extração do ácido láctico, em meio ácido, a Alamine[®] 336, constituída principalmente por aminas terciárias (> 95% de amina terciária C8-C10).

Na aplicação dos mecanismos de transferência de massa apresentados, algumas considerações são necessárias (SALUM, 1998):

- predomina o equilíbrio de fases e químico nas interfaces externa e interna;
- considera-se o sistema em regime permanente;
- a etapa determinante do processo é a difusão através da fase membrana;
- as interfaces da membrana são planas e paralelas.

Se essas considerações fornecerem uma boa aproximação do sistema real, é possível se descrever a transferência de massa desses sistemas pela primeira lei de Fick (LOZANO *et al.*, 2011).

A força motriz da difusão do soluto, com ou sem extratante, é o gradiente de potencial químico existente entre a fase externa de alimentação e a fase interna, que é função das concentrações das espécies nessas fases. Sabe-se que a permeação do soluto através da fase membrana ocorre segundo um regime pseudo-permanente, uma vez que as concentrações das diferentes espécies em cada ponto variam com o tempo. Porém, pode-se dizer que o perfil de concentração nos sistemas de membranas líquidas surfatantes é próximo de um regime permanente, pois a membrana oferece grande resistência à transferência de massa, fazendo com que essa transferência ocorra lentamente.

Adotando as considerações apresentadas acima, os processos de extração do soluto a partir da fase de alimentação para a fase interna envolvem cinco etapas consecutivas (KONZEN, 2000; LOZANO *et al.*, 2011; SALUM, 1998), mostrada na FIGURA 4.12, em uma configuração plana:

1. Difusão do soluto na película de fase externa que circunda o glóbulo devido a um pequeno gradiente de concentração;
2. Solubilização ou reação química do soluto na interface externa dos glóbulos (interface entre a fase externa (C_{IIIaq}) e fase membrana (C_{IIIorg}), partição do soluto que leva a uma descontinuidade no perfil de concentração;
3. Difusão do soluto ou do complexo, no caso de ter sofrido reação química, através da fase membrana em virtude da existência de um elevado gradiente de potencial químico entre as fases externa e interna. O perfil apresenta uma inclinação acentuada devido à maior resistência à transferência de massa oferecida por essa fase (etapa determinante no processo de transferência de massa);
4. Solubilização ou reação química do soluto na interface interna dos glóbulos (interface entre a fase da membrana (C_{Iorg}) e a fase interna da membrana (C_{Iaq})), havendo, portanto, uma nova descontinuidade no perfil de concentração do soluto na membrana líquida surfatante devido à partição do soluto entre essas fases;
5. Difusão do soluto na fase interna, sendo pequeno o gradiente de concentração.

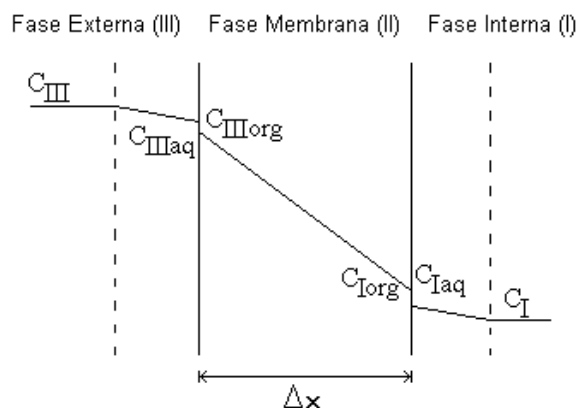


FIGURA 4.12: Desenho esquemático do perfil de concentração do soluto em uma membrana líquida surfatante.

Fonte: SALUM, 1998 adaptado de MARR & KOPP, 1982.

4.4.1 Sistema Ácido Lático/ Alamine® 336

Conforme já citado anteriormente, os principais mecanismos propostos para descrever a extração de ácido lático, objeto deste trabalho, são o transporte facilitado simples com reação química, o cotransporte e o contratransporte.

Reisinger & Marr (1993) *apud* Rezende *et al.* (1997) descrevem a extração de ácido lático pelo extratante Alamine® 336, em baixo valor de pH da fase externa, pelo mecanismo do tipo *cotransporte* (vide FIGURA 4.13). Essa condição de pH propicia a protonação do extratante Alamine® 336, constituída, em sua maioria (> 95%), pelas aminas terciárias tri-n-octil e tri-n-decil amina, devido ao excesso de íons H^+ . Após essa ativação, a amina, estando com carga positiva, capta o íon lactato (La^-) presente na fase externa. O extratante, carregado com íon H^+ e com íon lactato ($R_3NH^+La^-$), difunde-se através da fase membrana até sua interface com a fase interna. Na fase interna, que, no estudo de Reisinger & Marr (1993) *apud* Rezende *et al.* (1997), é uma solução de Na_2CO_3 , encontram-se, em solução, os íons Na^+ e CO_3^{2-} . A amina carregada, ao entrar em contato com a fase interna (em pH básico), perde o H^+ devido à reação deste com o ânion carbonato presente, gerando CO_2 e H_2O . Ao mesmo tempo, ocorre a liberação do íon lactato. Após a liberação dos íons, a amina, estando livre, retorna à interface fase externa/fase membrana, sendo possível recomeçar o ciclo de extração. Por esse mecanismo, observa-se que a Alamine® 336 atua como transportador de íons lactato da fase externa para a fase interna. A solução de carbonato, além de permitir a

troca iônica essencial para o prosseguimento da extração, retém o lactato na fase interna sob a forma de lactato de sódio (dissociado) (REZENDE *et al.*, 1997).

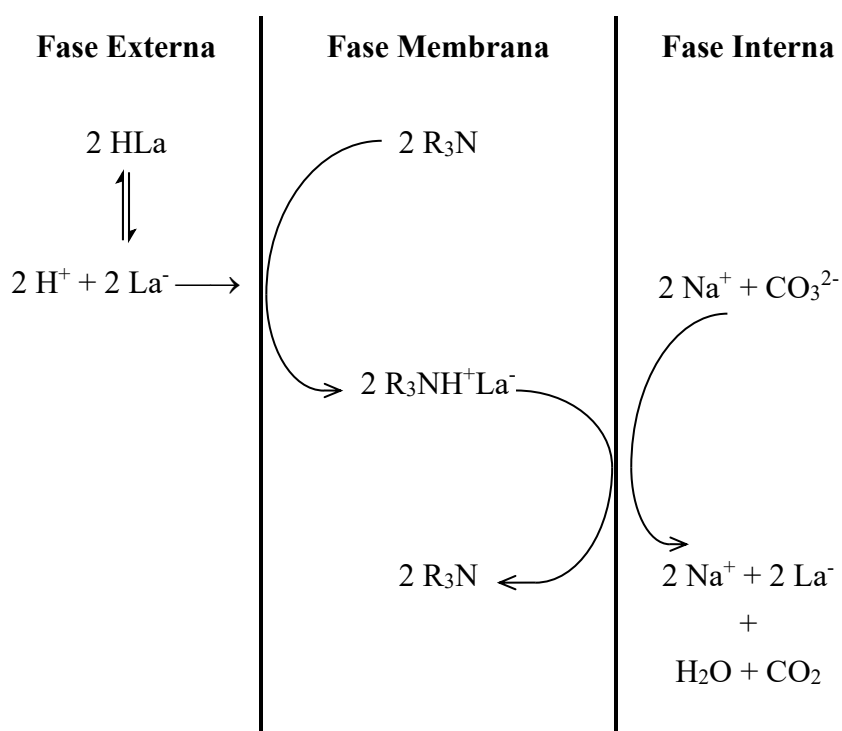
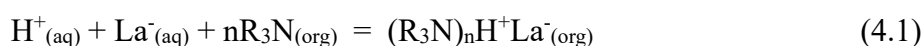


FIGURA 4.13: Mecanismo de cotransporte para a extração do ácido láctico (HLa) pela Alamine[®] 336 (R_3N) (REZENDE *et al.*, 1997).

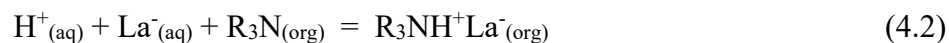
Mok e Lee (1994) também descreveu a extração de ácido láctico por um mecanismo de cotransporte utilizando como transportador uma amina secundária (Amberlite LA2, da Sigma da Aldrich), utilizando como reagente de reextração o Na_2CO_3 .

Segundo Chaudhuri e Pyle (1992), o mecanismo mais provável para descrever a extração de ácido com o extratante Alamine[®] 336, pela técnica de MLS, é o de contratransporte (vide FIGURA 4.14). Nesse mecanismo, a reação de extração proposta pelos autores é a descrita pela EQUAÇÃO (4.1).



Nessa equação, La^- e R_3N representam, respectivamente, o íon lactato e a amina terciária que, no presente trabalho, assim como no trabalho realizado por Chaudhuri e Pyle (1992), refere-se à Alamine[®] 336 e à sua ação como transportador no processo de separação com membranas líquidas surfatantes aqui investigado. A espécie $(\text{R}_3\text{N})_n\text{H}^+\text{La}^-$ é o sal

quaternário de amônio formado na reação de complexação com o ácido láctico e n é o coeficiente estequiométrico da amina terciária que, no caso da reação com o ácido láctico, um ácido monocarboxílico, é considerado igual a um. Dessa forma, para o sistema em questão, considera-se que a extração de ácido láctico pode ser descrita pela EQUAÇÃO (4.2).



O sal quaternário de amônio, formado na interface externa da membrana, se difunde através da fase membrana até a interface interna (fase membrana/fase interna), onde ocorre a reextração de ácido láctico com um reagente presente na fase interna, que pode ser o Na_2CO_3 (carbonato de sódio), $NaCH_3COO$ (acetato de sódio), $NaOH$ (hidróxido de sódio) ou outro. Chaudhuri e Pyle (1992) utilizaram o Na_2CO_3 na fase interna e sugeriram a reação de reextração representada pela EQUAÇÃO (4.3).



O complexo formado nessa reação, $(R_3NH^+)_2 CO_3^{2-}_{(org)}$, se difunde de volta através da fase membrana até a interface externa (fase externa/fase membrana), onde se dissocia em CO_2 e H_2O , regenerando a amina livre (R_3N).

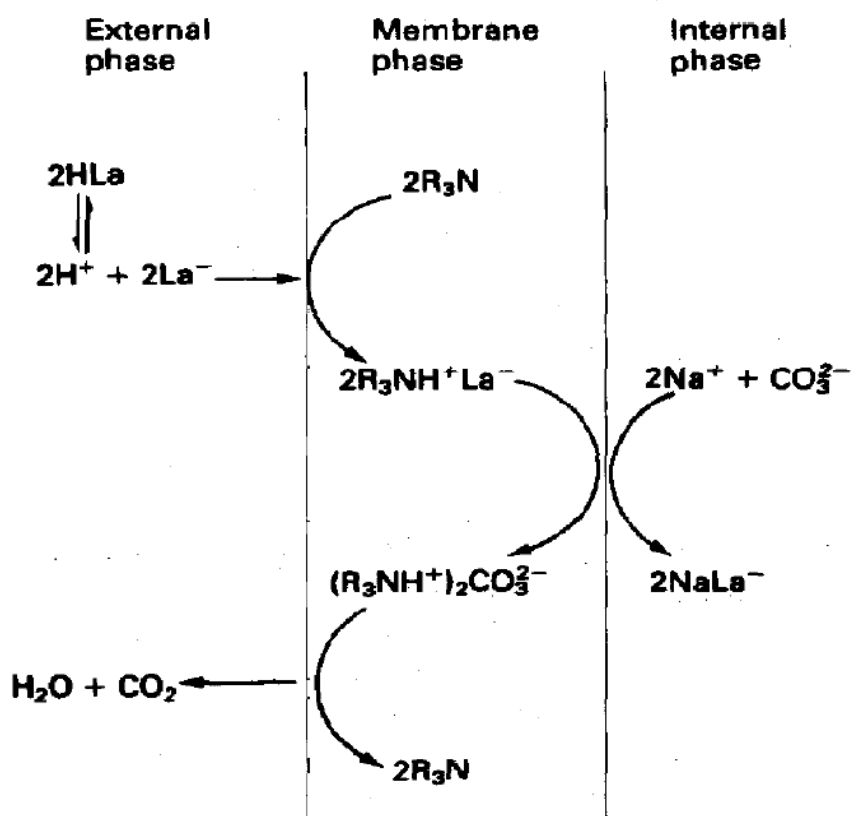


FIGURA 4.14: Mecanismo de contratransporte para a extração de ácido láctico pela Alamine® 336. (Chaudhuri e Pyle, 1992)

Como já mencionado, diferentes substâncias podem ser utilizadas na composição da fase interna para a extração de ácidos orgânicos pela técnica de MLS, mas o carbonato de sódio é o reagente de reextração utilizado preferencialmente (KONZEN, 2013). Como vantagem, ele possui característica atóxica e é de fácil manuseio. Contudo, durante o processo de extração, pode haver liberação de dióxido de carbono no interior das gotículas da fase interna, tornando a emulsão instável durante a etapa de permeação do soluto, ou na fase externa. A quantidade de gás carbônico liberado aumenta quando são utilizadas soluções de alimentação com uma concentração de soluto relativamente elevada, como aquelas utilizadas para extração de ácido láctico de mostos fermentativos.

Uma das opções adotadas como fase interna são soluções de acetato de sódio, mas como esse composto é menos solúvel que os demais, não é possível se utilizar soluções muito concentradas, o que limita o rendimento da extração. Por fim, têm-se estudos na literatura que

utilizam soluções de hidróxido de sódio, por possuírem alta solubilidade e poderem atingir elevadas concentrações, o que aumenta o rendimento da reação, porém cuidados de manuseio devido à sua toxidez e ação corrosiva se fazem necessários.

4.5 Métodos de Separação

4.5.1 Métodos de Separação de MLS em Colunas Mecanicamente Agitadas

A técnica de extração por membranas líquidas surfatantes difere-se dos processos tradicionais de extração líquido-líquido, por permitir a transferência de soluto entre líquidos miscíveis com a introdução de uma membrana líquida imiscível entre eles.

A principal vantagem desse método quando comparado com a extração líquido-líquido tradicional é a separação e a concentração em uma única etapa (WINDMOLLER, 1995).

A aplicação de integração do processo de separação / purificação é uma das áreas mais férteis para a pesquisa e desenvolvimento de processo de membrana hoje (KISLIK, 2010).

A extração por solvente é uma prática bem estabelecida para a recuperação, concentração e purificação de solutos orgânicos (por exemplo, antibióticos, aminoácidos, vitaminas, metais, etc.) ou solutos presentes em correntes de processo aquosos, tais como fermentação caldos ou extratos de tecidos vegetais ou animais. O processo, no entanto, frequentemente torna-se difícil ou impossível por problemas de emulsificação, perda de solvente e contaminação por impurezas na fase de alimentação.

A técnica de membrana líquida surfatante tem vantagens importantes sobre a extração líquido-líquido convencional tais como taxas de transferência de massa elevadas, devido à camada muito fina da membrana líquida e grandes áreas interfaciais entre fases aquosa e orgânica, o que permite extração simultânea e separação numa única etapa, além de possuir a exigência de extratante caro em pequenas quantidades.

Goswami *et al.* (1993) estuda *designs* de cálculos para técnica de separação por membrana líquida associada a coluna através da análise de um modelo: extração de um sistema de hidrocarbonetos, misturas de benzeno com n-heptano, por membranas líquidas em coluna sendo o processo contínuo e em contracorrente. Neste trabalho, foi demonstrado que o modelo não exige qualquer parâmetro ajustável, e é facilmente programável, sendo uma ferramenta útil na simulação/design de cálculos para separação por membranas líquidas surfatantes nas extrações de hidrocarbonetos.

No estudo de recuperação de penicilina G a partir de caldo de fermentação realizado por Lee *et al.* (1997) foi revelado que a técnica de separação por membranas líquidas pode ser realizada em uma coluna de extração em contracorrente contínua. O produto é depois obtido através da separação das gotículas da emulsão a partir da fase contínua por meio da filtração, e isto é seguido pela quebra da emulsão e isolando a penicilina do extrator (uma amina) contido na fase aquosa interior. Foi determinado que o desempenho da coluna de extração foi bom, e verificou-se que a aplicação de penicilina G utilizando a extração de MLS em processo contínuo foi bem sucedido.

A fim de reduzir a concentração de cádmio, Breembroek *et al.* (2000) testou a extração por meio de membranas líquidas surfatantes numa coluna rotativa de disco contator (RDC). O experimento que fez uso de Trilaurilamina como agente extratante mostrou uma eficiência do experimento de coluna associada a técnica MLS, bem como bons coeficientes para transferência de massa, uma estimativa razoável do número de andares utilizados e condições ótimas de desemulsificação, podendo ser concluído que os métodos de concepção para uma coluna de extração com solvente são adequados para aplicação da técnica MLS.

Na permeação de eritromicina por membrana líquida ocorre formação de um perfil de concentração desfavorável no glóbulo de emulsão, o que acarreta num baixo desempenho de separação. Foi proposto que para controlar a formação do perfil de concentração, a alimentação e fase de emulsão devem ser contatadas, assim como as fases dispersas e contínuas, respectivamente, o que é obtido numa coluna de pulverização (HABAKI *et al.*, 2002).

No trabalho citado acima, com o novo método de contato a melhoria do desempenho de separação foi conseguida, assim como a estabilidade da emulsão de membrana melhorada, especificamente arrastamento mecânico.

Outra integração que tem trazido bons resultados aos comparados com a extração convencional líquido-líquido é a associação da técnica de MLS e colunas de troca iônica que são permutadores de ânion ou cátions. Hiraide & Hasegawa (1999), analisaram a separação seletiva de íons cobre II misturados a complexos húmicos de cobre pela técnica de MLS numa coluna de troca aniônica do tipo Sephadex e concluíram que os complexos permaneceram na amostra e não foram extraídos em conjunto com os íons cobre II. O mesmo não ocorria quando a extração por solvente convencional foi analisada, os dois íons eram extraídos simultaneamente.

A aplicabilidade de extração por MLS operado em coluna foi ilustrada através da avaliação da extração de fenol numa coluna de spray também foi avaliada por Kinugasa *et al.* (1995).

A fim de encontrar composições ótimas de agente tensoativos na fase de membrana Lee *et al.* (2000), analisou a extração contínua de penicilina G pela técnica de membrana líquida surfatante usando uma coluna do tipo de Oldshue-Rushton encontrando grau de extração na base da coluna maior do que 95%.

Um modelo matemático foi proposto por Lee *et al.* (1998) para descrever o comportamento de membranas líquidas surfatantes na extração de penicilina G numa coluna de contracorrente contínua. O modelo proposto leva em conta a influência do surfatante na transferência de massa em comparação com o modelo que leva em consideração os glóbulos da emulsão. O modelo proposto deu uma melhoria significativa na precisão além de demonstrar que funciona em um sistema em que dois transportadores são utilizados o que aumenta o desempenho da extração.

A extração de metais terras raras com membranas líquidas surfatantes em um processo contínuo através do extrator Mixco foi analisada por Uezu *et al.* (1997), sendo concluído que o comportamento de extração de um íon metálico por MLS pode ser previsto, utilizando a taxa de reação interfacial constante obtido através de uma experiência em processo descontínuo.

Como já foi abordado, e analisando os trabalhos desenvolvidos, o transporte de membrana apresenta algumas vantagens em detrimento dos demais processos realizados. A fim de aplicar esse procedimento as regras de design dos equipamentos usados na extração por solvente são necessárias já que eles ainda não estão disponíveis para membranas líquidas surfatantes.

Uma variedade de equipamentos comerciais como *mixer-settlers*, colunas ou torres agitadas ou não, e vários tipos de extratores centrífugos são opções de aparelhagens nos processos de extração líquido-líquido, que podem, também ser utilizados na técnica de membranas.

A escolha do melhor equipamento a ser utilizado nos processos de extração por membranas líquidas surfatante, depende de muitos fatores, incluindo o número de andares teóricos ou unidades de transferência, o tempo de residência necessário, taxa de produção requerida, tolerância à incrustação, facilidade de limpeza, os materiais necessários para construção, bem como a capacidade para lidar com alta ou baixa tensão interfacial, diferença de densidade e viscosidades. Além disso, há avaliação de outros fatores que influenciam na

escolha do extrator como possibilidade de ajustes na alimentação, por exemplo, em comparação com um extrator estático, o mecanicamente agitado proporciona uma maior proporção de abertura, capacidade de operar sob pressão, com corrosivos, materiais altamente tóxicos, ou inflamáveis, manutenção, os custos operacionais entre muitas outras considerações possíveis (FRANK *et al.*, 2008). Após a análise de vários estudos publicados foi desenvolvido um processo de decisão recomendada para auxiliar na escolha do melhor equipamento que deve ser utilizado dependendo do sistema a ser operado, apresentado na FIGURA 4.15.

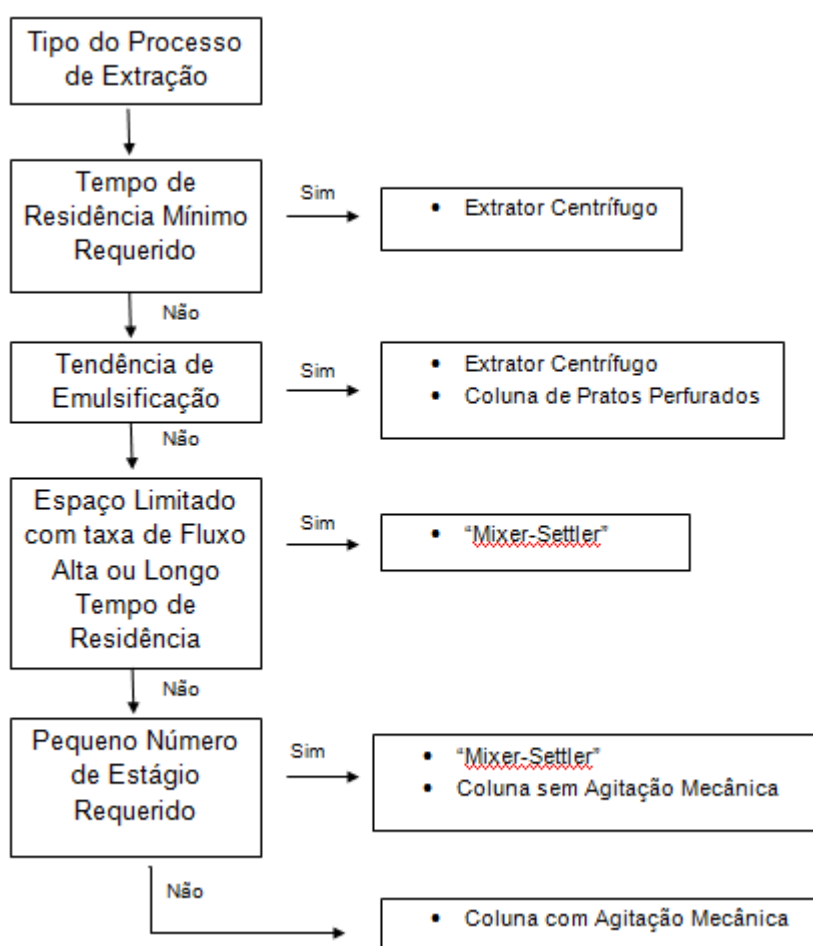


FIGURA 4.15: Representação Esquemática do Guia de Decisão para Seleção do Extrator.

Fonte: Adaptado de FRANK *et al.*, 2008.

Dessa forma, os tipos de sistemas que estão sendo trabalhados, os custos do processo, disponibilidade do equipamento e a taxa de transferência requerida são os principais

parâmetros para escolha do equipamento. Esses mesmos parâmetros devem ser analisados quando há o emprego das técnicas de membranas líquidas surfatantes. Sendo que, o design do equipamento de separação com membranas líquidas de emulsão requer principalmente uma previsão para a estimativa das taxas de extração de soluto.

Para o sistema utilizado na extração do ácido láctico realizado no presente trabalho, equipamentos tais como misturadores-decantadores (*mixer-settler*) não foram escolhidos.

A sedimentação é um processo demorado que requer estabilidade da emulsão prolongada. Além disso, para aumentar a estabilidade da emulsão, uma baixa intensidade de coalescência e redispersão das gotas de emulsão seria melhor.

Uma coluna de extração, por conseguinte, foi escolhido como o equipamento contator das fases porque o tempo de residência total é igual ao tempo de contato neste equipamento, por isso, será apresentada uma descrição mais detalhada deste tipo de equipamento utilizado em processos de extração.

As colunas de extração são equipamentos cilíndricos, dispostos verticalmente, que podem ser agitados ou não, cuja alimentação das fases líquidas é realizada nas extremidades dos mesmos. A fase mais densa (pesada) é alimentada pelo topo e a fase menos densa (leve) pelo fundo da coluna (OLIVEIRA, 2005).

Em certas aplicações, a eficiência de transferência de massa de uma extração em coluna estática é bastante baixa, especialmente para sistemas com moderada a alta tensão interfacial. Nestes casos, a eficiência pode ser melhorada através da agitação mecânica da dispersão líquido-líquido no interior da coluna, o que proporciona um melhor controle do tamanho da gota e da razão de fase dispersa (*hold-up*) (FRANK *et al.*, 2008).

Muitos tipos diferentes de extração em colunas mecanicamente agitadas têm sido propostas. Os tipos mais comuns incluem várias colunas com impulsor rotativo, a coluna da placa de vaivém, as colunas de rotação de disco contatores (RDC), coluna de Scheibel, e a coluna Kühni.

Em relação às outras colunas de extração Kühni, FIGURA 4.16, tipo de coluna utilizada no presente trabalho, apresenta a vantagem da possibilidade de adaptação da sua geometria interna. A coluna tipo Kühni permite modificações no diâmetro e na altura dos rotores, na área livre dos pratos e na altura dos estágios, esses parâmetros modificados afetam todo o desempenho da operação, uma vez que interferem na área interfacial onde se verifica a transferência das espécies entre as fases líquidas. O desenho dos rotores é mais uma vantagem da Kühni, o seu planejamento permite alteração no cisalhamento das fases líquidas, o que

facilita o seu uso em sistemas contendo líquidos viscosos ou com elevada tensão interfacial (OLIVEIRA, 2005).

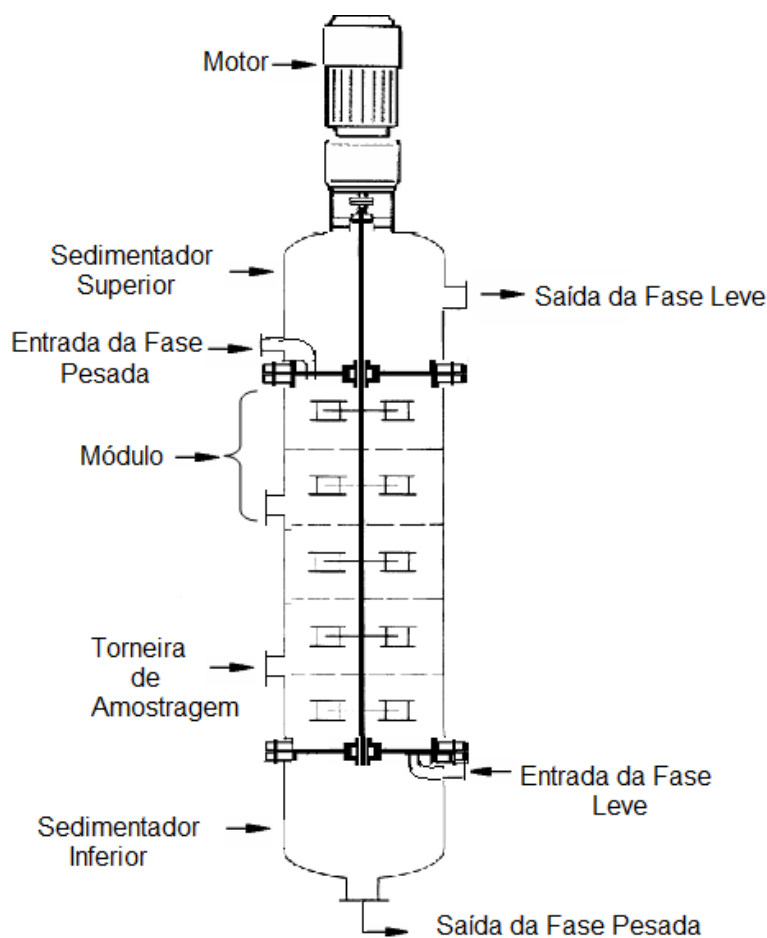


FIGURA 4.16: Representação esquemática de uma coluna Künhi.

Fonte: Adaptado de FRANK *et al.*, 2008.

Por fim, outra vantagem dessa coluna em relação à coluna mecanicamente agitada mais conhecida, a coluna de discos rotativos (RDC), é a obtenção de gotas menores devido as baixas velocidades de agitação, ordem de 150 e 180 rpm, ao passo que seriam necessárias em uma RDC rotações da ordem de 1.000 rpm para se obter uma dispersão com características semelhantes.

Na FIGURA 4.17, é apresentada uma foto dos discos rotores internos feitos de placas perfuradas que operam nesta coluna. Divisórias perfuradas se estendem ao longo da secção transversal separando as fases de extração e reduzindo a *backmixing* (retromistura) entre estágios. A área de fluxo livre fracionada entre os compartimentos pode ser ajustada alterando a área livre em torno do eixo do rotor e / ou as perfurações na placa do extator. Como a operação do equipamento se dá pelo contato de dois líquidos dispersados entre si, a área interfacial na qual ocorre a transferência de massa entre as fases depende da distribuição de

tamanho das gotas gerada pelo distribuidor e pela ação dos rotores ao longo da coluna. Assim, existe uma forte relação entre o projeto interno das colunas e a transferência de massa.



FIGURA 4.17: Foto dos internos da Coluna Kühni.

Fonte: SULZER, 2012.

4.5.2 Extração de Ácido Lático pela Técnica de MLS

O presente trabalho se fundamentou, principalmente, nos estudos realizados por Trindade (2002) e Konzen (2013).

A extração de ácido lático, no trabalho realizado por Trindade (2002), foi descrita pelo mecanismo de transporte facilitado simples com reação química, discutido no item 3.5.7 4.4, utilizando como extratante uma amina terciária, Alamine[®] 336, o qual tem sido mostrado eficaz para a extração dos ácidos orgânicos (CHAUDHURI & PYLE, 1987; CHAUDHURI & PYLE, 1992), solução de carbonato de sódio utilizada como reagente de separação na fase interna. Nesse estudo, a emulsificação foi realizada à temperatura de 25 °C. A determinação da concentração de ácido lático foi feita através da espectrofotometria UV-Vis. A composição das fases utilizada nesse trabalho pelo sistema MLS encontra-se na TABELA 4.3.

TABELA 4.3: Composição das Fases e Condições Experimentais no Sistema MLS.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Carbonato de sódio: 1 mol/L
	Fase Membrana	Alamina 336 (extratante): 10%p/p
		ECA 4360 (surfatante): 2%p/p Exxol D240/280 (diluente): qsp* 60 mL de solução
Fase Externa	Ácido Lático: 0,1 mol/L	
Velocidade de agitação		120 rpm
Temperatura		25 °C
pH da fase externa		1,5
Tempo de permeação		4 minutos

*qsp = quantidade suficiente para

Fonte: TRINDADE, 2002.

Vários parâmetros operacionais que têm influência sobre a extração do ácido lático foram estudados, dentre eles ressalta-se concentração de extratante, tempo e temperatura de permeação, pH inicial da fase externa, concentração de ácido na fase externa sobre o percentual de extração de ácido lático e o inchamento da fase interna.

Com base nos estudos realizados através das respostas observadas nos ensaios no ponto central, as condições de operação que levaram a um desempenho mais satisfatório do processo de extração do ácido lático pela técnica de Membrana Líquida Surfatante (MLS) que conduzia a elevadas concentrações de ácido lático na fase interna, permitindo, conseqüentemente, elevada recuperação de ácido lático, reduzidos percentuais de inchamento, menores volumes da solução recuperada e menor transporte de água e outras espécies indesejadas na fase interna, são rerepresentadas na TABELA 4.4.

TABELA 4.4: Condições Adotadas nos Melhores Resultados de Extração de Ácido Lático.

Fatores	Ponto Central
Concentração do Extratante (%p/p)	15
pH da fase externa	2,5
Temperatura (°C)	40
Tempo de permeação (minutos)	7

Fonte: TRINDADE, 2002.

Sob a condição acima definida nos ensaios as respostas médias do sistema de extração de ácido lático pela técnica de MLS foram:

- Concentração de lactato na fase interna após a permeação: 0,438 mol/L;
- Inchamento da fase interna: 21,5% v/v;
- Percentual de extração de ácido lático da fase externa: 77% mol/mol;
- Concentração de sódio na fase externa: 34,5 mg/L.

Konzen (2013), em preparação estuda condições de escoamento e transferência de massa para um sistema de membranas líquidas surfatantes em coluna mecanicamente agitada tipo Kühni, através da avaliação da recuperação de ácido cítrico.

Foi realizada a montagem do sistema de extração envolvendo o projeto dos elementos internos de uma coluna Kühni, além do projeto e caracterização do coalescedor eletrostático utilizado na quebra das emulsões, e a execução de experimentos a fim de recuperação de ácido cítrico pela técnica MLS nesse sistema desenvolvido com o objetivo de estudar os aspectos da hidrodinâmica da coluna.

Conforme mostrado pelas pesquisas realizadas por Konzen, (2013) e Trindade (2002), o trabalho aqui apresentado uniu a semelhança físico-química do ácido cítrico discutido no trabalho de Konzen (2013) e o ácido lático bem como parte das condições apresentadas por Trindade (2002), pela técnica convencional de extração de ácido lático via MLS para buscar a perspectiva de melhorias e/ou novas alternativas nos processos de extração desse ácido orgânico.

Dessa forma serão realizados experimentos de extração de ácido lático presente em soluções concentradas em coluna de extração tipo Kuhni associada a técnica de MLS a fim de determinar uma nova metodologia de extração de ácido lático, podendo ser estendida para

ácidos orgânicos com melhores condições de operação, obtendo assim, maior grau de extração.

5 METODOLOGIA

O presente estudo tinha como objetivo a extração de ácido láctico, pela técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS), a partir de soluções aquosas sintéticas com concentração de ácido láctico de aproximadamente 10% m/v ou 1,1 mol.L⁻¹ (condição do mosto fermentativo) pela técnica de membranas líquidas surfatantes. Seu desenvolvimento foi realizado em, basicamente, três etapas.

Na primeira etapa, foram realizados ensaios para avaliar novas condições para o método de doseamento de ácido láctico descrito pela Farmacopeia Brasileira (2010), uma vez que era necessário se estabelecer a metodologia para doseamento desse soluto nas fases aquosa externa (antes e após o processo de extração) e aquosa interna do processo MLS. Ressalte-se que o método descrito pela Farmacopeia não atendia às condições dessas soluções. Como essa etapa, fundamental para o desenvolvimento do presente trabalho, constituiu um estudo à parte, isto é, não era o escopo principal desta dissertação, este será apresentado separadamente e de forma integral no Anexo I, sob a forma de um artigo, com introdução, objetivos, metodologia e conclusões.

Na etapa seguinte, foram realizados ensaios em escala de bancada e investigados os seguintes parâmetros: tempo de permeação, composição da fase membrana (concentração do extratante Alamine[®] 336, tipo e concentração de surfatante (ECA[®] 4360 e Infineum[®] C9268), tipo de diluente (EXXSOL[™] D80, EXXSOL[™] D100 e ESCAID[™] 110), composição da fase interna (tipo de solução utilizada (acetato de sódio e hidróxido de sódio) e concentração da solução), adição de NaCl na fase externa para alterar a força iônica dessa solução.

