

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Estêvão Magno Rodrigues Araújo

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE ÁCIDO CÍTRICO: ESTUDO EM BANCADA E
EM COLUNA MECANICAMENTE AGITADA**

Belo Horizonte

JULHO/2017

Estêvão Magno Rodrigues Araújo

**EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE ÁCIDO CÍTRICO: ESTUDO EM BANCADA E
EM COLUNAS MECANICAMENTE AGITADAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Adriane Salum

Belo Horizonte

JULHO/2017

“Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
O caminho mais curto, produto que rende mais
Seria mais fácil fazer como todo mundo faz
Um tiro certo, modelo que vende mais...”

“...Mas nós vibramos em outra frequência
Sabemos que não é bem assim
Se fosse fácil achar o caminho das pedras
Tantas pedras no caminho não seria ruim.”

Humberto Gessinger

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Profa. Adriane Salum, por todos os ensinamentos, pelas oportunidades concedidas e por toda a dedicação, principalmente na reta final, para terminar a tese.

À minha amada Suely, por todo amor e por toda a paciência em esperar a defesa que não chegava nunca.

Aos meus pais, Carlos e Maisa, por todo carinho, toda preocupação e por aceitarem as minhas escolhas.

Ao Fabrício Coelho, pelo companheirismo e por toda presteza em traduzir os artigos e enviá-los para as revistas.

À Profa. Tânia Miranda, pelos conselhos, discussões (sobre quase tudo) e risadas.

À Cibele Konzen, por ser fonte inspiradora para o trabalho, pelas montagens prévias e pelas discussões sobre ácido cítrico e colunas.

Ao Prof. Roberto, por todas as sugestões e correções e por me disponibilizar a Profa. Adriane.

Ao Julio Balarini, pela amizade, presença, e pelas sugestões.

Ao Prof. Bart, por ter me aceitado e facilitado minha ida a Kaiserslautern, e, juntamente com sua equipe, pelos ensinamentos em obtenção e análise de imagem, CFD e em como melhorar os ensaios em coluna.

Aos alunos de Iniciação Científica do Laboratório de Operações e Processos do Departamento de Engenharia Química da UFMG e da disciplina Laboratório de Operações e Processos (LOP), Lilian, Brenda, Ana Sílvia, Daniel, Maria Clara, Mariana, Ana Carolina, Bruno, João Vítor, Heitor, David, Ana Clara, Marina e Douglas, por toda ajuda na parte experimental.

Aos meus irmãos, Marina e Gabriel, por todo o carinho e por todas as brincadeiras.

À CAPES, pelo financiamento.

A Deus, por ter colocado tantos amigos no meu caminho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo da extração líquido-líquido de ácido cítrico em escala de bancada (ensaios descontínuos em estágio único) e em coluna mecanicamente agitada (Kühni) com 20 estágios. A solução aquosa era uma solução sintética (pH=1,5) contendo cerca de 10% m/v de ácido cítrico, concentração encontrada, em média, no mosto industrial proveniente da fermentação. Ensaios exploratórios foram realizados com diferentes fases orgânicas, de modo a selecionar o solvente mais adequado para os ensaios posteriores na coluna mecanicamente agitada. O solvente selecionado era composto pela amina terciária Alamine[®] 336 (extratante), pelo modificador Exxal[™] 13 álcool tridecílico e por Escaid[™] 110 (diluente alifático). Na sequência, foram estudados os efeitos do tempo de contato entre as fases e das concentrações de extratante e de modificador e na extração de ácido cítrico. Dentre as condições investigadas, as selecionadas foram um tempo de contato de 10 min, 30% m/v de Alamine[®] 336, 10% m/v de Exxal[™] 13 álcool tridecílico em Escaid[™]110. Nessa condição, foi determinada a isoterma de equilíbrio (29±2°C) e calculada a constante de equilíbrio (36,8 (mol.L⁻¹)^{-1.5}). Foi considerado que a reação de complexação entre a trioctilamina (TOA) e o ácido cítrico ocorre, principalmente, com o ácido em sua forma não ionizada, uma vez que o pH da solução de ácido alimentada era inferior ao do pK_{a1} desse ácido. Foi encontrado que, em média, cada molécula de ácido reage com 1,5 moléculas de extratante, o que pode indicar que reações com diferentes proporções de moléculas extratante/ácido cítrico podem estar ocorrendo simultaneamente. Foram calculadas, também, as constantes de velocidade das reações direta (k_f) e inversa (k_r), 2,10 (mol.L⁻¹)^{-1.5}.s⁻¹ e 5.69x10⁻² s⁻¹, respectivamente. No cálculo da constante de equilíbrio, do coeficiente estequiométrico do extratante, das concentrações de ácido cítrico no refinado e no extrato e da concentração de extratante não complexado, os valores do coeficiente de determinação encontrados (R²) foram igual ou superiores a 0,93, o que é uma evidência de que os resultados para uma modelagem computacional para o sistema estudado seriam bem próximos dos obtidos experimentalmente. Nos ensaios em coluna, foram investigadas diferentes razões entre as vazões volumétricas de fase dispersa (orgânica) e de fase contínua (aquosa) ($F_d/F_c = 1/3, 2/2$ e $3/1$) e foram obtidos os perfis de concentração de ácido cítrico nas fases aquosa e orgânica ao longo da coluna. Foram, também, determinados a fração de fase dispersa retida na mistura de fases (*hold up*) (ϕ), a velocidade de deslizamento (\bar{v}_s), o diâmetro médio das gotículas de fase dispersa (\bar{d}_{drop}), a área interfacial efetiva de contato entre as fases (a_{int}) e o coeficiente global de transferência de massa da fase contínua para a fase dispersa (K_{oc}). A melhor condição de extração (85%) foi obtida para a razão volumétrica $F_d/F_c = 2/2$ e $F_t = 4$ L.h⁻¹, em que $\bar{\phi}$, \bar{v}_s , \bar{d}_{drop} , a_{int} e K_{oc} foram, respectivamente, 11,9%, 4,0 mm.s⁻¹, 0,50 mm, 678 m².m⁻³ e 1,97E-6 m.s⁻¹ e o pH do refinado final foi 2,1.

Palavras-chave: Ácido cítrico, extração por solvente, Alamine 336; TOA; coluna mecanicamente agitada, hidrodinâmica.

ABSTRACT

The present work aimed the study of citric acid solvent extraction in a bench scale (discontinuous tests in a single stage) and in a mechanically agitated column (Kühni) with 20 stages. The aqueous phase was a synthetic solution (pH = 1.5) with the typical citric acid concentration of industrial fermented musts (10% w/v). Exploratory experiments were carried out using different organic phases in order to select the most suitable solvent phase to further continuous extraction tests in a mechanically agitated column. The selected organic phase was: the tertiary amine Alamine[®] 336 (extractant), Exxal[™] 13 tridecyl alcohol (modifier), and the aliphatic diluent Escaid[™] 110. Next, it was studied the effects of the contact time, and of the concentrations of extractant and modifier on the citric acid extraction. Among the investigated conditions, the best ones were a contact time of 10 min, 30% w/v of Alamine[®] 336, 10% w/v of Exxal[™] 13 tridecyl alcohol in Escaid[™] 110. For this condition, the equilibrium isotherm (29±2°C) was determined, and the equilibrium constant calculated (36.8 (mol.L⁻¹)^{-1.5}). It was considered that trioctylamine and citric acid complexation reaction occurs mainly with non-dissociated citric acid form, because the aqueous feed solutions pH is lower than the citric acid pK_{a1}. It was found that 1.5 molecules of the extractant, on average, are required to react with one citric acid molecule, which can indicate that reactions with different extractant/citric acid ratios occur simultaneously. Next, the equilibrium constant and the rate constants for the direct and inverse reactions, 36,8 (mol.L⁻¹)^{-1.5}, 2.10 (mol.L⁻¹)^{-1.5}.s⁻¹ and 5.69×10⁻² s⁻¹, respectively, were calculated. In the calculation of the equilibrium constant, of the extractant stoichiometric coefficient, of the citric acid concentrations in the raffinate and in the extract and of the free extractant, values of the determination coefficients (R²) equal or higher than 0.93 were found, representing an evidence that the results obtained through computer modeling would be very close to those obtained experimentally. Through pilot scale experiments, different volumetric flow rate ratios between the dispersed (organic) and continuous (aqueous) phases ($F_d/F_c = 1/3, 2/2$ and $3/1$) were investigated and the citric acid concentration profiles in the aqueous and in the organic phases throughout the column were obtained. The dispersed phase hold up (ϕ), the slip velocity (v_s), the mean droplet diameter of the dispersed phase (\bar{d}_{drop}), the interfacial area between the phases (a_{int}) and the overall mass transfer coefficient (K_{oc}) were also determined. The best extraction condition (85%) was obtained with $F_d/F_c = 2/2$, and $F_t = 4$ L.h⁻¹. At this condition, it was obtained: $\bar{\phi}=11,9\%$, $\bar{v}_s=4.0$ mm.s⁻¹, $\bar{d}_{drop}=0,50$ mm, $a_{int}=690$ m².m⁻³, $K_{oc}=1.97E-6$ m.s⁻¹, and raffinate pH=2.1.

Keywords: Citric acid, solvent extraction, Alamine 336; TOA, mechanically agitated column, hydrodynamics.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	6
FIGURA 3.2 - Esquema da operação de extração líquido-líquido em um estágio.	16
FIGURA 4.1 – Coluna Kühni utilizada nos ensaios e seus internos	40
FIGURA 4.2 – Esquema do sistema de registro de imagem junto à coluna.	44
FIGURA 5.1 – Extração de ácido cítrico para diferentes concentrações de Alamine [®] 336 em TBP (temperatura ambiente = 25±2°C, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 15 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	53
FIGURA 5.2 – Extração de ácido cítrico para diferentes concentrações de Alamine [®] 336 em clorofórmio (temperatura ambiente = 25±2°C, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 15 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	54
FIGURA 5.3 – Extração de ácido cítrico com Alamine [®] 336 (30% m/v) em clorofórmio para diferentes tempos de contato entre as fases (temperatura ambiente = 25±2°C, velocidade de agitação = 500 rpm, relação volumétrica A/O = 1/1).	55
FIGURA 5.4 – Avaliação da adição de modificador(es) (10% m/v) em uma fase orgânica contendo 30% m/v de Alamine [®] 336 em Escaid [™] 110 (tempo de contato entre as fases = 10 min, velocidade de agitação = 500 rpm, relação volumétrica A/O = 1/1).	56
FIGURA 5.5 – Extração de ácido cítrico com 30% m/v de Alamine [®] 336 em Escaid [™] 110, usando diferentes álcoois (10% m/v) como modificadores (temperatura ambiente = 30±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	60
FIGURA 5.6 – Extração de ácido cítrico com 30% m/v de Alamine [®] 336 em Escaid [™] 110, com adição de Exxal [™] 13 álcool tridecílico, em diferentes concentrações (temperatura ambiente = 28±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	62
FIGURA 5.7 – Extração de ácido cítrico, para diferentes concentrações de Alamine [®] 336, para uma fase orgânica contendo 10% m/v de álcool tridecílico Exxal [™] 13 (tridecanol) em Escaid [™] 110. (temperatura ambiente = 28±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	63

FIGURA 5.8 – Extração de ácido cítrico para diferentes tempos de contato entre as fases aquosa e orgânica, utilizando um solvente com 30% m/v de Alamine [®] 336, 10% m/v de Exxal [™] 13 álcool tridecílico em Escaid [™] 110 (temperatura ambiente = 28±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).	64
FIGURA 5.9 – Isoterma de equilíbrio obtida pela variação das razões volumétricas de fases aquosa e orgânica (A/O), utilizando um solvente com 30% m/v de Alamine [®] 336, 10% m/v de Exxal [™] 13 álcool tridecílico em Escaid [™] 110 (temperatura ambiente = 29±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min).	65
FIGURA 5.10 – Logaritmo do coeficiente de distribuição m em função do logaritmo da concentração de extratante trioctilamina não complexado (TOA).	67
FIGURA 5.11 – Isoterma de equilíbrio experimental e calculada a partir dos valores de K e n obtidos experimentalmente.	68
FIGURA 5.12 – Concentrações calculadas e experimentais de ácido cítrico nas fases aquosa e orgânica e de extratante livre (TOA não complexado) ao longo do tempo.	70
FIGURA 5.13 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 1/3, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.	73
FIGURA 5.14 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 2/2, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.	74
FIGURA 5.15 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 3/1, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.	75
FIGURA 5.16 – Perfis nos tempos finais de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para diferentes razões de vazões F_d/F_c : a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.	76
FIGURA 5.17 – Variação do <i>hold up</i> de fase dispersa local (%) com o número de estágio, para diferentes relações F_d/F_c	78
FIGURA 5.18 – Velocidade de deslizamento em função da razão F_d/F_c para todas as condições investigadas.	79

FIGURA 5.19 – Curva de distribuição cumulativa do tamanho das gotículas de fase dispersa para diferentes razões F_d/F_c	82
FIGURA 5.20 – Perfis de concentração de ácido cítrico no seio da fase contínua (aq) e perfis de concentração hipotética do ácido na fase aquosa que estaria em equilíbrio com sua concentração no seio da fase dispersa (aq*).....	84
FIGURA 5.21 – Variação da densidade da solução com a concentração de ácido cítrico à temperatura ambiente ($21\pm 2^\circ\text{C}$).....	89
FIGURA 5.22 – Variação do pH da solução com a concentração de ácido cítrico.....	90
FIGURA 5.23 – Diagrama de especiação calculado para o ácido cítrico em uma concentração igual a 10 %m/v (0,52 mol/L) e temperatura de 25°C	91
FIGURA 5.24 – Diagrama de distribuição das espécies calculado para o ácido cítrico a 25°C	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Propriedades físico-químicas do ácido cítrico	8
TABELA 3.2 – Percentuais de extração de ácido cítrico, para as diferentes fases orgânicas, utilizando concentrações de ácido cítrico iniciais de 0,2 a 0,8 mol.kg ⁻¹	25
Tabela 3.3 – Resultados encontrados por Bressler e Braun (1999).....	28
TABELA 3.4 – Resultados encontrados por Hemmati <i>et al.</i> (2015) relativos á hidrodinâmica da coluna, diâmetro das gotículas e transferência de massa.....	32
TABELA 4.1 – Parâmetros investigados e fixados, com seus respectivos níveis, para definição da composição da fase orgânica e do tempo de contato entre as fases.....	38
TABELA 4.2 – Experimentos em coluna: parâmetros investigados e fixados e seus respectivos níveis.....	41
TABELA 4.3 – Massas a serem pesadas para cada solução para a construção das curvas de densidade e pH em função da concentração da solução de ácido cítrico	49
TABELA 4.4 – Equações de dissociação do ácido cítrico, constantes de acidez e valores de pK _a	50
TABELA 5.1 – Concentração de álcool(is) no solvente para as diferentes condições investigadas.	57
TABELA 5.2 – Médias das velocidades de deslizamento, para as diferentes razões volumétricas de fases F_d/F_c , com os correspondentes valores de <i>hold up</i> médio.....	80
TABELA 5.3 – Área interfacial efetiva de contato entre as fases.....	82
TABELA 5.4 – Parâmetros utilizados no cálculo de <i>Koc</i>	85
TABELA 5.5 – Principais resultados obtidos nos experimentos de extração do ácido cítrico.....	86
TABELA 5.6 – Valores de densidade e pH para soluções de ácido cítrico em diferentes concentrações.....	88
TABELA 5.7 – Equações de dissociação do ácido cítrico, constantes de acidez e valores de pK _a	90

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
a_{int}	Área interfacial	$m^2.m^{-3}$
A_s	Área da seção da coluna	m^2
A/O	Razão entre os volumes de fase aquosa e orgânica	
C	Concentração de ácido cítrico	% m/m ou fração mássica
c	Concentração de ácido cítrico	% m/v
ΔC	Diferença de concentração	% m/m
C_R	Fator de constrição	
D	Coefficiente de distribuição	
\bar{d}_{drop}	Diâmetro médio das gotículas	m
%E	Percentual de extração	%
F	Vazão volumétrica	$m^3.s^{-1}$ ou $L.h^{-1}$
f	Volume	m^3
h_{col}	Altura efetiva da coluna	m
K_{oc}	Coefficiente global de transferência de massa	$m.s^{-1}$
n	Coefficiente estequiométrico	
m	Coefficiente de distribuição	
m_A^0	Massa	
R^2	Coefficiente de determinação	
S_ϕ	Fração correspondente à área livre da seção	
U	Fluxo volumétrico	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$ or $m.s^{-1}$
v	Velocidade	$m.s^{-1}$
v_s	Velocidade de deslizamento	$mm.s^{-1}$
\bar{v}_s	Velocidade média de deslizamento	$mm.s^{-1}$
w	Massa	kg
\dot{W}	Taxa mássica	$kg.h^{-1}$
Z	Razão entre a concentração do soluto na fase orgânica (extrato) e a concentração inicial de extratante	

Gregos	Definição	Unidade
ϕ	<i>Hold up</i> da fase dispersa	
$\bar{\phi}$	<i>Hold up</i> médio da fase dispersa	
$1 - \phi$	<i>Hold up</i> da fase contínua	
ρ	Densidade	kg.m^{-3}
$\bar{\rho}$	Densidade média	kg.m^{-3}

Subscritos	Definição
c	Fase contínua
d	Fase dispersa
t	Total
A	Fase aquosa
O	Fase orgânica

Sobrescritos	Definição
top	Topo
bott	Fundo
z	A uma altura z
0	Inicial
t	Após um tempo t
*	Condição de equilíbrio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. ÁCIDO CÍTRICO.....	6
3.1 Aplicações do Ácido Cítrico	9
3.2 Histórico do Ácido Cítrico.....	10
3.3 Fermentação	11
3.4 Rota Clássica de Extração de Ácido Cítrico (Precipitação).....	13
3.5 Métodos Alternativos à Rota Clássica de Extração do Ácido Cítrico	13
3.6 Extração Líquido-Líquido de Ácido Cítrico em Escala de Bancada	17
3.7 Utilização de Colunas Mecanicamente Agitadas para a Operação de Extração Líquido-Líquido.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais	33
4.2 Métodos	34
4.2.1 Ensaios de bancada.....	34
4.2.2 Ensaios em coluna mecanicamente agitada.....	39
4.2.3 Método analítico para determinação da concentração de ácido cítrico	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Ensaios Exploratórios	52
5.1.1 Extração com Alamine [®] 336 em Exxsol [™] D240/280	52
5.1.2 Extração utilizando Alamine [®] 336 e TBP em Exxsol [™] D240/280	52
5.1.3 Extração utilizando Alamine [®] 336 em TBP	52
5.1.4 Extração utilizando Alamine [®] 336 e clorofórmio em Exxsol [™] D240/280	54
5.1.5 Extração utilizando Alamine [®] 336 e clorofórmio	54
5.1.6 Extração com Alamine [®] 336 em Escaid [™] 110.....	56

5.1.7	Extração utilizando Alamine® 336, com pentanol, dodecanol e uma mistura pentanol/dodecanol em diferentes proporções, em Escaid™ 110.....	56
5.1.8	Extração utilizando Alamine® 336 em Escaid™ 110, utilizando decanol ou tridecanol como modificador em comparação com o pentanol e o dodecanol.....	59
5.2	Ensaio após a Escolha da Fase Orgânica (Alamine® 336 em Escaid™ 110 na presença de Exxal™ 13 álcool tridecílico).....	61
5.2.1	Definição da concentração de modificador	62
5.2.2	Definição da concentração de extratante	63
5.2.3	Definição do tempo de contato entre as fases em ensaios descontínuos	64
5.2.4	Isoterma de equilíbrio	64
5.2.5	Estimação de parâmetros cinéticos.....	68
5.3	Ensaio Piloto em Coluna Mecanicamente Agitada	71
5.3.1	Perfis de concentração de ácido cítrico	72
5.3.2	Hidrodinâmica da operação na coluna.....	77
5.3.3	Determinação da distribuição de tamanho de gotículas de fase dispersa	80
5.3.4	Determinação do coeficiente global de transferência de massa (K_{oc}).....	83
5.4	Avaliação do Efeito da Variação da Concentração da Solução Aquosa de Ácido Cítrico na Densidade e no pH da Solução Aquosa – Estimativa da Massa de Solução a ser Pesada na Titulação Complexométrica	87
6.	CONCLUSÕES	93
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

O ácido cítrico, ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido triprótico, com fórmula molecular $C_6H_8O_6$, presente em diversas frutas, vegetais e no leite. Em geral, sua forma comercial é um sólido branco cristalino. Esse ácido apresenta diversas aplicações industriais. É largamente utilizado nas indústrias alimentícia e farmacêutica, em que é utilizado como acidulante, conservante, fixador de gás carbônico (bebidas carbonatadas), abrandador de água, emoliente, umectante, entre outros usos.

A ionização de um ou mais dos três grupos carboxílicos (-COOH) presentes no ácido cítrico leva à formação de íons citratos, que são bons tampões em meio ácido (pH de 3 a 6). Os citratos podem quelar íons metálicos, e essa propriedade permite que eles sejam utilizados como conservantes e abrandadores de água (FANI, 2011).

O ácido cítrico é produzido em escala mundial. Em 2016, seu volume de produção na forma de pó chegou a quase 1,5 milhões de toneladas. Sua demanda tem crescido, anualmente, de 3,5 a 4,0%. As principais empresas produtoras desse ácido são: ADM (Estados Unidos), Anhui BBKA Biochemical (China), Biacore (Itália), Cargill (Estados Unidos), Citrique Belge (Bélgica), Gadot Biochemical Industry (Israel), Jungbunzlauer (Suíça), Pfizer (Estados Unidos) e Tate & Lyle (Estados Unidos) (VANDENBERGHE, 2017).

A Empresa Cargill do Brasil, localizada em Uberlândia, no Triângulo Mineiro, é a maior produtora de ácido cítrico no país. A fábrica tem capacidade de processar 30 mil toneladas de ácido cítrico por ano (ADTP, 2004, *apud* SANTOS, 2005). O Brasil atualmente é autossuficiente na fabricação de ácido cítrico, o qual é produzido a partir da sacarose, adquirida no próprio Estado de Minas Gerais. A fábrica de Uberlândia, primeira de ácido cítrico da Cargill fora dos EUA, tem a mesma tecnologia da unidade americana, com obtenção de produtos uniformes, estáveis e cristalizados, o que permite altos índices de hidratação exigidos pela indústria alimentícia. A Cargill exporta o ácido cítrico do Brasil para todos os países latino-americanos, além de países asiáticos e africanos (CARGILL, 2003, *apud* SANTOS, 2005).