Na última etapa do trabalho, foram realizados ensaios de extração de ácido láctico por MLS em sistema contínuo, em que foi utilizada uma coluna mecanicamente agitada similar à Kühni, visando avaliar o comportamento do sistema em estudo. Nessa etapa, foram avaliadas a vazão total das fases, a razão de vazões fase dispersa/fase contínua e o inchamento e quebra dos glóbulos de emulsão.

5.1 Materiais e Equipamentos Utilizados

Na realização dos ensaios de extração e análise da composição das fases internas e externas (preparação de soluções de titulação, soluções padrão e demais procedimentos do método de doseamento do ácido láctico), foram utilizadas as seguintes substâncias, conforme fornecidas pelos fabricantes:

- acetato de sódio PA – Vetec;
- ácido clorídrico PA – Vetec, 37% m/m pureza;
- ácido láctico (DL) PA - Vetec, 85% m/m de pureza mínima e densidade de 1,21 g mL⁻¹;
- Alamine® 336 – extratante orgânico insolúvel em água, contendo mais de 95% de amina terciária C8-C10 (tri-octil/decilamina), adquirido da BASF;
- carbonato de sódio PA – Vetec, 99% m/m de pureza;
- cloreto de sódio PA – Vetec;
- ECA 4360 – Paramins;
- Exxsol D240/280 – Exxon Chemicals;
- fenolftaleína PA – Vetec, 99% m/m de pureza;
- alaranjado de metila PA – Vetec, 99% m/m de pureza;
- hidróxido de sódio PA (lentilhas) – Vetec, 99% m/m de pureza;
- hidróxido de sódio PA (micropérolas) – Vetec, 99% m/m de pureza;
- solução tampão pH = 4;
- solução tampão pH = 7.

Para a condução dos trabalhos, foram usados os seguintes equipamentos:

- agitador magnético com aquecimento - Fisatom 752A;
- agitador mecânico - Fisatom 713 D
- balança de precisão - Digimed DG 8000;
- balança analítica – Quimis Q500L210C
- bomba peristáltica - Cole Parmer Masterflex;
- capacímetro digital - Minipa MC 152;
- coluna mecanicamente agitada tipo Kühni - 60 mm de diâmetro;
- controlador óptico de interface para coluna;
- cronômetro - Herweg;
- desemulsificador eletrostático contínuo;
- destilador de água – Tecnal TE-1782
- compensador de curvatura para registro de imagem;
- estroboscópio - Phywe;
- estufa de secagem - Fanem 520;
- fonte simétrica de corrente e tensão – Minipa MPC 303DI;
- gerador de função – Minipa MFG 4201 A;
- liquidificador Vitamix - VitaPrep 3 (homogeneizador);
- pipeta volumétrica de 2mL

- pipeta volumétrica de 5mL
- multímetro digital - Minipa MDM 8146;
- reator encamisado de acrílico com diâmetros interno de 9 cm e externo de 15 cm, altura de 12 cm e três aletas verticais de 0,8 cm de largura.
-

5.2 Metodologia Analítica

Conforme já explicado, a realização das análises e o estabelecimento do método analítico para doseamento do ácido láctico estão apresentados separadamente e de forma integral no Anexo I, sob a forma de um artigo, com introdução, objetivos, metodologia e conclusões. As determinações foram realizadas por titulometria.

5.3 Extração de Ácido Láctico pela Técnica de MLS em Bancada

As variáveis-resposta utilizadas nos ensaios realizados em bancada foram: as concentrações de ácido láctico nas fases externa e interna, o percentual de extração de ácido láctico, o percentual de inchamento da fase interna, o percentual de enriquecimento da fase membrana, dados pelas EQUAÇÕES (5.1) a (5.3), respectivamente.

$$\% \text{ Extração} = \left(\frac{100 \cdot \text{Massa extraída de ácido láctico da FE}}{\text{Massa de ácido láctico alimentada na FE}} \right) = 100 \left(1 - \frac{\text{Massa final FE}}{\text{Massa inicial FE}} \right) \quad (5.1)$$

$$\% \text{ Inchamento} = \frac{100 \cdot \text{Volume}_{final} \text{ da FI}}{\text{Volume}_{inicial} \text{ da FI}} = \frac{\text{Massa de lítio}_{final} \text{ na FE}}{\text{Massa de lítio}_{inicial} \text{ na FI}} \quad (5.2)$$

$$\% \text{ Enriquecimento} = \frac{100 \cdot \text{Concentração}_{final} \text{ de ácido láctico na FI}}{\text{Concentração}_{inicial} \text{ de ácido láctico na FE}} \quad (5.3)$$

A fase de alimentação utilizada em todos os ensaios foi uma solução de ácido láctico preparada no laboratório a partir de um reagente PA, com pureza mínima de 85% m/m. Portanto, antes do início dos ensaios, foi determinada a pureza real do reagente. Partiu-se de uma concentração de aproximadamente 10% m/v ou 1,1 mol.L⁻¹ de ácido láctico, concentração típica do mosto fermentado. Fixou-se, primeiramente, a proporção entre as fases com base no trabalho desenvolvido por Trindade (2002), que, por sua vez, foi fundamentado em dados da literatura (MIRANDA *et al.*, 1998). A relação de volumes fase aquosa de alimentação (fase

externa - FE) /emulsão primária (EP)/ foi de 2/1 e a relação de volumes fase membrana (FM)/fase interna (FI) foi 3/1, portanto uma relação de volumes FE/FM/FI de 8:3:1, condições que atendem às restrições físicas impostas pelo sistema e equipamentos utilizados neste trabalho. Cabe ressaltar que Trindade (2002), com equipamento similar ao aqui utilizado, para uma fase aquosa com uma concentração de ácido láctico de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ conseguiu uma boa dispersão do sistema, um percentual de extração do soluto de 68%, com 20% m/m de Alamine[®] 336, 2 % m/m de ECA 4360, 43 mg.L^{-1} de NaCl na fase externa, fase interna constituída por carbonato de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e um tempo de permeação de 4 minutos. No presente trabalho, os ensaios realizados tiveram, como fase interna, o acetato de sódio ou o hidróxido de sódio. Ensaios preliminares realizados com o carbonato de sódio levaram a uma grande formação de CO_2 , tendo em vista que a concentração inicial de ácido láctico na fase externa era muito elevada, sendo necessária uma concentração de carbonato muito maior na fase interna que a utilizada por Trindade (2002).

5.3.1 Procedimento Experimental

A técnica de separação por MLS é realizada em quatro etapas que incluem a emulsificação, permeação, sedimentação e desemulsificação.

A emulsificação foi realizada em liquidificador VitaPrep 3, da Vita-Mix. Este é um equipamento de alto cisalhamento, de pequeno porte, com capacidade de aproximadamente 2,0 L, projetado para uso comercial e que opera em batelada, sendo adequado para uso mais prolongado do sistema de agitação, assim como para a obtenção de misturas que necessitem de uma potência mais elevada para realizar a homogeneização. O aparelho pode operar com velocidade variável em uma faixa de 1.000 a 24.000 rpm, produzindo as emulsões primárias em estágio único (VITA-MIX, 2006).

Baseado nos ensaios realizados por Konzen (2013), no mesmo aparelho, empregou-se uma velocidade de agitação de aproximadamente 6.000 rpm, por um período de 5 minutos. Segundo o mesmo autor, as amostras se mostraram estáveis no período de 24 horas após a formação das emulsões primárias. O recomendável é a preparação, de, no mínimo, 500 mL de emulsão primária por batelada, para não se formar uma emulsão primária muito fina, com uma estabilidade excessiva, que dificulta a coalescência na etapa de desemulsificação.

Na permeação, foi utilizado um reator cilíndrico de acrílico com aletas. O sistema era constituído por um agitador mecânico com velocidade controlável e uma hélice. Para se fazer a extração, mantendo-se a relação de fases 8:3:1 já especificada, primeiramente, colocou-se,

dentro do vaso de extração, 160 ml da solução de ácido láctico. A hélice do agitador foi ajustada de modo a ficar na superfície da solução desse soluto. O agitador foi, então, ligado na velocidade de rotação de interesse e 80 mL da emulsão primária (60 mL de fase membrana e 20 mL de fase interna) foram vertidos, aos poucos, dentro do reator. O volume total das fases (emulsão múltipla) então adotado foi de 240 mL. Segundo Trindade (2002) e Konzen (2013), o equipamento utilizado para a etapa de permeação mostrava-se eficiente no tocante ao contato entre as fases para o volume adotado; no entanto, quando o volume total aumentava, havia a formação de regiões de baixa movimentação e a separação parcial entre a fase externa e a emulsão primária. Esperou-se a extração ocorrer durante o intervalo de tempo pré-determinado. A velocidade de agitação do sistema foi mantida em 145 rpm, condição considerada suficiente para manter a dispersão do sistema, que coincide com a rotação utilizada na coluna (KONZEN, 2013). As variáveis fixadas e as investigadas nos ensaios realizados em bancada são mostradas na TABELA 5.1. Vale ressaltar que quando o efeito de uma variável era estudado, todas as outras variáveis eram mantidas constantes. Em cada conjunto de experimentos realizados em bancada, estão apresentados, no item 6 (Resultados e Discussão), os parâmetros investigados e as condições fixadas.

TABELA 5.1 – Parâmetros fixados e condições investigadas nos ensaios em bancada.

Parâmetros Investigados		Níveis
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio (1, 2, 3 e 4 mol.L ⁻¹) com Li ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ ou NaOH (2, 4, 6 e 8 mol.L ⁻¹) com Li ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine [®] 336: 10, 15, 20, 25 e 30% m/m
		Infineum [®] C9268: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5% m/m ou ECA 4360: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5% m/m
	Fase Membrana	Escaid [®] 110: qsp 500 mL ou Exxsol D80: qsp 500 mL ou Exxsol D100: qsp 500mL
	Fase Externa	Ácido Lático 10% m/v ou Ácido Lático 10% m/v contendo NaCl equivalente a 30, 50 ou 75% da concentração de fase interna
Tempo de permeação		5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos
Parâmetros Fixados		Níveis
Velocidade de emulsificação		6000 rpm
Tempo de emulsificação		5 minutos
Velocidade de agitação na permeação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27±3°C)
pH da Fase Externa		~1,5
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

O estudo foi realizado na seguinte sequência:

- avaliação da influência do tempo de permeação, fixando-se os demais parâmetros em condições pré-estabelecidas com base na literatura investigada (TRINDADE, 2002; KONZEN, 2013; MIRANDA *et al.*, 1998). Nesse estudo, a fase interna utilizada foi o acetato de sódio, o surfatante o Infineum C9268 e o diluente o Escaid 110;

- influência da concentração de extratante para as mesmas fases interna e membrana anteriores;

- avaliação do efeito da concentração de fase interna para o mesmo sistema anterior;

- comparação do efeito de dois diferentes surfatantes, Infineum C9268 e ECA 4360 (surfatante utilizado por Trindade em seu estudo de extração de ácido lático realizado em 2002, também com a técnica de extração de membranas líquidas surfatantes), e escolha do surfatante a ser utilizados nos ensaios posteriores;

- comparação do efeito de diferentes diluentes. Foram investigados o Escaid™ 110, Exxsol™ D 80 e Exxsol™ D100;

- avaliação do efeito de diferentes soluções de fase interna (acetato de sódio e hidróxido de sódio em diferentes concentrações. Essa avaliação foi realizada, pois é sabido que, em comparação ao hidróxido de sódio, o acetato de sódio apresenta uma menor solubilidade em água, o que inviabiliza o uso de fases internas com concentrações superiores a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio em um sistema MLS. Ressalte-se que para qualquer fase interna utilizada, havia nela a presença de Li_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Esse reagente age como um traçador. Sua presença na fase externa é um sinal de que houve quebra da emulsão primária;

- avaliação da influência do tempo de permeação com o uso da solução de NaOH na fase interna;

- influência da adição de NaCl na fase externa para diferentes concentrações de NaOH na fase interna e diferentes concentrações de surfatante. O uso do sal tinha como finalidade equilibrar as forças iônicas nas duas fases e, com isto, reduzir a passagem de água da fase externa para a interna e, conseqüentemente, aumentar a extração de ácido da fase externa e o enriquecimento da fase interna no soluto;

Encerrada a etapa de permeação, a emulsão primária foi transferida para um funil de separação para se efetuar a separação das fases. A fase externa recolhida foi armazenada para determinação da concentração de ácido láctico. A emulsão primária carregada no soluto separada no funil de separação foi conduzida para a etapa de desemulsificação.

A etapa de desemulsificação da emulsão primária carregada com o soluto foi realizada em um coalescedor eletrostático que, ligado a uma fonte de alta tensão, promoveu a quebra pela aplicação de campo elétrico de alta intensidade, permitindo uma separação rápida e eficiente das fases que compunham essa emulsão. A célula de desemulsificação utilizada para quebra das emulsões no presente trabalho foi a mesma desenvolvida por Konzen, (2000), em trabalhos para extração de ácido cítrico por MLS. Essa célula possui eletrodo interno de alumínio e externo de cobre, isolados com PVC reciclável; as células eram adaptadas a provetas de 250 mL. A fonte de alta tensão empregada utilizava tensão alternada e possuía ajuste de frequência de 0,5 a 5,5 kHz.

Terminada a desemulsificação, as fases aquosas (fase interna) e orgânica (fase membrana) foram separadas em um funil de separação. As duas fases tiveram os seus volumes medidos para determinação do inchamento da fase interna e avaliação das perdas associadas ao processo de separação.

5.4 Estudo do Comportamento do Sistema de Extração em Sistema Contínuo (Ensaio em Coluna Mecanicamente Agitada)

Após a definição das melhores condições de extração do ácido láctico em escala de bancada, foram realizados experimentos em escala piloto para a avaliação do comportamento do sistema de extração de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes em modo contínuo. A composição das fases e as condições operacionais utilizadas (condições fixadas) estão apresentadas na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 - Composição da fase membrana e condições operacionais fixadas em modo contínuo.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Externa	Solução sintética contendo ácido láctico 10% m/v e NaCl 1,2 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336 (20% m/m)
		Infineum C9268 (1% m/m)
	Fase Interna	Escaid™ 110 (qsp 1000 mL) NaOH (4 mol.L ⁻¹)
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (25 - 30°C)
pH Inicial da Fase Externa		1,5
Relação de volumes (<i>FM/FI</i>)		3/1

Com a transposição dos dados de bancada para a unidade piloto, foi realizado o estudo das seguintes variáveis:

- razão entre as vazões das fases dispersa/contínua (F_d/F_c): 1/1, 1/2, 2/1, 2/2;
- vazão total: 2 a 4 L.h⁻¹;
- tempo de operação: 1,5 a 5 h.

O comportamento do sistema foi avaliado pelas seguintes variáveis-resposta:

- concentração de ácido láctico na fase interna;
- concentração de ácido láctico na fase externa;
- percentual de extração de ácido láctico da fase externa (vide EQUAÇÃO (5.4));
- percentual de inchamento da fase interna (vide EQUAÇÃO (5.5));

- percentual de ruptura dos glóbulos de emulsão múltipla ou percentual de quebra (vide EQUAÇÃO (5.6));
- percentual de enriquecimento (vide EQUAÇÃO (5.7));
- fração de fase dispersa retida na coluna (ϕ), que é a razão entre o volume de fase dispersa e o volume da dispersão.

$$\% \text{ Extração} = 100 \left[\frac{(\text{Conc.}_{HLac} \text{ alimentação} \cdot \text{Vazão}_{FE} \text{ alimentação}) - (\text{Conc.}_{HLac} \text{ saída} \cdot \text{Vazão}_{FE} \text{ saída})}{(\text{Conc.}_{HLac} \text{ na alimentação} \times \text{Vazão}_{FE} \text{ na alimentação})} \right] \quad (5.4)$$

$$\% \text{ Inchamento} = \frac{100 (\text{Vazão de FI na saída} - \text{Vazão de FI na alimentação})}{\text{Vazão de FI na Alimentação}} \quad (5.5)$$

$$\% \text{ Quebra} = \frac{100 \cdot \text{Concentração de Lítio na FE final} \times \text{Vazão de FE na saída}}{\text{Concentração de Lítio na FI inicial} \times \text{Vazão de FI na alimentação}} \quad (5.6)$$

$$\% \text{ Enriquecimento} = \frac{100 \cdot \text{Concentração Final de HLac FI}}{\text{Concentração Inicial de HLac FE}} \quad (5.7)$$

5.4.1 Descrição da Coluna Mecanicamente Agitada

No presente trabalho, a coluna empregada na execução dos experimentos é estagiada, utiliza agitação rotativa e não possui decantação entre os estágios. Os elementos internos utilizados foram os projetados no trabalho realizado por Konzen (2013) para extração de ácido cítrico, com proporções e geometria similares aos dos elementos internos de uma coluna Kühni industrial, de modo a manter condições de escoamento e dispersão similares a essa coluna, porém em uma escala menor, a fim de reproduzir os mesmos padrões de escala industrial na unidade piloto.

A coluna é constituída de:

- . duas seções úteis, com 350 mm de comprimento cada, diâmetro interno de 60 mm e externo de 100 mm devido à existência de uma camisa para circulação de água;
- . dois sedimentadores, um para a base e outro para o topo, com 240 e 255 mm de comprimento, respectivamente.

Possui um total de 20 estágios de extração, 10 por seção, separados por pratos perfurados com 30% de área livre para fluxo das fases. Os agitadores são impelidores de seis pás, fixos a um rotor central e são dispostos no meio de cada estágio, que equivale ao espaço

entre dois pratos perfurados. Todos os elementos internos originais foram feitos com liga Hastelloy C-276 e os elementos projetados foram manufaturados com aço inoxidável 316L. A carcaça é feita de vidro borosilicato Duran® (KONZEN, 2013). Na FIGURA 5.1, tem-se a representação esquemática da coluna.

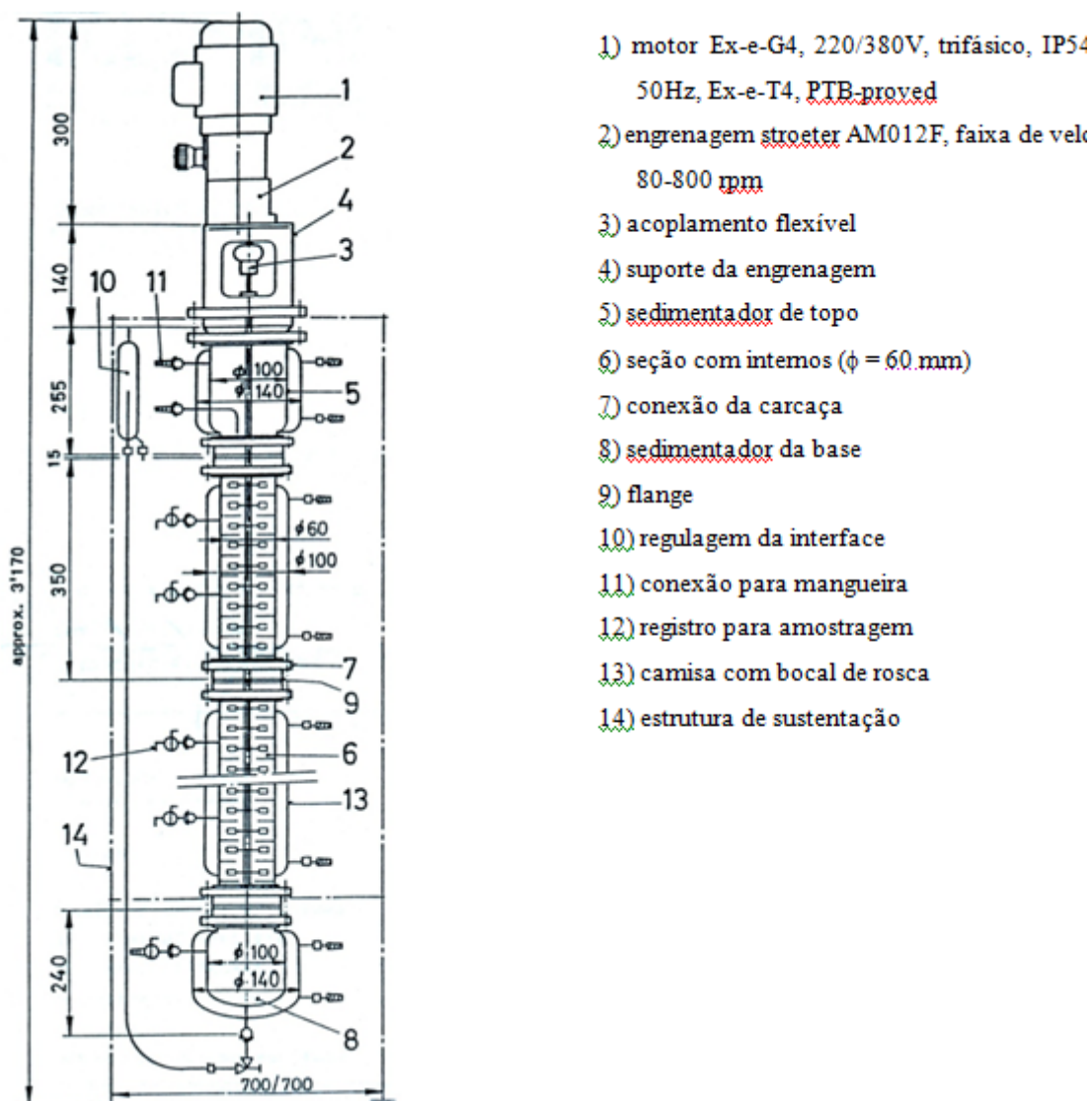


FIGURA 5.1: Representação Esquemática da Coluna Kuhni

Fonte: KÜHNI, 1991; KONZEN, 2013.

5.4.2 Descrição da Operação em Coluna Mecanicamente Agitada

Na etapa de operação, a fase dispersa é introduzida por uma bomba instalada pela base da coluna e, após a coalescência das gotas e separação das fases, é recolhida no sedimentador

de topo por transbordamento. A fase contínua é alimentada pelo topo, também por meio de uma bomba utilizada como distribuidor, e, devido à maior densidade e por ação da gravidade, segue em fluxo descendente ao longo da coluna, sendo sua saída pela base.

Ao longo da coluna, há quatro pontos com torneiras para amostragem de alíquotas das fases, podendo ser retiradas em diferentes estágios durante a operação.

À medida que a permeação ocorre, a alimentação exaurida no soluto é recolhida pela base da coluna e a emulsão carregada com o mesmo que sai pelo topo por transbordamento é armazenada em um tanque pulmão para, então, seguir para a etapa de desemulsificação conduzida no coalescedor eletrostático. Após a separação das fases na emulsão primária carregada no soluto, a fase membrana (orgânica) é, então, recolhida pelo topo do coalescedor e armazenada em tanque próprio para posterior reutilização na etapa de emulsificação, quando desejado. A fase aquosa de reextração, carregada no soluto, é recolhida pela base e armazenada para dosagem do soluto e do traçador.

Oito tanques de PVC para armazenagem das fases antes e após a execução das etapas que compõem o processo MLS estão instalados próximos à coluna. O esquema da montagem da unidade piloto é apresentado na FIGURA 5.2.

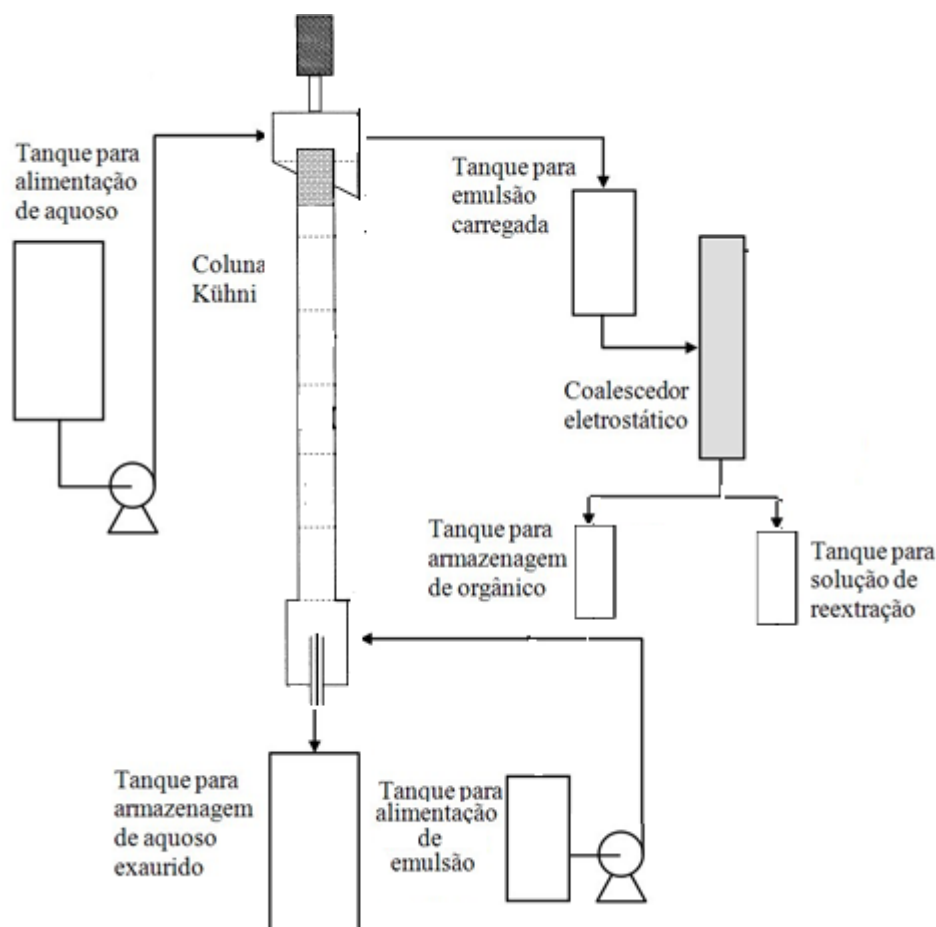


FIGURA 5.2: Representação esquemática da montagem do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes em modo contínuo

Fonte: KONZEN, 2013 (adaptado); BREEMBROEK *et al.*, 2000.

As condições experimentais estabelecidas para a extração de ácido láctico em escala de bancada, na segunda etapa deste trabalho, foram utilizadas como base para o desenvolvimento do processo em unidade piloto.

Primeiramente, foi realizada a etapa de emulsificação em modo descontínuo, em homogeneizador de alto cisalhamento, de modo a produzir um volume de emulsão primária suficiente para a condução da etapa de permeação em modo contínuo. Como o volume de emulsão utilizado em cada ensaio de permeação era relativamente pequeno, de até 2 L por hora de ensaio, a emulsificação foi realizada em bateladas de 1,0 L. Para cada batelada, primeiramente foi feita a adição de 750 mL de fase membrana ao emulsificador e, após iniciar a agitação, foi feita a adição lenta de 250 mL de fase interna (relação de volumes FM/FI de 3/1), mantendo-se a mistura sob agitação, por cinco minutos. Terminada a operação, a emulsão primária obtida foi transferida para o tanque de armazenamento. As emulsões

primárias foram sempre utilizadas no dia do preparo para evitar a sua desestabilização e o consequente comprometimento do processo.

Na etapa seguinte (permeação), foi adotado, para o *start-up*, o procedimento descrito por Konzen (2013) em seu trabalho de extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes em coluna mecanicamente agitada. Como relatado nesse trabalho, houve dificuldades iniciais no tocante ao *start-up* da coluna. Por esse motivo, o procedimento adotado foi preencher todo o volume útil da coluna com a fase aquosa externa a ser tratada (fase contínua) até atingir o ponto de alimentação dessa fase localizado no sedimentador de topo, interrompendo o fluxo em seguida e, só então, acionar o sistema de agitação e iniciar a alimentação da emulsão primária, à vazão constante preestabelecida, iniciando-se conjuntamente o registro do tempo de operação referente a essa etapa. Quanto ao fluxo de fase externa, este somente foi reiniciado 5 minutos, aproximadamente, após o início da alimentação de emulsão primária, tempo necessário para que a dispersão preenchesse toda a seção de mistura e já apresentasse alguma decantação no sedimentador de topo (decantação de aproximadamente 0,5 cm).

Segundo Konzen (2013), caso isto não seja feito, com o tempo começa a haver problemas com a dispersão das fases. Os glóbulos começam a se juntar, como se houvesse a emulsificação da fase externa, o que altera as características da emulsão primária, levando ao aumento do diâmetro dos glóbulos, à obstrução das perfurações dos pratos e, em condições muito acentuadas, à inundação da coluna por esses glóbulos maiores, conforme mostrado na FIGURA 5.3. Sem essa interrupção, no início da operação, quando a fase dispersa ainda não foi alimentada e ainda não está presente para oferecer resistência à passagem da fase contínua, a turbulência no ponto de alimentação da emulsão primária (na base da coluna) é maior, favorecendo a emulsificação da fase contínua. Mantendo-se a alimentação de fase contínua fechada até que toda a coluna seja preenchida com a dispersão e esta comece a coalescer no sedimentador de topo, é possível suprimir por completo o fenômeno de emulsificação da fase externa (KONZEN, 2013).

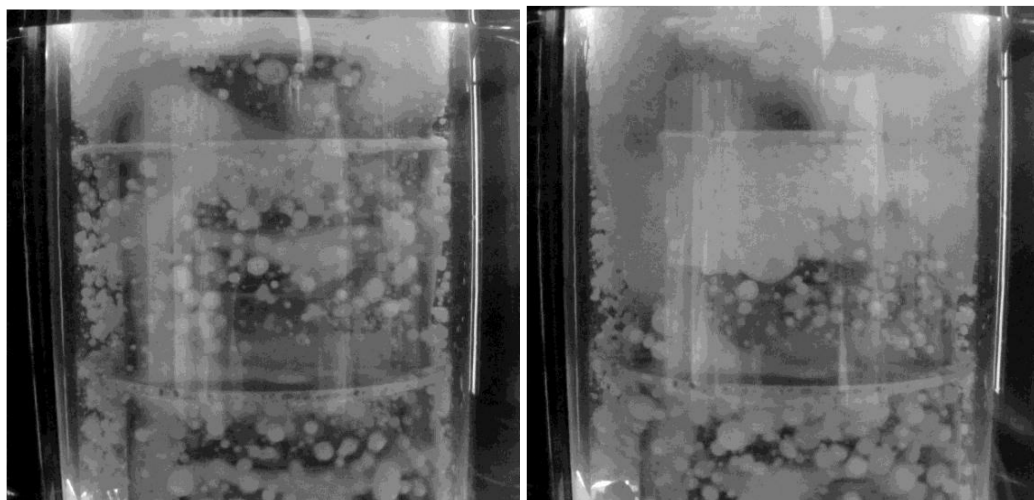


FIGURA 5.3 - Fenômeno de emulsificação da fase externa: (a) glóbulos com tamanho aumentado, distribuição irregular e coalescência na parte superior da foto; (b) inundação da coluna em andamento.

Fonte: KONZEN, 2013.

Após a primeira hora de permeação e depois em intervalos regulares de 60 minutos, foram coletadas alíquotas da emulsão múltipla nos pontos de amostragem, estágios 4, 8, 14 e 18, pré-determinados, para a determinação da concentração de ácido láctico e cálculo da fração de fase dispersa local e porcentagem de extração do soluto. Foram amostradas, também, a alimentação da coluna e a saída da coluna para determinação das concentrações de ácido láctico, para estabelecimento do perfil de concentração desse soluto ao longo da coluna. Para o cálculo do percentual de extração, percentual de inchamento e do percentual de quebra da emulsão, foram utilizadas as medidas das concentrações de lítio e ácido láctico obtidos no estágio 18, último ponto de amostragem da seção de mistura, e não aqueles obtidos na saída do sedimentador de base. Para as baixas vazões utilizadas, o tempo necessário para se alcançar o regime estacionário nas seções de mistura não foi suficiente para que a solução de ácido láctico alimentada inicialmente e que preencheu o sedimentador de base fosse substituída pela solução exaurida de ácido láctico. Assim, as concentrações de ácido láctico e de lítio que melhor representam o estado final do processo de permeação são aquelas obtidas nas determinações nas alíquotas do 18º estágio. No cálculo do percentual de quebra da emulsão primária, foram determinadas, também, as concentrações inicial e final de lítio, respectivamente, na fase interna alimentada e na fase interna enriquecida no soluto. Para a

determinação do índice de enriquecimento, foi feito o doseamento de ácido láctico na fase interna após a desemulsificação da emulsão primária.

A interrupção dos ensaios foi determinada quando as concentrações de soluto nos dois últimos tempos de amostragem permaneceram próximas ou inalteradas, indicando que a operação da coluna havia alcançado o regime permanente.

Por fim, após a etapa de decantação da emulsão primária carregada no sedimentador de topo da coluna, foi realizada a desemulsificação, também conhecida como coalescência eletrostática. A emulsão primária carregada, ao sair da coluna por transbordamento, foi recolhida em um tanque de armazenagem que permite a regulação do fluxo de alimentação no desemulsificador. Após o preenchimento da capacidade máxima da célula de desemulsificação, em torno de 600 mL, o fluxo de emulsão primária carregada foi interrompido e a fonte de alta tensão foi acionada e ajustada nas condições adequadas de tensão e frequência.

Como o processo de desemulsificação estava muito lento, no final do processo foi feita essa etapa em batelada para se determinar o tempo de residência e as vazões de entrada de emulsão primária (carregada no soluto), e de saída de aquoso (fase interna enriquecida) e orgânico (fase membrana) após a separação das fases. Transcorrido o tempo necessário para se realizar essa separação inicial, o fluxo de emulsão primária foi reiniciado e feito o ajuste das vazões de saída das fases já separadas, sendo a fase membrana removida pelo topo da célula por transbordamento e a fase interna enriquecida recolhida pela base da célula.

Terminadas todas as medições realizadas em cada ensaio, a coluna e o coalescedor foram lavados com o solvente utilizado no preparo da fase membrana, Escaid™ 110, para remover os resíduos que pudessem interferir ou contaminar os experimentos seguintes.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Estudo do Comportamento do Sistema de Extração do Ácido Lático por MLS – Ensaio em Bancada

6.1.1. Influência do Tempo de Permeação na Extração

Na TABELA 6.1, estão apresentadas as condições dos ensaios para a avaliação da influência do tempo de permeação na extração de ácido lático pela técnica de membranas líquidas surfatantes.

TABELA 6.1 - Condições experimentais dos ensaios em bancada para a avaliação da influência do tempo de permeação na extração de ácido lático

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336: 10% m/m
		Infineum C9268: 2% m/m
		Escaid™ 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		1,46
Tempo de Permeação		10; 20; 30 e 40 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Na FIGURA 6.1, são apresentadas as curvas do comportamento do sistema para diferentes tempos de permeação, em termos dos percentuais de extração, inchamento e enriquecimento. Os resultados mostram não ter havido variação significativa da extração do soluto com o tempo, e o uso de tempos elevados implica um custo maior.

Quanto ao percentual de inchamento da fase interna, observou-se que este aumentou substancialmente para tempos mais elevados, devido, provavelmente, à maior entrada de água para dentro da emulsão primária, o que reduz a sua estabilidade, dilui o soluto na fase interna e pode levar a uma ruptura dos glóbulos de emulsão primária, parâmetro não avaliado nessa etapa do trabalho.