A produção de ácido cítrico ainda está diretamente baseada na fermentação de mosto por meio de leveduras. O mosto de fermentação filtrado apresenta concentrações do ácido entre 8 e 15% m/v e pH entre 1,6 e 2,6 (LIMA *et al.*, 1975; RÖHR *et al.*, 1983; GARIBAY *et al.*, 1993). A produção industrial de ácido cítrico se dá, principalmente, pela fermentação da

sacarose por fungos do gênero *Aspergillus*, em especial o *Aspergillus niger*. Após a fermentação, o ácido produzido precisa ser recuperado. A rota convencional para tal recuperação é sua precipitação com hidróxido de cálcio. Na sequência, o ácido cítrico é regenerado pela adição de ácido sulfúrico ao precipitado (reprotonação do ácido). Na etapa final, o ácido é cristalizado e seco. O principal problema associado a esse processo é a elevada produção de sulfato de cálcio (gesso) e a necessidade do uso de resinas para a purificação das fases líquidas obtidas no processo. Conseqüentemente, processos alternativos para a recuperação de ácido cítrico e sua extração a partir de mostos fermentados têm sido desenvolvidos. Em recentes estudos envolvendo a extração de ácido cítrico, cabe ressaltar o uso de eletrodialise com membrana bipolar (SUN *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2017) e a extração reativa usando uma amina terciária e CO₂ supercrítico (DJAS & HENCZKA, 2016). Konzen (2013) obteve bons resultados para a extração de ácido cítrico, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, em uma coluna mecanicamente agitada, usando um solvente composto pelo extratante Alamine[®] 336, pelo surfatante Infineum 9268 (poliisobutenoaminado) e pelo diluente Exxsol[™] D240/280. A Alamine[®] 336 é uma amina terciária C8-C10, constituída principalmente pela trialkilamina (mais que 95%).

Na extração por solvente, um dos métodos alternativos à precipitação, o mosto de fermentação filtrado é colocado em contato com uma fase orgânica (solvente). Essas fases são mutuamente imiscíveis, e o ácido cítrico é extraído seletivamente do mosto para o solvente. Esse processo é aplicável quando o mosto contém quantidades reduzidas de impurezas, pois os solventes utilizados podem coextrair outros componentes contidos no meio além do ácido cítrico, como, por exemplo, o ácido oxálico, que pode ser formado se ocorrer algum descontrole no processo fermentativo. Outra questão a ser acompanhada é a presença de sólidos no mosto que prejudica a etapa de extração. Dessa forma, o processo de fermentação e a filtração do mosto devem ser adequadamente realizados antes de se proceder à extração de ácido cítrico.

A principal vantagem do processo de extração por solvente é não utilizar hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico como na precipitação. Além disso, ele não gera subprodutos como o sulfato de cálcio (YOKOYA, 1992). Apesar de a extração por solvente já ser aplicada industrialmente à separação de ácido cítrico, o acesso às condições industriais ou à composição do processo é bastante restrito (ANASTASSIADIS *et al.*, 2008). Segundo Pazouki e Panda (1998), entre inúmeras patentes referentes a esse assunto, somente aquelas que utilizam amina terciária como extratante e realizam a reextração com água a alta temperatura apresentam

condições viáveis à aplicação industrial. A razão para isto é que a extração de ácido cítrico com amina terciária é exotérmica, ou seja, é maior em menores temperaturas (BÍZEK *et al.*, 1992a).

Processos que utilizam a trioctilamina (TOA), uma amina terciária, como extratante, requerem o uso de um diluente que tenha grande afinidade pelo complexo (comumente solventes orgânicos mais polares), ou o uso de um diluente alifático com um modificador, para que não haja a formação de terceira fase no processo. Existem registros na literatura de estudos da extração de ácido cítrico com a trioctilamina associada a clorofórmio (PROCHÁZKA *et al.*, 1997; MAURER, 2006; KIRSCH & MAURER, 1998), ao MIBK (PROCHÁZKA *et al.*, 1997; MAURER, 2006; NIKHADE *et al.*, 2004), a álcoois (MALMARY *et al.*, 2001; BRESSLER & BRAUN, 1999), e utilizando, como diluentes, óleos vegetais como o de farelo de arroz, de girassol, soja e de gergelim (KESHAV *et al.*, 2012).

A utilização de colunas de extração para promover a separação de espécies em diferentes meios tem se tornado cada vez mais comum em operações de extração líquido-líquido industriais. Existe, hoje, uma grande diversidade de colunas desenvolvidas de modo a atender diferentes processos. Aliado a isto, o estudo das condições de escoamento e transferência de massa no interior das colunas tem tornado crescente a aplicação desse tipo de equipamento nas indústrias química, farmacêutica, hidrometalúrgica, petroquímica entre outras (PRATT & STEVENS, 1992; CAVERS, 1991; MÍŠEK & MAREK, 1991; LOGSDAIL & SLATER, 1991; MONHEMIUS, 1975). Dentre as colunas, as agitadas são as mais indicadas para aplicações que requerem um contato mais efetivo entre as fases, por propiciarem maiores áreas interfaciais e melhor homogeneização do meio. Cabe ressaltar que, na operação em colunas, a avaliação do comportamento hidrodinâmico de um dado sistema líquido-líquido, da distribuição do tamanho de gotículas de fase dispersa e da transferência de massa no seu interior é de fundamental importância tanto para se estabelecer condições adequadas de operação (aumentar a eficiência do equipamento), quanto para o dimensionamento adequado de uma unidade industrial a partir de dados obtidos em escala piloto.

Tendo em vista não terem sido encontrados registros de estudos envolvendo a extração de ácido cítrico, pela técnica de extração líquido-líquido, em uma coluna do tipo Kühni, e por não estarem disponíveis os resultados obtidos pelas grandes empresas (ANASTASSIADIS *et al.*, 2008), o presente trabalho teve como principal objetivo o estudo da extração de ácido cítrico com Alamine[®] 336, o qual foi conduzido em duas etapas: um estudo em bancada com ensaios descontínuos, em estágio único, e, na sequência, a realização de ensaios contínuos em coluna mecanicamente agitada.

O trabalho em tela se divide em 8 capítulos e 2 apêndices. O primeiro capítulo é uma breve introdução ao estudo aqui apresentado. No segundo, são destacados os objetivos geral e específicos deste estudo. O terceiro capítulo é uma revisão bibliográfica sobre ácido cítrico, abordando sobre aspectos gerais do ácido, seu histórico, aplicações e processos de extração com destaque para a extração de ácido cítrico por solvente com aminas. No quarto capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no presente trabalho e, no quinto, os resultados devidamente analisados e discutidos. O capítulo 6 são as conclusões deste estudo, o capítulo 7 as sugestões para trabalhos futuros e, no oitavo, encontram-se as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Os apêndices A e B referem-se ao método de determinação do ácido cítrico e à preparação de soluções diversas/dosagens.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o processo de extração líquido-líquido de ácido cítrico, a partir de soluções sintéticas de ácido cítrico, com concentrações características de mostos fermentados (10% m/v). Para tal, o estudo se dividiu em duas partes: ensaios descontínuos, em estágio único, realizados em bancada; e ensaios contínuos em coluna mecanicamente agitada do tipo Kühni.

Sendo assim, os objetivos específicos dos ensaios de bancada foram:

- avaliar diferentes fases orgânicas para realizar a extração de ácido cítrico;
- definir a proporção dos componentes da fase orgânica selecionada para os ensaios contínuos em coluna;
- avaliar os parâmetros termodinâmico (constante de equilíbrio) e cinéticos (constantes das velocidades das reações de extração direta e inversa) para as condições definidas anteriormente.

Os objetivos específicos dos ensaios em coluna foram:

- avaliar, para diferentes razões volumétricas das fases dispersa (orgânica) e contínua (aquosa) (F_d/F_c), os perfis de concentração de ácido cítrico nas fases dispersa e contínua, o *hold up* da fase dispersa, a velocidade de deslizamento, a distribuição do tamanho das gotículas de fase dispersa e o seu diâmetro médio, a área interfacial e, por fim, o coeficiente global de transferência de massa.

3. ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) é um ácido triprótico, com fórmula molecular $C_6H_8O_6$ e cuja fórmula estrutural está apresentada na FIGURA 3.1.

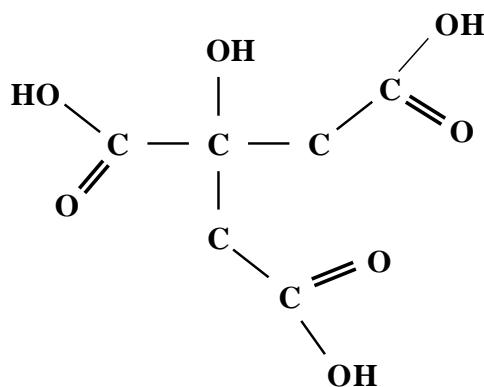


FIGURA 3.1 – Fórmula estrutural do ácido cítrico

O ácido cítrico está presente em diversas frutas, vegetais e no leite, com destaque para as frutas cítricas. Seu nome provém do latim *citrus*, que quer dizer cidra. *Citrus* é ainda o gênero de plantas, do qual a laranja, a mexerica, o limão e a própria cidra fazem parte. Foi descoberto no século 8 d.C., pelo alquimista islâmico Abu Musa Jabir ibn Hayyan e foi o primeiro ácido a ser isolado, em 1784, pelo químico Sueco Carl Wilhelm Scheele (WIJK, 2014). É o acidulante alimentar mais utilizado, tendo como principais concorrentes os ácidos fosfórico, tartárico, DL-málico, fumárico e láctico.

Cerca de 75% da produção mundial de ácido cítrico é utilizada na fabricação de alimentos e bebidas (IHS, 2015). As vendas de ácido cítrico foram avaliadas em 2.756,5 milhões de dólares em 2015 e estima-se que chegue a 4.494,8 milhões de dólares em 2026 (FMI, 2016). Um dos principais motivos do crescimento no consumo mundial de ácido cítrico são as regulações ambientais para substituição do ácido fosfórico e seus derivados, que provocam eutrofização dos recursos hídricos (IHS, 2015; FMI, 2016).

As principais empresas produtoras de ácido cítrico são: ADM (Estados Unidos), Anhui BBKA Biochemical (China), Biacore (Itália), Cargill (Estados Unidos), Citrique Belge (Bélgica), Gadot Biochemical Industry (Israel), Jungbunzlauer (Suíça), Pfizer (Estados Unidos) e Tate & Lyle (Estados Unidos) (VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

Segundo a Associação Brasileira de Indústrias Químicas (ABIQUIM, 2017), há duas empresas produtoras de ácido cítrico no Brasil: Cargill e Tate & Lyle, ambas com sede no estado de São Paulo. Em uma entrevista para a revista Food Ingredients Brasil (FIB, 2013), Oreste Fieschi que, na época, ocupava o cargo de Senior VP & General Manager - Special Food Ingredients - Latin América da Tate & Lyle, relata que a disputa no mercado de ácido cítrico era acirrada e que a Tate & Lyle ocupava a segunda posição no Brasil. Mas a Tate & Lyle Brasil S.A. é a líder global no fornecimento de ingredientes e soluções para os setores de alimentos e bebidas (TATE & LYLE, 2017). A unidade de produção da Cargill foi inaugurada em maio de 2000, em Uberlândia, como parte de um programa de ampliação do complexo industrial da empresa em Uberlândia (MG), que conta também com unidades de processamento de soja e milho (DIÁRIO, 2000). O ácido cítrico nessa unidade é produzido a partir da cana-de-açúcar adquirida em Minas Gerais e a produção destinada tanto ao mercado interno quanto à exportação. O intuito era suprir a demanda do Brasil pelo ácido cítrico, que à época importava 100% da sua necessidade e ser, ainda, o terceiro maior fornecedor mundial do produto. No final de 2011, devido à desigualdade de preços praticados na importação do ácido cítrico da China e o consequente aumento da compra do produto asiático, houve um prejuízo das empresas brasileiras desse segmento, e a Cargill, pela primeira vez desde 2000, deu férias coletivas a todos os funcionários que trabalhavam nesse departamento devido à queda na produção, como uma ação preventiva. A Associação Brasileira da Indústria de Ácido Cítrico e Derivados (ABIACID) buscou, então, com o governo federal, uma solução para evitar que as importações do produto prejudicassem ainda mais a produção interna de ácido cítrico, solicitando que o preço do produto vindo da China fosse compatível com o do mercado brasileiro. De 2009 a 2012, as importações de ácido cítrico chinês triplicaram e, em janeiro de 2012, representavam 60% do consumo nacional. Houve denúncia de *dumping* por parte de algumas empresas. Após a análise do processo, ficou determinada, preliminarmente, a existência de *dumping* nas exportações de ACSM da China para Brasil, e de dano à indústria doméstica decorrente de tal prática. Assim, a CAMEX (Câmara de Comércio Exterior), que faz parte do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, propôs a aplicação de medida *antidumping* provisória, por um período de até seis meses, às importações brasileiras de ácido cítrico, citratos de sódio, citratos de potássio, citratos de cálcio e misturas de ácido cítrico com citratos de sódio, citratos de potássio ou citratos de cálcio, misturas desses sais de ácido cítrico, ou ainda mistura destes com açúcar, originárias da República Popular da China, Para as demais empresas, não incluídas na seleção, aplicou-se um redutor de 10% sobre a margem de *dumping* apurada para esse grupo, de acordo com a RESOLUÇÃO Nº 6, DE 25 DE JANEIRO DE 2012 (CAMEX, 2012).

A acidez do ácido cítrico é devida aos três grupos carboxilas (-COOH). Cada um destes pode perder um próton em solução. Como consequência, podem formar os diversos íons citrato, que são bons controladores de pH de soluções ácidas. Os íons citratos formam sais com muitos íons metálicos. O citrato de cálcio ou "sal amargo", por exemplo, é um importante citrato, que se utiliza geralmente na preservação e condimentação dos alimentos. Além disso, os citratos podem quelar íons metálicos, e ser utilizados como conservantes e abrandadores de água (FANI, 2011).

Na temperatura ambiente, o ácido cítrico é um pó cristalino branco. Pode existir na forma anidra (sem água), ou como monohidrato que contém uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico. A forma anidra se cristaliza em água quente, enquanto a forma monohidratada do ácido cítrico se cristaliza em água fria. Quando aquecido acima de 175 °C, o ácido cítrico se decompõe produzindo dióxido de carbono e água.

Algumas das propriedades físico-químicas desse ácido estão apresentadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Propriedades físico-químicas do ácido cítrico

<i>Propriedades</i>	Valor
<i>Massa Molar</i> *	192,12 g.gmol ⁻¹
<i>Ponto de fusão</i> *	153°C
<i>Ponto de ebulição</i> *	Decompõe-se a 175°C
<i>Densidade</i> *	1,542 g.mL ⁻¹ (20°C)
<i>Solubilidade em água</i> *	207,7 g / 100 g de água (25°C)
<i>Solubilidade em etanol</i> *	76 g / 100 g de etanol (15°C)
<i>Solubilidade em éter etílico</i> *	2 g / 100 g de éter etílico (15°C)
<i>pKa₁</i> **	3,128 (25°C)
<i>pKa₂</i> **	4,761 (25°C)
<i>pKa₃</i> **	6,396 (25 °C)

FONTE: *PERRY (2008); **BATES & PINCHING (1949)

3.1 Aplicações do Ácido Cítrico

O ácido cítrico é um material rentável com uma vasta gama de aplicações em diversas indústrias, como alimentícia e de bebidas, alimentação animal, metalúrgica e outras (FMI, 2016). Cerca de 70% da produção desse ácido é utilizada pela indústria de alimentos, 12% pela indústria farmacêutica e 18% por outras indústrias.

Na indústria de bebidas, é extensivamente utilizado em bebidas gaseificadas para dar sabor e propriedades de tamponamento, o que auxilia na retenção de carbonatos. No caso das bebidas não-gaseificadas e bebidas em pó, atua como agente flavorizante, realçador de sabor e controlador de pH. É utilizado em vinhos para inibir sua oxidação, reequilibrar a sua acidez com o propósito de estabilizá-los contra uma eventual casse férrica (turvação do vinho devido ao elevado teor de ferro nele presente). Sua adição nessa bebida diminui os riscos de cristalizações tartáricas, pois o sal formado é solúvel, ao contrário do bicarbonato de potássio. Essa adição é autorizada até a dose máxima de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ou desde que o seu teor no vinho não ultrapasse $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Na fabricação de xaropes, é o acidulante ideal, em vista de sua alta solubilidade. Também aumenta a eficácia de conservantes (FANI, 2011; WIJK, 2014).

No processamento de frutas e vegetais, inibe reações enzimáticas que podem causar a deterioração da cor e sabor; além de proteger o ácido ascórbico. Atua como emulsificante em sorvetes e, no processamento de queijos, atua como agente acidificante e como antioxidante. Na indústria de conservas, é utilizado para reduzir o processamento térmico e para evitar oxidação enzimática e degradação da cor, como, por exemplo, em cogumelos, feijão e milho. Na indústria de confeitos, os citratos são utilizados no controle da inversão de açúcar, otimizam as características de fixação de gel, fornecem acidez e realçam o sabor. Na indústria de doces e geleias, é utilizado para fornecer acidez e controlar o pH na gelificação. A estabilidade de alimentos congelados é otimizada pela presença de ácido cítrico. O ácido cítrico também é utilizado na indústria de frutos do mar para evitar a descoloração e o desenvolvimento de odores e sabores por quelação dos metais-traço que catalisam estas reações (FANI, 2011; WIJK, 2014).

Na indústria farmacêutica, as aplicações englobam antiácidos, cremes dentais, agentes aromatizantes e estabilizantes, entre outras. Em xampus, condicionadores e cosméticos, são utilizados como aromatizantes, sequestrantes e tampões (GVR, 2017).

O ácido cítrico e seus derivados também são utilizados em sabões e detergentes para controlar o crescimento de microrganismos, ajustar o pH e, em detergentes líquidos concentrados, o ácido é utilizado associado a zeólitas na substituição de fosfatos (IHS, 2015).

O ácido cítrico é, ainda, utilizado na indústria agrícola na determinação de micronutrientes em fertilizantes (FANI, 2011; WIJK, 2014).

3.2 Histórico do Ácido Cítrico

O farmacêutico sueco Carl Wilhelm Scheele foi o primeiro a isolar o ácido cítrico cristalino a partir de suco de limão, em 1784. Vários químicos já haviam tentado, sem sucesso, cristalizar o ácido cítrico por evaporação. Segundo Wisniak (2009), Scheele acreditava que o motivo era a presença de impurezas que prejudicavam o processo. Para superar o problema, ele, primeiramente, aqueceu o sumo de limão sem sólidos até o seu ponto de ebulição, adicionando, em seguida, cal (calcário), sob agitação contínua e, depois, deixou a mistura resfriar. Cal saturada com o ácido dos limões (citrato de cálcio) se assentou na forma de pó pesado. O pó foi lavado com água várias vezes e, em seguida, tratado com ácido sulfúrico diluído. O precipitado de sulfato de cálcio foi separado por filtração e o filtrado límpido foi evaporado até se cristalizar em pequenos cristais (SCHEELE, 1784).

A produção comercial de ácido cítrico começou com John e Edward Sturge, na Inglaterra, em 1826, usando, como matéria-prima, suco de frutas cítricas italianas importadas. Com a crescente importância comercial do ácido cítrico, os cultivadores italianos passaram a produzir o citrato de cálcio, formaram um cartel e monopolizaram a venda de citrato de cálcio no século XIX (WIJK, 2014). Como em qualquer monopólio, o preço do ácido cítrico se tornou muito elevado, motivando os empreendedores da época a buscarem fontes alternativas do produto. Não encontrando outras plantas das quais o ácido cítrico pudesse ser extraído, as atenções se voltaram para os então recentes avanços da química e da microbiologia.

Em 1834, o químico alemão Justus von Liebig identificou a estrutura do ácido cítrico e descobriu que se tratava de um ácido tribásico. Em 1893, seu compatriota microbiologista Carl Wehmer observou o aparecimento desse ácido durante o crescimento de fungos em uma solução de açúcar. Entretanto, a produção microbiana do ácido cítrico não chegou a ser industrialmente importante até a Primeira Guerra Mundial, quando foram interrompidas as exportações italianas de limões. O químico americano James Currie (1917) descobriu que certos cultivos de *Aspergillus niger* podiam ser produtores eficientes de ácido cítrico, e a indústria Pfizer começou a produção em escala industrial usando essa técnica anos mais tarde.

Desde 1930, com a implantação em escala industrial, o processo de produção de ácido cítrico por via fermentativa tem sido o método mais econômico para a obtenção desse ácido, substituindo a extração a partir de frutas cítricas, empregada até então. O mosto de fermentação filtrado apresenta concentrações entre 8 e 15% m/v e pH entre 1,6 e 2,6 (LIMA *et al.*, 1975; RÖHR *et al.*, 1983; GARIBAY *et al.*, 1993).

Vários pesquisadores, tendo em vista que a extração do ácido cítrico a partir das frutas não seria capaz de suprir o seu consumo, estudaram métodos de obtenção desse ácido por síntese. No entanto, nenhuma das tentativas se mostrou viável para produção industrial, principalmente por razões econômicas, devido ao material de partida ser, em geral, mais caro do que o produto. O baixo rendimento devido ao grande número de etapas e as precauções necessárias para manusear materiais perigosos envolvidos na síntese foram outros fatores negativos da obtenção do ácido cítrico por síntese (KRISTIANSEN *et al.*, 1998).

3.3 Fermentação

Um grande número de microrganismos, incluindo fungos e bactérias, tem sido estudado para a obtenção de ácido cítrico: *Arthrobacter paraffinens*, *Bacillus licheniformis*, *Corynebacterium ssp.*, *Aspergillus niger*, *A. aculeatus*, *A. carbonarius*, *A. awamori*, *A. foetidus*, *A. fonsecaeus*, *A. phoenicis*, *Penicillium janthinellum*, *Candida tropicalis*, *C. oleophila*, *C. guilliermondii*, *C. citroformans*, *Hansenula anomala* e *Yarrowia lipolytica*. A maioria deles, no entanto, não tem apelo comercial. O fungo *Aspergillus niger* tem se mantido industrialmente pelo fato de produzir uma maior quantidade de ácido por unidade de tempo e por sua capacidade de fermentar matérias-primas de baixo custo (SOCCOL *et al.*, 2006).