Com esses dois efeitos, percentual de extração aproximadamente constante e aumento do percentual de inchamento com o tempo de permeação, esperava-se uma queda no enriquecimento da fase interna pela diluição observada dessa fase em tempos maiores, visto não ter havido um aumento na extração de soluto. A não observância desse comportamento pode ser explicada por dois fatores. Primeiramente, porque não se conseguiu estabelecer um método confiável para o doseamento de ácido láctico na fase interna, quando esta era constituída por acetato de sódio, o que levou, conforme mostrado mais à frente, à alteração da composição dessa fase; pode ter havido a formação de uma solução tampão ácido acético/acetato na fase interna. Em segundo lugar, foi observado que, para tempos mais longos, a desemulsificação se tornou mais difícil e demandou mais tempo, o que pode ter ocorrido pela mudança no tamanho médio das gotículas de fase interna e na sua distribuição, em decorrência de um maior tempo de agitação das fases.

Para se verificar se essa hipótese é verdadeira (uma redução no tamanho médio das gotículas em função da maior energia conferida ao sistema pelo maior tempo de contato entre as fases), seria necessário, após a decantação das mesmas, em cada tempo, retirar uma amostra da emulsão primária carregada no soluto. Esta deveria ser colocada sobre uma lâmina (camada muito fina), depois ser recoberta por uma lamínula, e, então, levada a um microscópio munido de câmera fotográfica para registro da imagem. Com o uso de *software* adequado para esse fim, como, por exemplo, o *Quantikov*, poderia ser realizada uma análise da amostra quanto ao tamanho das gotículas de fase interna e sua distribuição. Esse procedimento só surgiu como uma possibilidade quando este trabalho já havia sido concluído. Sendo assim, optou-se por realizar os demais ensaios com tempo de permeação de 10 minutos.

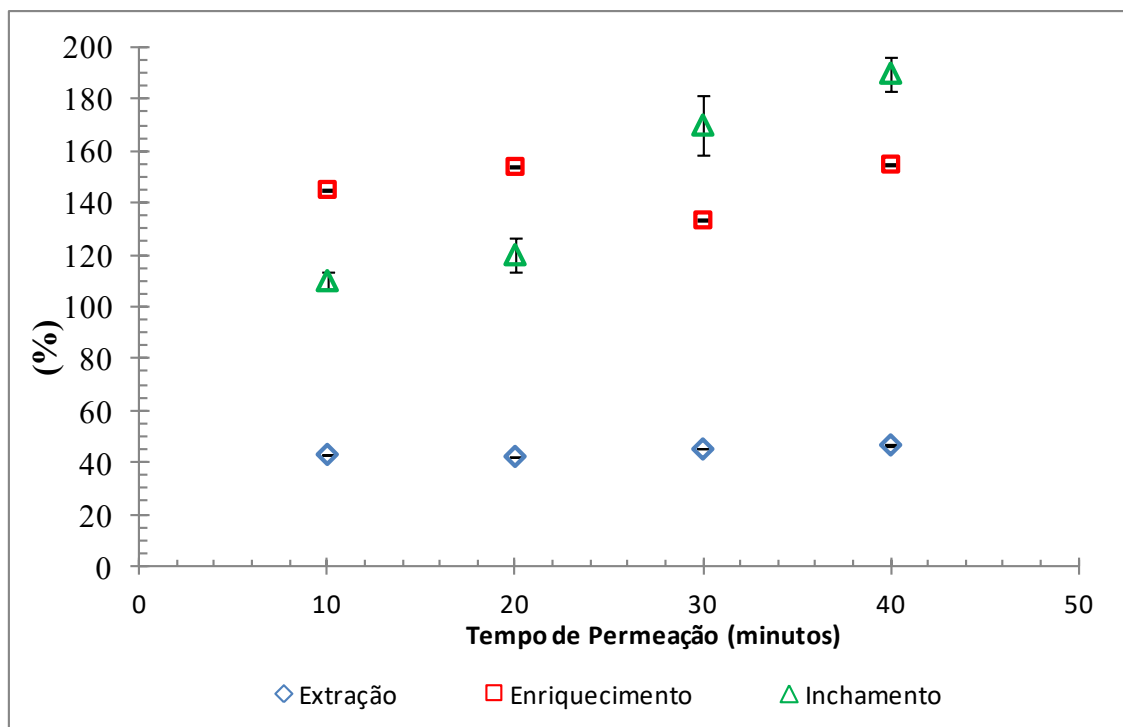


FIGURA 6.1 - Percentual de extração, inchamento e enriquecimento *versus* tempo de permeação.

6.1.2. Influência da Concentração de Extratante

Como o tempo de contato entre as fases não exerceu grande influência no percentual de extração de ácido láctico pelo uso da técnica MLS, foi estudado o efeito da concentração de extratante nessa variável-resposta e nos percentuais de inchamento e enriquecimento. As condições experimentais utilizadas estão resumidas na TABELA 6.2.

Na FIGURA 6.2, é apresentada a variação do percentual de extração de ácido láctico para diferentes concentrações de extratante, em termos dos percentuais de extração, inchamento e enriquecimento. Optou-se por avaliar esse parâmetro para dois diferentes tempos de permeação, 10 e 20 minutos, para uma checagem do efeito do tempo.

TABELA 6.2 - Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência da concentração de extratante.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine [®] 336: 10% a 30% m/m
		Infineum [®] C9268: 2% m/m
		Escaid [™] 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		1,59
Tempo de Permeação		10 e 20 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

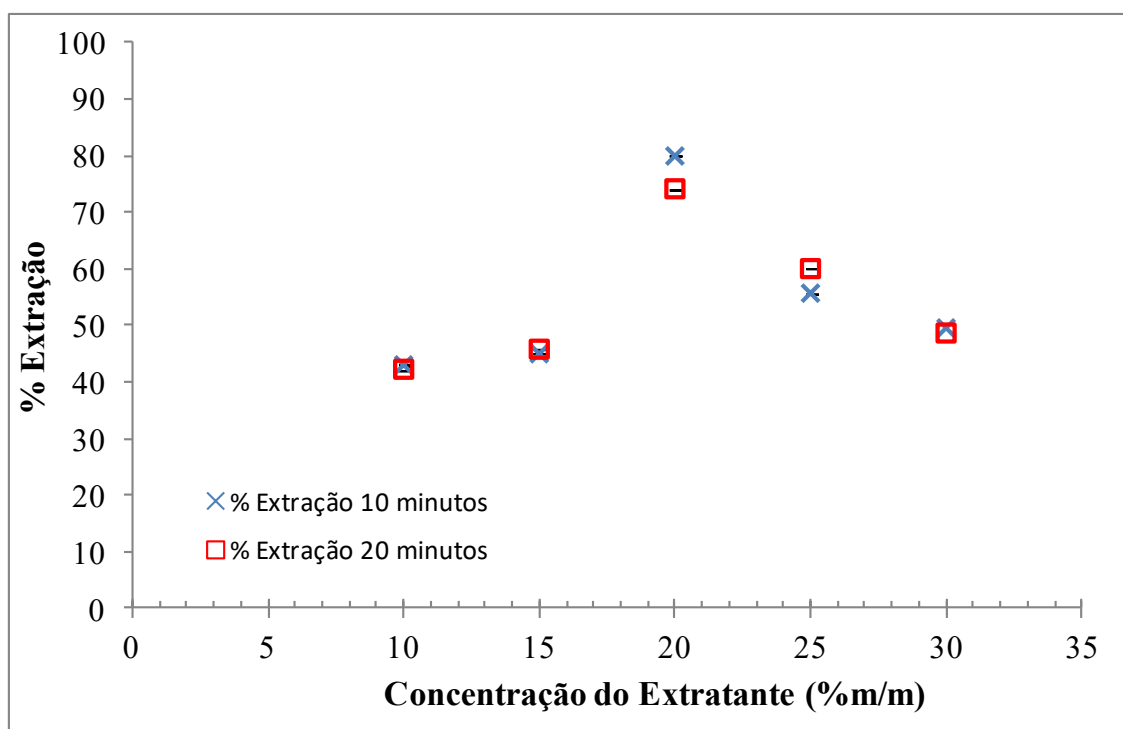


FIGURA 6.2 - Percentual de extração *versus* % m/m de extratante presente na composição da membrana utilizando tempo de permeação de 10 e 20 minutos.

Por meio da análise da FIGURA 6.2, observa-se que o aumento da concentração de extratante na fase membrana aumenta a capacidade do sistema de transportar o ácido láctico da fase externa para a interna até se atingir a concentração de extratante de 20% m/m, havendo um comportamento similar para os dois tempos de permeação investigados. A partir dessa concentração, verifica-se uma queda no percentual de extração com o aumento da concentração desse reagente, também verificada para os dois tempos, provavelmente devido ao aumento da viscosidade da fase membrana, que provoca o aumento da resistência dessa fase ao transporte de ácido láctico da fase externa para a fase interna, mas principalmente porque a quantidade de acetato de sódio presente na fase interna foi insuficiente para reagir com todo o ácido láctico extraído para a fase membrana e efetuar a reextração desse soluto para a fase interna a partir da fase membrana carregada. Com isso, foi impossível manter a força-motriz necessária ao bom andamento do processo.

Na FIGURA 6.3, é apresentada a variação do percentual de inchamento da fase interna para diferentes concentrações de extratante para os tempos de permeação de 10 e 20 minutos.

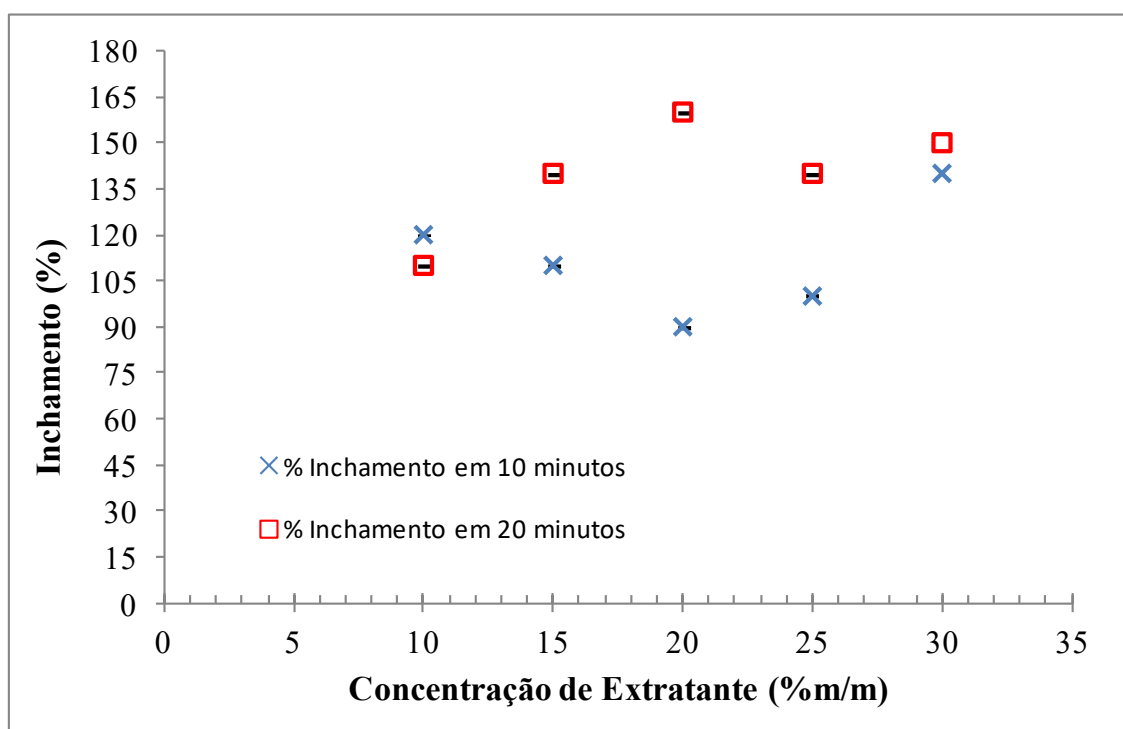


FIGURA 6.3 - Percentual de inchamento *versus* concentração de extratante, para os tempos de permeação de 10 e 20 minutos.

Pela FIGURA 6.3, é observado que o percentual de inchamento para 20 minutos de permeação é superior ao percentual obtido para 10 minutos, para qualquer concentração de extratante, como era de se esperar. O comportamento do inchamento para o tempo de 20 minutos foi similar ao observado para o percentual de extração para o mesmo tempo. Há um aumento do inchamento com o aumento da concentração de Alamine® 336, até se atingir a condição de 20% m/m desse reagente, visto que o extratante é um reagente interfacialmente ativo, necessário para a extração do soluto na interface fase externa/fase membrana e, por isto, atua como acelerador osmótico, isto é, auxilia no carreamento de água (BART *et al.*, 1992). O tempo de residência na permeação favorece a ação desse reagente na osmose da água. Mas como a osmose é decorrente da diferença de potencial químico entre as fases externa e interna (BART *et al.*, 1992), quando a concentração de reagente na fase interna se torna insuficiente para realizar a extração do ácido lático que chega na interface interna, é de se esperar que também haja uma redução na osmose e, portanto, no percentual de inchamento da fase interna. Adicionalmente, a fase membrana se torna mais viscosa com a adição de mais extratante e o transporte através dessa fase é dificultado.

Com relação ao tempo de permeação de 10 minutos, o que se pode afirmar com certeza é que a osmose é menor do que em 20 minutos. No entanto, sugerindo uma explicação para o comportamento observado, pode-se dizer que são dois os efeitos a serem analisados e estes são contrários. Quando se aumenta a concentração de extratante, a osmose é favorecida pela atuação desse reagente como acelerador osmótico, mas se a concentração de fase interna se mantém constante, a diferença de potencial químico entre as duas fases vai diminuindo. Para um tempo menor, para concentrações de extratante até 20% m/m, concentrações menos elevadas que as observadas na segunda metade da curva apresentada na FIGURA 6.3, o fato dessa diferença de potencial químico ir diminuindo desfavorece a entrada de água nos glóbulos de emulsão, pois o tempo de 10 minutos pode ter sido insuficiente para a ocorrência da osmose, e as concentrações de extratante apesar de estarem aumentando não compensam o outro efeito. Mas para concentrações excessivamente elevadas de extratante, a presença desse reagente em maior quantidade pode levar a um carreamento de água nos primeiros minutos, mas que tende a se estabilizar com o aumento do tempo por problemas hidrodinâmicos, pois se acredita que, em tempos maiores, o tamanho das gotículas de fase interna diminui tornando a emulsão primária mais estável e a entrada de água mais difícil, apesar do aumento da área interfacial. E isto aliado à maior dificuldade de passagem de água para a fase interna com o tempo, que se torna tanto maior quanto mais Alamine® 336 é utilizada, poderia explicar a diferença observada nos dois diferentes tempos.

Em função das dificuldades já apresentadas com relação à determinação da concentração de soluto na fase interna contendo acetato de sódio e pela não coerência dos resultados obtidos para o percentual de enriquecimento nessa condição, as curvas referentes a essa variável-resposta não serão mais apresentadas para os ensaios em que a fase interna é constituída pelo acetato de sódio.

6.1.3. Influência da Concentração de Fase Interna

Apesar da diferença de potencial químico ser o fator limitante para a transferência de soluto da fase externa para a fase interna e mesmo tendo em vista que concentração de acetato de sódio utilizada nos ensaios anteriores parece ter limitado a extração de ácido láctico, foram investigadas concentrações desse reagente na fase interna inferiores a 4 mol.L^{-1} para se estudar o comportamento do sistema frente a esse parâmetro.

Na TABELA 6.3, são mostradas as condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da concentração de fase interna constituída por acetato de sódio.

TABELA 6.3 - Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência da concentração de fase interna constituída por acetato de sódio.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio: 1 a 4 mol.L^{-1}
	Fase Membrana	Alamine® 336: 20% m/m
		Infineum® C9268: 2% m/m
		Escaid™ 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Láctico: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente ($27 \pm 3^\circ\text{C}$)
pH Inicial da Fase Externa		1,46
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Na FIGURA 6.4, são mostradas as curvas da variação dos percentuais de extração e de inchamento, para diferentes concentrações de acetato de sódio na fase interna.

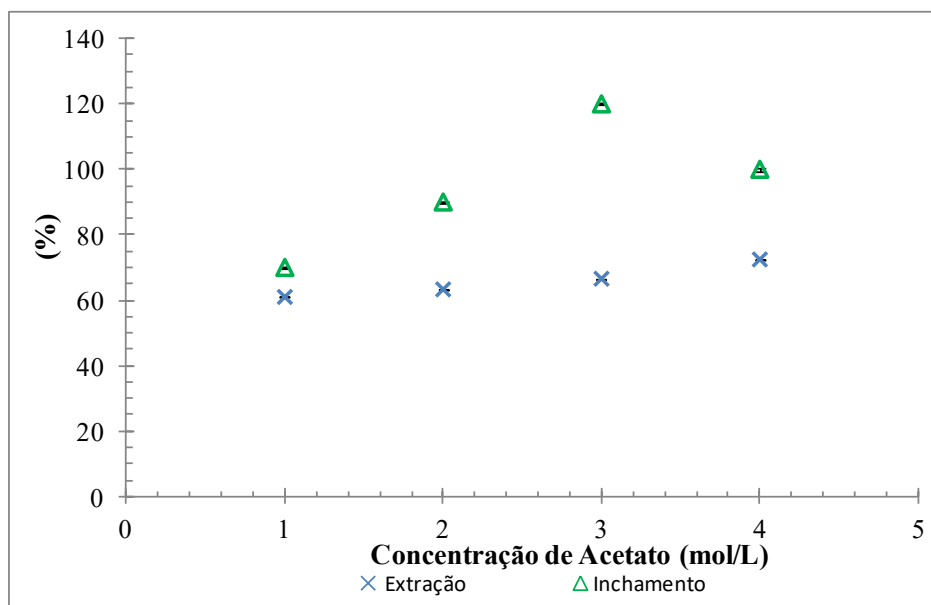


FIGURA 6.4 - Percentuais de extração e de inchamento *versus* a concentração de acetato de sódio presente na fase interna.

Pela FIGURA 6,4, observa-se, conforme esperado, que há um aumento, apesar de pequeno, da extração de ácido láctico com o aumento da concentração de acetato. A maior concentração desse reagente leva a um aumento da diferença de potencial químico entre as fases externa e interna, portanto, melhora a força-motriz para o processo de extração e, conseqüentemente, aumenta o percentual de extração. Esse mesmo aumento da diferença de potencial químico entre as fases aumenta o efeito do inchamento, por favorecer o fenômeno osmótico. A queda no inchamento associado ao último ponto do gráfico deve-se, provavelmente, a um problema enfrentado com relação à solubilização da fase interna com uma concentração de acetato de sódio igual 4 mol.L^{-1} (328 g.L^{-1}), condição próxima ao limite de solubilidade dessa substância em água que é de $4,45 \text{ mol.L}^{-1}$ (365 g.L^{-1}).

6.1.4. Influência da Concentração e Tipo de Surfatante

Como já exposto, o tipo de surfatante e sua composição na fase membrana interferem na redução da tensão interfacial do sistema, que, por sua vez, interferem na estabilidade da emulsão primária formada e na uniformidade do tamanho das gotículas de fase interna

dispersas dentro do glóbulo de emulsão primária. Consequentemente, a escolha do tipo e da concentração de surfatante utilizado no sistema pode interferir na eficiência do processo.

Para a extração de ácidos orgânicos, como os ácidos láctico e cítrico, o ECA 4360 e o Infineum C9268 apresentaram resultados satisfatórios para extração pela técnica MLS, o que pode ser verificado em trabalhos de Trindade (2002) e Konzen (2013).

A fim de comparar o desempenho do surfatante ECA 4360 com o do Infineum C9268, foi realizado um grupo de ensaios com os dois reagentes em condições idênticas, mostrados na TABELA 6.4.

TABELA 6.4 - Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da concentração e do tipo de surfatante.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336: 20% m/m
		Infineum C9268: 1,0; 1,5; 2,0; e 2,5 % m/m ou ECA 4360: 1,0; 1,5; 2,0; e 2,5 % m/m
		Escaid™ 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Láctico: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		1,45
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Nas FIGURAS 6.5 e 6.6, são mostradas, respectivamente, as variações do percentual de extração do soluto e do percentual de inchamento da fase interna em função da concentração do surfatante, para ambos os reagentes investigados.

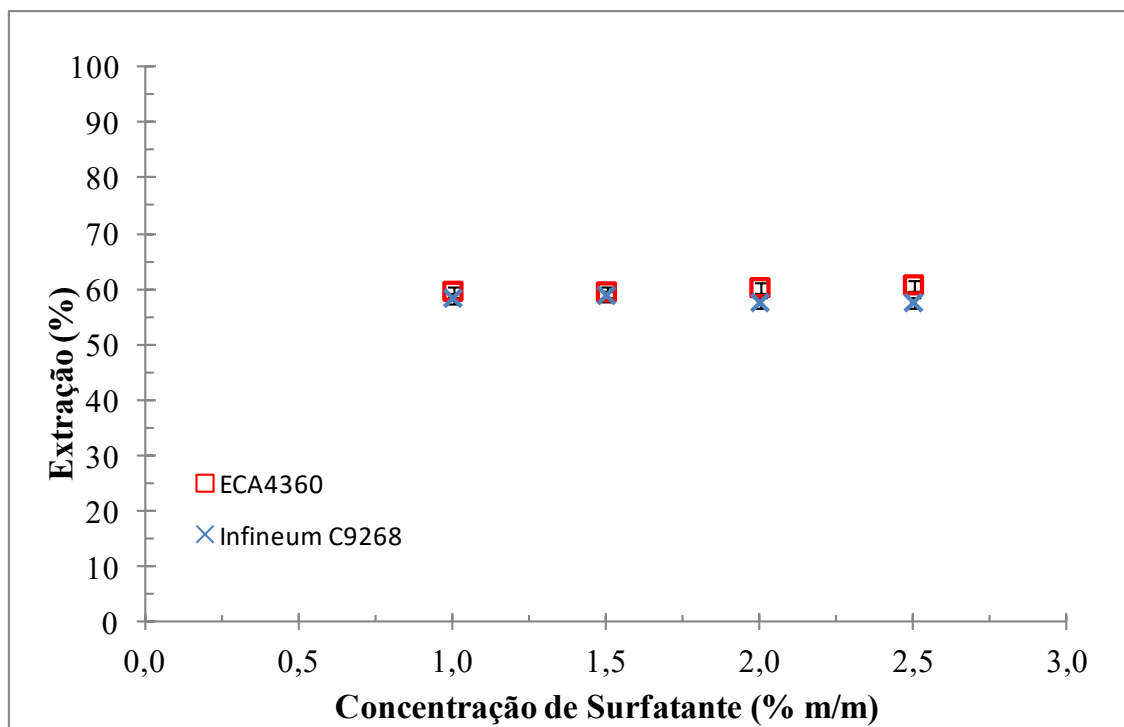


FIGURA 6.5 – Percentual de extração de ácido láctico *versus* a concentração de surfatante para os dois reagentes investigados

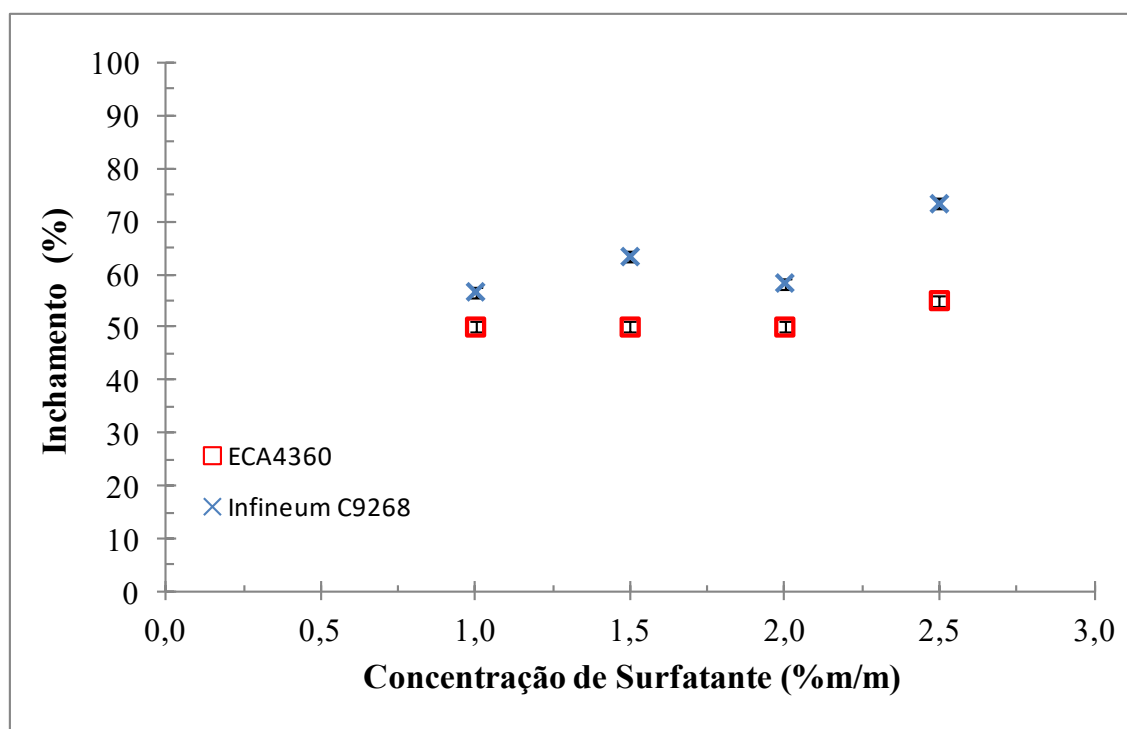


FIGURA 6.6 – Percentual de inchamento *versus* a concentração de surfatante para os dois reagentes investigados

Com base nesses resultados, verifica-se que, na faixa de concentrações investigadas, nem a concentração nem o tipo de surfatante afetou a extração do soluto de interesse, porém o tipo de surfatante afetou o inchamento da emulsão primária. No caso do Infineum C9268, foi observado um inchamento maior para a maior concentração de surfatante investigada e seu desempenho foi pior do que o observado para o ECA 4360. Apesar disso, optou-se por trabalhar com o Infineum C9268, pois o primeiro reagente saiu do mercado e existem parâmetros operacionais como, por exemplo, a adição de um sal na fase externa para aumentar a força iônica dessa fase, que podem até igualar esse desempenho.

6.1.5. Influência do Tipo de Diluente

Frente à disponibilidade, nos laboratórios em que foi realizado este trabalho, de alguns diluentes usados industrialmente, estes foram comparados com relação ao seu desempenho na extração de ácido láctico. As condições experimentais dos ensaios realizados com esse fim estão mostradas na TABELA 6.5.

TABELA 6.5: Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência do diluente na extração de ácido láctico.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336: 20% m/m
		Infineum C9268 2%
		Escaid™ 110, Exxsol™ D80 e Exxsol™ D100: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Láctico: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		3 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Na FIGURA 6.7, são mostrados os desempenhos dos diluentes Escaid™ 110, Exxsol™ D80 e Exxsol™ D100 com relação à extração de ácido láctico e ao inchamento da emulsão

primária. Os resultados apresentados mostram um desempenho bem similar dos três reagentes, tendo sido escolhido o Escaid™ 110 pela maior disponibilidade nos laboratórios em que foram realizados os ensaios deste trabalho.

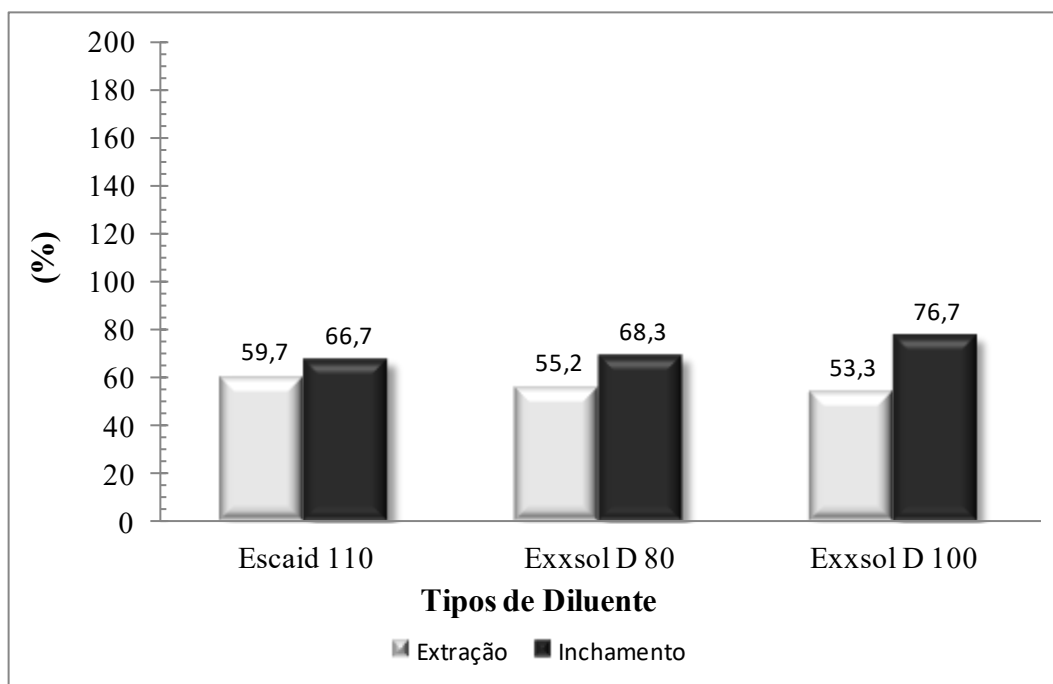


FIGURA 6.7 - Desempenho dos diluentes Escaid™ 110, Exxsol™ D80 e Exxsol™ D100 com relação à extração de ácido láctico e ao inchamento da emulsão primária

6.1.6. Influência da Composição de Fase Interna

Vários pesquisadores (TRINDADE, 2002; MIRANDA *et al.*, 1998; YUANLI *et al.*, 2001), em estudos para extração de ácido láctico por membranas líquidas surfatantes, utilizaram uma fase interna constituída por carbonato de sódio. As vantagens da utilização desse composto devem-se à sua atoxicidade e ao seu fácil manuseio, contudo, como desvantagem, durante o processo de extração pode haver liberação de dióxido de carbono no interior das gotículas da fase interna, tornando a emulsão instável durante a etapa de permeação do soluto.

Quando ocorre o aumento da concentração de soluto na fase interna como, por exemplo, quando são realizadas extrações de ácido láctico de mostos fermentados que são 11 vezes mais concentrados do que as soluções utilizadas por Trindade (2002), ocorre uma maior formação e liberação de CO₂.

Alternativamente, podem ser utilizadas, como fase interna, soluções de acetato de sódio, mas como esse composto é menos solúvel que os demais, não é possível se utilizar uma solução muito concentrada desse reagente. Além disso, devido a um mecanismo não completamente elucidado, esse componente limita a determinação de ácido láctico presente nas fases internas após o processo de extração.

Soluções de hidróxido de sódio também podem ser utilizadas, pois elas promovem a reextração de ácido láctico da fase membrana para a fase interna, e podem estar presentes em concentrações mais altas devido à sua elevada solubilidade, porém são de uso restrito pela sua toxidez e ação corrosiva. Dessa forma, optou-se por testar esse reagente como componente da fase interna. No entanto, é necessário que se tenha uma metodologia para determinação do ácido láctico em soluções com elevada basicidade.

Na TABELA 6.6, são apresentadas as condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da composição da fase interna na extração de ácido láctico.

TABELA 6.6: Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência da composição da fase interna na extração de ácido láctico.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	Acetato de Sódio e NaOH: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336: 20% m/m
		Infineum C9268 2%
		Escaid® 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Láctico: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Na FIGURA 6.8, são mostrados os desempenhos, com relação ao percentual de extração de ácido láctico e do inchamento da fase interna, de duas diferentes fases internas, uma composta por acetato de sódio e outro por hidróxido de sódio, nas mesmas concentrações (4,0 mol.L⁻¹) e em condições idênticas de ensaio.

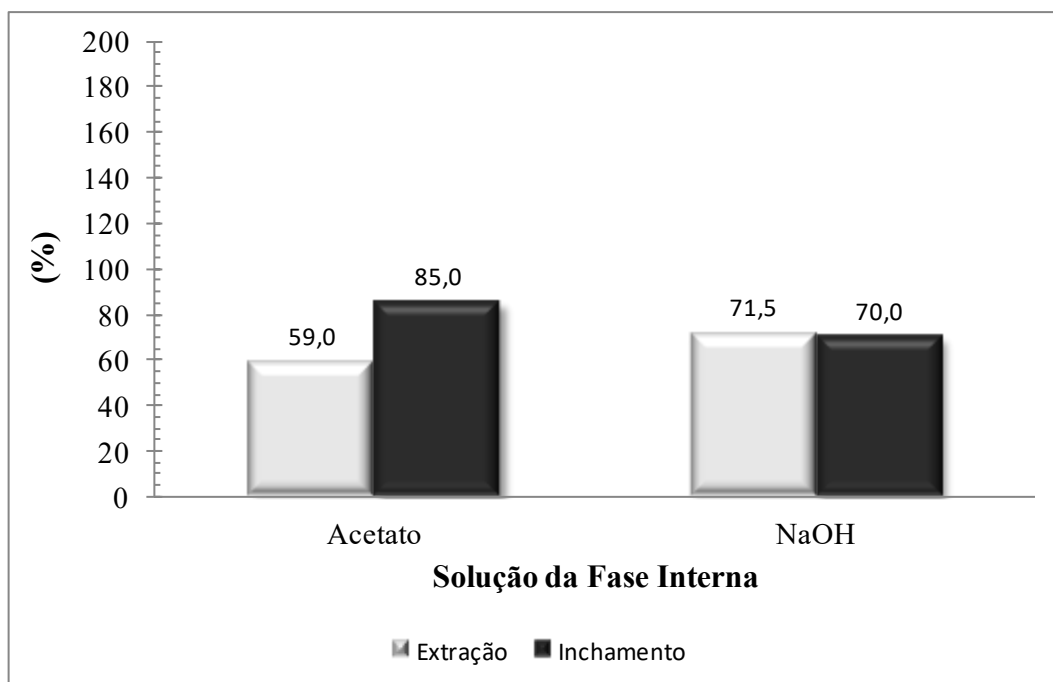


FIGURA 6.8 – Desempenho de diferentes fases internas (acetato de sódio e hidróxido de sódio) com relação ao percentual de extração de ácido láctico e do inchamento da fase interna

Pelos resultados apresentados na FIGURA 6.8, verifica-se uma melhora na eficiência de extração quando se comparam os percentuais de extração e de inchamento, com o uso da solução de hidróxido de sódio como fase interna. Isto pode ser explicado pelo fato do hidróxido de sódio ser uma base mais forte que o acetato de sódio, se dissociando mais prontamente para formar o lactato de sódio. Por esse motivo, a partir de então, esta passou a ser a fase interna utilizada nos demais ensaios e no estudo em sistema contínuo realizado em coluna mecanicamente agitada.

6.1.7. Influência da Concentração de NaOH na Fase Interna

A fim de avaliar o estudo do comportamento do hidróxido de sódio em diferentes concentrações, foi efetuado um conjunto de ensaios nas condições experimentais apresentadas na TABELA 6.7.

TABELA 6.7: Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência da concentração de NaOH na fase interna.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	NaOH: 2, 4, 6 e 8 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine [®] 336: 20% m/m
		Infineum C9268 2% m/m
		Escaid 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Nas FIGURAS 6.9 e 6.10, são mostrados os percentuais de extração, inchamento e enriquecimento *versus* concentração de NaOH na fase interna e a variação das massas de ácido lático na fase externa e interna *versus* a concentração de NaOH na fase interna, respectivamente.