A produção por fermentação pode ser dividida em três fases, que incluem preparação e inoculação da matéria-prima, fermentação e recuperação do produto. Há três processos fermentativos que podem ser utilizados: fermentação submersa, fermentação superficial e fermentação em estado sólido (processo Koji) (YOKOYA, 1992).

Estima-se que 80% da produção mundial de ácido cítrico seja via fermentação submersa. Requer instalações mais sofisticadas e um rigoroso controle. Pode ser operada por batelada ou de forma contínua e apresenta as vantagens de requerer menor custo de mão-de-obra e menores riscos de contaminação (SOCCOL *et al.*, 2006).

A fermentação superficial é o processo tradicional de produção e o primeiro a ser aplicado industrialmente. É ainda empregado por empresas de pequeno e médio porte, pois necessita de menores gastos com instalação e energia. O processo é realizado em câmaras, em que um grande número de bandejas é arrumado na forma de prateleiras. As bandejas são confeccionadas em alumínio de alta pureza, polietileno ou aço especial, sendo as de aço as que apresentam maiores rendimentos. Sobre as câmaras, que são mantidas sempre sob condições assépticas, há circulação de ar, que passa por filtros bacteriológicos. O ar, também, atua no controle de umidade e temperatura. Os principais contaminantes são fungos do gênero *Penicillium*, outras espécies do gênero *Aspergillus niger* e bactérias lácticas (SOCCOL *et al.*, 2006).

A fermentação em estado sólido, também conhecida como processo Koji, foi desenvolvida no Japão, onde as matérias-primas, disponíveis em grande quantidade, eram restos de frutas e farelo de arroz. É o processo mais simples para a produção de ácido cítrico com a vantagem de poder utilizar resíduos agroindustriais. É um processo caracterizado pelo fato dos microrganismos se desenvolverem em um ambiente com pouca água e os materiais utilizados atuarem como suporte e fonte de nutrientes. Tem grande similaridade com o processo de fermentação superficial. O substrato sólido é molhado até cerca de 70% de umidade, dependendo do material e da capacidade de absorção (SOCCOL *et al.*, 2006; ANASTASSIADIS *et al.*, 2008; VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

Em todos os processos, a fermentação é influenciada pelos nutrientes disponíveis no meio: fontes de carbono, nitrogênio, fósforo, elementos traço (zinco, manganês, ferro, cobre e magnésio) (SOCCOL *et al.*, 2006; ANASTASSIADIS *et al.*, 2008, VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

O pH influencia fortemente a produção de ácido cítrico, podendo haver, dependendo de seu valor, a formação de outros ácidos/sais. A partir do controle do pH com sais inorgânicos, é possível variar, por exemplo, a proporção de ácido cítrico e oxálico formados. Um pH mais baixo favorece a formação de citrato e suprime a formação de oxalato, além de minimizar as chances de contaminação (PRESCOTT & DUNN, 1959, VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

Segundo Anastassiadis *et al.* (2008), não se têm disponíveis os resultados obtidos pelas grandes empresas produtoras de ácido cítrico, mas os autores acreditam que o mosto de fermentação contenha 150-180 g.L⁻¹ (15 a 18% m/v) de ácido cítrico, em um processo de batelada de 5 a 10 dias, utilizando o *Aspergillus niger*. Saliente-se que alguns autores, conforme mencionado anteriormente, reportam que o mosto de fermentação filtrado apresenta

concentrações entre 8 e 15% m/v e pH entre 1,6 e 2,6 (LIMA *et al.*, 1975; RÖHR *et al.*, 1983; GARIBAY *et al.*, 1993).

3.4 Rota Clássica de Extração de Ácido Cítrico (Precipitação)

O método clássico de extração do ácido cítrico é a precipitação. Nesse processo, é adicionado hidróxido de cálcio ao mosto, a fim de se formar citrato de cálcio sólido. O precipitado é, então, filtrado e lavado, com água, várias vezes e, posteriormente, segue para um acidulador, onde é tratado com ácido sulfúrico. A reação entre o ácido sulfúrico e o citrato de cálcio promove a recuperação do ácido cítrico em solução e forma sulfato de cálcio (gesso). A solução é novamente filtrada para remoção do sulfato de cálcio. O licor é, então, colocado em cristalizadores a vácuo, normalmente entre 20 e 25°C, para obtenção do ácido cítrico monoidratado e, acima de 36,5°C, para obtenção da forma anidra. Os cristais são separados da solução por centrifugação e secos abaixo de 36,5°C, no caso da forma monoidratada e, acima dessa temperatura, para a forma anidra, geralmente em um secador de leito móvel (*bed flowing dryer*) (PAZOUKI & PANDA, 1998; SOCCOL *et al.*, 2006; ANASTASSIADIS *et al.*, 2008, VANDENBERGHE *et al.*, 2017).

Pela rota clássica, são obtidos dois tipos de resíduos: o dos microrganismos que contém proteínas, aminoácidos, matérias inorgânicas, açúcar, coloides, pigmentos, etc., e o outro formado por gesso (PAZOUKI & PANDA, 1998).

3.5 Métodos Alternativos à Rota Clássica de Extração do Ácido Cítrico

Os processos abaixo descritos têm a vantagem, em relação à precipitação, de não fazer uso de hidróxido de cálcio e de ácido sulfúrico e, portanto, não gerar sulfato de cálcio como resíduo (YOKOYA, 1992; SOCCOL *et al.*, 2006).

Konzen (2000) estudou a extração de ácido cítrico, por meio de ensaios descontínuos em bancada, utilizando a *técnica de membranas líquidas surfatantes*, uma técnica semelhante à extração líquido-líquido, em que a extração e a reextração ocorrem simultaneamente em um mesmo reator. A fase alimentação era uma solução de ácido cítrico 10% m/v; a fase orgânica, denominada no processo fase membrana, era composta pelo extratante Alamine[®] 336 (amina terciária), um diluente (Exxsol[™] D240/280) e um surfatante (ECA 4360 – uma poliamina) para

estabilizar o sistema de membranas líquidas surfatantes; e a fase de reextração era composta por uma solução 4 mol.L^{-1} de acetato de sódio. Como nesse processo, o soluto é extraído na interface fase alimentação/fase membrana e reextraído na interface fase membrana/solução de reextração, simultaneamente, o solvente atua apenas como um transportador do soluto, extraindo-o e reextraindo-o enquanto o processo durar. Com isso, é menor a tendência à formação de terceira fase. Nesse trabalho, os parâmetros investigados foram o pH da alimentação, as concentrações de extratante e de surfatante, a velocidade de agitação durante a permeação e o tempo de ensaio. As melhores condições obtidas para esses parâmetros foram 2,5, 20% m/m, 2% m/m, 145 rpm e 10 min, respectivamente, e a extração de ácido cítrico para essa condição foi de 50%. As determinações de ácido cítrico foram realizadas nas fases aquosas, por titulação complexométrica com íons cobre, utilizando murexida como indicador.

Djas e Henczka (2016) estudaram a extração de ácido cítrico, de uma solução aquosa contendo entre $0,01$ a $1,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,19% a 20% m/v) desse ácido, por *extração reativa utilizando fluido supercrítico*, tendo a trioctilamina (TOA) como extratante e o dióxido de carbono supercrítico como diluente. Foram avaliadas pressões entre 8 e 16 MPa e temperaturas entre 35 e 65 °C. Os autores observaram que as extrações eram maiores em temperaturas mais baixas e pressões mais altas, devido à reação de extração ser exotérmica e ao aumento da solubilidade da amina no CO_2 supercrítico, respectivamente. Para uma concentração inicial de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ (9,6% m/v), os autores encontraram um percentual de extração de 60%.

Sun *et al.* (2016) estudaram a extração de ácido cítrico utilizando *eletrodialise com membrana bipolar*. A eletrodialise é uma operação na qual se faz a separação parcial dos componentes de uma solução iônica induzida por uma corrente elétrica. Segundo os autores, esse processo tem como vantagens, em relação à produção tradicional de ácidos orgânicos, não gerar gases ou subprodutos, apresentar menor queda de tensão, melhor utilização de energia, economia de espaço e ser de fácil instalação e operação. É importante salientar que essa técnica pode produzir os ácidos orgânicos a partir dos seus sais. Os autores observaram que, a partir de uma solução 3,3%, é possível obter uma recuperação de 97% do ácido, utilizando uma densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2} . As concentrações de ácido cítrico foram determinadas por titulação com NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador. Luo *et al.* (2017) também avaliaram a recuperação de ácido cítrico por eletrodialise com uso de membrana bipolar. O estudo envolveu avaliar, para diferentes concentrações iniciais de citrato de sódio, o máximo de densidade de corrente atingida e a variação da concentração de ácido cítrico produzido ao longo do tempo de operação. Os autores conseguiram, a partir de uma solução $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de

citrato de sódio (9,6% m/v em termos de ácido cítrico), produzir uma solução contendo 0,44 mol.L⁻¹ de ácido cítrico.

A *extração líquido-líquido* (ELL) ou extração por solvente (SX), como é comumente conhecida, objeto deste trabalho, também é um dos processos que têm sido utilizados para a extração de ácido cítrico. Por essa técnica, a separação é promovida pelo contato entre a fase de alimentação e uma fase solvente orgânica (imiscível na primeira) responsável pela extração seletiva do soluto. Industrialmente, no caso do ácido cítrico, a alimentação é o mosto de fermentação filtrado e o soluto, o ácido. A transferência de componentes de uma fase para a outra é decorrente da diferença de potencial químico entre as duas fases. O processo aproveita as diferenças nas propriedades químicas dos componentes da fase alimentação e/ou diferenças na polaridade ou caráter hidrofóbico/hidrofílico para separá-los. O estado de equilíbrio depende da natureza das interações entre os componentes da fase alimentação e da fase solvente. A separação dos componentes presentes na fase alimentação é determinada pelas diferenças nessas interações. Ao final do processo, tem-se a fase solvente enriquecida no soluto de interesse, chamada de *extrato*, e a fase alimentação empobrecida nesse soluto, chamada de *refinado*. Um processo comercial quase sempre inclui duas ou mais etapas à operação de extração. Essas etapas são necessárias para tratar o refinado e o extrato a fim de isolar o componente desejado, recuperar o solvente e remover os componentes indesejáveis (TREYBAL, 1981; GREEN, 2008; MÜLLER, 2005).

Na FIGURA 3.2, está apresentado, esquematicamente, um fluxograma para a operação de extração líquido-líquido em estágio único. Nessa figura, *A* e *B* são os solventes, que devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si (um polar e outro apolar), e *C* é o soluto que se distribui entre os solventes durante a operação. De forma geral, uma solução de *A+C* é colocada em contato com o solvente *B* (que pode conter ou não um pouco de *A* e/ou de *C*). O soluto *C* é extraído pelo solvente *B* e, ao final do processo, são obtidos o refinado (solução *A+C*, mais diluída em *C* do que a solução alimentada) e o extrato (*B+C*, mais enriquecida em *C* do que antes da operação, podendo conter *A* dependendo do grau de imiscibilidade entre *A* e *B*) (TREYBAL, 1981). Na FIGURA 3.2, *C* e *c* referem-se ambos ao soluto de interesse *C*, porém quando maiúsculo significa que o soluto está em uma concentração mais alta e, minúsculo, em uma concentração mais baixa.

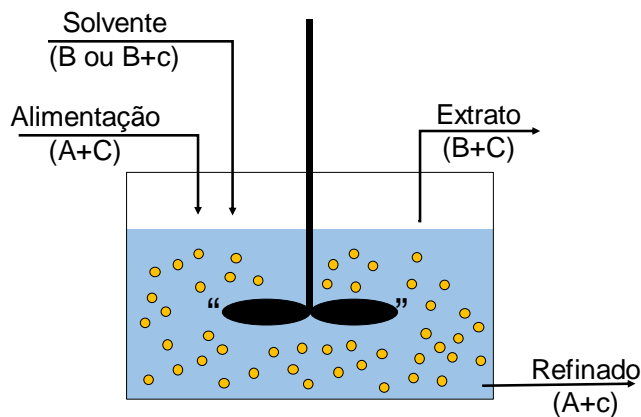


FIGURA 3.2 - Esquema da operação de extração líquido-líquido em um estágio.

Enquanto, em alguns casos, o solvente B é um único componente com afinidade pelo soluto C, em outros casos, é uma mistura, em que os componentes principais são:

- Extratante - substância responsável efetivamente pela extração. Como a operação ocorre em duas fases e a extração ocorre na interface, os extratantes utilizados têm que possuir características anfifílicas, além de grande afinidade pelo soluto de interesse;
- Diluente – responsável, principalmente, por ajustar características fluidodinâmicas e físico-químicas da fase solvente, uma vez que esta deve apresentar baixa viscosidade e grande diferença de densidade e imiscibilidade em relação à fase alimentação;
- Modificador - uma substância adicionada, quando necessário, para melhorar a solubilidade do extratante e do complexo extratante-soluto no diluente, o que promove, conseqüentemente, uma melhora na separação de fases.

A operação de extração líquido-líquido pode ser realizada em batelada ou em modo contínuo em misturadores/decantadores ou em colunas.

No presente trabalho, a fase alimentação era constituída de uma solução aquosa sintética de ácido cítrico. Na fase solvente foi utilizada Alamine[®] 336 como extratante e, em ensaios exploratórios, alguns outros reagentes e foram investigados diferentes diluentes e modificadores em ensaios descontínuos em bancada e contínuos em uma coluna mecanicamente agitada, conforme descrito no item 4.2.

O processo de extração líquido-líquido de ácido cítrico é aplicável industrialmente quando o líquido fermentável contém quantidades reduzidas de impurezas, pois os solventes utilizados podem extrair outros componentes contidos no meio além do ácido cítrico. O ácido

oxálico, por exemplo, pode ser formado se ocorrer algum descontrole no processo fermentativo, e pode ser coextraído pelo solvente. Outra questão a ser acompanhada é a presença de sólidos no mosto que prejudica a etapa de extração. Dessa forma, o processo de fermentação e a filtração do mosto devem ser adequadamente realizados antes de se proceder à extração de ácido cítrico.

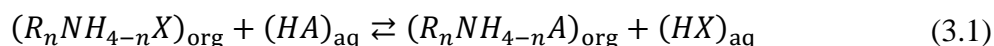
O ácido cítrico pode ser facilmente extraído utilizando diversos solventes orgânicos, como aminas alifáticas com alta massa molar, e solventes que contenham oxigênio elétron-doador ligado a fósforo, como, por exemplo, o tributilfosfato (TBP) (PAZOUKI & PANDA, 1998; ANASTASSIADIS *et al.*, 2008). O solvente para a extração desse ácido deve apresentar como características, além da alta capacidade de extração e seletividade, baixo preço e baixa toxicidade (principalmente quando o produto a ser obtido no processo é uma matéria-prima a ser utilizada na indústria alimentícia). Três outras propriedades importantes para a sua seleção são: um alto coeficiente de distribuição, ser facilmente reextraído com água e apresentar baixa tendência a formar emulsões (PAZOUKI & PANDA, 1998). Apesar de a extração por solvente já ser aplicada industrialmente à separação de ácido cítrico, o acesso às condições industriais ou à composição do processo é bastante restrito (ANASTASSIADIS *et al.*, 2008).

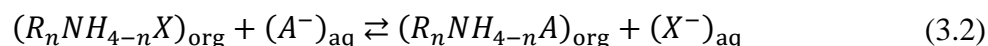
3.6 Extração Líquido-Líquido de Ácido Cítrico em Escala de Bancada

O presente trabalho é um estudo da extração de ácido cítrico pela técnica de extração líquido-líquido, sendo parte em escala de bancada e parte em coluna mecanicamente agitada (modo contínuo). Assim, neste item, serão reportados trabalhos presentes na literatura revisada que tratam da extração líquido-líquido de ácido cítrico, todos em escala de bancada.

Eyal e Canari (1995) discutem que quatro mecanismos gerais podem determinar a extração de ácidos (orgânicos e inorgânicos) por aminas: troca aniônica, ligação por pares iônicos (associação iônica), formação de ligação de hidrogênio e solvatação.

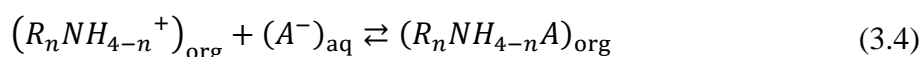
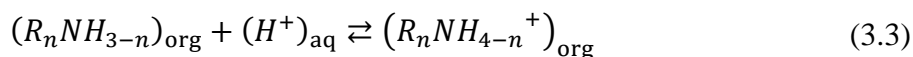
A troca aniônica ocorre quando o extratante é um sal de amina (não necessariamente quaternária) e o soluto a ser extraído é um ácido (EQUAÇÃO (3.1)) ou seu sal (EQUAÇÃO (3.2)).





Os processos de troca aniônica dependem da hidrofiliçidade, do pH da fase aquosa e dos valores de pK_a de $HA_{(aq)}$ e $HX_{(aq)}$.

Segundo os autores, para que ocorra a formação de ligação dos pares iônicos (associação iônica), a amina utilizada como extratante deve ser básica o suficiente para se ligar a um próton e formar o íon amônio (amina protonada) que, por sua vez, se liga a um ânion para manter a sua neutralidade. A protonação da amina é representada pela EQUAÇÃO (3.3) e a associação do par, iônico íon amônio e ânion do ácido, é representada pela EQUAÇÃO (3.4).



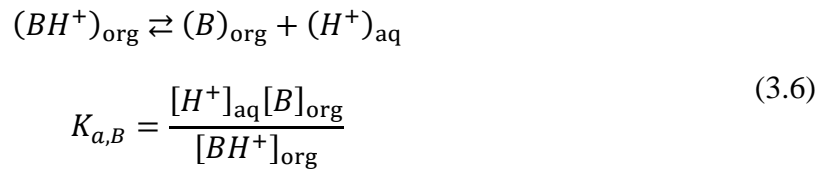
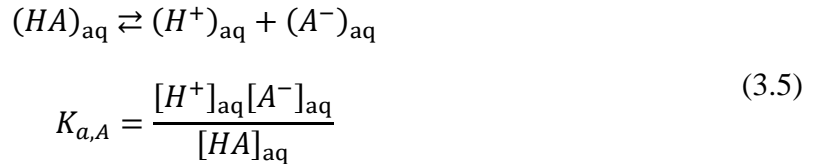
Eyal e Canari (1995) relatam, também, que podem ocorrer ligações de hidrogênio, de diversas formas. Uma amina que não é suficientemente básica para promover a dissociação do ácido pode se ligar a ele por meio de ligação de hidrogênio. No entanto, pares iônicos formados que contenham uma amina com elevada basicidade também podem, em muitos casos, formar ligação de hidrogênio com outra molécula do ácido. Há, ainda, a possibilidade de haver ligações de hidrogênio entre diferentes pares iônicos, entre um par iônico e um diluente básico ou ácido, ou com água coextraída.

O mecanismo de solvatação ocorre quando as moléculas do extratante atuam na substituição das moléculas de água de solvatação, sem uma interação específica.

Ainda segundo Eyal e Canari (1995), exceto em casos extremos (ácido forte muito diluído ou ácido muito fraco), a extração provavelmente se dará por mais de um mecanismo. A extração de ácidos orgânicos ocorre, na maioria das vezes, de forma intermediária entre a formação de pares iônicos e a ligação de hidrogênio e a distinção entre esses mecanismos não é clara. Nos dois casos, observa-se que a neutralidade das fases é mantida, mas verifica-se que quando há a formação de pares iônicos, o aumento da polaridade da fase orgânica é maior do que quando se tem somente ligação de hidrogênio. A energia liberada na neutralização de uma base forte em solução aquosa por um ácido forte é, na maioria dos casos, muito maior que a

liberada na formação de ligações de hidrogênio. Isto também é observado na neutralização de uma base na fase orgânica por um ácido oriundo da fase aquosa. Dessa forma, em muitos casos, o mecanismo predominante é o de formação de pares iônicos (EYAL & CANARI. 1995).

A dissociação de um ácido orgânico HA e a do íon amônio BH^+ podem ser representadas pelas EQUAÇÕES (3.5) e (3.6).



Igualando-se a concentração de prótons das EQUAÇÕES (3.5) e (3.6), obtém-se a EQUAÇÃO (3.7).

$$[H^+]_{aq} = \frac{K_{a,A}[HA]_{aq}}{[A^-]_{aq}} = \frac{K_{a,B}[BH^+]_{org}}{[B]_{org}} \quad (3.7)$$

Rearranjando a EQUAÇÃO (3.7), obtém-se a EQUAÇÃO (3.8) e, tirando-se o logaritmo, a EQUAÇÃO (3.9).

$$\frac{[BH^+]_{org}}{[B]_{org}} = \frac{K_{a,A}[HA]_{aq}}{[A^-]_{aq}K_{a,B}} \quad (3.8)$$

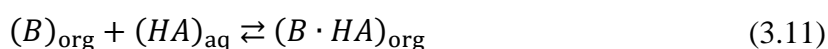
$$\log\left(\frac{[BH^+]_{org}}{[B]_{org}}\right) = \log\left(\frac{[HA]_{aq}}{[A^-]_{aq}}\right) + pK_{a,B} - pK_{a,A} \quad (3.9)$$

Dessa forma, observa-se que, para cada ácido, em um determinado pH e para uma determinada concentração de amina, a formação do íon amônio e, portanto, a extração pelo mecanismo de formação de pares iônicos (associação iônica) depende da concentração do ácido

não dissociado e das basicidades da amina e do ânion do ácido. Assim, se $pK_{a,B} \gg pK_{a,A}$, haverá uma predominância de íons $(BH^+)_{org}$ e $(A^-)_{aq}$, portanto, a formação de pares iônicos terá uma grande importância no mecanismo de extração (EQUAÇÃO (3.10) ou EQUAÇÃO (3.4)).



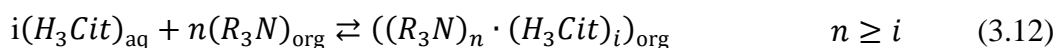
Por outro lado, se $pK_{a,B} \ll pK_{a,A}$, as espécies predominantes serão $(HA)_{aq}$ e $(B)_{org}$, de modo que a formação de ligação de hidrogênio terá maior importância na extração (EQUAÇÃO (3.11)).