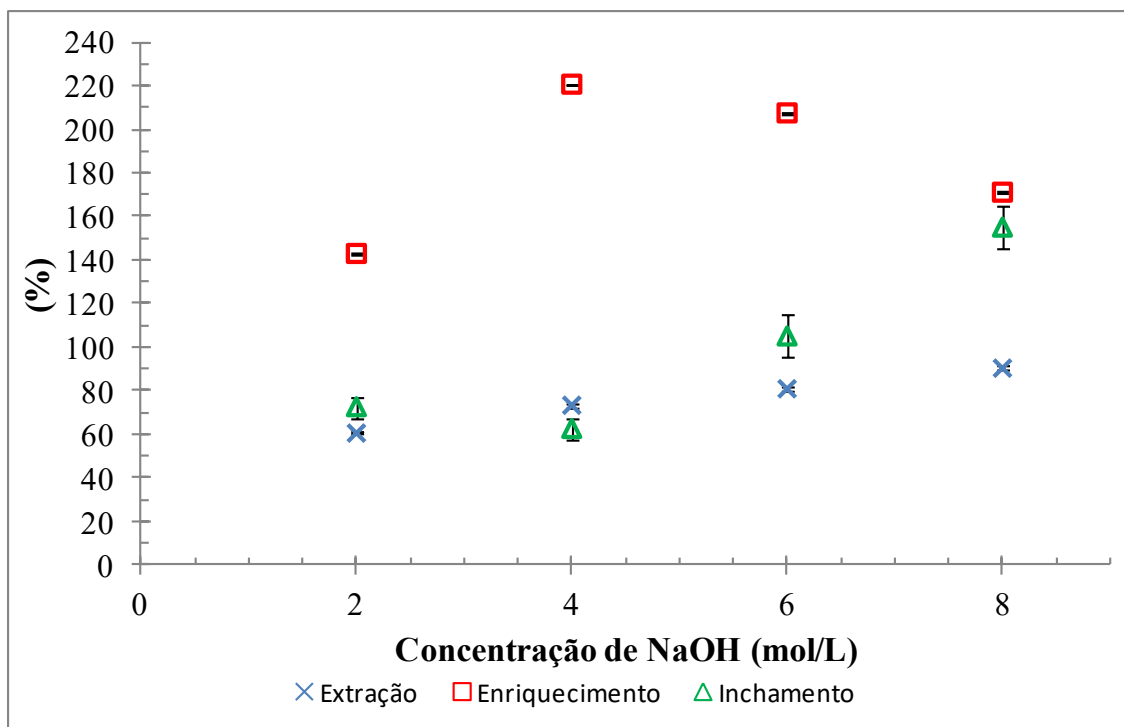


FIGURA 6.9 - Percentuais de extração, inchamento e enriquecimento *versus* concentração de NaOH na fase interna.

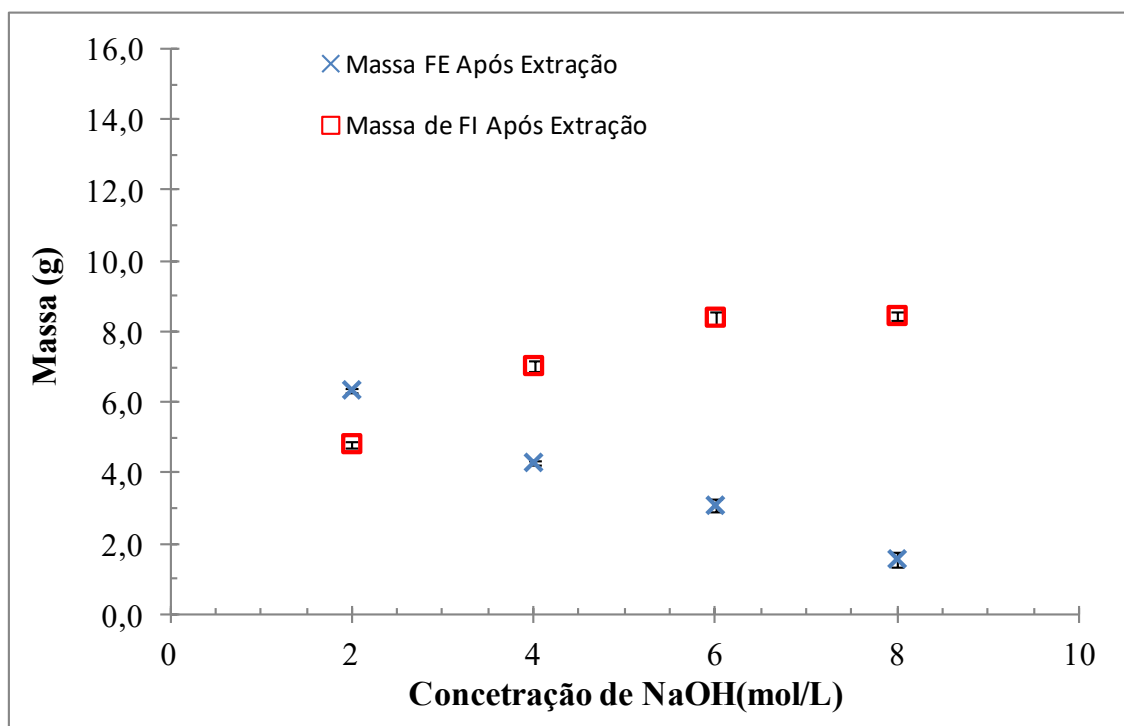


FIGURA 6.10 – Variação das massas de ácido láctico na fase externa e interna *versus* a concentração de NaOH na fase interna.

Por meio da análise das FIGURAS 6.9 e 6.10, apresentadas, observou-se um aumento do percentual de extração do ácido láctico com o aumento da concentração de hidróxido de sódio na fase interna, fato que pode ser explicado devido ao aumento da força-motriz do processo pelo aumento da diferença de potencial químico entre as fases externa e interna. Essa mesma observação pode ser feita quando são comparadas as massas de ácido láctico presentes na fase externa e interna em função da concentração de NaOH na fase interna. Quanto ao inchamento, tem-se que devido ao aumento da diferença de potencial químico, há, também, um aumento do fenômeno osmótico (BART *et al.*, 1992). Com relação ao enriquecimento da fase interna, observa-se que há um aumento inicial do enriquecimento até atingir o valor da concentração de hidróxido de sódio na fase interna de 4 mol.L^{-1} . Para concentrações desse reagente a partir de 6 mol.L^{-1} , uma mudança na aparência da emulsão primária foi observada; ela tornou-se mais fluida, mas sua viscosidade não foi medida. Essa alteração veio associada a uma diminuição no enriquecimento da fase interna e a uma maior aderência da emulsão primária nas paredes do reator. Quando a concentração de hidróxido de sódio atingiu valores superiores a 8 mol.L^{-1} , observou-se que, ao se adicionar a emulsão primária à fase externa, não foram mais identificados glóbulos; havia uma formação de algo semelhante a uma espuma, talvez uma emulsificação da fase externa, de modo a impossibilitar a execução de ensaios para concentrações iguais ou superiores a 8 mol.L^{-1} . Isto explica os piores resultados de enriquecimento para concentrações de NaOH superiores a 4 mol.L^{-1} .

6.1.8. Influência do Tempo de Permeação na Extração de Ácido Láctico Tendo Solução de Hidróxido de Sódio Como Fase Interna

Uma vez analisado o comportamento do sistema para diferentes concentrações de hidróxido de sódio na fase interna, foi efetuado um conjunto de ensaios para diferentes tempos de permeação, de forma a avaliar a influência desse parâmetro nos percentuais de extração de ácido láctico, de inchamento da fase interna e de enriquecimento da fase interna pela técnica de membranas líquidas surfatantes. As condições experimentais utilizadas encontram-se resumidas na TABELA 6.8. Na FIGURA 6.11, são mostrados os percentuais de extração, inchamento e enriquecimento *versus* os tempos de permeação investigados.

TABELA 6.8: Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência do tempo de permeação quando a fase interna é uma solução de hidróxido de sódio.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	NaOH: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine [®] 336: 20% m/m
		Infineum [®] C9268 2%
		Escaid 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático: 10% m/v	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		5, 10, 15, 20 e 30 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

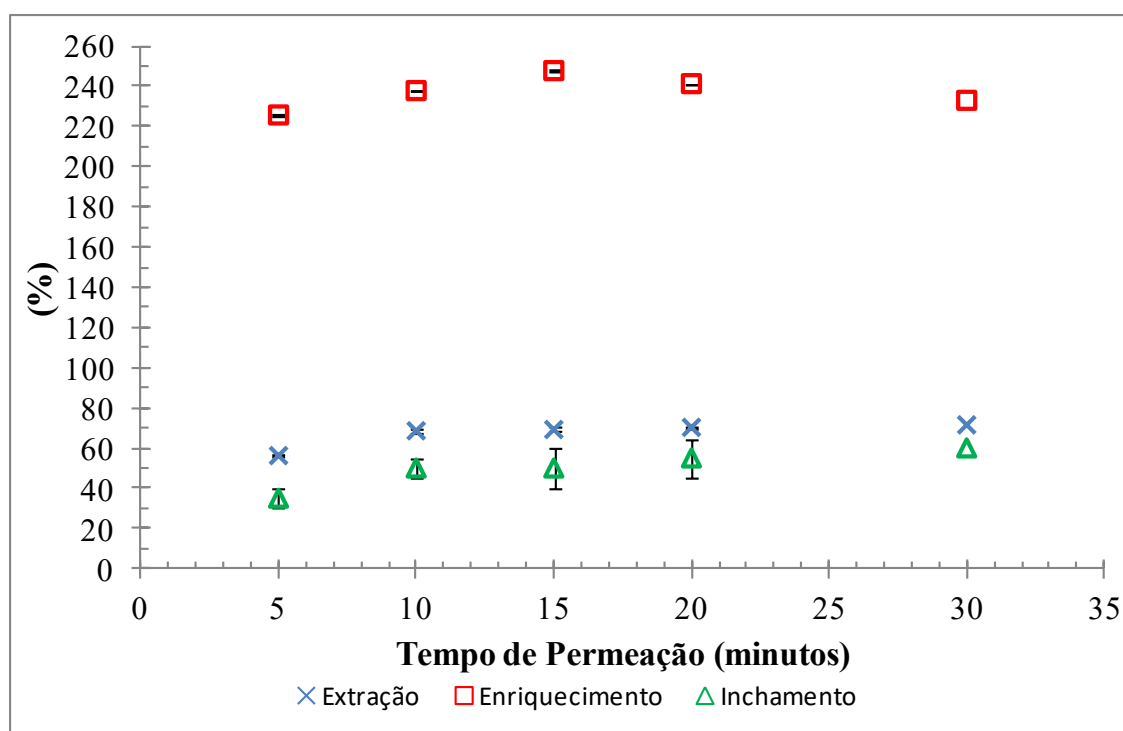


FIGURA 6.11 - Percentuais de extração, inchamento e enriquecimento *versus* o tempo de permeação.

Comparando-se os percentuais de extração, inchamento e enriquecimento, apenas para o aumento no tempo de permeação de 5 para 10 minutos, observa-se uma mudança mais significativa nesses percentuais, que se tornam maiores com o maior tempo, resultado

esperado. Devido ao maior contato entre as fases, há o aumento da transferência de massa do soluto da fase externa para a interna, o que, por sua vez, leva a um maior inchamento da fase interna. O resultado desses dois parâmetros levou a um enriquecimento inicial da fase interna, que praticamente se estabilizou a partir desse tempo, ocorrendo o mesmo com os percentuais de extração e inchamento da fase membrana.

6.1.9. Influência da Adição de NaCl na Fase Externa para Diferentes Concentrações de NaOH na Fase Interna

Devido ao elevado percentual de inchamento observado quando se opera com fases internas com concentrações de hidróxido de sódio muito elevadas, optou-se por adicionar cloreto de sódio na fase contínua (fase externa), para aumentar a força iônica dessa fase, no sentido de diminuir a diferença desse parâmetro entre as fases externa e interna e, com isso, diminuir o inchamento da fase interna.

Para preparar a fase externa nesses ensaios, adicionou-se cloreto de sódio em quantidades equivalentes a 30%, 50% e 75% da concentração de NaOH na fase interna em mol.L⁻¹. Dessa forma, quando a solução de NaOH presente na fase interna tinha uma concentração de 2,0 mol.L⁻¹, para uma concentração de NaCl igual a 30% da concentração de NaOH na fase interna, a concentração de NaCl era de $0,30 \times 2,0 = 0,6$ mol.L⁻¹. Como a massa molar de NaCl é igual a 58,5 g/mol, a massa de NaCl adicionada, nesse caso, é de $0,6 \times 58,5$ g de cloreto de sódio para cada litro de fase externa, portanto, igual a 35,1 g. Na TABELA 6.9, são apresentadas as massas de cloreto de sódio adicionadas por litro de fase contínua preparada, para cada concentração de NaOH na fase interna utilizada.

TABELA 6.9: Massas de cloreto de sódio adicionadas à fase externa por litro de fase contínua preparada, para cada concentração de NaOH na fase interna utilizada.

Concentração de NaOH na Fase Interna (mol.L⁻¹)	Massa de NaCl adicionada à FE equivalente a 30% da concentração de NAOH na FI (g)	Massa de NaCl adicionada à FE equivalente a 50% da concentração de NAOH na FI (g)	Massa de NaCl adicionada à FE equivalente a 75% da concentração de NAOH na FI (g)
2	35,1	58,5	87,75 (~87,8)
4	70,2	117	175,5 (~176)
6	105,3 (~105)	175,5 (~176)	263,25 (~263)
8	140,4 (~140)	234	351*

* Para a condição indicada, não se conseguiu preparar uma solução de fase externa adicionando uma quantidade de NaCl equivalente a 75% da concentração de hidróxido na fase interna de 8 mol.L⁻¹, pois a massa necessária (351 g.L⁻¹) era muito próxima ao limite de solubilidade do cloreto de sódio em água (357 g.L⁻¹).

As condições experimentais dos ensaios para avaliação da influência da adição de NaCl na fase externa para diferentes concentrações de NaOH na fase interna estão apresentadas na TABELA 6.10.

TABELA 6.10: Condições experimentais dos ensaios em bancada para avaliação da influência da adição de NaCl na fase externa para diferentes concentrações de NaOH na fase interna.

Parâmetro		Condição
Soluções	Fase Interna	NaOH: 2,4, 6 e 8 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine [®] 336: 20% m/m
		Infineum [®] C9268 2% m/m
		Escaid 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático: 10% m/v e NaCl 30%, NaCl 50% e NaCl 75% da concentração de NaOH na fase interna (mol.L ⁻¹)	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Nas FIGURAS 6.12 a 6.14, são mostrados os resultados da influência da adição de NaCl na fase externa em quantidades equivalentes a 30, 50 e 75% da concentração de NaOH presente na fase interna (mol.L⁻¹) em termos dos percentuais de extração de ácido lático, de inchamento da fase interna e de enriquecimento da mesma, respectivamente.

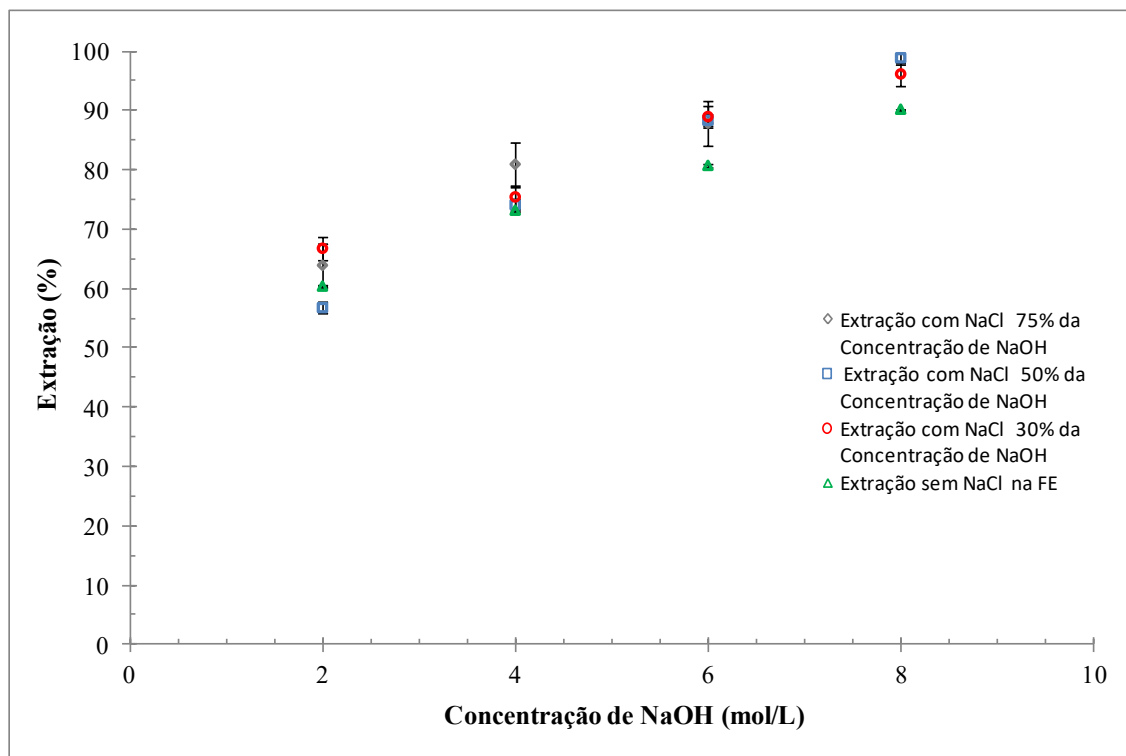


FIGURA 6.12 - Percentual de extração de ácido láctico *versus* concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.

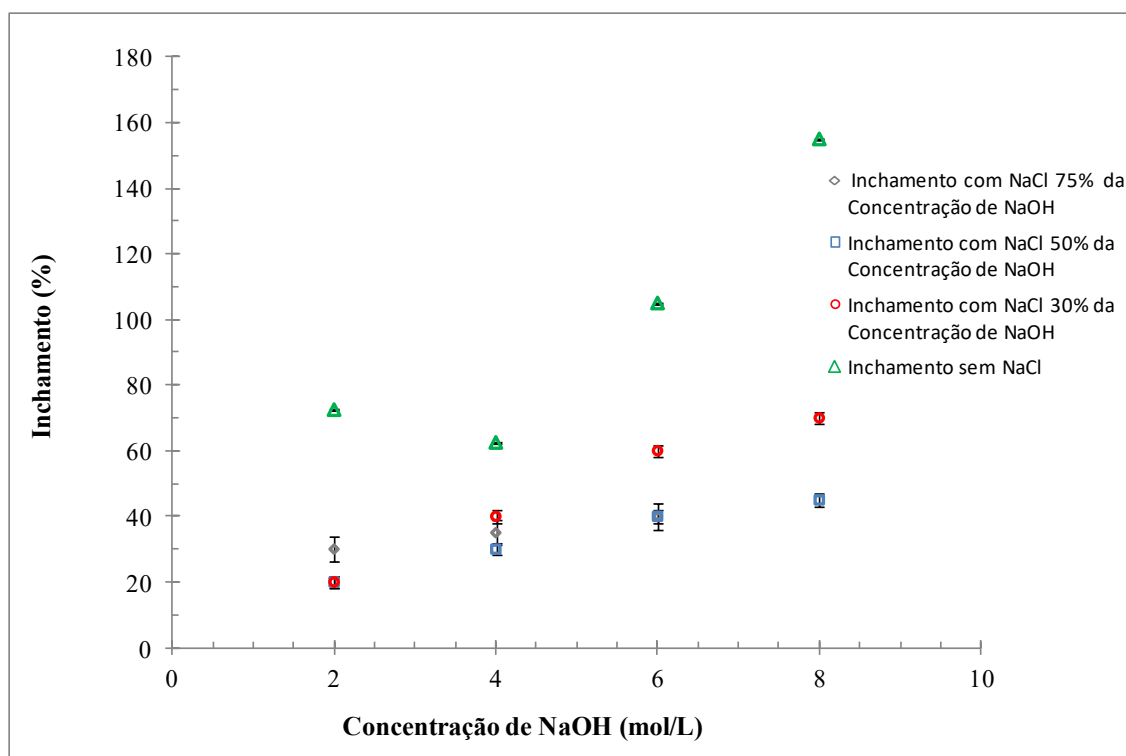


FIGURA 6.13: - Percentual de inchamento da emulsão primária *versus* concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.

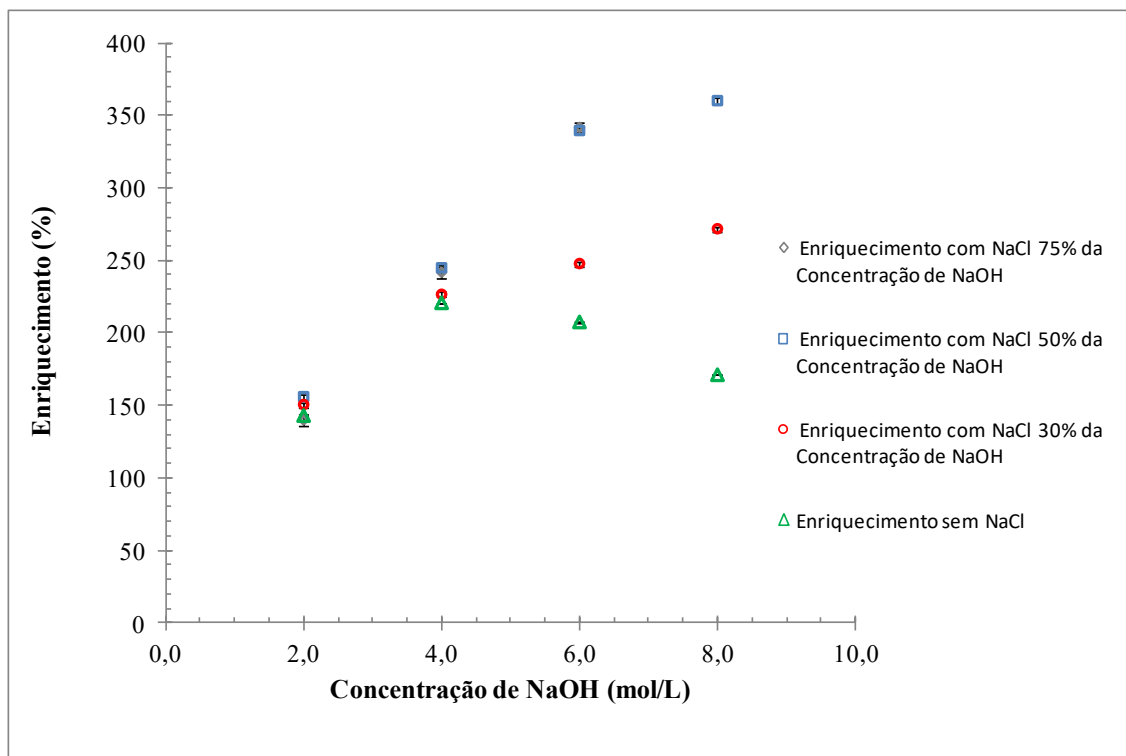


FIGURA 6.14 - Percentual de enriquecimento da fase interna em ácido láctico *versus* concentração de NaOH na fase interna sem e com a adição de diferentes quantidades de NaCl na fase externa.

Comparando-se os percentuais de extração para os vários ensaios, observa-se que a extração é menor quando não se adiciona o cloreto de sódio na fase externa. Isto pode ser explicado pelo fato de que, para a extração de um soluto pela técnica de membranas líquidas surfatantes ocorrer, a força iônica da fase externa não deve ser inferior à da fase interna para assegurar o gradiente de potencial químico desejado entre as fases e, ao mesmo tempo, evitar o transporte de água por osmose para fase interna, que pode levar à quebra da emulsão primária (RIBEIRO JR. *et al.*, 2004). Isto também explica o fato dos percentuais de inchamento dos ensaios sem a adição de NaCl na fase externa serem mais elevados do que os obtidos nos ensaios com adição desse sal, independentemente da concentração inicial de NaOH na fase interna. Avaliando-se esse efeito da adição de NaCl na fase externa com o aumento da concentração de NaOH na fase interna, verifica-se que ele se torna mais acentuado em concentrações mais elevadas de NaCl, para todas as concentrações de NaCl investigadas. Observou-se, ainda, que o percentual de inchamento se torna menor com o aumento da adição de sal até a adição de NaCl equivalente a 50% da concentração inicial de NaOH na fase interna (mol.L^{-1}), a partir da qual o aumento de NaCl na fase externa praticamente não altera mais o inchamento da membrana.

Com relação ao percentual de extração, não se notou uma variação apreciável com o aumento da quantidade de NaCl adicionada. No tocante ao percentual de enriquecimento, como era de se esperar em função dos resultados dos percentuais de extração e de inchamento para os ensaios realizados, os menores percentuais de enriquecimento foram obtidos sem a adição de NaCl em decorrência de um inchamento mais elevado, sendo, também, tanto menores quanto maior a concentração de NaOH na fase interna. O enriquecimento para uma adição de NaCl equivalente a 50% da concentração inicial de NaOH na fase interna é maior do que para uma adição equivalente a 30%, mas não é muito diferente do obtido para os ensaios realizados com uma adição de NaCl na fase externa de 75% da concentração de NaOH na fase interna.

Pelos resultados obtidos, a princípio, a opção seria por uma adição de NaCl na fase externa em quantidade equivalente a 50% da concentração inicial de NaOH na fase interna tomada em mol.L⁻¹. Adições de NaCl equivalentes a 75% do NaOH levaram a problemas na solubilização do cloreto de sódio para a concentração de 8 mol.L⁻¹ como explicado anteriormente, sem ganho observado em nenhuma das respostas do sistema (percentuais de extração, inchamento e enriquecimento). Comparando-se os resultados para adições de NaCl na fase externa equivalentes a 30 e 50% do hidróxido de sódio da fase interna, tem-se que a solubilização da fase externa mais concentrada em sal foi mais difícil, precisando de aquecimento para tal e, adicionalmente, sabe-se que concentrações elevadas do sal tem um maior efeito corrosivo nos equipamentos. Assim, nos ensaios subsequentes em que se decidiu avaliar se seria possível obter resultados análogos aos aqui apresentados, se fosse utilizada uma menor concentração do surfatante Infineum C9261, de 1% m/m em comparação à de 2% m/m utilizada nestes ensaios, visando à diminuição de custos, o novo estudo foi realizado para fases externas com adições de NaCl equivalentes a 30 e 50% das concentrações iniciais de hidróxido de sódio na fase interna.

6.1.10. Influência da Diminuição de Concentração de Surfatante Após a Adição de NaCl na Fase Externa para Fases Internas com Diferentes Concentrações de NaOH

Na TABELA 6.11, são apresentadas as condições experimentais para avaliação do efeito do uso de 1% m/m do surfatante Infineum C9268, ao invés de 2% m/m, utilizando-se fases externas com adições de NaCl equivalentes a 30 e 50% das concentrações iniciais de NaOH na fase interna.

TABELA 6.11: Condições experimentais dos ensaios para avaliação do efeito da diminuição da concentração do surfatante Infineum C9268, de 2% m/m para 1% m/m, utilizando-se fases externas com adições de NaCl equivalentes a 30 e 50% das concentrações iniciais de hidróxido de sódio na fase interna.

<i>Parâmetro</i>		<i>Condição</i>
Soluções	Fase Interna	NaOH: 2, 4, 6 e 8 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336: 20% m/m
		Infineum C9268 1% m/m
		Escaid™ 110: qsp 500 mL
Fase Externa	Ácido Lático: 10% m/v e NaCl 30% e 50% da concentração de NaOH na fase interna (mol.L ⁻¹)	
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
Tempo de Permeação		10 minutos
Relação de volumes FE/FM/FI		8/3/1 (160mL/60mL/20mL)

Nas FIGURAS 6.15 a 6.17, são mostradas as variações dos percentuais de extração de ácido lático, de inchamento e de enriquecimento da fase interna em função da concentração de NaOH (em mol/L) sem adição de NaCl na fase externa e após a adição do sal, em quantidades equivalentes a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para uma concentração de Infineum C9268 de 1% m/m.

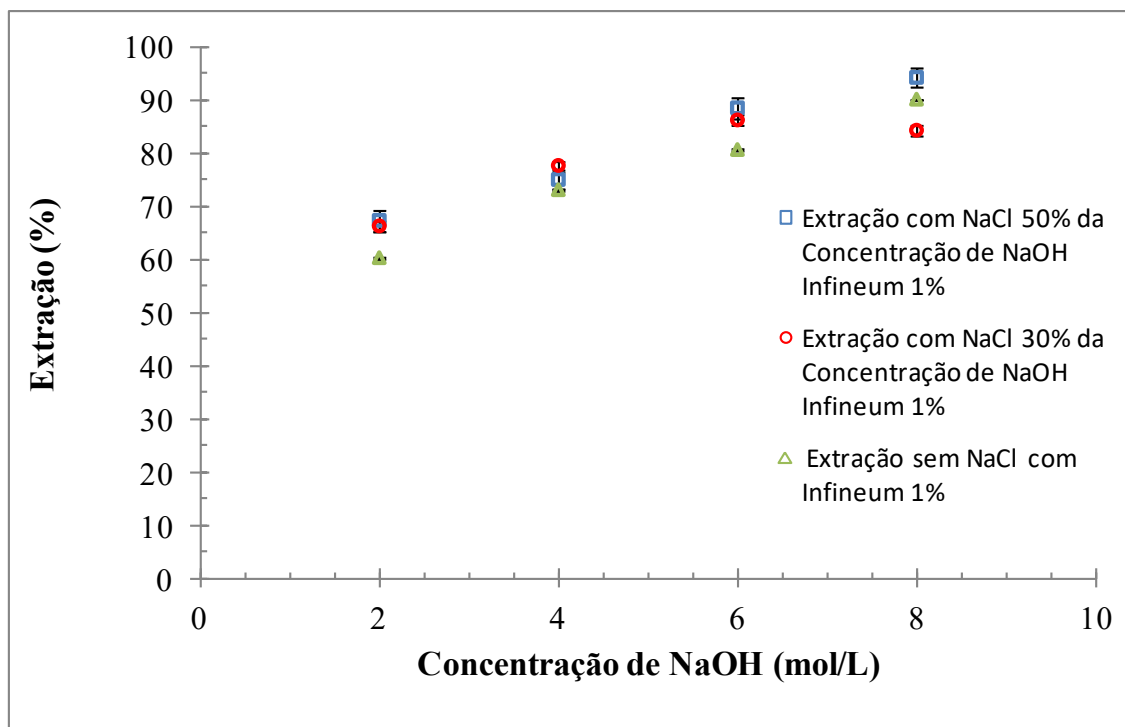


FIGURA 6.15- Percentual de extração de ácido láctico *versus* concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.

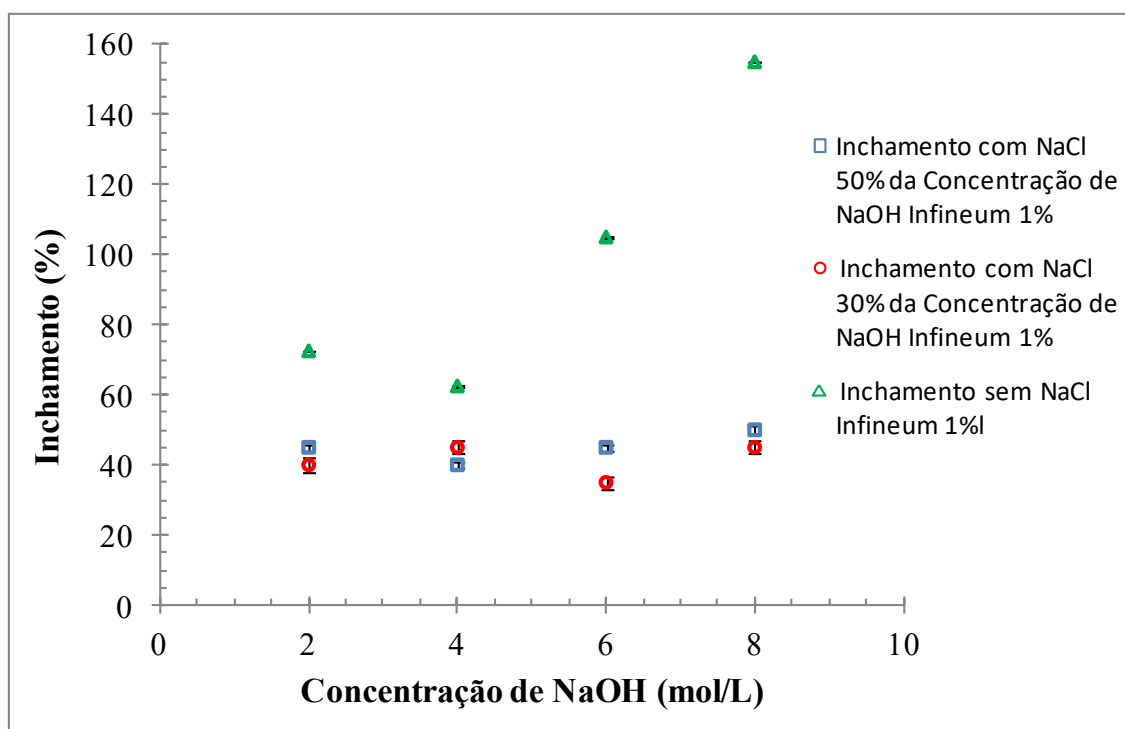


FIGURA 6.16 - Percentual de inchamento de fase interna *versus* concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.

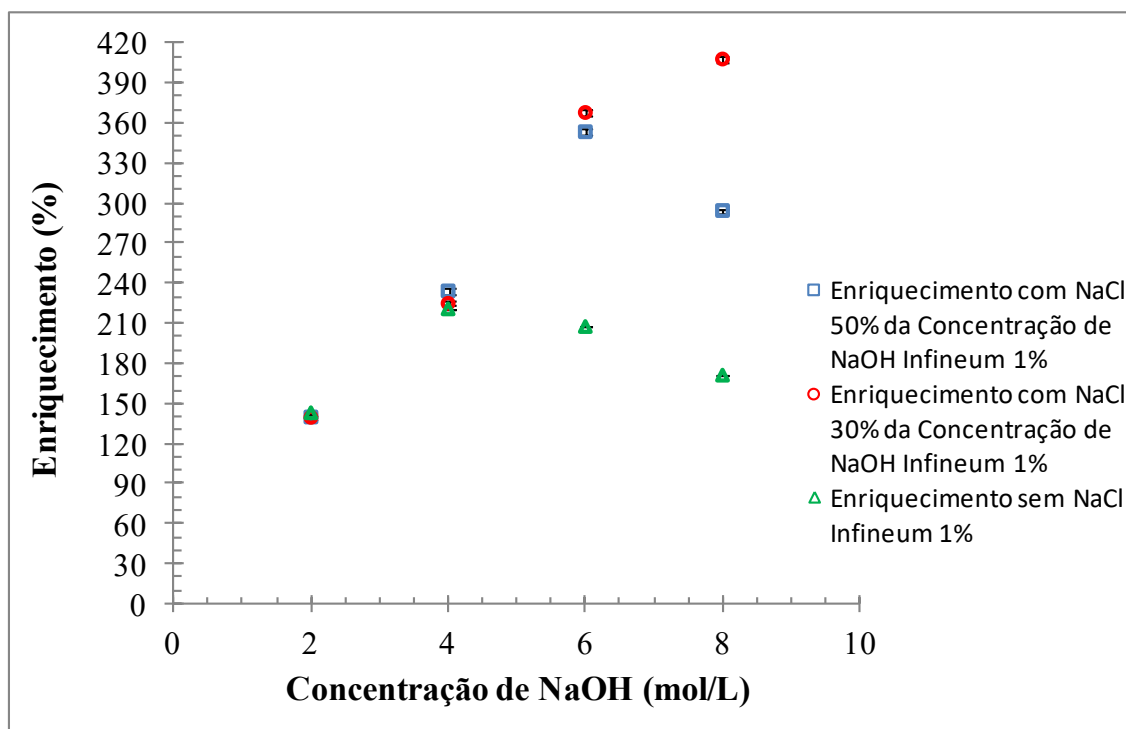


FIGURA 6.17 - Percentual de enriquecimento de ácido láctico *versus* concentração de NaOH sem NaCl e após a adição do sal na fase externa, equivalente a 30 e 50% da concentração de NaOH na fase interna, para concentração de surfatante de 1% m/m.

Avaliando-se os resultados apresentados nas FIGURAS 6.15 a 6.17, observa-se que estes foram análogos aos apresentados no item 6.1.9. Em virtude de alterações observadas e anteriormente descritas no que tange aos ensaios realizados com soluções de NaOH com concentrações de 6 e 8 mol.L⁻¹ (mudança na aparência da emulsão primária que refletiu em uma maior dificuldade na desemulsificação das fases após a permeação do soluto), foi estabelecida que a fase interna nos ensaios contínuos seria constituída por uma solução de NaOH 4 mol.L⁻¹. Assim, para se estabelecer as condições para dar início aos estudos em planta piloto, todos os resultados para essa concentração foram comparados, conforme apresentado na TABELA 6.12.

TABELA 6.12: Comparação dos resultados obtidos das variáveis-resposta analisadas para a concentração de NaOH na fase interna de 4 mol. L⁻¹.

Condição		Extração (%)	Inchamento (%)	Enriquecimento (%)
NaCl na FE	Surfatante Infineum C9268 (% m/m)			
Sem NaCl	2	73,2	62,5	220,7
Sem NaCl	1	72,8	63,2	219,6
30% da concentração de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹	2	75,4	40,0	226,5
30% da concentração de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹	1	77,7	45,0	224,9
50% da concentração de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹	2	74,1	30,0	244,8
50% da concentração de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹	1	75,1	40,0	234,1

Pelos dados da TABELA 6.12, observa-se que a adição do sal na fase externa é necessária para se reduzir o inchamento da fase externa. Verifica-se, também, que os resultados para 1 e 2% m/m de Infineum C9268 na fase membrana são bem próximos, tanto para os percentuais de extração de ácido láctico, quanto para os percentuais de inchamento e de enriquecimento da fase interna. Com base nos resultados, optou-se por realizar os ensaios na coluna mecanicamente agitada (ensaios em modo contínuo), com a concentração de surfatante de 1% m/m e uma fase externa contendo NaCl em quantidade equivalente a 30% da concentração inicial de NaOH na fase interna, para evitar ou minimizar os problemas anteriormente mencionados de preparação da fase interna e corrosão de internos da coluna.

6.2. Estudo do Comportamento do Sistema de Extração do Ácido Láctico por MLS em Coluna Mecanicamente Agitada

Após a condução das etapas preliminares do presente estudo, que envolveram o estabelecimento do método para doseamento do ácido láctico e a realização de ensaios de extração desse soluto em bancada, promoveu-se, então, a extração de ácido láctico em modo contínuo em uma unidade piloto. Os ensaios foram realizados tendo, como objetivos, o conhecimento do comportamento do sistema de membranas líquidas surfatantes ao se transportar o estudo da extração do ácido láctico em bancada para a coluna agitada, e o estabelecimento de uma metodologia padrão para a execução dos experimentos na coluna. Para tanto, durante a operação da unidade piloto, foram observados o comportamento da dispersão no interior da

coluna e sua coalescência no sedimentador de topo. Além disso, o percentual de extração de ácido láctico da fase externa em cada condição foi determinado para se avaliar a eficiência da unidade de operação como um todo. Esses ensaios foram feitos para diferentes condições de vazão total (Ft) e razão volumétrica fase dispersa (Fd)/ fase contínua (Fc) até o estabelecimento do regime permanente ou até uma condição bem próxima dele. Foram conduzidos 7 ensaios na unidade piloto, utilizando-se uma composição fixa para as três fases que constituem o sistema de extração, que, assim como as demais condições operacionais, foram fixadas com base no estudo em bancada (item 6.1 deste trabalho). Os resultados obtidos a partir desses experimentos estão descritos nos itens 6.2.1 a 6.2.3.

Na TABELA 6.13, são mostradas as condições de operação na coluna mecanicamente agitada, em modo contínuo, definidas a partir dos estudos de bancada e de dados da literatura (TRINDADE, 2002; MIRANDA *et al.*, 1998; KONZEN, 2013). A composição das 3 fases (externa, membrana e interna), o tempo e a velocidade de emulsificação, a velocidade de agitação na coluna e a temperatura foram mantidos nos níveis apresentados para todos os ensaios realizados na coluna.

TABELA 6.13: Condições de operação na coluna mecanicamente agitada, em modo contínuo, definidas a partir de estudos de bancada e de dados da literatura (TRINDADE, 2002; MIRANDA *et al.*, 1998; KONZEN, 2013).

Parâmetro		Condição
CONDIÇÕES FIXADAS		
Soluções	Fase Interna	NaOH: 4 mol.L ⁻¹
	Fase Membrana	Alamine® 336:20% m/m
		Infineum® C9268 1% m/m
		Escaid 110: 79 % m/m
	Fase Externa	Ácido Láctico: 10% m/v e NaCl 30% da concentração de NaOH na fase interna
Tempo de Emulsificação		5 minutos
Velocidade de Emulsificação		6000 rpm
Velocidade de Agitação		145 rpm
Temperatura		Ambiente (27 ± 3°C)
pH Inicial da Fase Externa		~ 1,5
CONDIÇÕES INVESTIGADAS		
Razão de vazões (Fd/Fc)		1/1 – 1/2 – 2/1 – 2/2
Vazão total (mistura)		1 a 3 L.h ⁻¹
Tempo de operação		1,5 a 7 horas

6.2.1. Variação da Fração de Fase Dispersa Retida na Coluna - hold-up (Φ)

A fração de fase dispersa retida na mistura (*hold-up* (Φ)) é definida pela razão entre o volume de fase dispersa e o volume total da dispersão, fornecendo uma medida da fração de fase dispersa presente na coluna ou, de forma análoga, da sua concentração na dispersão (MÍŠEK, 1994; LADDHA & DEGALEESAN, 1991; KONZEN, 2013).

Conforme já mencionado, no estudo da transposição de escala, de bancada para piloto, a composição das três fases manteve-se fixa nas mesmas condições operacionais estabelecidas com base no estudo em bancada, a saber:

- fase externa: solução sintética de ácido láctico 10% m/v (1,1 mol.L⁻¹ ou 100 g/L),
- fase interna: solução de NaOH 4 mol.L⁻¹,
- fase membrana: composta por 20% m/m do extratante Alamine[®] 336, 1% m/m do surfatante Infineum[®] C9268 e 70% do diluente Escaid[™] 110.

Para a coluna, primeiramente estabeleceram-se a razão entre as vazões de fase dispersa (F_d) e contínua (F_c) a serem utilizadas na coluna e a vazão total (F_t) das fases. Para cada condição experimental, foram, então, feitas as medidas das frações de fase dispersa em cada ponto de amostragem (estágios 4, 8, 14 e 18), determinando-se, assim, os valores locais. A fração de fase dispersa total foi determinada pelo cálculo da média dos valores locais. Na FIGURA 6.18, são apresentados os valores das frações de fase dispersa locais em função do estágio de extração, para a operação em regime permanente, em diversas condições de vazão total utilizadas.

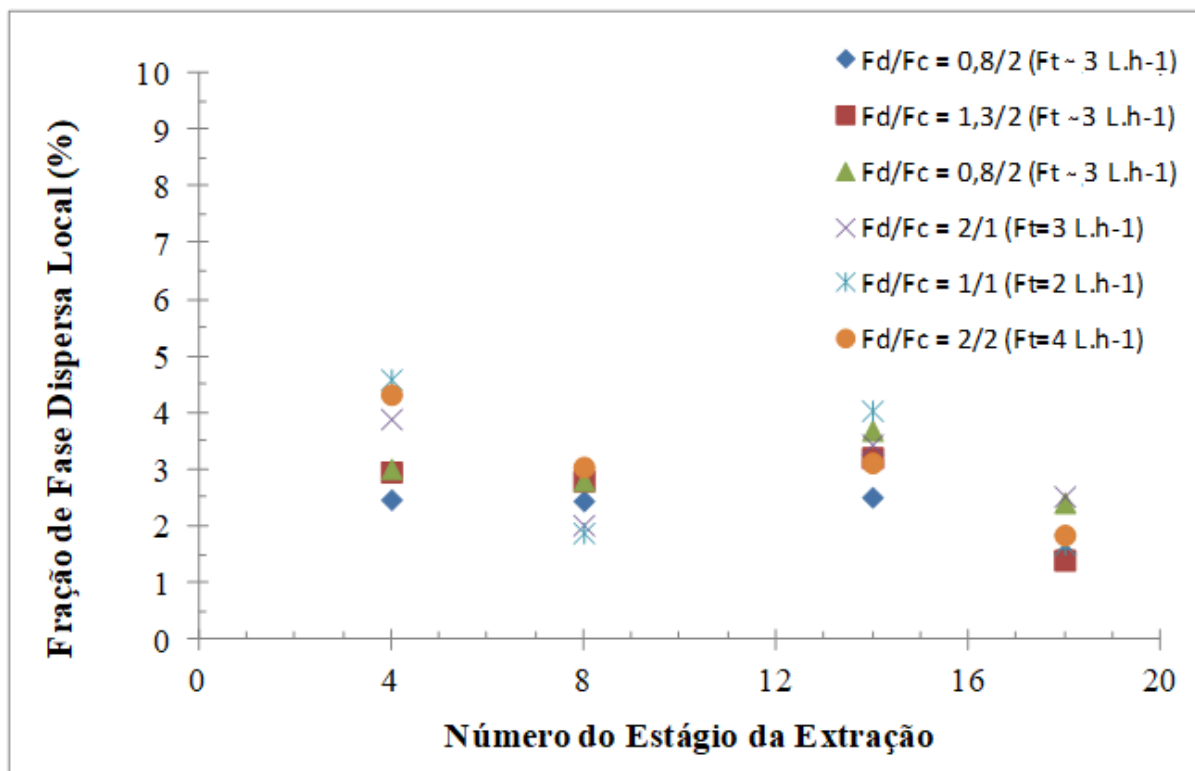


FIGURA 6.18 - Variação da fração de fase dispersa local (%) em função do ponto de amostragem, para diferentes razões de vazões F_d/F_c e vazões totais (F_t).

A partir da FIGURA 6.18, observa-se que a variação da fração de fase dispersa retida na coluna - *hold-up* (Φ) em função do número do estágio de extração é muito pequena para cada uma das condições experimentais investigadas. Pode-se inferir, portanto, que essa fração é aproximadamente constante ao longo da coluna, podendo ser representada por um valor médio, sem erro significativo. Segundo Konzen (2013), essa pequena variação observada pode ser função do peso que a coluna de líquido exerce sobre a dispersão ao longo da coluna, da variação nos diâmetros dos glóbulos devido à sua coalescência e quebra durante o contato das fases, assim como pode ser função das alterações de propriedades físico-químicas devido à transferência de massa e inchamento durante a extração. Lembrando que os primeiros estágios de extração se situam no topo da coluna e observando-se a coluna como um todo, nota-se que, no ponto mais próximo à alimentação da fase aquosa contínua (estágio 4), a dispersão dos dados foi um pouco maior (Φ variando de 2,5 a 4,6%), devido, provavelmente, à proximidade com o ponto de alimentação de fase aquosa (maiores variações de fluxo), associada a fenômenos de encapsulamento que maiores perto da alimentação da fase contínua e inchamento da fase orgânica, também maior nessa região, em que a fase orgânica está

prestes a deixar a coluna. Estudos mais detalhados da coluna, sugeridos em trabalhos futuros (item 8 deste trabalho), são necessários para verificar se os baixos valores da fração de fase dispersa retida na coluna observados são característicos do sistema de extração de ácido láctico e/ou se estão associados às baixas vazões utilizadas.

6.2.2. Avaliação das Condições de Extração de Ácido Láctico

A extração do ácido láctico na unidade piloto foi avaliada realizando-se a medida da concentração do soluto na fase contínua (fase aquosa externa), em diferentes estágios de extração. Cabe ressaltar que, nesse caso, cada estágio de extração corresponde a um compartimento de mistura da coluna, definido como a região entre dois pratos perfurados.

O ponto de partida para este estudo foi a transposição das condições obtidas em escala de bancada, alterando-se somente a relação de fases entre a emulsão primária e a fase de alimentação, que passou, neste caso, a ser regulada pelos valores de F_d/F_c e F_t utilizados. As mudanças observadas foram tanto físicas quanto químicas, levando em conta as respostas do sistema de extração, como o percentual de extração, o inchamento dos glóbulos de emulsão primária ou mesmo a ruptura destes, com valores diversos das condições de bancada, mesmo quando a relação F_d/F_c foi de 1/2, condição análoga à dos ensaios em bancada ($EP/FE = 1/2$).

Nas FIGURAS 6.19 a 6.25, são apresentados os resultados obtidos na unidade piloto em termos da concentração de ácido láctico residual na fase aquosa contínua como uma função do número do estágio de extração, para diferentes tempos totais de operação da etapa de permeação do processo MLS. As figuras contêm os dados sobre o percentual de extração de ácido láctico (Ex), a concentração final de soluto na solução de reextração – fase aquosa interna (CFI expressa em % m/v), assim como o respectivo percentual de enriquecimento ($\%E$), o percentual de inchamento dos glóbulos (I) e o percentual de ruptura dos mesmos (ϵ).

A faixa de razões de vazões F_d/F_c escolhida para os ensaios na unidade piloto foi baseada na condição de bancada emulsão primária/fase externa de 1/2, tendo sido também escolhidas razões superiores a essa: (1/1), o dobro (2/2) e (2/1) para se avaliar o comportamento do sistema. Razões inferiores a 1/2 poderiam levar a uma melhor dispersão, mas não foram inicialmente escolhidas, pois se entende que levariam a uma menor extração, visto que a quantidade de fase interna para realizar a reextração seria bem menor, comprometendo a força motriz do sistema. Elas só seriam avaliadas caso o melhor resultado encontrado, dentre as razões investigadas, fosse F_d/F_c igual a 1/2.

Na FIGURA 6.19, é apresentado o perfil de concentração de ácido láctico na coluna de extração mecanicamente agitada para uma relação de vazões F_d/F_c de 0,8/2 e vazão total (F_t) de 2,8 L.h⁻¹ (aproximadamente 3 L.h⁻¹).

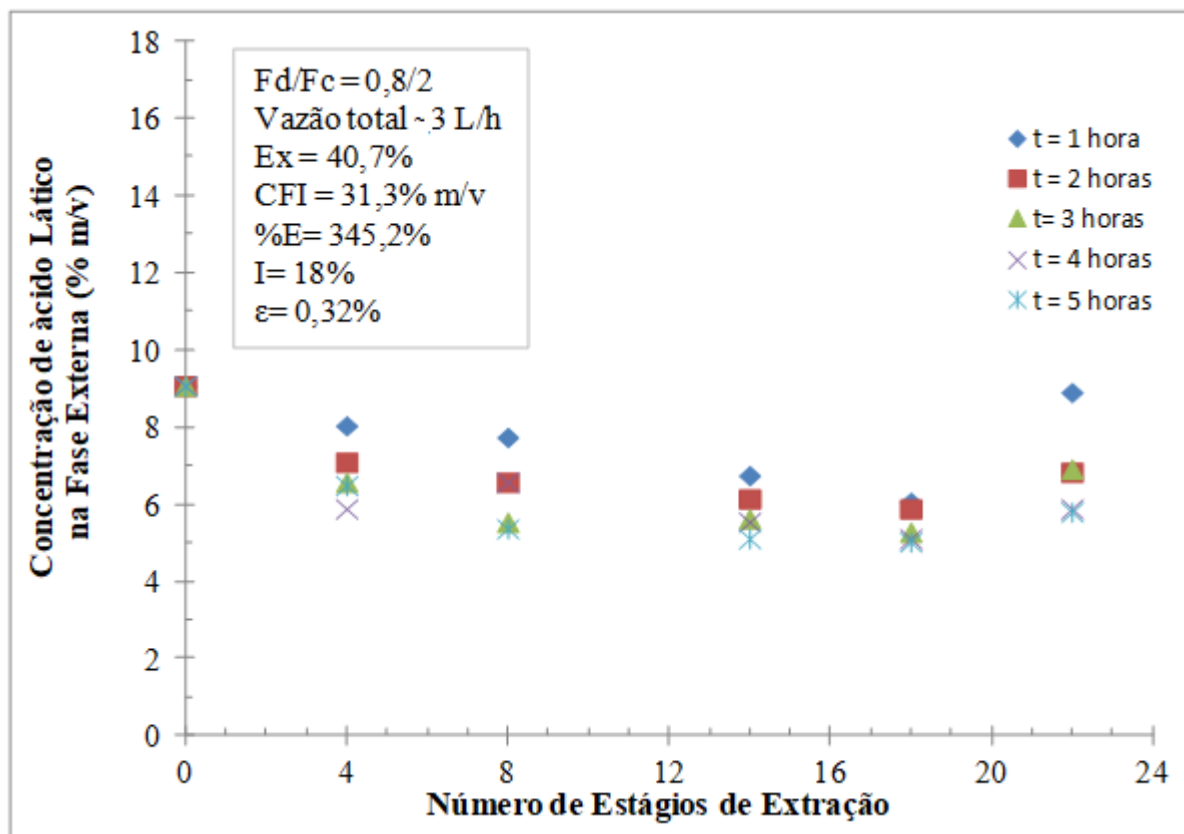


FIGURA 6.19 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 0,8/2$ e $F_t \sim 3 \text{ L.h}^{-1}$.

Os resultados apresentados na FIGURA 6.19 mostram uma redução gradativa da quantidade de ácido láctico na fase aquosa com o aumento do número de estágios de extração. Os resultados também indicam um baixo percentual de extração (40,7%) para a razão de fases $F_d/F_c = 0,8/2$ e vazão total de cerca de $F_t = 3,0 \text{ L.h}^{-1}$ utilizadas, se comparados aos resultados obtidos em bancada ($77,7\% \pm 1,9$) em que a relação de volumes EP (emulsão primária) /FE (fase externa) era de 1/2.

A fração de fase dispersa na mistura (Φ) foi de 2,5% (vide FIGURA 6.18), condição que pode afetar a extração, entre outros fatores, devido à influência direta na área interfacial para a transferência de massa e no tempo de residência no interior da coluna. O percentual de enriquecimento ($\%E = 345$) foi relativamente elevado, em comparação às demais condições

investigadas e às de outros trabalhos existentes na literatura envolvendo o processo MLS em modo contínuo (KONZEN, 2013). A percentagem de inchamento (18%) foi baixa, atingindo valores melhores que os obtidos nos ensaios de bancada ($\approx 45\%$), provavelmente devido ao baixo tempo de residência do glóbulo na coluna (tempo observado para que um dado glóbulo formado na base atinja o topo da coluna é de, aproximadamente, 2 a 3 minutos) e também porque a hidrodinâmica da coluna é muito diferente da de um reator utilizado nos ensaios de bancada. O índice de ruptura dos glóbulos de emulsão foi muito baixo, sendo igual a 0,3%, pelos mesmos motivos anteriores, o que indica ótima estabilidade do sistema de extração no interior da coluna. Essa estabilidade era um parâmetro importante de ser avaliado, pois o cisalhamento na unidade piloto e as condições são muito diferentes daquelas obtidas na escala de bancada.

Quanto ao tempo necessário para se alcançar o regime permanente (trp), este foi igual ou superior a 3,0 h, tempo a partir do qual foi considerado que os perfis de concentração se mantiveram constantes, visto os resultados bem próximos obtidos para 2 e 3 horas de operação. Com base nesses resultados, o próximo passo consistiu em aumentar a vazão de fase dispersa e observar como esta e as demais variáveis operacionais influenciariam as respostas do sistema, uma vez que a força-motriz foi aumentada (maior quantidade de fase interna no sistema).

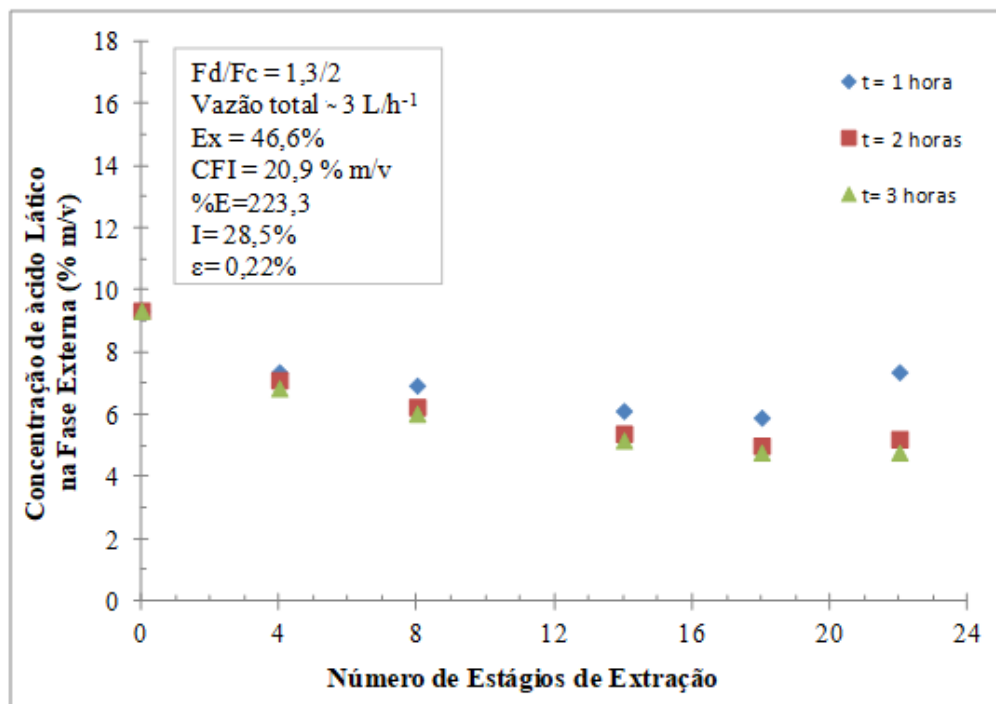


FIGURA 6.20 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1,3/2$ e $F_t \sim 3 \text{ L.h}^{-1}$.

Nesse caso (FIGURA 6.20), obteve-se um índice de extração melhor (46,6%), o que já era esperado. Isso, contudo, leva a um percentual de enriquecimento menor ($\%E = 223,3$) devido ao aumento no inchamento ($I = 28,5\%$) promovido pelo aumento da proporção de fase interna no sistema. A quebra se manteve irrisória ($\varepsilon = 0,22\%$) e o tempo para o sistema entrar em regime permanente de operação permaneceu inalterado, 3 horas.

Konzen (2013) observou que, ao aumentar a razão F_d/F_c e reduzir a vazão total (F_t), os resultados obtidos foram melhores. Como a extração aumentou com o aumento da razão F_d/F_c , propôs-se um aumento ainda maior dessa razão na tentativa de se obter melhores resultados na recuperação do ácido láctico, conforme pode ser observado na FIGURA 6.21.

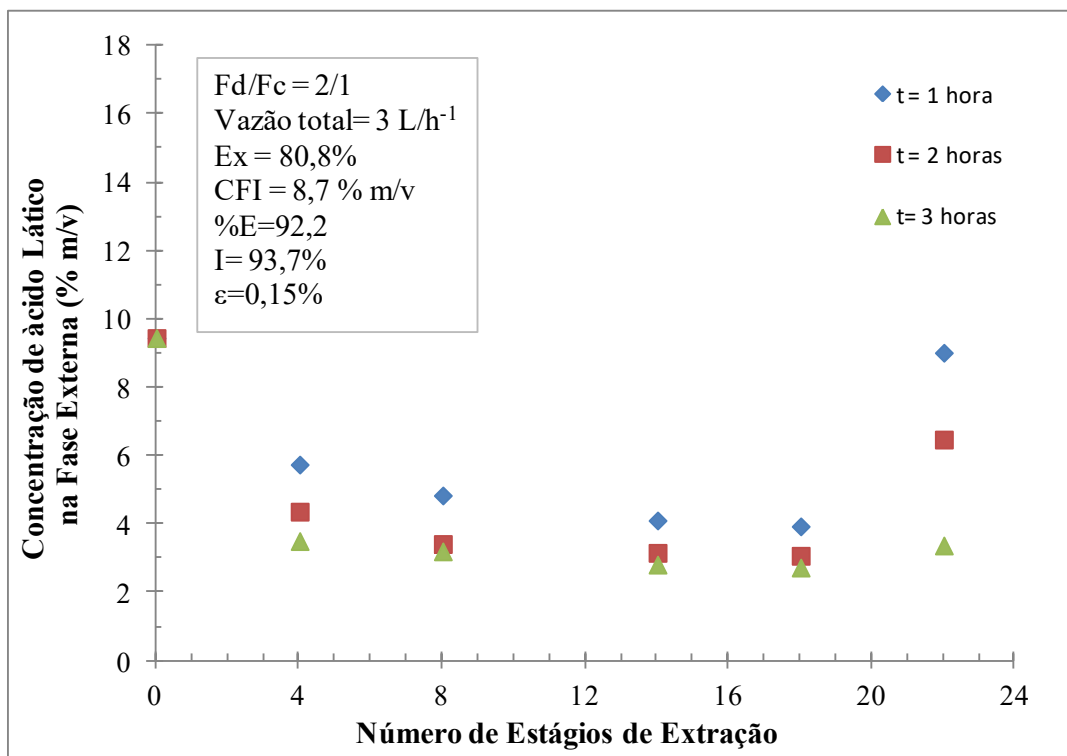


FIGURA 6.21 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/1$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$.

Houve um aumento na extração, o que já era esperado, uma vez que a vazão de fase aquosa contínua (fase externa) diminuiu, reduzindo, conseqüentemente, a quantidade de ácido láctico alimentada, e as quantidades de extratante e de solução de reextração (fase aquosa interna) foram maiores para realizar a separação.

Nessa nova condição de razão de fases ($F_d/F_c = 2/1$), observou-se o máximo percentual de extração (80,8 %) e o inchamento (I) passou a ser de 93,7%. Da mesma forma que nos experimentos anteriores, a fração de fase dispersa (Φ) atingiu um dos valores mais altos obtidos (3,4%) tendo como causa direta o aumento da vazão de fase dispersa. Com relação ao índice de enriquecimento, houve mudança significativa com o aumento da razão de fases F_d/F_c de 0,8/2 (%E = 345,2) para 2/1 (%E = 92,2), apesar do aumento na extração. A causa provável para esse fato é o aumento significativo de inchamento do sistema e, conseqüentemente, a diluição da fase interna, causando a diminuição desse índice. Konzen (2013), em ensaios em sistema similar, observou que a cinética da reação é relativamente rápida e um número considerável de estágios de extração já foi utilizado, sendo provável que uma condição próxima ao equilíbrio tenha sido atingida para as vazões estudadas nas FIGURAS 6.21 e 6.22, indicando que o aumento no percentual de extração é proveniente do aumento no carregamento do extratante e não da

reextração. Em função da baixa vazão, o tempo para se atingir o regime permanente aumentou pouco, de 3 h para 4 h de operação. Por fim, com o aumento da fase dispersa (Fd/Fc de 2/1), observou-se o fenômeno de oclusão da fase externa, discutido no final desse item, e antes que houvesse inundação do estágio, interrompeu-se o ensaio; por esse motivo, acredita-se que o regime permanente será atingido em um tempo ligeiramente maior. Observou-se uma maior quantidade de bolhas de gás na alimentação de ácido láctico, mesmo tendo a solução de fase externa sendo preparada com, no máximo 24 horas, da operação. Provavelmente, ocorreu alguma contaminação por microrganismos. Por isso, a fim de analisar essa condição de oclusão e os parâmetros observados, repetiu-se o ensaio, mantendo-se as condições Fd/Fc de 2/1 e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$, até a inundação de um dos estágios. Além disso, usou-se uma nova solução de fase externa, preparada no dia da operação. Os resultados estão mostrados na FIGURA 6.22.

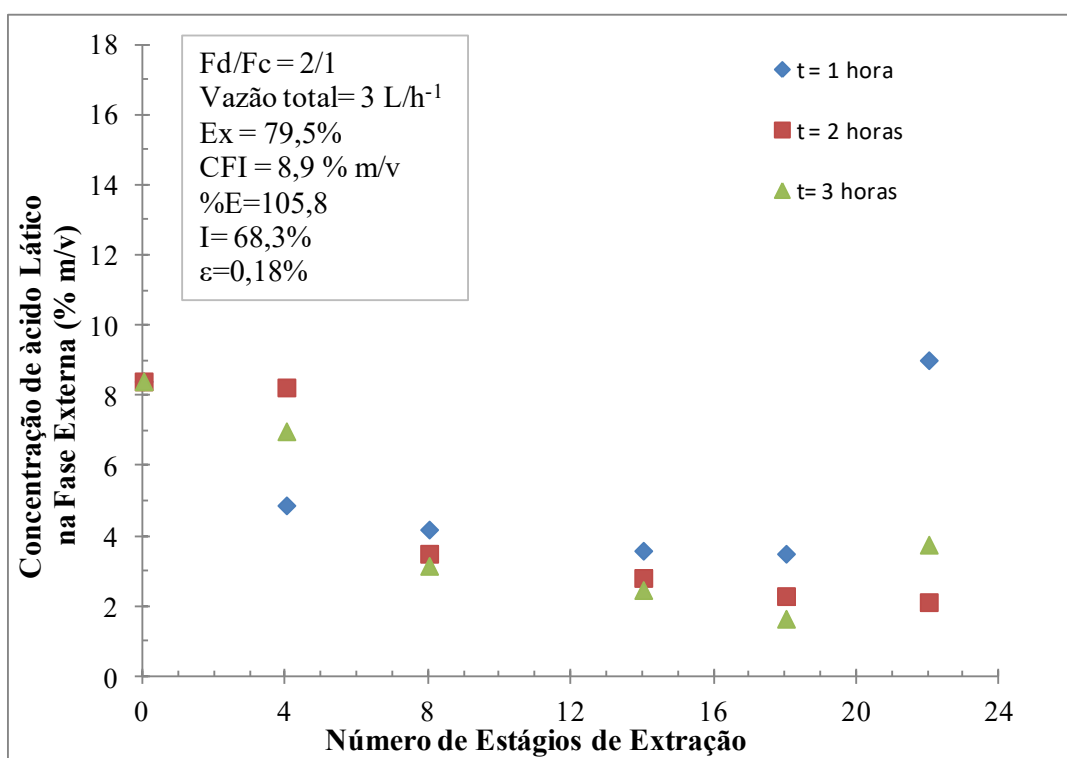


FIGURA 6.22 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/1$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$.

O aumento da extração manteve-se aproximadamente constante (79,5%), assim como a quebra (0,18%) e o %E (105,8). Com a utilização de uma nova solução de alimentação, houve melhora do inchamento passando de 93,4% para 68,3%. Provavelmente, devido à menor formação de bolhas.

A partir da análise desses resultados, optou-se por se trabalhar com uma razão de fases menor, adotando-se $F_d/F_c = 1/1$, com uma vazão total F_t de 2 L.h^{-1} . Os resultados estão apresentados na FIGURA 6.23.

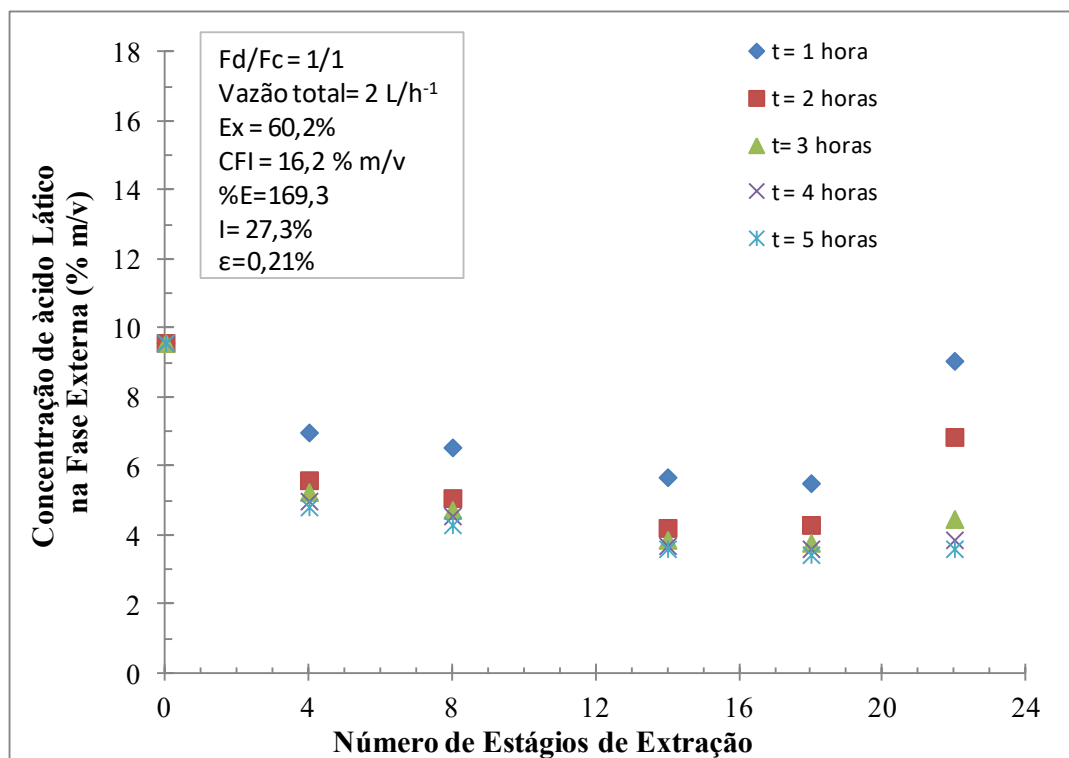


FIGURA 6.23 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$.

Os resultados para $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$ indicam certa perda no percentual de extração, chegando a $60,2\%$ do ácido láctico inicialmente presente na fase de alimentação. Houve significativa variação no inchamento ($I = 27,3\%$), mantendo-se um percentual de enriquecimento próximo a 200 ($\%E = 169,3$), pelos mesmos motivos anteriormente citados, e um baixo percentual de ruptura dos glóbulos de emulsão ($\epsilon = 0,21\%$). Apesar da fração de fase dispersa na mistura ser baixa, houve aumento na fração de fase dispersa retida na coluna ($\Phi = 4,04\%$). Conforme já mencionado, o aumento da relação fase interna/fase externa favorece a extração, decorrente da maior disponibilidade do reagente de fase interna para a reextração. Nessa condição, não se observou oclusão da fase externa e muito menos inundação e diluição da fase interna. Portanto, é possível perceber que, mesmo às baixas vazões, essa condição até o momento foi a melhor atingida.

O tempo necessário para se atingir o regime permanente foi o mais longo já observado neste trabalho, chegando a 5 horas de operação, mesmo tempo observado por Konzen (2013) nas mesmas condições.