Bízek *et al.* (1992a) estudaram a extração de ácido cítrico utilizando, como extratante, uma trialquilamina C7-C9 de origem russa, 1-octanol como modificador e n-heptano como diluente. O estudo englobou os efeitos da variação da concentração de modificador, da concentração de extratante e da variação da temperatura na extração de ácido cítrico e coextração de água, mantendo as demais variáveis constantes. Com o aumento da concentração de 1-octanol de 14,4 para 35,4% (percentuais mássicos na mistura entre 1-octanol e n-heptano, que os autores chamaram de solvente), utilizando uma concentração de trialquilamina igual a 0,8 mol por kg solvente e uma temperatura de 25°C, houve um aumento da concentração de ácido cítrico no extrato, mas pouco significativo em relação ao aumento da concentração de água (coextração). A título de exemplo, tem-se que, para um mesma concentração de ácido no refinado (0,2 mol.kg⁻¹), a concentração de ácido no extrato passou de 0,45 para 0,50 mol.kg⁻¹, ao passo que a concentração de água também no extrato passou de 0,80 para 1,6 mol.kg⁻¹, quando a concentração de modificador foi alterada de 14,4 para 35,4%. O efeito do aumento da concentração de amina (0,157 a 1,320 mol/kg de solvente) na extração de ácido cítrico, utilizando-se 18,8% de 1-octanol e uma temperatura de 25°C, foi mais significativo que o da variação de modificador. Também, nesse caso, o aumento, no extrato, de água coextraída foi maior que o aumento da concentração de ácido. Quanto ao aumento da temperatura, este desfavoreceu a extração de ácido cítrico, mas, por outro lado, reduziu a coextração de água. Para uma fase solvente com uma concentração de amina de 0,8 mol por kg de solvente e de modificador igual a 21,7% no solvente, para uma concentração de ácido cítrico na fase aquosa igual a 0,2 mol.kg⁻¹, a concentração, no extrato, de ácido cítrico passou de 0,50 mol.kg⁻¹ (25°C)

para $0,19 \text{ mol.kg}^{-1}$ (75°C), enquanto a água coextraída passou de 1,3 para $0,7 \text{ mol.kg}^{-1}$, respectivamente.

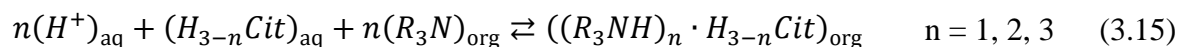
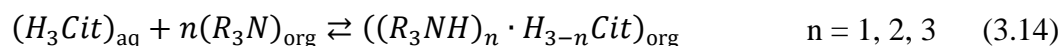
Apesar de Bízek *et al.* (1992a) relatarem sobre a dificuldade de se determinar, com exatidão, o mecanismo de extração do ácido cítrico utilizando amina terciária em n-heptano, eles consideraram, em todos os cálculos realizados, que a reação de extração do ácido cítrico ocorria pelo mecanismo de solvatação, havendo a formação de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio dos ácidos carboxílicos e o nitrogênio da amina (EQUAÇÃO (3.12)) com a retirada de moléculas de água. Nessa equação, n é o número de moléculas de amina que complexam com i moléculas de ácido cítrico. Como não foi observado um sobrecarregamento (*overloading*) da amina com o ácido, n é sempre maior que i , podendo ser 1, 2 ou 3. Em seus resultados, nesse mesmo trabalho, ou autores encontraram um valor de n igual a 1 ou 2 e um valor de i igual a 1.



Bízek *et al.* (1992a) descreveram, ainda, a possibilidade de se haver um equilíbrio entre os complexos obtidos por ligação de hidrogênio e por pares iônicos (EQUAÇÃO (3.13)).



Bízek *et al.* (1992b) realizaram um estudo da extração de ácido cítrico com a mesma amina (trialquilamina C7-C9 de origem soviética), mas em MIBK. O estudo consistiu na determinação da isoterma de equilíbrio (27°C), para uma concentração de amina de $1,30 \text{ mol por kg}$ de MIBK, e no desenvolvimento de um modelo matemático que explicasse essa extração. Os autores consideraram que os complexos eram formados entre uma ou mais moléculas de amina protonada e um íon citrato (de carga -1, -2 ou -3), sendo que a protonação da amina poderia ocorrer com um próton do ácido cítrico ou com íons hidrogênio da solução (EQUAÇÕES (3.14) e (3.15), respectivamente). Os autores acreditavam que o mecanismo mais importante na extração do ácido cítrico utilizando amina terciária em MIBK era o de formação de pares iônicos. No entanto, apresentaram duas equações para a reação: uma com o ácido não dissociado (EQUAÇÃO (3.14)) e outra com o ácido dissociado (EQUAÇÃO (3.15)), mas, a partir dos experimentos realizados, não verificaram distinção entre elas e concluíram que os coeficientes estequiométricos (n) mais prováveis eram 1 e 2.



Uma vez que o pK_a da trioctilamina (principal componente da Alamine[®] 336) é aproximadamente igual a 11 e que os valores de pK_a do ácido cítrico estão entre 3,0 e 6,5, acredita-se que o mecanismo de extração seja pela formação de pares iônicos (associação iônica). Paralelamente a isto, observou-se que o pH inicial da fase aquosa era de 1,5 e, em quase todos os experimentos, o pH final dessa fase aquosa foi menor que 3, portanto, o pH manteve-se abaixo do valor do pK_{a1} do ácido cítrico, o que indica que praticamente todo o ácido cítrico presente na fase aquosa estava na forma não dissociada. Dessa forma, acredita-se que a amina tenha reagido com o ácido não dissociado para a formação do complexo, segundo indicado pela EQUAÇÃO (3.14).

Poposka *et al.* (1998) avaliaram a cinética e o mecanismo de extração de ácido cítrico, utilizando trioctilamina (TOA) como extratante e isodecanol como modificador em um diluente parafínico. Verificaram que o comportamento cinético do sistema depende da composição da fase orgânica e da concentração inicial de ácido cítrico na fase aquosa. O mecanismo proposto foi o de solvatação com formação de complexos com razão amina/ácido 1/1 e 2/1, por meio de ligações de hidrogênio. As concentrações de ácido cítrico nas amostras de fase aquosa foram determinadas por titulação potenciométrica utilizando NaOH.

Canari e Eyal (2004) avaliaram o efeito da temperatura e das concentrações do extratante e do modificador na extração de ácido cítrico, utilizando, como extratante, a amina terciária Alamine[®] 304 da Henkel (tridodecilamina), 1-octanol (modificador) em um querosene com baixos teores em aromáticos (Parasol, da empresa Paz). Os ensaios foram realizados misturando-se 7 g de fase orgânica com 100 g de solução aquosa de ácido cítrico. Nos ensaios em que se avaliou a temperatura, foram utilizadas fases aquosas com diferentes concentrações (de próxima a zero a 4,0 mol.kg⁻¹) e uma fase orgânica constituída por 1,07 mol de amina por kg de solvente e 6% de 1-octanol em querosene, e foram determinadas as isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (50, 60, 75 e 92°C). Para concentrações de ácido cítrico na fase aquosa até 2,0 mol.kg⁻¹, quanto mais baixa a temperatura, maior a concentração de ácido cítrico na fase orgânica, no equilíbrio. No entanto, a partir dessa concentração, não houve diferença entre as isotermas obtidas. Acredita-se que, como a quantidade de extratante utilizada era muito

baixa, quando as soluções de ácido cítrico eram um pouco mais concentradas, a fase orgânica ficava saturada e a temperatura deixava de afetar o processo pela limitação de reagente. Os ensaios em concentrações mais baixas corroboram a premissa da reação de extração do ácido ser exotérmica. Utilizando concentrações de extratante de 0,20 a 1,0 mol.kg⁻¹, de 1-octanol de 0,31 a 2,0 mol.kg⁻¹ e de ácido cítrico na fase aquosa de 0,02 a 1,5 mol.kg⁻¹, verificaram que as extrações eram maiores a 30°C do que a 75°C, mas a diferença entre essas extrações diminuiu com o aumento de qualquer uma das variáveis (concentração de extratante, concentração de modificador e concentração de ácido na fase aquosa de alimentação). As determinações de ácido cítrico foram realizadas nas duas fases, aquosa e orgânica, por titulação com NaOH 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador e com adição de 2-propanol como cossolvente no caso da análise em fase orgânica.

Nikhade *et al.* (2004) realizaram a extração de ácido cítrico, inicialmente utilizando apenas MIBK, o qual não foi capaz de extrair o ácido. Em seguida, realizaram a extração do ácido com Alamine[®] 336 em MIBK, a 30°C, em *shaker*, por 12 h, seguida de uma decantação por 2 h. Foi feito um estudo do equilíbrio do sistema, para concentrações de extratante variando entre 0 e 30% v/v. Os autores verificaram que quanto maior a concentração de Alamine[®] 336, maior a concentração de saturação da fase orgânica. Além disso, para a faixa de concentrações estudada, observaram não haver diferenças no carregamento da amina (razão entre a concentração de ácido cítrico na fase orgânica e a concentração inicial da amina), independentemente da concentração de amina utilizada. Em outras palavras, para uma dada concentração de ácido na fase aquosa, quando a concentração de extratante dobrava, a concentração de equilíbrio na fase orgânica também era o dobro da anterior e o carregamento da amina não se alterava. Esses pesquisadores também realizaram um estudo cinético da extração de ácido cítrico, a partir de uma solução 0,2 kmol.L⁻¹ (~ 3,8% m/v), utilizando como fase solvente Alamine[®] 336 em MIBK. Os experimentos foram realizados em um tubo cilíndrico, com a agitação feita por uma hélice com 4 pás. Amostras foram retiradas de tempos em tempos por um ponto de amostragem na base do tubo, sem interrupção da agitação. Não observaram diferenças quando a agitação passou de 0,6 para 1,5 rps (Alamine[®] 336 = 10% v/v), mas verificaram um aumento na velocidade de reação ao aumentar a razão entre os volumes das fases orgânica e aquosa ($0,8 \leq V_{org}/V_{aq} \leq 1,2$) e ao aumentar a concentração de Alamine[®] 336 (5 a 30% v/v). As concentrações de ácido cítrico nas fases aquosas foram determinadas por titulação com NaOH e as na fase orgânica por balanço de massa.

Bauer *et al.* (1989) realizaram um estudo preliminar utilizando diferentes extratantes (TBP e aminas (primária, secundária, terciária e quaternária)) na extração de ácido cítrico. Verificaram que a amina primária apresentava um alto coeficiente de distribuição, mas promovia uma grande coextração de água. Já a amina secundária reagia com o ácido irreversivelmente, formando amidas. No caso da amina quaternária, apesar de ela apresentar um alto coeficiente de distribuição, verificou-se que, com o aumento do carregamento do extratante, a formação de emulsões estáveis era favorecida. Os autores não encontraram bons resultados utilizando TBP. Dessa forma, os pesquisadores direcionaram seus estudos para a amina terciária. A partir de um solvente composto por 30% v/v de Hostarex A 324 (uma amina terciária), 30% v/v de isodecanol em Shellsol T (40% v/v), eles determinaram a curva de equilíbrio para o sistema, para uma alimentação de $0,39 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido cítrico. Observaram que o carregamento máximo de ácido na fase orgânica era de $0,43 \text{ mol.L}^{-1}$ e que, seriam necessários 2 estágios teóricos para realizar a operação em contracorrente (refinado com concentração igual a 0 mol.L^{-1}). Caso a operação fosse realizada em cocorrente (razão das fases igual a 1/1), seria obtido um refinado igual a $0,032 \text{ mol.L}^{-1}$ para um estágio.