Como a razão $F_d/F_c = 1/1$ apresentou resultados muito promissores para as várias respostas estudadas, foi realizado um último experimento, mantendo-se a mesma razão de vazões ($F_d/F_c = 2/2$), mas dobrando-se a vazão total ($F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$). Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 6.24.

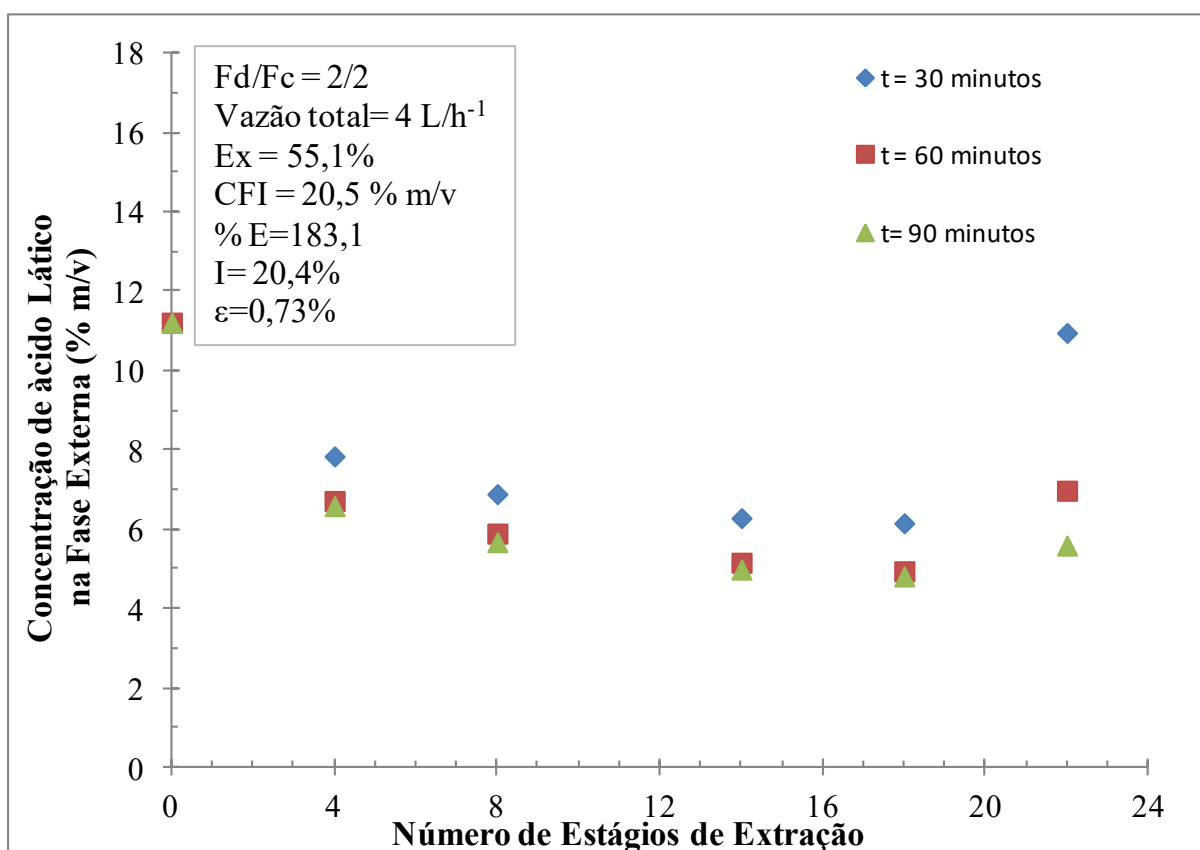


FIGURA 6.24 - Variação da concentração de ácido láctico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 2/2$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$.

Em virtude de um menor tempo para atingir o regime, em torno de 1,5 horas, mediram-se os parâmetros a cada 30 minutos, e não a cada uma hora como nos ensaios anteriores. Esses resultados indicam que apesar do aumento na vazão total, não houve favorecimento da extração ($Ex = 55,1\%$), apesar dessa diminuição no percentual de extração, de 60,2 para 55,1, não ter sido acentuada. Além disso, houve diminuição na fração de fase dispersa ($\Phi = 3,12\%$), assim como no inchamento ($I = 20,4\%$). Com relação ao índice de enriquecimento, este também permaneceu quase inalterado ($\%E = 183,1$) apesar do ligeiro aumento comparativamente à condição anterior.

O percentual de ruptura dos glóbulos de emulsão primária aumentou, mas manteve-se nos níveis esperados ($\varepsilon = 0,73\%$). O tempo gasto para se alcançar o regime foi de 1,5 horas de operação. Essa condição não foi a melhor observada, uma vez que ocorreu oclusão da fase externa o que já era esperado, devido ao aumento de fase dispersa.

Como a oclusão é um fenômeno frequentemente observado na operação em coluna da fase externa pela emulsão primária durante a ascensão dos glóbulos de emulsão no interior da coluna, ele foi fotografado durante um dos ensaios, em que foi observada a formação de espuma na interface durante a separação de fases, com problemas na coalescência da dispersão no sedimentador de topo, conforme mostrado na FIGURA 6.25.



FIGURA 6.25 - Fenômeno de oclusão da fase externa no sedimentador de topo.

Esse tipo de fenômeno também altera as características da emulsão primária, levando à inundação da coluna, como observado no ensaio registrado. Esse efeito promove a diluição da fase interna.

Observou-se, ainda, que, quando a vazão de emulsão primária é maior ou igual da fase externa, sempre ocorria a oclusão da fase externa. Com o aumento da proporção de fase dispersa no sistema, a coalescência na etapa de decantação é prejudicada, uma vez que as

porções de fase externa ficam retidas entre os glóbulos de emulsão múltipla, podendo ocorrer a inundação da coluna e a diluição da fase interna. O tempo utilizado para a separação de fases fica pequeno face ao grande volume de dispersão que se acumula no sedimentador para coalescência.

6.2.3. Considerações Finais Sobre os Ensaio em Escala Piloto

Com o objetivo de se fazer uma análise comparativa dos resultados discutidos anteriormente, estes são apresentados na TABELA 6.13, para todas as condições de razão de vazões e vazões totais estudadas.

TABELA 6.14: Dados comparativos para os experimentos de extração de ácido láctico na unidade piloto

Fd/Fc	Ft (L.h ⁻¹)	$\Phi_{\text{médio}}(\%)$	Ex(%)	%E	I(%)	$\varepsilon(\%)$
0,8/2	~3	2,24	40,7	345,2	18,0	0,32
1,3/2	~3	2,59	46,6	223,2	28,5	0,22
2/1	3	2,98	80,8	92,2	93,7	0,15
2/1	3	2,97	79,5	105,8	68,3	0,18
1/1	2	4,04	60,2	169,3	27,3	0,21
2/2	4	3,08	55,1	183,1	20,4	0,73

Por meio dessa tabela, nota-se que quanto maior a razão entre as fases dispersa e a contínua ($Fd/Fc = 1/1, 2/1$), melhores são os índices de extração, atingindo valores iguais ou superiores a 60%. A explicação para esses resultados parte do pressuposto que quanto maior a vazão de emulsão primária relativamente à vazão de fase aquosa externa (fase contínua), maior a quantidade de extratante para promover a extração do ácido láctico e de fase interna para reextraí-lo e armazená-lo.

Entretanto, com relação ao aumento da vazão total, mantendo-se fixa a razão Fd/Fc , deve-se avaliar, com critério, o aumento da fração de fase dispersa (Φ) e, conseqüentemente, deve-se avaliar a área interfacial de contato, pois é capaz de ocorrer uma possível queda na extração devido à redução no tempo de residência, decorrente do aumento da velocidade de deslizamento, como foi verificado por Konzen (2013). Além disso, o aumento da fase dispersa pode provocar a oclusão da fase externa, o que ocasiona diluição da fase interna, diminuição do percentual de enriquecimento e condições pouco favoráveis para operação.

Analisando os resultados, observa-se que, para ambas as condições experimentais em que as razões de vazões $Fd/Fc = 1/1$ e $Fd/Fc = 2/2$ foram pouco alteradas e as vazões totais foram

dobradas, com $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$ e 4 L.h^{-1} , respectivamente, pode-se inferir que houve essa compensação, pois, a extração variou pouco em ambas as situações.

A fração de fase dispersa retida na coluna (Φ) apresentou variação não muito significativa, conforme o que se esperava com o aumento da fase dispersa e da vazão total para as diversas condições estudadas houve aumento desta fração.

Com relação ao percentual de enriquecimento, observa-se uma redução no mesmo à medida que se aumenta a proporção de fase dispersa e vazão total, pressupondo-se que a oclusão da fase externa observada aumenta a diluição da fase interna, prejudicando a reextração.

Pelos resultados do inchamento, para as condições experimentais avaliadas, obtiveram-se valores em torno de 23,5%, excetuando-se para a razão $F_d/F_c = 2/1$, tendo o inchamento alcançado valores de 70% a 94%. Quanto maior for a vazão de emulsão, há o favorecimento da oclusão da fase de alimentação. Nessas condições estudadas, apesar do inchamento elevado, o seu efeito ficou restrito à diluição da fase interna, não influenciando significativamente a estabilidade dos glóbulos de emulsão múltipla, uma vez que os índices de quebra apresentaram valores inferiores a 1%. Avaliando-se, ainda, os dados de inchamento apresentados na tabela para as condições em que houve aumento de F_t , mantendo-se F_d/F_c constante, ou seja, para as condições 1/1 com $F_t = 2,0$ ($I = 27,3\%$) e $4,0 \text{ L.h}^{-1}$ ($I = 20,4\%$), observa-se que o inchamento diminuiu com o aumento da vazão total, indicando que a redução no tempo de residência foi mais influente sobre o inchamento do que o aumento da área interfacial.

Observou-se, ainda, que razões de vazão maiores, como $F_d/F_c = 2/1$, aumenta a extração em relação as demais condições, porém ocorre o aumento do inchamento (em torno de 23,5% para 94%), diminuição do %E (183,1 para 92,2), pois o aumento da proporção de orgânico (emulsão primária) no sistema leva a problemas de sedimentação e de inundação da coluna.

A partir da análise de resultados feita até então, pode-se pensar, a princípio, que a condição experimental $F_d/F_c = 2/1$ e $F_t = 3,0 \text{ L.h}^{-1}$ é a mais favorável para as várias respostas avaliadas. Mas, devido à maior proporção de emulsão primária na mistura e fluxo mais elevado, durante a operação, foram observados problemas de decantação e separação das fases no sedimentador de topo, havendo a formação de grande volume de espuma, sendo necessária a sua remoção durante a realização do experimento para evitar a inundação no sedimentador. Essas mesmas observações de operação ocorreram quando $F_d/F_c = 2/2$ e $F_t = 4,0 \text{ L.h}^{-1}$, comprovando que o aumento da proporção de orgânico (emulsão primária) dificulta a etapa de sedimentação e, conseqüentemente, provoca inundação da coluna, além dos efeitos causados no inchamento já mencionados.

Dessa forma, a condição $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2,0 \text{ L.h}^{-1}$, por também ter apresentado resultados muito promissores e não ter apresentado qualquer dificuldade quanto ao escoamento no

interior ou na etapa de decantação, foi, a princípio, a condição definida, dentre as condições experimentais investigadas neste estudo, como a mais indicada à separação de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfactantes.

A condução de réplicas para a avaliação da reprodutibilidade dos experimentos e a avaliação da reutilização da fase membrana (reciclo da fase orgânica), bem como a adição de modificador na preparação da membrana, como alternativa de reduzir a oclusão da fase externa, ainda não foi conduzida, sendo, no entanto, necessária para definir a variabilidade do processo.

Esses fatores podem influenciar não só na definição das condições operacionais limites como também na eficiência de separação.

Por fim, os resultados obtidos na unidade piloto para a separação de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes se mostraram promissores, apresentando um percentual de extração em torno de 80%, mesmo com condições operacionais necessitando de ajustes, apresentaram baixo índice de ruptura dos glóbulos de emulsão múltipla e possibilidades de condições de controle das variáveis operacionais estudadas. O comportamento do sistema na unidade piloto foi similar ao observado em escala de bancada, o que permitiu a obtenção de bons resultados de extração com a execução de um número reduzido de ensaios na escala contínua. E, ainda, as condições de força-motriz do sistema puderam ser alteradas na unidade piloto, as quais são bastante limitadas para a escala de bancada, permitindo a avaliação de condições mais favoráveis à extração. Sendo assim, foi possível a realização de um estudo mais amplo em relação às diversas variáveis que afetam esse sistema, possibilitando demonstrar a partir deste trabalho a viabilidade técnica do processo de transposição de extração de ácido láctico por MLS de bancada para escala piloto.

7. CONCLUSÕES

O objetivo geral do trabalho era o estudo da extração de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes a partir de soluções aquosas sintéticas que simulam o mosto fermentativo, cuja concentração é aproximadamente 10% m/v. Para tal, foi necessário avaliar novas condições para o método de doseamento de ácido láctico proposto pela Farmacopeia Brasileira (2010), para permitir a determinação desse soluto nas fases aquosas externa e interna contendo esse ácido, cujas conclusões estão apresentadas no Anexo I.

As conclusões referentes aos ensaios realizados em bancada foram:

- o aumento do tempo de permeação aumenta o percentual de extração, mas, também, eleva o inchamento da emulsão primária pela entrada de água na fase interna, podendo reduzir a estabilidade da mesma, aumentando a possibilidade de quebra dessa emulsão. Um tempo de permeação de 10 minutos, levou a um percentual de extração de 43%, um inchamento de 110%, para as condições experimentais EP/FE de 1/2 e FM/FI de 3/1, sendo FI composta de solução de acetato de sódio 4 mol/L, FM composta de 10% m/m de Alamine[®] 336; 78% m/m Escaid[™] 110 e 2% m/m Infineum C9268, fase aquosa composta de solução de ácido láctico 10% m/v. Nos ensaios em que a fase interna era constituída por uma solução de hidróxido de sódio, o tempo de permeação estabelecido também foi de 10 minutos, para as mesmas relações EP/FE e FM/FI, condições que levaram a um percentual de extração de 73%, um inchamento de 62,5%;
- o aumento da concentração de extratante aumenta a capacidade do sistema de transportar o ácido láctico da fase externa para a interna através da fase membrana até a concentração de 20% m/m, quando o percentual de extração em 10 minutos de tempo de permeação foi o mais elevado (80%), aliado a um percentual de inchamento de 90% e a um índice de enriquecimento de 83%. Concentrações mais elevadas do extratante não levaram a resultados satisfatórios, em virtude, provavelmente, do aumento da resistência à difusão através da fase membrana pelo aumento da viscosidade da mesma;
- o comportamento linear crescente para a extração de ácido láctico em função do aumento da concentração da fase interna, tanto no caso desta ser constituída por uma solução de acetato de sódio quando por uma solução de hidróxido de sódio, pode ser explicado pelo aumento da força-motriz do processo. No entanto, há uma limitação no aumento da concentração de acetato de sódio por questão do limite de solubilidade

desse sal na água, de modo que a fase interna utilizada passou a ser a constituída por uma solução de hidróxido de sódio. Adicionalmente, não se conseguiu estabelecer um método confiável para o doseamento de ácido láctico na fase interna contendo acetato; não se observava o aumento esperado da concentração final desse soluto na fase interna e levantou-se uma hipótese com relação à possibilidade de formação de tampão acetato/ácido acético. Com a concentração de 4 mol.L^{-1} de acetato de sódio, foi obtido o melhor resultado para essa fase interna (72,4 % de extração, 100% de inchamento e 145,2 % de enriquecimento), mas a preparação da solução foi difícil e demorada por problemas de solubilização. Com a fase interna constituída por uma solução de hidróxido de sódio, a melhor condição foi, também, de 4 mol.L^{-1} , (73,2% de extração, 62,5% de inchamento e 220,7% de enriquecimento). Essa não foi a condição que levou ao maior percentual de extração, mas foi a que levou ao melhor conjunto de resultados, quando foram avaliados, conjuntamente, o inchamento da fase interna e o índice de enriquecimento dessa fase. Soluções de NaOH com concentrações de até 8 mol.L^{-1} inclusive foram investigadas, com extrações mais elevadas para as maiores concentrações, mas não foram as melhores condições. Foi verificada uma mudança na aparência da emulsão primária para concentrações de NaOH superiores a 4 mol.L^{-1} , que refletiu em uma maior dificuldade na desemulsificação das fases após a permeação do soluto;

- os resultados obtidos com uma fase interna constituída por hidróxido de sódio, mas contendo cloreto de sódio na fase externa, com o intuito de aumentar a força iônica dessa fase, diminuir a diferença de força iônica entre as fases externa e interna e, com isso, reduzir o transporte de água para a fase interna, mostraram uma diminuição significativa no inchamento anteriormente observado. O melhor resultado dos ensaios envolvendo cloreto de sódio na fase externa foi para uma adição desse sal equivalente a 30% da concentração de NaOH (mol.L^{-1}) na fase interna, levando-se em conta uma análise conjunta da percentagem de extração (77,7%), do percentual de inchamento (45%), do percentual de enriquecimento (224,9%), aliados à análise de sua ação corrosiva e facilidade de solubilização do sal na fase externa. Mas esses ensaios foram realizados com a concentração de surfatante Infineum C9268 de 1% m/m, pois, quando da adição do sal, esse parâmetro foi reavaliado para a concentração anteriormente estabelecida (2% m/m) e para uma concentração inferior (1% m/m) e os resultados foram similares;

- dentre os diluentes investigados (Escaid™ 110, Exxsol™ D80 e Exxsol™ D100), não se observou uma diferença significativa nos resultados. A escolha pelo Escaid™ 110 se deu por uma questão de maior disponibilidade desse reagente no laboratório em que foram realizados os ensaios;
- dentre os surfatantes investigados (ECA4360 e Infineum C9268), parece não ter havido mudanças significativas com relação ao percentual de extração; o inchamento com o Infineum C9268 foi maior, mas não há segurança em relação a esses resultados, pois esses ensaios foram realizados com a fase interna constituída pelo acetato de sódio, para a qual, conforme já mencionado, ainda restam algumas dúvidas com relação ao método de doseamento utilizado (se ele se aplica ou não a soluções contendo acetato de sódio). A escolha pelo Infineum C9268 se deu, também, por uma questão de maior disponibilidade desse reagente no laboratório em que foram realizados os ensaios e pela facilidade de aquisição desse reagente, visto que o ECA 4360 saiu do mercado.

Para os ensaios em escala piloto, em coluna mecanicamente agitada, foram:

- a melhor condição de extração, levando-se em consideração as restrições devidas ao escoamento, foi obtida para a razão $F_d/F_c = 1/1$ e vazão total $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$. Nessa condição, foi possível recuperar em torno de 60% do ácido láctico presente na fase contínua, obtendo-se um percentual de enriquecimento igual a 169,3, inchamento de 27,3% e quebra igual a 0,21%.
- As demais variáveis do sistema, como o pH da fase contínua (1,3), a composição das fases de alimentação (solução de ácido láctico 10% m/v, cloreto de sódio 1,2 mol/L, 30% de força iônica), fase membrana (20% m/m de Alamine® 336, 1% m/m de Infineum C9268 e 79% Escaid™ 110) e fase interna (solução de hidróxido de sódio 4 mol.L⁻¹ e íons Li^+ 0,1 mol.L⁻¹), a temperatura (ambiente, em torno de $27 \pm 3^\circ\text{C}$), proporção entre fase membrana e fase interna (3/1) e velocidade de agitação da mistura (145 rpm) foram definidas a partir de um estudo de bancada realizado em etapa anterior neste mesmo trabalho.
- Finalizando, é importante destacar que a transposição do estudo de bancada para a unidade piloto contínua foi de fácil execução, sendo necessários poucos ensaios para se obter uma extração de 60%.
- Foi possível avaliar, de forma preliminar, a influência da vazão F_d/F_c sobre o escoamento e a extração. Maiores vazões aumentam a possibilidade de oclusão, apesar

de melhorar a extração. Foram obtidas extrações em torno de 80% para a razão $F_d/F_c = 2/1$ e vazão total $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$, mas a oclusão foi elevada nessas condições, diluindo, sobremaneira, a fase interna, o que não é um resultado aceitável.

Este estudo fecha os resultados obtidos em bancada quanto ao potencial de aplicação da técnica, demonstrando, dessa forma, a viabilidade de utilização do processo de membranas líquidas surfatantes em modo contínuo, do ponto de vista operacional.

A otimização do sistema ainda não foi feita, mas pelos resultados já obtidos, acredita-se que melhorias nas condições de operação e/ou o uso de mais estágios na coluna possibilitem um aumento na extração.

8. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Algumas pesquisas que podem ser sugeridas como forma de continuação dos estudos apresentados estão relacionadas à avaliação de variáveis não estudadas nesta parte do trabalho, bem como a operação e otimização do sistema estudado em modo contínuo.

Entre as variáveis não consideradas e que podem merecer maiores considerações, estão as proporções entre as fases externa, membrana e interna e uma checagem da velocidade de agitação durante a permeação.

Outros fatores que são de interesse para o desenvolvimento da técnica de extração por MLS são a reutilização da fase membrana no processo de extração.

Para a descrição física do fenômeno de extração, seria útil a avaliação do tamanho dos glóbulos para a determinação das áreas de troca e dos fatores ligados à estabilidade da emulsão, tanto em escala de bancada quanto nos ensaios em coluna. Mas, ainda mais importante, seria a avaliação do tamanho das gotículas e sua distribuição na emulsão primária carregada em função do tempo de permeação, uma vez que foi observado que, em tempos mais longos, a desemulsificação se tornava mais difícil e demandava mais tempo. Esse acompanhamento da distribuição das gotículas de fase dispersa também seria importante no caso de outras variáveis como concentração de extratante, concentração de NaOH na fase interna, dentre outras, em que o mesmo efeito foi observado. Essa análise do tamanho de gotículas poderia ser feita pela retirada de uma amostra da emulsão primária carregada no soluto, que deveria ser colocada sobre uma lâmina (camada muito fina), depois recoberta por uma lamínula. O conjunto seria, então, levado a um microscópio, munido de câmera fotográfica para registro da imagem, a qual, com o uso de *software* adequado para esse fim, como, por exemplo, o *Quantikov*, poderia ser devidamente tratada para determinação do tamanho das gotículas de fase dispersa.

Seria de grande interesse o estudo do comportamento do sistema de extração por MLS em amostras de mostos fermentados para a produção de ácido láctico e não soluções sintéticas. Adicionalmente, também integrar o sistema de extração por MLS com sistemas de fermentação de soro para a produção de ácido láctico. Esse estudo conjunto entre fermentação e extração de ácido láctico é de grande utilidade na geração de informações sobre a seletividade do processo de extração por MLS.

Com relação à otimização da extração de ácido láctico pela técnica de membranas líquidas surfatantes operada em coluna, podem-se destacar:

- a avaliação do uso de modificadores para razão volumétrica de fases $F_d/F_c = 2/1$, partindo-se de uma vazão total mínima igual a $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$ e uma vez melhoradas as condições de escoamento, minimizando os problemas de inundação e inchamento, investigar outras vazões totais;
- a utilização de um maior número de estágios na coluna;
- outra possibilidade de melhoria de condições de escoamento seria a utilização de um sedimentador de topo maior, de forma a possibilitar a utilização de uma maior vazão de fase dispersa nos experimentos;
- uma vez determinada a melhor condição de operação, realizar experimentos em réplica para avaliar a reprodutibilidade do processo e determinar experimentalmente a condição limitante de escoamento;
- avaliação de outras variáveis influentes no escoamento da coluna como a área interfacial e a velocidade de deslizamento.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADSUL, M.; VARMA, A.J.; GOKHALE, D.V. Lactic Acid Production from Waste Sugarcane Bagasse Derived Cellulose. *Green Chem.*, n. 9, p. 58-62, 2006.
2. ANÔNIMO. Synthesis Process Brightens Lactic Acid Picture. *Chem. Eng.* n. 71(2). p. 82-84, 1964.
3. BARKER, S. B.; SUMMERSON, W. H. The Colorimetric Determination of Lactic Acid in Biological Material. *J. Biol. Chem.* n. 138, p. 535-554, 1941.
4. BART, H.-J.; RAMASEDER, C.; HASELGRÜBLER, T.; MARR, R. The Investigation of Osmosis in the Liquid Membrane Technique. Influence of Key Parameters. *Hydrometallurgy*, 28, p. 253-267, 1992.
5. BOEY, S. C.; GARCIA DEL CIERRO, M. C.; PYLE, D. L. Extraction of Citric Acid by Liquid Membrane Extraction. *Chem. Eng. Res. Des.* v. 65, p. 218-223, 1987.
6. BONATO, P. S.; OLIVEIRA, A. R. M.; MAGALHÃES, I. R. S.; SANTANA, F. J. M. Microextração em Fase Líquida (LPME): Fundamentos da Técnica e Aplicações na Análise de Fármacos em Fluidos Biológicos. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 637-644, 2008.
7. BREEMBROEK, G. R. M.; WITKAMP, G. J.; VAN ROSMALEN, G. M. Design and Testing of an Emulsion Liquid Membrane Pilot Plant. *Separation Science and Technology*, v.35, n.10, p.1539-1571, 2000.
8. BUSTOS, G.; DE LA TORRE, N.; MOLDES, A. B.; CRUZ, J. M.; DOMÍNGUEZ, J. M. Revalorization of Hemicellulosic Trimming Vine Shoots Hydrolyzates through Continuous Production Lactic Acid and Biosurfactants by L-Pentosus. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 2, p. 405-412, 2007.
9. CAPELLARI, J. B. Biossíntese de Ácido Láctico por *Lactobacillus amylovorus* a partir de Resíduos Agroindustriais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Processos. Universidade da Região de Joinville. p. 71. 2010
10. CHAUDHURI, J.; PYLE, D. L. Emulsion Liquid Membrane Extraction of Organic Acids. A Theoretical Model for Lactic Acid Extraction with Emulsion Swelling. *Chemical Engineering Science*. n.47 (1). p. 41-48, 1992.
11. CHAUDHURI, J.; PYLE, D. L. Liquid Membrane Extraction in Separations for Biotechnology. Society of chemical. Industry Ellis Horwood. p. 241-239, 1987.

12. CHAUDHURI, J.; PYLE, D. L.; SCHOLLER, C. Emulsion Liquid Membrane Extraction of Lactic Acid from Aqueous Solutions and Fermentation Broth. *Biotechnol. Bioeng.* v.42. p. 50-58, 1993.
13. CHOI, J.; HONG, W.H. Recovery of Lactic Acid by Batch Distillation with Chemical Reactions Using Ion Exchange Resin. *J. Chem. Eng. Japan.* n. 32. p. 184-189, 1999.
14. COWAN, R. M.; HO, C. S. Separating Lactic Acid from Fermentation Media with Surfactant Membranes. 194th National ACS Meeting in New Orleans, Louisiana. August 30 - September 4. p. 1-26, 1987.
15. COX, M. Solvent Extraction Hydrometallurgy. In: R, DBERG, J., MUSIKAS, C. e CHOPPIN, G. R. (Ed.). *Principles and Practices of Solvent Extraction*. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 357-412, 1992.
16. DÂAS A.; HAMD AOUI, O. Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science.* n. 348. p. 360–368, 2010.
17. DATTA, R.; TSAI, S.; BONSIGNORE, P.; MOON, S.; FRANK, J. R. Technological and Economic Potential of Poly (Lactic Acid) and Lactic Acid Derivatives. *FEMS Microbiology Reviews.* n. 16, p. 221-231, 1995.
18. FARMACOPEIA BRASILEIRA. 5. ed., Brasília, ANVISA, v. 2, p. 579, 2010.
19. FRANK, T. C.; DAHURON, L.; HOLDEN, B. S.; PRINCE, W. D.; SEIBERT, A. F.; WILSON, L. C. Chapter 15: Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment. In: GREEN, D. W. & PERRY, R. H. (Editors.) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th Edition, McGraw-Hill, New York, 2008.
20. GIORNO, L.; SPICKA, P.; DRIOLI, E. Downstream Processing of Lactic Acid by Membrane Based Solvent Extraction. *Separation Science and Technology*, v. 31. p. 2159–2169, 1996.
21. GOSWAMI, A. N.; GUPTA, T. C. S.; SHARMA, M. S. K.; SHARMA, A.; KRISHNA, R. Unsteady-State Modeling and Analysis for Liquid Surfactant Membrane Hydrocarbon Separation Processes. *Sociedade Americana de Química.* n.32, p.634-640, 1993.
22. HAN, D. H.; HONG, Y. KI.; HONG, W. H. Separation Characteristics of Lactic Acid in Reactive Extraction and Stripping. *Korean Journal of Chemical Engineering.* v. 17. p. 528-533, 2000.
23. HABAKI, H.; EGASHIRAB, R.; STEVENSC, G.W.; KAWASAKIA, J. A Novel Method Improving Low Separation Performance for W/O/W ELM Permeation of Erythromycin. *Journal of Membrane Science*, n.208. p. 89–103, 2002.

24. HARINGTON, T.; HOSSAIN, M. M. Extraction of Lactic Acid into Sunflower Oil and its Recovery into an Aqueous Solution. *Science Direct. Desalination*. n. 218. p. 287–296, 2008.
25. HIPOLITO, C. N.; MATSUNAKA, T.; KOBAYASHI, G.; SONOMOTO, K.; ISHIZAKI A. Synchronized Fresh Cell Bioreactor System For Continuous L-(+)-Lactic Acid Production Using *Lactococcus Lactis* Io-1 In Hydrolysed Sago Starch. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 93, p. 281-287, 2002.
26. HIRAIDE, M.; HASEGAWA, K. Separation of Copper (II) Ions from Humic Complexes with Oxine-Impregnated Emulsion Globules. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, n. 363, p. 261–264, 1999.
27. HOFVENDAHL, K.; HAHN-HÄGERDAL, B. Factors Affecting the Fermentative Lactic Acid Production from Renewable Resources. *Enz. and Microbiol. Technol.*, v. 26, p. 87-107, 2000.
28. HONG, W.H.; KIM, Y.J.; WONZY, G. Effect of Recycle and Feeding Method on Batch Reactive Recovery System of Lactic Acid. *Korean J. Chem. Eng.*, n.19, p. 808-814, 2002.
29. HOHORST, H. J. Enzymatische Bestimmung der L(+) Milchsäure, *Biochem. Z.*, v. 328, p. 509-521, 1957 *apud* PEREIRA, A. J. G. Purificação do Ácido Láctico Através de Extração Líquido-Líquido. Campinas: UEC, 1991. 326p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, 1991.
30. HUDSON, S. D., JAMIESON, A. M., BURKHART, E. B. The Effect of Surfactant on the Efficiency of Shear-Induced Drop Coalescence, *Journal of Colloid and Interface*, v. 265, pp. 409-421, 2003.
31. JOGLEKAR, H. G.; RAHMAN, I.; BABU, S.; KULKARNI, B. D.; JOSHI, A. Comparative Assessment of Downstream Processing Options for Lactic Acid. *Separation and Purification Technology*. n. 52, p. 1–17, 2006.
32. JU, L.; VERMA, A. Characteristics of lactic acid transport in supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*. n. 29(17). p. 2299-2315, 1994.
33. KARP, S.G.; IAGASHIYAMA, A.H.; SIQUEIRA, P.F.; CARVALHO, J.C.; VANDENBERGHE, L.P.S.; SOCCOL, V.T.; CORAL, J.; THOLOZAN, J.L.; PANDEY, A.; SOCCOL, C.R. Application Of The Biorefinery Concept To Produce L-Lactic Acid From The Soybean Vinasse At Laboratory And Pilote Scale. *Bioresour. Technol.* v. 112. p. 1765-1772, 2011.

34. KINUGASAA, T.; WATANABEA, K.; UTUNOMIYAA, T.; TAKEUCHI, H. Modeling and simulation of counterflow (W/O) emulsion spray columns for removal of phenol from dilute aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*. n.102. p. 177-184, 1995.
35. KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. v. 13, p. 80-90.
36. KISLIK, V.S. *Membranas Líquidas: Princípios e Aplicações em Separações Químicas em Tratamento de Resíduos Aquosos*. Departamento de Ciência e Tecnologia Elsevier's. Oxford, Grã-Bretanha. p. 418-420. 2010.
37. KONZEN, C. *Estudo das Condições de Escoamento e Transferência de Massa para um Sistema de Membranas Líquidas Surfatantes em Coluna Mecanicamente Agitada*. Tese de Doutorado em Preparação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.
38. KONZEN, C. *Estudo da Técnica de Extração de Membrana Líquida Surfactantes Aplicada a Separação de Ácido Cítrico*. Dissertação de Mestrado. 169p. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte. 2000.
39. KULPRATHIPANJA, A.R.; OROSHA, R. Separation of lactic acid from fermentation broth with an anion polymeric absorbent. US Patent 5 068 418, 1991.
40. LEE, H.J.; KOO, Y. M.; WANG, N. H. L. Separation of Lactic Acid from Acetic Acid Using a Four-Zone SMB, *Biotechnology Progress*, n. 20, p.179–192, 2004.
41. LEE, S. C. Continuous extraction of penicillin G by emulsion liquid membranes with optimal surfactant compositions. *Chemical Engineering Journal*. n. 79. p. 61–67, 2000.
42. LEE, S. C.; CHANG, J. H.; AHN, B. S.; LEE, W. K. Mathematical Modeling of Penicillin G Extraction in an Emulsion Liquid Membrane System containing only a Surfactant in the Membrane Phase. *Journal of Membrane Science*, n. 149, p. 39-49, 1998.
43. LEE, S. C.; LEE, K. H.; HYUN, G. H.; LEE, W. K. Continuous Extraction of Penicillin G by an Emulsion Liquid Membrane in a Countercurrent Extraction Column. *Journal of Membrane Science*, n. 124, p. 43-51, 1997.
44. LI, N. N., CAHN, R. P., NADEN, D., LAI, R. W. M. Liquid Membrane Processes for Copper Extraction. *Hydrometallurgy*, v.9, n.3, p.277-305, 1983.
45. LI, Y.; CUI, F. Microbial Lactic Acid Production From Renewable Resources. *Sustenain. Biotechnol.* p. 211-228, 2010.

46. LI, Z.; LU, J.K.; ZHAO, L.; XIAO, K.; TAN, T. Improvement of L-Lactic Acid Production under Glucose Feedback Controlled Culture by *Lactobacillus rhamnosus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.162, p. 1762–1767, 2010.
47. LIEW, M. K. H.; TANAKA, S.; MORITA, M. Separation And Purification Of Lactic Acid: Fundamental Studies On The Reverse Osmosis Down-Stream Process. *Desalination*. n. 101. p. 269-277, 1995.
48. LIPINSK, E. S.; SINCLAIR, R. S. Is A Lactic Acid A Commodity Chemical. *Chem. Engineering Progress*. n. 82(8), p. 26-32, 1986.
49. LITCHFIELD J. H. Microbial Production of Lactic Acid. *Adv Appl Microbiol*. v. 42. P. 45-95, 1996.
50. LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, p. 319-341, 1991.
51. LOPES, A. R. Produção de ácido láctico por *Lactobacillus* em diferentes meios de cultivo. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2008.
52. LOZANO, L. J.; GODÍNEZA, C.; DE LOS RÍOS, P. A.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZA, F. J.; SÁNCHEZ-SEGADO, S.; ALGUACILB, F. J. Recent Advances in Supported Ionic Liquid Membrane Technology. *Journal of membrane science*. n. 376. p. 1–14, 2011.
53. MADRID, J.; MARTÍNEZ-TERUEL, A.; HERNÁNDEZ, F.; MEGÍAS, M. D. A Comparative Study on the Determination of Lactic Acid in Silage Juice by Colorimetric, High-Performance Liquid Chromatography and Enzymatic Methods. *J. Sci. Food Agric.*, n. 79, p. 1722-1726, 1999.
54. MALMARY, G.; ALBET, J.; PUTRANTO, A.; HANINE, H.; MOLINIER, J. Recovery of aconitic and lactic acids from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid–liquid extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 75, Issue 12, p. 1169–1173, December 2000.
55. MARR, R.; KOPP, A. Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models. *International Chemical Engineering*, v. 22, n. 1, p. 45-52, 1982.
56. MARTINS, C. C. Métodos de superação de dormência de sementes de barbatimão. *Acta Sci. Agron*. v. 30, n. 3, p. 381-385, 2008.

57. MARSILI, R. T.; OSTAPENKO, H.; SIMMONS, R. E.; GREEN, D. E. High Performance Liquid Chromatographic Determination of Organic Acids in Dairy Products. *J. of Food Science*, v. 46, p. 52-57, 1981.
58. MATULEVICIUS, E. S.; LI, N. N. Facilitated Transport through Liquid Membranes. *Separation and Purification Methods*, v. 4, n. 1, p. 73-96, 1975.
59. MATULEVICIUS, E. S.; LI, N. N. Facilitated Transport through Liquid Membranes. *Separation and Purification Methods*, v. 4, n. 1, p. 73-96, 1975 *apud* SALUM, A. Estudo da Permeação de Cobalto e Separação Cobalto/Níquel em Meio Sulfúrico, com Cyanex 272, pela Técnica de Membrana Líquida Surfatante. Dissertação de Doutorado. 258p. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte. 1998.
60. MILAGRES, M. P. Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação da Concentração Real de Ácido Lático em Leite por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – Exclusão de Íons. Dissertação de mestrado. Departamento de ciência e tecnologia de alimentos. Universidade federal de viçosa. p. 75, 2008.
61. MIRANDA, T. L. S.; ANDRADE, R. M.; ARAÚJO, S.; FILHO, D. H. M.; GUIMARÃES, L. F.; HOFFMANN, C.; KONZEN, C.; MANSUR, M. B.; PERALVA, R. P.; REZENDE, B. C.; SALUM, A. Extração de Ácido Lático por Membranas Líquidas Surfatantes. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1998.
62. MIRANDA, T. L. S.; ANDRADE, R. M.; ARAÚJO, S.; FILHO, D. H. M.; GUIMARÃES, L. F.; HOFFMANN, C.; KONZEN, C.; MANSUR, M. B.; PERALVA, R. P.; REZENDE, B. C.; SALUM, A. Extração de Ácido Lático por Membranas Líquidas Surfatantes. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1998 *apud* TRINDADE, M. C. Estudo da Recuperação de Ácido Lático Proveniente do Soro de Queijo pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais. p. 119. 2002.
63. MOK, Y. S.; LEE, W. K. Water transport in water-in-oil-in-water liquid emulsion membrane system for the separation of lactic acid. *Separation Science and Technology*, n. 29(6), p. 743-764, 1994 (Publicado on-line em 2006).
64. MOLDES, A.B.; ALONSO, J. L.; PARAJO, J. C. Recovery of Lactic Acid from Simultaneous Saccharification and Fermentation Media using Anion Exchange Resins. *Bioprocess and Biosystem Engineering*, v. 25, p. 357–363, 2003.
65. MONHEMIUS, A. J. An Introduction to Metallurgical Solvent Extraction: Lecture Notes for a Short Course. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 136p, 1975.

66. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química Orgânica. Lisboa: Fund. Calouste Gulbenkian, p. 152-200, 1990.
67. NASCIMENTO, L. C. Avaliação do Processo de Extração de Fenilalanina com Adogen 464 pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais. P. 187, 2006.
68. NARAYANAN, N.; ROYCHOUDHURY, P. K.; SRIVASTAVA, A. L(+) Lactic Acid Fermentation and its Product Polymerization. Electronic Journal of Biotechnology, n.2. v. 7. p. 167-179, 2004.
69. OLIVA-NETO, P.; YOKOYA, F. Susceptibility of *Saccharomyces Cerevisiae* and Lactic Acid Bacteria from the Alcohol Industry to Several Antimicrobial Compounds. Braz. J. Microbiol., v. 32, n. 1, p. 10-14, 2001.
70. OLIVEIRA, N. S. Estudo da Hidrodinâmica de uma Coluna de Extração Kühni. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, 126p, 2005.
71. OTHMAN, N. B.; HIE, C. K.; TUNG, C.; HUNG, H. K.; SUM, N. K. Selective Emulsion Liquid Membrane Extraction of Silver from Liquid Photographic Waste Industries. Departamento de Engenharia Química. 285p. Faculdade de Engenharia Química e Recursos Naturais. Universidade Tecnológica da Malásia. 2006.
72. PATNAIK, P. R. Liquid Emulsion Membranes: Principles, Problems and Applications in Fermentation Processes. Biotechnology Advances, v. 13, n. 2, p. 175-208, 1995.
73. PEREIRA, A. J. G. Purificação do Ácido Láctico através da Extração Líquido-líquido. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991. 326p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, 1991.
74. PERETTI, F. Avaliação da Técnica de Eletrodíálise para a Separação de Ácido Lactobiônico produzido por Via Biotecnológica. Dissertação de Mestrado. 83p. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2006.
75. PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
76. PFLEIDERER, G. & DOSE, K. Eine Enzymatische Bestimmung der L(+) Milchsäure mit Milchsäuredehydrogenase, Biochem. Z., v. 326, p. 436-441, 1955 *apud* PEREIRA, A. J. G. Purificação do Ácido Láctico através de Extração Líquido-Líquido. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991. 326p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Engenharia de Alimentos, 1991.

77. QUINTERO, J.; ACOSTA, A.; MEJÍA, C.; RÍOS, R.; TORRES, A.M. Purification of Lactic Acid obtained from a Fermentative Process of Cassava Syruo using Ion Exchange Resins. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, v. 65, p. 139-151, 2012.
78. REISINGER, H.; MARR, R. Liquid Emulsion Membranes, a Means for Recovering Fermented Lactic Acid and Other Organic Acids. *Solvent Extraction in the Process Industries: ISEC 93*, v. 2, p. 817-824, 1993 (Editores: LOGSDAIL, D. H. & SLATER, M. J.) *apud* REZENDE, B. C.; HOFFMANN, C.; KONZEN, C.; MÁXIMO FILHO, D. H.; GUIMARÃES, L. F.; ANDRADE, R. M.; PERALVA, R. P.; ARAÚJO, S. Extração de Ácido Láctico por Membranas Líquidas Surfatantes. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 97p, 1997.
79. REZENDE, B. C.; HOFFMANN, C.; KONZEN, C.; MÁXIMO FILHO, D. H.; GUIMARÃES, L. F.; ANDRADE, R. M.; PERALVA, R. P.; ARAÚJO, S. Extração de Ácido Láctico por Membranas Líquidas Surfatantes. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 97p, 1997.
80. ROJAN, P. J.; MADHAVAN, K. N.; ASHOK, P. L(+)-Lactic Acid Recovery from Cassava Bagasse based Fermented Medium using Anion Exchange Resins. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, n. 51(6), p. 1241-1248. 2008.
81. ROLAND, I.; PIEL, G.; DELATTRE, L.; EVRARD, B. Systematic Characterization of Oil-in-Water Emulsions for Formulation Design, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 263, pp. 85-94, 2003.
82. SALUM, A. Estudo da Permeação de Cobalto e Separação Cobalto/Níquel em Meio Sulfúrico, com Cyanex 272, pela Técnica de Membrana Líquida Surfatante. Dissertação de Doutorado. 258p. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte. 1998.
83. SULZER. 2012. Disponível em: <[http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Liquid-Liquid Extraction/Kuehni-Agitated-Columns-ECR](http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Liquid-Liquid%20Extraction/Kuehni-Agitated-Columns-ECR)>.
84. RIBEIRO JR., C. P.; C. P.; COSTA, A. O. S.; LOPES, I. P. B.; CAMPOS, F. F.; FERREIRA, A. A; SALUM, A. Cobalt Extraction and Cobalt–Nickel Separation from a Simulated Industrial Leaching Liquor by Liquid Surfactant Membranes using Cyanex 302 as carrier. *Journal of Membrane Science*. v. 241. p. 45–54, DOI:10.1016/j.memsci.2004.03.038, 2004.
85. SAN-MARTÍN, M.; PAZOS, C.; COCA, J. Liquid–Liquid Extraction of Lactic Acid with Alamine 336. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 65, Issue 3, p.281–285, 1996.

86. SHIKINAMI, Y.; KWARADA, H.; HIROYUKI, N.; CHIKA, N. Biosorbable Polymeric Clayey and Sticky Substance. Patent 6387391, U.S.A. n. 6. p. 387-391, 2002.
87. SIEBOLD, M.; FRIELING, P.; JOPPIEN, R.; RINDFLEISCH, D.; SCHÜGERL, K.; RÖPER, H. Comparison of the Production of Lactic-Acid by 3 Different Lactobacilli and its Recovery by Extraction and Electrodialysis. *Process Biochemistry*, v. 30. p. 81-95, 1995.
88. SCHULZ, C. K. Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processos de Separação por Membranas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia. Univesidade Federal do Rio de Janeiro. p.164. 2005.
89. TANGO, M. S. A.; GHALY, A. E. Effect of Temperature on Lactic Acid Production from Cheese Whey using *Lactobacillus helveticus* under Batch Conditions. *Biomass and Bioenergy*, n. 16. p. 61-78, 1999.
90. TERAMOTO, M.; MATSUYAMA, H.; YAMASHIRO, T.; OKAMOTO, S. Separation of ethylene from ethane by a flowing liquid membrane using silver nitrate as a carrier. *Journal of Membrane Science*. v. 45, Issues 1–2. p. 115–136, 1989.
91. THEIN, M. P.; HATTON, T. A.; WANG, D. I. C. Separation and concentration of amino acids using liquid emulsion membranes. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 32, n. 5, p. 604-615, 1988.
92. TRINDADE, M. C. Estudo da Recuperação de Ácido Láctico Proveniente do Soro de Queijo pela Técnica de Membranas Líquidas Surfataentes. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais. p. 119. 2002.
93. UEZU, K.; IRIE, S.; YOSHIMURA, O.; GOTO, M.; NAKASHIO, F. Extraction of Rare Earth Metals using Liquid Surfactant Membranes in a Mixco Extractor. *Chemical Engineering Research and Design*. n. 75(5). p. 513-518, 1997.
94. VIJAYAKUMAR, J.; ARAVINDAN, R.; VIRUTHAGIRI, T. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, v. 22, n°2, p. 245-264, 2008.
95. Vita-Mix. Use and Care Manual. Cleveland, 2006.
96. XAVIER, M.C.A. Bioconversão de Xilose em Ácido Láctico. Dissertação de Mestrado. Departamento de Processos Químicos. Universidade Estadual de Campinas. 126p, 2011.
97. WELIN-BERGER, K.; BERGENSTAH, B., 2000, Inhibition of Ostwald Ripening in Local Anesthetic Emulsions by using Hydrophobic Excipients in the Disperse Phase. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 200, pp. 249-260.

98. WENZHI, H.; GUANGMINGT, L.; LINGZHAO, K. Application of Hydrothermal Reaction in Resource Recovery of Organic Wastes. *Resour. Conser V. Recycl.*, v.14, p. 691-699, 2008.
99. WINDMOLLER, D. Extração de Ácidos Carboxílicos através de Membranas: (Perstração). Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Federal de Campinas. 138p. 1995.
100. YORDANOV, B.; BOYADZHIEV, L. Pertraction of Citric Acid by Means of Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, v.238, p.191-197, 2004.
101. ZIHAO, W.; YUANLI, J.; JUFU, F. The Entrainment Swelling of Emulsion during Lactic Acid Extraction by LSM's. *J. Membrane Sci.*, v.109, p.25-34, 1996.

ANEXO I – Estabelecimento de Método de Doseamento de Ácido Láctico para o Estudo em Questão

AValiação de novas condições para o método de doseamento de ácido láctico sugerido pela Farmacopeia Brasileira

Keywords: *lactic acid, determination, method*

RESUMO

O presente trabalho propôs avaliar novas condições para o método de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010a). Primeiramente, antes de qualquer ensaio de adaptação ao método da Farmacopeia, tendo em vista que o frasco reagente de ácido láctico possuía uma pureza mínima de 85%, utilizou-se o método para determinação da pureza. A pureza determinada foi de 92% para o ácido PA utilizado. Foi, então, avaliada a influência do tempo de repouso da solução contendo ácido láctico a ser titulada com HCl para determinação de ácido láctico, verificando-se que o método pode ser aplicado para tempos de repouso inferiores a 30 minutos (tempo determinado pelo método). Foi estabelecido um tempo de 10 minutos, o que torna as determinações mais ágeis, fator importante para o acompanhamento da extração desse soluto em processos contínuos. Foram, também, avaliadas a validade do método para massas menores de amostra, adaptações no método de doseamento de ácido láctico para estabelecer um procedimento para determinação do ácido em soluções de concentrações mais elevadas e a validade do método com relação à utilização de amostras de ácido láctico contendo previamente o hidróxido de sódio (soluções iniciais básicas). Concluiu-se que o método permite trabalhar com precisão medindo-se volumes ao invés de massas nas determinações, partindo-se de soluções com massas maiores e menores do que 1 g (massa estabelecida pelo método) e fazendo-se as diluições necessárias. Para as soluções mais concentradas, estabeleceu-se que deveriam ser retiradas alíquotas de, no mínimo, 2 mL. Todas essas adaptações foram realizadas e analisadas visando permitir o doseamento de ácido láctico em condições típicas de muitos processos de separação desse soluto a partir de mostos fermentados.

ABSTRACT

This paper proposed the evaluation of new conditions for the assay method of lactic acid described in Brazilian Pharmacopoeia (2010a) aiming its use for the determination of this acid in typical conditions of many separation processes using fermentation broth. Prior to the adjustment of the method, the purity of the lactic acid reagent (A.R., min. 85%), used in all experiments, was determined (92% of purity). Subsequently, the influence of the standing time of the solution containing lactic acid titrated with HCl was investigated in order to verify if the method could be applied to standing times less than 30 minutes, which is the time specified by the method. According to the results, the time of 10 minutes was established because it allows the lactic acid determination to be faster, which is an important factor for monitoring the solute extraction in continuous processes. In addition, the validity of the method for samples with smaller weight; adaptations in the current method to establish a procedure for determining lactic acid in higher concentrations and the validity of the method with respect to the use of samples of lactic acid previously containing sodium hydroxide (initial basic solution), were also evaluated. As a conclusion, the method showed that is possible to work with precision by measuring volumes rather than masses, starting from solutions with larger weights or smaller than 1 g (mass established by the method) and by making the necessary dilutions. For highly concentrated solutions, the appropriate aliquot volume was determined as being at least 2 mL.

1. INTRODUÇÃO

O ácido láctico, ácido 2-hidroxiopropanóico, é um ácido orgânico que contém tanto o grupo hidroxila quanto o de ácido carboxílico, e essa estrutura química permite a sua participação em muitas reações químicas valiosas (JOGLEKAR *et al.*, 2006).

Possui uma variedade de aplicações em indústrias de alimentos, indústrias químicas, farmacêuticas e cosméticas (HONG *et al.*, 2002). Também é muito utilizado para a fermentação e preservação de alimentos humanos (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2008). Uma de suas principais aplicações consiste na sua conversão em um ácido polilático (PLA) utilizado para a síntese de materiais biodegradáveis (LEE *et al.*, 2004). Devido a rigorosas leis ambientais, a procura por ácido láctico tornou-se crescente, em especial devido à sua utilização na produção desses tipos de polímeros biodegradáveis (polilactato) como um substituto para materiais poliméricos convencionais (HARINGTON & HOSSAIN, 2008). E, nessas aplicações, é requerido maior grau de pureza do ácido.

Comercialmente, o ácido láctico obtido na fermentação é recuperado na forma de lactato de cálcio por precipitação. As desvantagens desse método são a perda de produto durante a cristalização e os problemas ambientais causados pela formação de uma grande quantidade de sulfato de cálcio (gesso). Além disso, o ácido láctico obtido por esse método não é adequado para algumas aplicações como a formação de polímeros biodegradáveis, ou em produtos farmacêuticos ou, ainda, em derivados de alimentos, sendo necessárias outras formas de purificação do ácido. Outros métodos de separação de ácido láctico estão relatados na literatura tais como processos de troca iônica, extração por solvente (extração reativa), diálise, dentre outros (HARINGTON & HOSSAIN, 2008). Entretanto, segundo abordagem desses mesmos autores, esses métodos têm várias desvantagens, incluindo produção de grandes volumes de resíduos, requerem múltiplos passos, e operam com baixa eficiência em condições práticas, dessa forma, os custos são maiores e todas essas limitações tornam esses processos pouco sustentáveis. Sendo assim, é vital, para o custo global de produção, a utilização de um método econômico e eficaz para a recuperação de ácido láctico a partir do caldo de fermentação (GIORNO *et al.*, 1996; HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000). A remoção do ácido láctico do mosto de fermentação é importante, pois à medida que esse ácido vai sendo formado, o pH vai abaixando e o crescimento bacteriano e, conseqüentemente, a produção de ácido láctico são significativamente reduzidos quando o pH atinge valores inferiores a 3,0 (JOGLEKAR *et al.*, 2006; TANGO & GHALY, 1999). Dessa forma, o estudo e o desenvolvimento de tecnologias alternativas que irão oferecer eficiência econômica e benefícios ambientais são de grande importância. Uma das tecnologias mais promissoras,

apesar de ainda incipiente, para a recuperação de ácido láctico, bem como de outros ácidos orgânicos, é a técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS). Essa técnica, assim como o desenvolvimento de outras novas tecnologias promissoras, requer uma forma de doseamento do ácido láctico de baixo custo, simples, confiável, sensível, reproduzível, rápida se possível, e que respeite os limites de detecção máximos.

Segundo Madrid *et al.* (1999) os métodos mais comuns utilizados para a determinação de ácido láctico são: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a espectrofotometria de absorção molecular na região do visível proposta por Barker e Summerson (1941).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido aplicada com sucesso na investigação da concentração de ácido láctico devido à elevada precisão e pode ser utilizado com segurança na presença dos contaminantes como carboidratos e outros ácidos orgânicos, porém os equipamentos requeridos têm custos elevados e os solventes empregados devem ser de elevada pureza e, normalmente, esse método é mais adequado para determinações em soluções diluídas (MARSILI *et al.*, 1981)

Já a espectrofotometria de absorção molecular na região do visível não exige qualquer instrumentação ou preparação especial e é simples, confiável e sensível, contudo, um dos reagentes utilizados é o ácido sulfúrico concentrado. Este requer alguns cuidados devido à sua ação corrosiva na presença de água e ao perigo de queimaduras do analista que executa o método, dificuldades na utilização para volumes relativamente grandes, alto custo do produto (MARTINS, 2008). Mas esse método é mais utilizado quando a solução contém pequenas quantidades de ácido láctico, não se aplicando aos valores médios observados nos mostos fermentados para a produção desse ácido orgânico por bactérias, que se encontra em torno de $1,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou 10% m/v (HOFVENDAHL & HAHN-HÄGERDAL, 2000). Adicionalmente, o método não prevê o doseamento de ácido láctico em soluções contendo, inicialmente, hidróxido de sódio, soluções utilizadas no processo de extração por membranas líquidas surfatantes para reextração do ácido láctico extraído da fase aquosa de alimentação.

Pesquisou-se, ainda, o método de titulometria de neutralização, conhecido como volumetria de neutralização, que apresenta metodologia rápida e de simples execução, o que permite custos reduzidos em materiais e equipamentos (TRINDADE, 2002). Contudo, a principal limitação para o uso desse método para a determinação de ácidos lácticos obtidos em processos de extração pela técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS) está no fato que, durante o processo MLS, pode haver a adição de ácido ou base para ajuste do pH da fase externa, e a solução de reextração, receptora do ácido láctico extraído é uma solução de hidróxido de sódio, reagente utilizado para aumentar a força-motriz do processo, o que pode

fazer com que, em algumas determinações, as amostras contenham lactato de sódio, que não é identificado pelo método (este só detecta a forma ácida do composto).

Posto isso, fazia-se necessário trabalhar com um método capaz de identificar a forma de sal do ácido orgânico. Partiu-se, então, para outro método existente, que serviu de base para o trabalho em questão, que é o descrito na Farmacopeia Brasileira para o doseamento de ácido láctico (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010a). No entanto, na monografia desse método, consta que sempre é utilizada uma massa fixa de amostra (1g) contendo ácido láctico a ser pesada. Não há qualquer alusão à utilização de massas diferentes da estipulada no método, à utilização de volumes de solução contendo ácido láctico ao invés de massa ou à determinação em amostras que contivessem, previamente, hidróxido de sódio.

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo avaliar novas condições para o método de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010a) para averiguar se este poderia ser utilizado para a determinação desse ácido quando presente em soluções aquosas mais concentradas como as típicas dos mostos fermentados (10% m/v ou 1,1 mol.L⁻¹) e, também, quando em concentrações inferiores à descrita no método, que, para uma pureza de 85% m/m, é de 3,24% m/v, medindo-se os volumes de solução ao invés das massas, uma vez que essa metodologia, do ponto de vista prático, torna as determinações mais ágeis, fator importante quando se opera em sistemas contínuos. Decidiu-se, ainda, verificar se o método poderia ser utilizado em soluções de ácido láctico com a presença prévia de hidróxido de sódio. Outra condição avaliada foi o tempo de repouso previsto pelo método da Farmacopeia Brasileira (30 minutos), para verificar a possibilidade da diminuição desse tempo, relativamente alto uma vez que, conforme já dito, certa agilidade nas determinações para o acompanhamento das extrações de ácido realizadas é necessária.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais Utilizados

Os reagentes utilizados na preparação das soluções de titulação, soluções padrão e demais procedimentos do método de doseamento foram:

- carbonato de sódio PA – Vetec, 99% m/m pureza;
- ácido clorídrico PA – Vetec, 37% m/m pureza;
- fenolftaleína PA – Vetec, 99% m/m pureza;
- alaranjado de metila PA – Vetec, 99% m/m pureza;

- hidróxido de sódio PA (lentilhas) – Vetec, 99% m/m pureza.

Na preparação das soluções aquosas sintéticas de ácido láctico utilizadas no processo de membranas líquidas surfatantes (MLS) como fase de alimentação de ácido láctico, foi utilizado o ácido láctico PA, da Vetec, com um teor de pureza mínimo de 85% m/m e densidade de 1,21 g mL⁻¹. Na solução de reextração, também necessária à aplicação da técnica MLS como solução receptora do ácido extraído da fase de alimentação, utilizou-se uma solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹, preparada a partir do reagente PA da VETEC com uma pureza de 99% m/m.

2.2. Métodos

A seguir, são descritos o procedimento de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010a), aqui apresentado a título de comparação, e os procedimentos adotados para a avaliação do uso de novas condições para esse método. Todas as determinações de ácido láctico nos procedimentos avaliados foram realizadas em duplicata ou triplicata. A precisão foi determinada utilizando o desvio padrão médio como parâmetro estatístico. A exatidão foi obtida pela avaliação da linearidade do gráfico comparativo entre o valor esperado e o valor medido.

No método de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010a) para a determinação de ácido láctico, transfere-se exatamente 1 g de amostra que contém o ácido para um frasco com tampa. Posteriormente, adicionam-se 10 mL de água e 20 mL de hidróxido de sódio de concentração molar M conhecida, tampa-se o frasco e coloca-o em repouso por 30 minutos. Decorrido esse prazo, utilizando-se a fenolftaleína como indicador (0,5 mL de fenolftaleína SI), titula-se a solução preparada com uma solução de ácido clorídrico de igual concentração à da solução de hidróxido de sódio adicionada à amostra até o desaparecimento da coloração rosa. Foi estabelecido, neste estudo, que a padronização da solução ácida seria realizada com carbonato de sódio anidro 0,5 N. Segundo o método¹⁴, cada mL de hidróxido de sódio M reagido com o ácido láctico (NaOH adicionado menos o reagido com HCl) equivale a 90,080 mg de ácido láctico. As preparações das soluções de carbonato de sódio, ácido clorídrico e de hidróxido de sódio utilizadas no método de doseamento ou nas padronizações seguiram procedimentos clássicos descritos na literatura (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010b).

2.2.1. Procedimento Adotado para a Determinação da Pureza do Ácido Láctico

O primeiro grupo de ensaios foi realizado com o intuito de se determinar a pureza do ácido láctico a ser utilizado nos mesmos, uma vez que, no frasco reagente, constava um teor

de, no mínimo, 85% m/m. Esses ensaios foram realizados investigando-se diferentes concentrações de ácido láctico, incluindo concentrações superiores e inferiores (de 2,51 a 3,55% m/v), calculadas para a solução que vai ser titulada com o ácido clorídrico, à utilizada no método original (2,76% m/v). Nesse método, têm-se que a massa de ácido láctico na amostra de 1 g, considerando a pureza de 85% m/m, é de 0,85g, os volumes adicionados de água e de solução de hidróxido de sódio são de 10 mL e 20 mL, respectivamente (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010a). Como a densidade da amostra de ácido láctico é de 1,21 g mL⁻¹ (densidade constante no frasco reagente), o volume da amostra contendo ácido láctico e impurezas é de 0,826 mL, o que leva à concentração de 2,76% m/v. As outras concentrações foram calculadas, levando-se em conta mesma pureza e densidade do ácido, utilizando-se as EQUAÇÕES A 2.1 E A 2.2.

$$\% \text{ m/v} = \frac{m_{\text{amostra PA}} (\text{g}) \cdot \text{Pureza}_{\text{amostra PA}} (\%) }{(V_{\text{H}_2\text{O adicionado}} + V_{\text{Solução NaOH adicionado}} + V_{\text{amostra PA}}) (\text{mL})} \quad (\text{A 2.1})$$

$$m_{\text{amostra PA}} (\text{g}) = V_{\text{amostra PA}} (\text{mL}) \cdot \rho_{\text{amostra PA}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) \quad (\text{A 2.2})$$

Nos ensaios para determinação da pureza, as amostras foram tomadas em termos de volume ao invés de massa, por uma questão de praticidade, mas utilizando-se quantidades tais de modo que as massas fossem superiores a 1 g. Iniciou-se o procedimento, separando-se, dentro da capela, em um béquer de 20 mL, cerca de 15 mL de ácido láctico PA. Desse frasco, pipetaram-se 1, 2, 3 e 5 mL em 4 diferentes erlenmeyers de 100 mL com pipetas volumétricas. Colocaram-se, em cada um deles, 10 mL de água destilada. Quanto ao hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, ao invés do volume de 20 mL descrito no método da Farmacopeia Brasileira (2010a), foram utilizados 30, 60, 80 e 130 mL, para garantir a formação de lactato de sódio e um excesso de hidróxido para ser titulado com a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. Deixou-se em repouso por 30 minutos e repetiu-se o procedimento de titulação anteriormente descrito. Na TABELA A 2.1, são mostrados os volumes de ácido láctico PA utilizados nos ensaios e as massas e concentrações correspondentes considerando-se a pureza de 85% m/m.

TABELA A 2.1. Volumes de ácido láctico PA utilizados nos ensaios para determinação de sua pureza, e massas e concentrações massa/volume mínimos correspondentes

Volumes utilizados de ácido láctico PA (mL)	Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes de solução utilizados, considerando a pureza mínima (85% m/m) (g)	Volume final de solução (mL)	Concentrações de ácido láctico nas soluções finais (% m/v)*
1	1,029	41	2,51
2	2,057	72	2,86
3	3,086	93	3,32
5	5,143	145	3,55

* Destaca-se que essas concentrações de ácido láctico foram calculadas utilizando-se a EQUAÇÃO 1.

O cálculo da pureza foi efetuado segundo a EQUAÇÃO A 2.3.

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{m_{\text{HLA obtida na determinação}}}{m_{\text{HLA para pureza de 100\%}}} \cdot 100 \quad (\text{A 2.3})$$

2.2.2. Avaliação da Influência do Tempo de Repouso da Solução Contendo Ácido Láctico

Determinada a pureza do ácido láctico PA utilizado e estabelecido um volume de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ que garantisse um excesso de hidróxido no meio para ser titulado com a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, foi avaliada a possibilidade de se alterar o tempo de repouso da solução a ser analisada e a influência dessa mudança nos resultados obtidos. O procedimento foi o mesmo adotado para a determinação da pureza do ácido, porém foram investigados diferentes tempos de repouso da solução: 10, 15, 20 e 30 minutos. O volume de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ utilizado foi de 30 mL. Na TABELA A 2.2, são mostrados o volume de ácido láctico PA utilizado nesse ensaio e a massa e concentração correspondentes de ácido considerando a pureza de 85% m/m constante do frasco reagente.

TABELA A 2.2. Volume de ácido láctico PA utilizado nos ensaios para avaliação da influência do tempo de repouso da solução contendo ácido láctico antes da titulação e massa e concentração massa/volume mínimos correspondentes

Volumes utilizados de ácido láctico PA (mL)	Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes de solução utilizados considerando a pureza mínima (85% m/m) (g)	Tempo de repouso da amostra (min)	Volume final de solução (mL)	Concentrações de ácido láctico nas soluções finais (% m/v)*
1	1,029	10	41	2,51
1	1,029	15	41	2,51
1	1,029	20	41	2,51
1	1,029	30	41	2,51

* Cálculos utilizando a Equação 1.

2.2.3. Avaliação da Validade do Método para Massas Menores de Amostra

A seguir, foram realizados novos ensaios, agora com massas de amostra inferiores à utilizada no método original (1 g), portanto, volumes inferiores a 0,826 mL, e com o tempo de repouso estabelecido nos ensaios realizados com esse fim. Na TABELA A 2.3, são mostrados os volumes de ácido láctico PA utilizados nesses ensaios, e as massas e concentrações correspondentes de ácido considerando-se a pureza de 85% m/m.

TABELA A 2.3. Volumes de ácido láctico PA utilizados nos ensaios para análise da influência no método do uso de massas menores de amostra, e massas e concentrações massa/volume mínimos correspondentes

Volumes de amostra utilizados (µL)	Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes de solução utilizados, considerando a pureza mínima (85% m/m) (g)	Volume final de solução (mL)	Concentrações de ácido láctico nas soluções finais (% m/v)*
205	0,211	30,205	0,70
415	0,427	30,415	1,40
495	0,509	30,495	1,67
620	0,638	30,620	2,08
660	0,679	30,660	2,21
745	0,766	30,745	2,49
825	0,849	30,825	2,75

* Cálculos utilizando a Equação 1.

2.2.4. Adaptações no Método de Doseamento de Ácido Láctico para Estabelecer um Procedimento para Determinação do Ácido em Soluções de Concentrações Mais Elevadas

Uma vez determinada a pureza do ácido láctico, foram preparadas quatro soluções de ácido láctico em balões volumétricos de 50 mL, com diferentes concentrações, visando estabelecer um procedimento para doseamento desse ácido em soluções de concentrações mais elevadas, superiores à utilizada no método da Farmacopeia Brasileira (2010a) (2,76 %, considerando-se a pureza mínima do ácido láctico de 85%). Mesmo assim, foi investigada, nesse conjunto de ensaios, uma concentração inferior à utilizada nesse método. Os volumes de ácido láctico PA para a preparação de soluções com as concentrações desejadas foram medidos com o uso de uma bureta. Na TABELA A 2.4, são mostrados os volumes medidos, as massas correspondentes de ácido nos volumes utilizados e as concentrações das soluções inicialmente preparadas, também considerando a pureza do ácido constante no frasco reagente (no caso, 85% m/m). Após a homogeneização das soluções, retiraram-se duas alíquotas, uma de 1 e outra de 2 mL,

transferindo-se cada uma delas para um erlenmeyer de 100 mL. Adicionaram-se 10 mL de água destilada e 20 mL de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, deixando em repouso por 30 minutos. Decorrido o tempo de repouso, utilizando-se a fenolftaleína como indicador, titulou-se a solução com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹, padronizada com carbonato de sódio anidro 0,5 N, até o desaparecimento da coloração rosa. Na TABELA A 2.5, são mostradas as concentrações de ácido láctico nas soluções finais quando as alíquotas eram de 1 mL e quando eram de 2 mL.

TABELA A 2.4. Volumes de ácido láctico PA, massas correspondentes, volumes e concentrações das soluções preparadas visando à determinação do ácido em soluções de concentrações mais elevadas

Volumes utilizados de ácido láctico PA (mL)	Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes utilizados considerando a pureza mínima (85% m/m) (g)	Volumes finais das soluções de ácido láctico preparadas (mL)	Concentrações das soluções inicialmente preparadas pelo método (% m/v)
1,1	1,131	50	2,26
2,2	2,263	50	4,52
3,4	3,497	50	6,99
4,5	4,628	50	9,27

TABELA A 2.5. Concentrações de ácido láctico nas soluções finais nas determinações realizadas a partir de alíquotas de soluções de ácido láctico com concentrações mais elevadas desse ácido

Concentrações de ácido láctico nas soluções inicialmente preparadas (% m/v)	Volume final de solução (mL)		Concentrações de ácido láctico nas soluções finais* (% m/v)	
	Para alíquota de 1mL	Para alíquota de 2mL	Para alíquota de 1mL	Para alíquota de 2mL
2,26	31	32	0,07	0,14
4,52	31	32	0,15	0,28
6,99	31	32	0,23	0,44
9,27	31	32	0,30	0,58

* Cálculos realizado utilizando a Equação 4.

Para se calcular, as concentrações de ácido láctico nas soluções finais, utiliza-se a EQUAÇÃO A 2.4:

$$\text{Concentração}_{\text{final}} (\% \text{ m/v}) = \frac{V_{\text{amostra PA}} (\text{mL}) \cdot \text{Concentração}_{\text{amostra}} (\% \text{ m/v})}{(V_{\text{H}_2\text{O adicionado}} + V_{\text{Solução NaOH adicionado}} + V_{\text{amostra PA}}) (\text{mL})} \quad (\text{A 2.4})$$

2.2.5. Avaliação do Método Quanto À Utilização de Amostras de Ácido Láctico Contendo Previamente o Hidróxido de Sódio (Soluções Iniciais Básicas)

O último grupo de ensaios foi realizado com amostras de ácido láctico simulando as condições das soluções de reextração utilizadas no processo de membranas líquidas surfatantes de separação aplicado à extração de ácido láctico, processo ao qual as análises também se destinam, que consistem em soluções de hidróxido de sódio 4,0 mol L⁻¹, que, em função de seu elevado pH, contêm o ácido láctico na forma de lactato, sendo concentrações muito mais elevadas que as avaliadas no ensaios anteriormente apresentados.

No procedimento adotado, prepararam-se, em balões volumétricos de 25 mL, três soluções de 4 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio. Após homogeneização, transferiram-se 20 mL de cada uma

delas para 3 diferentes béqueres de 100 mL. Separou-se dentro da capela, em um béquer de 100 mL, cerca de 60 mL de ácido láctico PA. Com o uso de pipetas volumétricas, retiraram-se 5, 10 e 15 ml de ácido láctico PA, transportando-se cada um desses volumes para uma solução de hidróxido de sódio 4,0 mol.L⁻¹ anteriormente preparada, homogeneizando-as. Dessa forma, foram obtidas três soluções com volumes finais e composições conforme as apresentadas na TABELA A 2.6. De cada uma dessas soluções, retirou-se uma alíquota de 2 mL, transferiu-se para um erlenmeyer de 100 mL, colocaram-se 10 mL de água destilada e 20 mL de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹, deixando em repouso por 10 minutos. Decorrido o tempo de repouso, utilizando-se a fenolftaleína como indicador, titulou-se a solução padrão de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹, padronizada com carbonato de sódio anidro 0,5 N, até o desaparecimento da coloração rosa. Na TABELA A 2.7, são mostrados os volumes de ácido láctico PA utilizados nesses ensaios, e as massas e concentrações correspondentes de ácido nas soluções em que foram determinadas as concentrações de ácido láctico, considerando-se a pureza de 85% m/m.

TABELA A 2.6. Volumes de amostra de ácido láctico e massas correspondentes, concentrações das soluções contendo previamente hidróxido de sódio (solução 4,0 mol.L⁻¹) e concentrações de ácido láctico nas soluções finais preparadas

Concentração de NaOH na solução inicial (mol.L⁻¹)	Volumes de amostra de ácido láctico PA adicionados à solução inicial de NaOH (mL)	Massas teóricas de ácido láctico nas soluções de NaOH para a pureza mínima do ácido de 85% m/m (g)	Volume final da solução de NaOH (mL)	Concentrações de ácido láctico na solução de NaOH (% m/v)
4,0	5	5,143	25	20,6
4,0	10	10,285	30	34,3
4,0	15	15,428	35	44,1

TABELA A 2.7. Concentrações de ácido láctico nas soluções finais soluções nos ensaios realizados com soluções de NaOH 4,0 mol.L⁻¹

Concentrações de ácido láctico na solução de NaOH 4,0 mol.L ⁻¹ 1 (% m/v)	Volume de alíquota (mL)	Volumes finais de solução (mL)	Massas teóricas de ácido láctico para a pureza mínima do ácido de 85% m/m (g)	Concentrações de ácido láctico nas soluções finais (% m/v)
20,6	2,0	32	0,412	1,29
34,3	2,0	32	0,686	2,14
44,1	2,0	32	0,882	2,76

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação da Pureza do Ácido Láctico

Inicialmente, avaliou-se a pureza indicada no frasco reagente, uma vez que o mesmo não especificava o valor exato e sim um teor mínimo de 85% m/m. Testaram-se volumes fixos (1, 2, 3 e 5 mL), medidos em pipetas volumétricas, e esses correspondiam a massas superiores a 1 g (vide TABELA A 2.1).

Como já se supunha, durante a execução do ensaio de determinação de pureza foi verificado que o volume de NaOH estabelecido no método da Farmacopeia era insuficiente para realizar determinações de ácido láctico em amostras com massa superior a 1g, pois é necessário uma quantidade de hidróxido de sódio suficiente para neutralizar o ácido láctico presente na amostra, e ainda, um excesso para ser titulado com o ácido clorídrico.

Na tentativa de avaliar qual volume de hidróxido de sódio seria necessário para formar lactato de sódio e ainda constituir o excesso, antes de realizar o ensaio de pureza, transferiram-se os volumes fixos de 1, 2, 3 e 5 mL de ácido láctico para 4 erlenmeyers. Adicionaram-se, então, em cada um deles, 10 mL de água destilada, 20 mL de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e adicionou-se o indicador fenolftaleína. Titularam-se as soluções dos erlenmeyers com solução de HCl e não foi observado o aparecimento da cor rosa (ponto de viragem) em nenhum dos experimentos. Assim, colocaram-se novamente, em 4 diferentes erlenmeyers, 1,

2, 3 e 5 mL de ácido láctico. Estabeleceram-se volumes de solução de NaOH para cada um dos experimentos, maior do que 20 mL para o primeiro experimento, do que 40 mL para o segundo, 60 mL para o terceiro e maior do que 100 mL para o quarto, volumes estes mostrados na Tabela 8, que foram colocados em cada um dos erlenmeyers. Adicionaram-se a cada uma das soluções, 10 ml de água destilada e a fenolftaleína e, com o uso de uma bureta, foi realizada a titulação com HCl. Na TABELA A 3.1, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios para determinação de pureza, contendo as massas de ácido láctico após as determinações desse ácido, desvios padrão e erros. A pureza do ácido láctico foi calculada pela EQUAÇÃO A 2.5.

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{[(V_{\text{NaOH adicionado}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot f_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl titulação}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}})] \cdot MM_{\text{ácido láctico}}}{(V_{\text{amostra de ácido láctico}}) \cdot (\rho_{\text{amostra de ácido láctico}})} \quad (\text{A 2.5})$$

TABELA A 3.1. Resultados dos ensaios para determinação da pureza do ácido láctico PA

Volume da amostra de ácido láctico PA (mL)	Volume de NaOH adicionado à solução de ácido láctico a ser determinada (mL)	Quantidade de NaOH adicionada à solução de ácido láctico a ser determinada (mol)	Volume HCl gasto na titulação (mL)	Quantidade de HCl gasta na titulação (mol)	Massa de ácido láctico determinada na amostra (g)	Pureza (%)
1	30	0,0155	6,0	0,0029	1,139	94,2
1	30	0,0155	6,6	0,0032	1,111	91,8
1	30	0,0155	6,8	0,0033	1,104	91,3
2	60	0,0311	11,9	0,0058	2,279	94,2
2	60	0,0311	12,8	0,0062	2,239	92,5
3	80	0,0415	9,1	0,0044	3,338	92,0
3	80	0,0415	10,6	0,0052	3,270	90,1
5	130	0,0674	10,9	0,0053	5,592	92,4
5	130	0,0674	11,9	0,0058	5,548	91,7
					Média =	92,2

A diferença nas medidas das duplicatas (ou triplicatas) deve-se, possivelmente, às grandes quantidades de solução de NaOH adicionadas, pois quanto maiores, maior o erro inerente ao instrumento de medida, pois os instrumentos para medição de volumes maiores são menos precisos, Esse erro vai influenciar diretamente na titulação, visto que as quantidades gastas de HCl são bem próximas.

Na FIGURA A 3.1, está mostrada a pureza do ácido láctico para os ensaios realizados com diferentes volumes (e, portanto, massas) de amostra em função dos volumes de amostra utilizados nos ensaios.

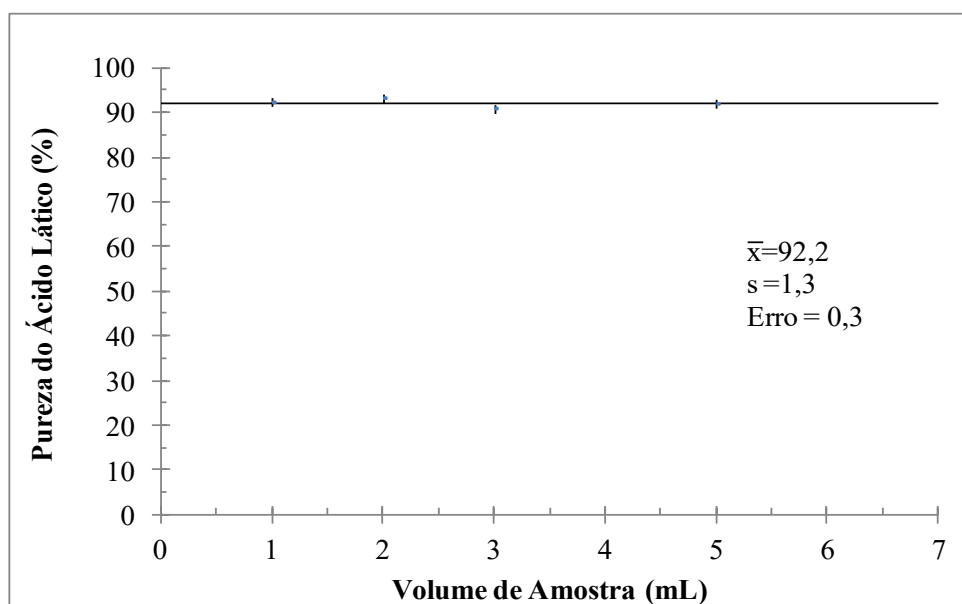


FIGURA A 3.1. Determinação da pureza do ácido láctico para os diferentes volumes (massas) iniciais de amostra

Pelos resultados obtidos na FIGURA A 3.1, pode-se observar que a curva traçada apresentou boa linearidade para os diferentes volumes e massas utilizados, e o valor de pureza adotado para os demais experimentos foi, então, de 92 %. Na TABELA A 3.2, são apresentadas as massas de ácido láctico considerando-se uma pureza de 100%, as massas determinadas, médias, desvios padrão e erros de cada condição.

TABELA A 3.2. Massas de ácido láctico calculadas para uma pureza de 100%, massas determinadas, médias, desvios padrão e erros de cada condição

Volume da amostra de ácido láctico PA (mL)	Massas de ácido láctico para uma pureza de 100% (g)	Média das massas de ácido láctico obtidas para cada triplicata (g)	Desvio Padrão das massas de ácido láctico obtidas para cada triplicata	Erro das massas de ácido láctico obtidas para cada triplicata
1,00	1,21	1,12	0,02	0,09
2,00	2,42	2,26	0,03	0,02
3,00	3,63	3,30	0,05	0,02
5,00	6,05	5,57	0,03	0,02

Na FIGURA A 3.2, é mostrado um gráfico da massa de ácido láctico determinada pelo método apresentado versus a massa de ácido láctico calculada para uma pureza de 100%. De acordo com a linearidade observada na FIGURA A 3.2, pode-se inferir que o método apresentou boa exatidão.

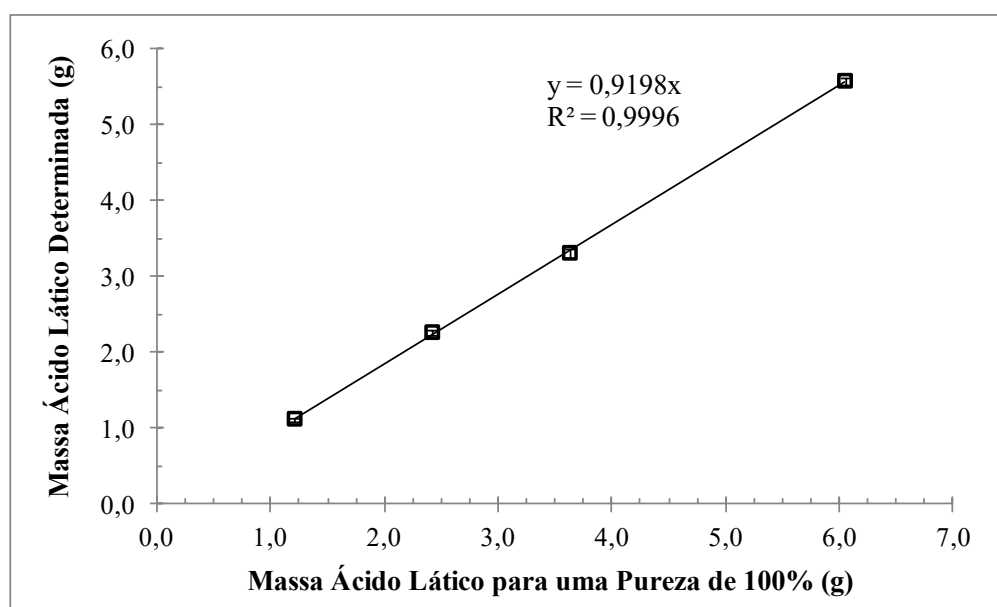


FIGURA A 3.2. Comparação dos valores esperados e obtidos do ensaio de determinação da pureza

Cabe ressaltar que não foi investigada a utilização de uma titulação direta com NaOH da solução contendo ácido láctico para determinação desse soluto porque não é possível determinar a

presença de ácido láctico sob a forma de lactato, que é comum em várias soluções nos processos de separação que, em geral, são empregados, como as fases de reextração na extração líquido-líquido ou no processo de membranas líquidas surfatantes. Adicionalmente, tem-se que a reação do ácido láctico, um ácido fraco, com a base forte NaOH é lenta.

3.2. Avaliação da Influência do Tempo de Repouso da Solução Contendo Ácido Láctico

Conforme mencionado, os ensaios de extração de ácido láctico em sistemas contínuos requerem uma maior agilidade na determinação desse ácido, portanto, um tempo de repouso de 30 minutos, como o preconizado no método proposto na Farmacopeia, limitaria esses ensaios. Na TABELA A 3.3, estão apresentados os tempos de repouso investigados, as médias das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata, os desvios padrão e erros e, na FIGURA A 3.3, um gráfico das massas de ácido láctico determinadas em função do tempo de repouso da solução de ácido láctico analisada.

TABELA A 3.3. Tempos de repouso investigados, médias das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata, desvios padrão e erros

Tempo de Repouso (min)	Média, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas (g)	Desvio Padrão, para cada triplicata, das massas de ácido láctico obtidas	Erros, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas
10	1,21	0,00002	0,00001
15	1,20	0,00003	0,00001
20	1,20	0,00001	0,00001
30	1,20	0,00001	0,00001

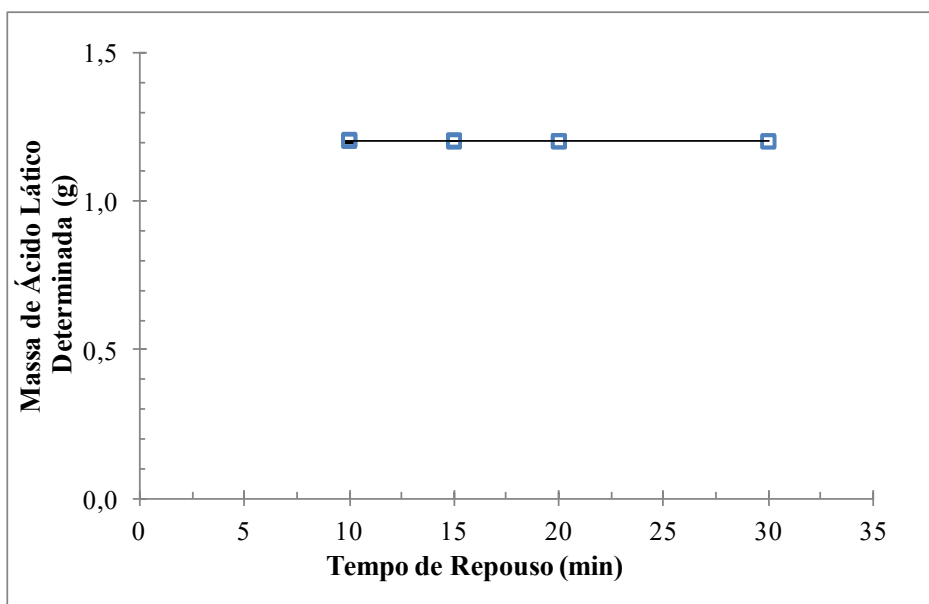


FIGURA A 3.3. Influência do tempo de repouso nas determinações

Analisando-se os resultados apresentados na FIGURA A 3.3 e na TABELA A 3.3, pode-se perceber que o tempo de repouso praticamente não altera as determinações. Além disso, do teste F com procedimento de análise de variância ANOVA, tem-se F observado com valor de 3,98 e o F tabelado de 4,97. A hipótese nula é de que o tempo de repouso não influencia na massa de ácido láctico determinada. Como F observado é menor do que o tabelado, não se rejeita a hipótese nula, para o nível de significância de 5%. Isso corrobora o que foi mostrado na FIGURA A 3.3.

Desse modo, o tempo de repouso que passou a ser adotado nas adaptações realizadas no método da Farmacopeia foi o de 10 minutos.

Este experimento serviu apenas para a verificação do tempo de repouso. A pureza calculada a partir dos resultados apresentados seria de 99%. O erro cometido foi sistemático, não afetando a análise do tempo e foi decorrente da medição de pequenos volumes em buretas de 25 mL, medidas, portanto, menos precisas.

3.3. Avaliação da Massa do Método para Massas Menores de Amostra

O doseamento descrito na Farmacopeia Brasileira (2010) propõe 1 g de amostra. Portanto, determinada a pureza de 92%, tem-se que 1 g de amostra com essa pureza, seguindo o procedimento descrito, equivale a soluções com uma concentração 2,98% m/v.

Pretendeu-se avaliar a aplicação do método agora com massas de amostras inferiores às utilizadas no método original, portanto, volumes inferiores a 0,826 mL, conforme descrito na metodologia.

Na FIGURA A 3.4, é mostrada a relação entre as massas de ácido láctico determinadas nas amostras e as massas desse soluto calculadas para a pureza de 92% para os ensaios realizados. Os dados para a construção do gráfico contido na FIGURA A 3.4 encontram-se na TABELA A 3.4, juntamente com os desvios padrão e erros, para cada triplicata, das massas determinadas.

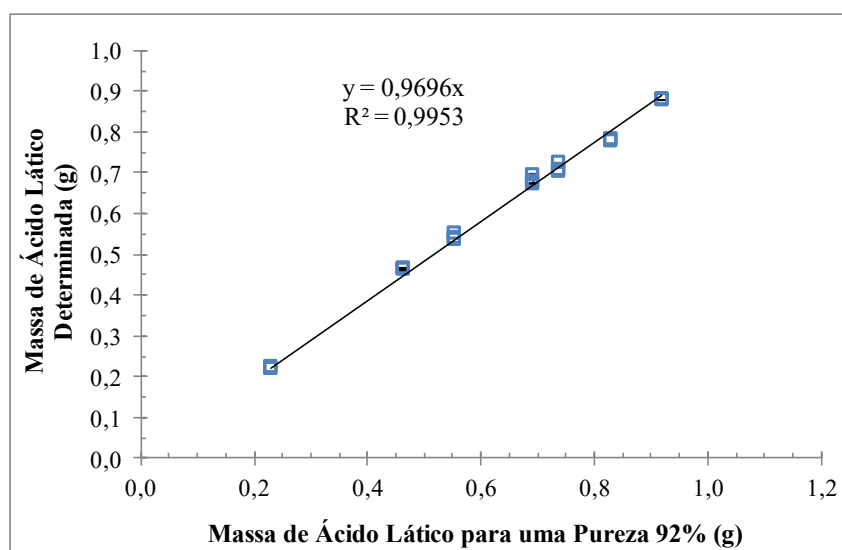


FIGURA A 3.4. Influência de menor quantidade de massa na determinação das análises

A linearidade apresentada no gráfico da FIGURA A 3.4 evidencia a exatidão do método. Pela linearidade e exatidão da metodologia proposta, pode-se dizer que o método permite determinar massas menores de ácido láctico. A reta apresentada na FIGURA A 3.4 deveria ter coeficiente angular igual a um. O erro cometido foi sistemático, não afetando a análise e foi decorrente da medição de pequenos volumes em buretas de 25 mL, medidas, portanto, menos precisas. Os volumes gastos de HCl titulados variaram de 15,3mL para a massa de ácido láctico igual a 0,23g, até 0,3mL para a massa de 0,92g. Isso explica os maiores erros para as massas mais elevadas. Deveriam ter sido utilizadas buretas menores volumes.

TABELA A 3.4. Massas teóricas de ácido láctico para uma pureza de 92%, médias das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata, desvios padrão e erros

Massas de ácido láctico para uma pureza de 92% (g)	Média das massas de ácido láctico determinadas para cada triplicata (g)	Desvios Padrão, para cada triplicata, das massas determinadas	Erros, para cada triplicata, das massas determinadas
0,23	0,22	0,003	0,002
0,46	0,47	0,001	0,001
0,55	0,54	0,008	0,003
0,69	0,68	0,011	0,005
0,74	0,71	0,012	0,005
0,83	0,78	0,003	0,002
0,92	0,88	0,001	0,001

3.4. Adaptações no Método de Doseamento de Ácido Láctico para Estabelecer um Procedimento para Determinação do Ácido em Soluções de Concentrações Mais Elevadas

Por meio da análise dos resultados obtidos nos ensaios para determinação de pureza, foi observado que, para quantidades maiores de ácido láctico, também é possível aplicar o método proposto pela Farmacopeia desde que a quantidade de NaOH adicionada à solução a ser analisada seja ajustada. Sendo assim, testaram-se duas alíquotas, escolhidas aleatoriamente, mas de forma que a quantidade de ácido láctico contida nessa alíquota demandasse um pequeno volume de neutralização de hidróxido de sódio, de modo que os volumes de NaOH utilizados nos ensaios fossem sempre de 20mL como no método original. Na TABELA A 3.5, estão apresentados os volumes de ácido láctico PA utilizados, as massas teóricas de ácido láctico contidas nesses volumes e os volumes de HCl titulados para alíquotas de 1 mL e de 2 mL tomadas das soluções de 50 mL preparadas a partir desses volumes. Nas TABELA A 3.6 e TABELA A 3.7, estão representados as médias, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas, e os desvios padrão e erros, para as alíquotas de 1 mL e 2 mL, respectivamente.

TABELA A 3.5. Volumes de HCl titulados para alíquotas de 1 mL e 2 mL tomadas das soluções de 50 mL preparadas a partir dos volumes de ácido láctico PA apresentados

Volume de ácido láctico PA utilizado (mL)	Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes utilizados considerando a pureza de 92% m/m (g)	Média, para cada triplicata, dos volumes de HCl titulados (mL)	
		Para alíquota de 1 mL	Para alíquota de 2 mL
1,1	1,22	19,92	19,27
2,2	2,45	19,45	18,25
3,4	3,78	19,00	17,08
4,5	5,01	18,50	15,95

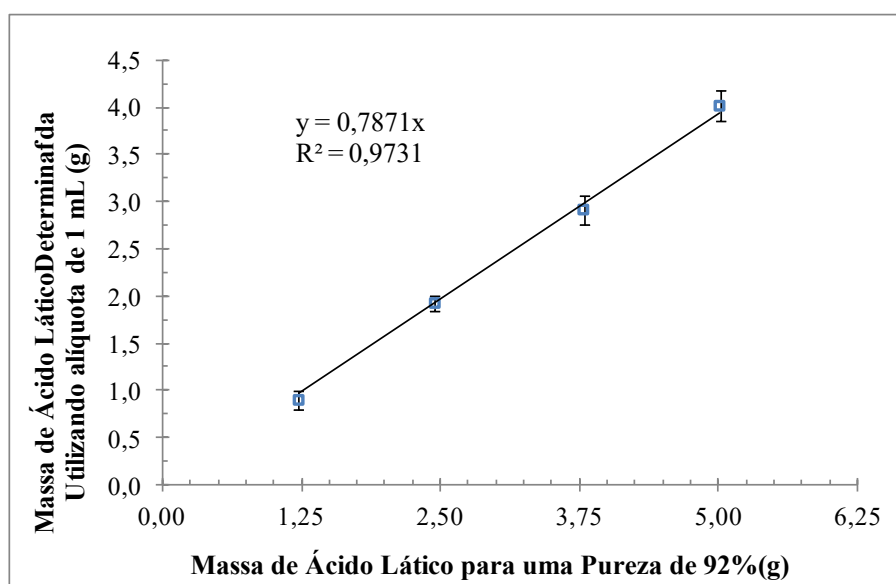
TABELA A 3.6. Médias, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas, e os desvios padrão e erros, para as alíquotas de 1 mL

Massas teóricas de ácido láctico contidas nos volumes utilizados considerando a pureza de 92% m/m (g)	Média, para cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas (g)	Desvio Padrão das massas determinadas, para cada triplicata	Erro, para cada triplicata, das massas determinadas
1,22	0,90	0,23	0,09
2,45	1,93	0,16	0,08
3,78	2,92	0,31	0,16
5,01	4,02	0,31	0,16

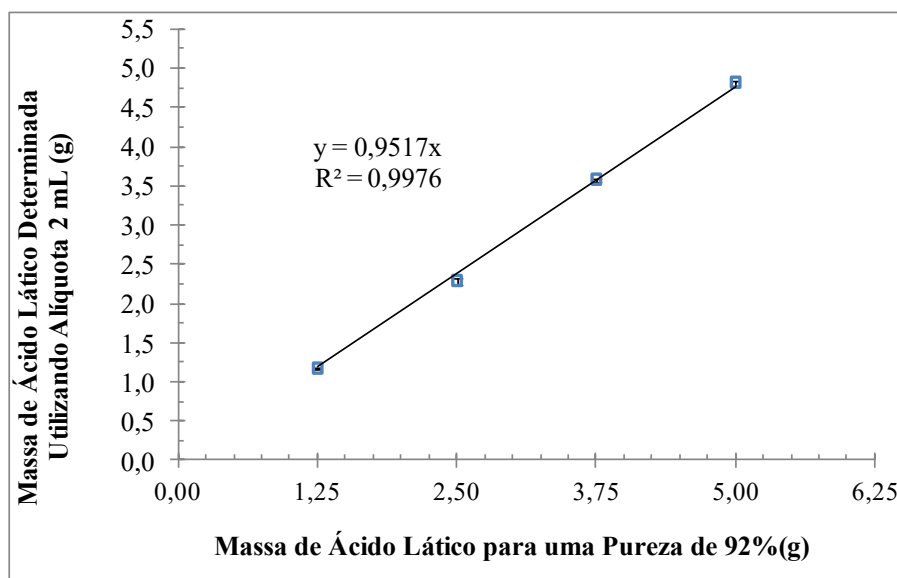
TABELA A 3.7. Médias, para cada triplicata, das massas de ácido lático determinadas, e os desvios padrão e erros, para as alíquotas de 2 mL

Massa de Ácido Lático Esperada (g)	Média das Massas de Ácido Lático Obtida (g)	Desvio Padrão das Triplicatas de Massa Obtida	Erro das Triplicatas de Massa Obtida
1,22	1,16	0,0317	0,0131
2,45	2,28	0,0778	0,0393
3,78	3,57	0,0389	0,0196
5,01	4,81	0,0778	0,0393

Nas FIGURAS A 3.5 E A 3.6, são mostradas, respectivamente, as curvas das massas de ácido lático determinadas, para alíquotas de 1 mL e de 2 mL tomadas das soluções de 50 mL preparadas a partir dos volumes de ácido lático PA utilizados, mostrados na Tabela 12.



FIGURAS A 3.5. Comparação dos valores esperados e obtidos no ensaio de determinação do ácido lático com uso de alíquota de 1 mL a fim de analisar a exatidão do método



FIGURAS A 3.6. Comparação dos valores esperados e obtidos no ensaio de determinação do ácido láctico com uso de alíquota de 2 mL a fim de analisar a exatidão do método

Comparando-se os resultados apresentados para as duas alíquotas (1 e 2 mL), percebe-se que a alíquota de 2 mL apresentou maior linearidade e exatidão entre as medidas. A diferença entre os erros das medidas das duas alíquotas é muito pequenos, porém, percebeu-se durante a realização do experimento que qualquer gota a mais de HCl que caia durante a titulação para alíquota de 1 mL implicava uma maior variação entre as medidas (menor reprodutibilidade) e maior distanciamento da massa teórica, como pode ser observado pelos R2 que foram de 0,973 para a alíquota de 1 mL e de 0,998 para 2 mL. Sendo assim, definiu-se, como procedimento, a utilização de uma alíquota de 2 mL e de 20 mL de hidróxido de sódio para doseamento do ácido láctico em soluções mais concentradas nesse soluto.

3.5. Avaliação do Método Quanto À Utilização de Amostras de Ácido Láctico Contendo Previamente Naoh (Soluções Iniciais Básicas)

Na extração de ácido láctico por algumas técnicas de separação como extração por solvente, membranas líquidas surfatantes, uma das determinações necessária é a concentração de ácido láctico presente em uma solução básica. Como o método da Farmacopeia Brasileira (2010a) não prevê a determinação de ácido láctico em amostras já basificadas, foram realizados ensaios com esse tipo de solução. Na TABELA A 3.8, podem ser observada as massas teóricas esperadas de ácido láctico, média das medidas em triplicata ou duplicata das massas determinadas de ácido láctico, bem como os desvios padrão e os erros. Na Figura 7, é mostrado um gráfico das massas de

ácido láctico determinadas nas amostras versus as massas teóricas de ácido láctico nas soluções de NaOH calculadas para a pureza de 92% m/m de ácido.

TABELA A 3.8. Condições dos ensaios com soluções básicas, resultados dos ensaios, desvios e erros.

Massas teóricas de ácido láctico nas soluções de NaOH para pureza de 92% m/m do ácido (g)	Média, por triplicata, das massas de ácido láctico determinadas (g)	Desvio Padrão, por cada triplicata, das massas de ácido láctico determinadas	Erro, por triplicata, das massas de ácido láctico determinadas
5,57	5,04	0,02	0,01
11,1	10,8	0,02	0,01
16,7	14,2	0,05	0,02

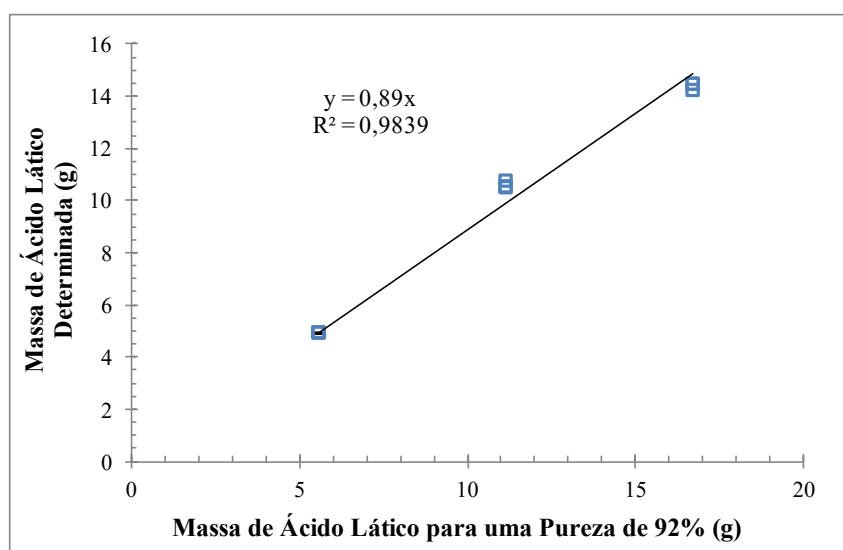


FIGURA A 3.7. Comparação dos valores determinados e teóricos no ensaio de determinação do ácido láctico em amostras contendo hidróxido de sódio

A linearidade apresentada no gráfico da FIGURA A 3.7 evidencia a exatidão do método. Apesar do R^2 ter apresentado um valor menor quando comparado aos valores de R^2 em amostras que não são básicas (0,984 em comparação aos valores superiores a 0,99, exceto no ensaio com a alíquota de 1 mL), essa diminuição não é significativa, o que permite adotar tal metodologia também para amostras de ácido láctico que contenham hidróxido de sódio. Além disso, não foram encontrados relatos na literatura sobre a determinação de ácido láctico para amostras básicas. Cabe

ressaltar que essa metodologia pode ser utilizada desde que se tenha como determinar a quantidade de base presente no meio antes de qualquer outro procedimento.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs adaptar novas condições para o método de doseamento de ácido láctico descrito na Farmacopeia Brasileira (2010a). Primeiramente antes de qualquer ensaio de adaptação ao método da Farmacopeia, tendo em vista que o frasco reagente de ácido láctico possuía uma pureza mínima de 85%, utilizou-se o método para determinação da pureza. A pureza determinada foi de 92%.

Adicionalmente, tem-se que:

- o método pode ser aplicado para menores tempos de repouso da solução a ser titulada com HCl para determinação de ácido láctico, tendo sido encontrado resultados análogos aos obtidos para 30 minutos previsto no método, com um tempo de 10 minutos, o que tornam as determinações mais ágeis, fator importante para o acompanhamento da extração desse soluto em processos contínuos;
- o método permite trabalhar com precisão medindo-se volumes ao invés de massas nas determinações, partindo-se de soluções com massas maiores e menores do que 1 g e fazendo-se as diluições necessárias. Para as soluções mais concentradas das quais eram retiradas alíquotas de 1 mL, as curvas das massas de ácido láctico obtidas versus as massas teóricas desse soluto apresentaram um R² de 0,973, ao passo que, para alíquotas de 2 mL, o R² foi de 0,999. Portanto, para as determinações em soluções mais concentradas, foram utilizadas alíquotas de 2mL;
- o método não é influenciado se as soluções a serem determinadas apresentarem uma basicidade inicial muito elevada, como é o caso das fases aquosas internas. As curvas das massas de ácido láctico obtidas versus as massas teóricas desse soluto apresentaram um R² de 0,984.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARKER, S. B.; SUMMERSON, W. H. The colorimetric determination of lactic acid in biological material. *J. Biol. Chem.* n. 138, p. 535-554, 1941.
2. FARMACOPEIA BRASILEIRA. 5. ed., Brasília, ANVISA, v. 2, p. 579, 2010a.
3. FARMACOPEIA BRASILEIRA. 5. ed., Brasília, ANVISA, v. 1, 501-506, 2010b.
4. GIORNO, L.; SPICKA, P.; DRIOLI, E. Downstream Processing of Lactic Acid by Membrane Based Solvent Extraction. *Separation Science and Technology*, v. 31. p. 2159–2169, 1996.
5. HARRINGTON, T.; HOSSAIN, M. M. Extraction of Lactic Acid into Sunflower Oil and its Recovery into an Aqueous Solution. *Science Direct. Desalination.* n. 218. p. 287–296, 2008.
6. HOFVENDAHL, K.; HAHN-HÄGERDAL, B. Factors Affecting the Fermentative Lactic Acid Production from Renewable Resources. *Enz. and Microbiol. Technol.*, v. 26, p. 87-107, 2000.
7. HONG, W.H.; KIM, Y.J.; WONZY, G. Effect of Recycle and Feeding Method on Batch Reactive Recovery System of Lactic Acid. *Korean J. Chem. Eng.*, n.19, p. 808-814, 2002.
8. JOGLEKAR, H. G.; RAHMAN, I.; BABU, S.; KULKARNI, B. D.; JOSHI, A. Comparative Assessment of Downstream Processing Options for Lactic Acid. *Separation and Purification Technology*, n. 52. p. 1–17, 2006.
9. LEE, H. J.; KOO, Y. M.; WANG, N. H. L. Separation of Lactic Acid from Acetic Acid Using a Four-Zone SMB, *Biotechnol. Prog.*, n. 20, p. 179–192, 2004.
10. MADRID, J.; MARTÍNEZ-TERUEL, A.; HERNÁNDEZ, F.; MEGÍAS, M. D. A Comparative Study on the Determination of Lactic Acid in Silage Juice by Colorimetric, High-Performance Liquid Chromatography and Enzymatic Methods. *J. Sci. Food Agric.*, n. 79, p. 1722-1726, 1999.
11. MARSILI, R. T.; OSTAPENKO, H.; SIMMONS, R. E.; GREEN, D. E. High Performance Liquid Chromatographic Determination of Organic Acids in Dairy Products. *J. of Food Science*, v. 46, p. 52-57, 1981.
12. MARTINS, C. C. Métodos de superação de dormência de sementes de barbatimão. *Acta Sci. Agron.* v. 30, n. 3, p. 381-385, 2008.
13. TANGO, M. S. A.; GHALY, A. E. Effect of Temperature on Lactic Acid Production from Cheese Whey using *Lactobacillus helveticus* under Batch Conditions. *Biomass and Bioenergy*, n. 16. p. 61-78, 1999.

14. TRINDADE, M. C. Estudo da Recuperação de Ácido Lático Proveniente do Soro de Queijo pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais. p. 119. 2002.
15. VIJAYAKUMAR, J.; ARAVINDAN, R.; VIRUTHAGIRI, T. Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid. Chem. Biochem. Eng. Q., v. 22, n°2, p. 245-264, 2008.