Com o objetivo de, durante a fermentação (*in situ*), realizar a extração de ácido cítrico com solventes menos tóxicos, Keshav *et al.* (2012) estudaram a extração desse ácido utilizando a amina terciária trioctilamina (TOA) associada a óleos vegetais (farelo de arroz, girassol, soja e gergelim). Os ensaios foram realizados em *shaker*, com água quente, por 6 h, e foram utilizadas concentrações de ácido variando de 0,1 a $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ e concentrações de TOA variando a 0,23 a $1,37 \text{ mol.L}^{-1}$. Embora a extração de ácido cítrico seja mais eficiente a baixas temperaturas, os autores acreditavam que, na faixa de operação do fermentador (30 a 40°C), não haveria uma redução excessiva da extração. Foram encontrados ótimos resultados nos ensaios realizados, no entanto, segundo os autores, o caminho a ser percorrido, para que o processo proposto possa ser empregado industrialmente, ainda é longo. As determinações de ácido cítrico foram realizadas por titulação ácido-base utilizando uma solução de NaOH.

Malmay *et al.* (2001) estudaram a extração de ácido cítrico utilizando triisooctilamina como extratante, 1-octanol como modificador e n-heptano como diluente. Os ensaios foram realizados a partir de uma solução aquosa com uma concentração de ácido de 5 g.L^{-1} (simulando resíduos aquosos de indústrias farmacêuticas, alimentícias e biotecnológicas). Os autores realizaram ensaios a 25°C , variando a concentração de extratante e mantendo a relação volumétrica entre extratante e modificador igual a 1/3. Considerando a reação entre a amina e o ácido cítrico como de solvatação, determinaram que, nessas condições, para cada molécula

de ácido cítrico, seriam necessárias 1,8 moléculas de triisooctilamina. As análises de ácido cítrico na fase aquosa foram realizadas por HPLC. Quanto à fase orgânica, foi feita uma reextração do ácido cítrico utilizando ácido sulfúrico e a determinação do ácido na fase aquosa resultante foi também realizada em HPLC.

Thakre *et al.* (2016) estudaram a extração de ácido cítrico utilizando diferentes fases orgânicas: TOA, Aliquat 336 (amina quaternária) e TBP como extratantes, associados a decanol, acetato de n-butila e benzeno como diluentes. Todos os ensaios foram realizados para fases aquosas com concentrações de ácido entre 0,2 e 0,8 mol.kg⁻¹. Inicialmente, avaliaram a extração utilizando somente os diluentes e verificaram, na faixa de concentrações do ácido estudada, que o decanol é capaz de extrair de 11 a 15% do ácido alimentado, o acetato de n-butila, de 9 a 13% e o benzeno, de 6 a 9%. Posteriormente, foram estudadas concentrações fixas dos extratantes TOA, Aliquat 336 e TBP, nos solventes citados, para a mesma faixa de concentrações iniciais de ácido cítrico (0,2 a 0,8 mol.kg⁻¹). Os resultados estão apresentados na TABELA 3.2. As maiores extrações foram obtidas com TOA (superiores a 85% para todos os solventes), destacando-se que o melhor solvente foi o acetato de n-butila, seguido, na ordem, do decanol e do benzeno. Para o extratante Aliquat[®] 336, os resultados com decanol e acetato de n-butila foram praticamente iguais. Thakre *et al.* (2016) avaliaram, também, como mudanças na concentração de todos os extratantes em decanol poderiam influenciar a extração de ácido cítrico e verificaram, para todos os casos, um aumento da extração com o aumento da concentração de extratante. As concentrações máximas utilizadas dos extratantes foram sempre menores do que as apresentadas na TABELA 3.2, exceto para o TBP, para o qual foi investigada, também, a concentração de 50% v/v, mas o percentual de extração, nesse caso, não superou 23%.

TABELA 3.2 – Percentuais de extração de ácido cítrico, para as diferentes fases orgânicas, utilizando concentrações de ácido cítrico iniciais de 0,2 a 0,8 mol.kg⁻¹.

Extratante	Concentração de extratante (% v/v)	Diluyente		
		Decanol	Acetato de n-butila	Benzeno
		Extração de ácido cítrico (%)		
TBP	30	9-14	11-16	3-5
TOA	20	87-95	93-96	85-90
Aliquat [®] 336	30	22-26	21-26	10-15

Procházka *et al.* (1997) avaliaram a extração de ácido cítrico utilizando, como extratante, uma trialkilamina C7-C9, de origem russa, MIBK ou clorofórmio como modificadores, e n-heptano como diluente. Os autores estudaram o carregamento da amina (Z = a razão entre a concentração de ácido cítrico na fase orgânica e a concentração inicial da amina), para diferentes concentrações iniciais de ácido cítrico, de trialkilamina (TAA) e dos modificadores. Verificaram que o aumento em qualquer uma das concentrações promovia um aumento do carregamento da amina (maior extração). As concentrações de ácido cítrico foram determinadas nas fases orgânica e aquosa, por titulação potenciométrica com metanolato de sódio em uma mistura 3:1 metanol/dimetilformamida. A água na fase orgânica foi titulada usando-se o método Karl Fischer e a concentração de amina na fase orgânica foi determinada por titulação potenciométrica com ácido perclórico em ácido acético.

Vaňura e Kuča (1976) avaliaram a extração de ácido cítrico a partir de uma solução de ácido cítrico puro, ou uma mistura equimolar de ácido cítrico/citrato de sódio, utilizando trilaureilamina em tolueno. Os ensaios foram realizados misturando-se iguais volumes de fase aquosa e fase solvente em vasos de extração, misturando-as por 2 h, em um *shaker* termostático a 25 °C. Após os ensaios, as fases foram centrifugadas para sua separação. Em seu estudo, esses pesquisadores calcularam que os complexos formados contêm p moléculas de ácido e $(p+1)$ moléculas de amina. Encontraram também, por um ajuste matemático, que os complexos mais prováveis entre o ácido e a amina eram 1/2, 2/3 e 5/6. As concentrações nas fases aquosas foram avaliadas por titulação com NaOH descarboxilada, usando fenolftaleína como indicador. As da fase orgânica, por uma titulação potenciométrica de duas fases com NaOH e, em muitos casos, também por uma titulação com metóxido de sódio 0,1M em piridina, utilizando azovioleta como indicador. As determinações de amina na fase orgânica foram realizadas por titulação com ácido perclórico em ácido acético usando cristal violeta (violeta de metila) como indicador.

Kirsch *et al.* (1997) estudaram o coeficiente de distribuição do ácido cítrico entre as fases orgânica e aquosa (D), utilizando trioctilamina em tolueno, clorofórmio ou MIBK. Os ensaios foram realizados colocando-se volumes iguais das duas fases em frascos de vidro, por 2 horas, sob agitação, imersos em um banho de água a 25 °C, com agitação. Os autores verificaram que, quando o clorofórmio ou o MIBK foram utilizados, os coeficientes de distribuição encontrados eram maiores quando as duas fases estavam mais diluídas, chegando, para uma concentração inicial de ácido cítrico na fase aquosa igual a 0,001 mol.kg⁻¹, próximo a 50 para uma concentração de extratante de 0,15 mol.kg⁻¹, e a mais de 100 para uma concentração de extratante igual a 0,72 mol.kg⁻¹. Para concentrações de ácido na fase aquosa

mais elevadas (5 mol.kg^{-1}), encontraram um coeficiente menor que 0,1 e um pouco acima do que 0,1 para as concentrações de extratante 0,15 e $0,72 \text{ mol.kg}^{-1}$, respectivamente. Quando o tolueno foi utilizado como diluente, o coeficiente de distribuição apresentou um ponto de máximo. Para a concentração de extratante igual a $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$, variando-se a concentração inicial de ácido cítrico na fase aquosa, o ponto de máximo para D foi de aproximadamente 0,5 para a concentração de ácido de $\sim 0,08 \text{ mol.kg}^{-1}$. Para a concentração de extratante igual a $0,72 \text{ mol.kg}^{-1}$, variando-se a concentração inicial de ácido cítrico na fase aquosa, o ponto de máximo foi em torno de 7 (concentração de ácido de $\sim 0,02 \text{ mol.kg}^{-1}$). As fases aquosas foram analisadas por titulação com NaOH e as fases orgânicas foram colocadas em contato com uma solução de NaOH e o excesso de NaOH foi titulado com ácido clorídrico. As concentrações foram confirmadas pelo balanço de massa, sendo que o erro não excedeu 3%.

Bressler e Braun (1999) estudaram a separação entre o ácido cítrico e o ácido itacônico, utilizando diferentes solventes, apresentando os coeficientes de distribuição para cada um dos ácidos e a seletividade (razão entre o coeficiente de distribuição do ácido itacônico pelo do ácido cítrico). Os ensaios foram realizados a $22 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir de uma solução contendo 50 mmol.L^{-1} de cada ácido ($\text{pH} = 2,40$) e um solvente, agitando-se 2 mL de cada uma das soluções por 30 min. Após o ensaio, o sistema foi mantido em repouso por 12 h, para decantação das fases e depois centrifugado. Como extratantes, foram utilizadas as aminas primária (Primene JM-T), secundárias (Amberlite LA-2, di-(2-etilhexil) amina), terciária (trioctilamina) e quaternária (cloreto de metiltriocilamina); os diluentes foram o 1-octanol e o diclorometano (DCM); e como aditivos o ácido di(etilhexil)fosfórico (D2EHPA) e o ácido dodecílico. Na Tabela 3.3, estão apresentados os resultados encontrados pelos autores. Bressler e Braun (1999) verificaram que a melhor condição para a separação entre os ácidos cítrico e itacônico é utilizando TOA em 1-octanol, em que é feita a extração do ácido cítrico. Caso seja necessário efetuar a extração do ácido itacônico, o recomendável é utilizar como solvente cloreto de metiltriocilamina (cloreto de MTOA) com D2EHPA em diclorometano (DCM).

Tabela 3.3 – Resultados encontrados por Bressler e Braun (1999).

Amina	Tipo de amina	Aditivo	Diluyente	Coeficiente de distribuição		Seletividade
				D _{cit}	D _{itac}	D _{itac} /D _{cit}
Primene JM-T	primária	-	1-octanol	17	13	0,8
Amberlite LA-2	secundária	-	1-octanol	113	63	0,6
Di-(2-etilhexil) amina	secundária	-	1-octanol	163	84	0,5
TOA	terciária	-	1-octanol	687	38	0,05
Cloreto de MTOA	quaternária	-	1-octanol	300	388	1,3
Primene JM-T	primária	DEHPA	1-octanol	0,3	2,2	7,3
TOA	terciária	DEHPA	1-octanol	0,9	2,6	2,9
Primene JM-T	primária	-	DCM	28	29	1,0
TOA	terciária	-	DCM	433	103	0,2
Cloreto de MTOA	quaternária	-	DCM	1084	262	0,2
Primene JM-T	primária	Ácido dodecílico	DCM	20	34	1,7
Primene JM-T	primária	DEHPA	DCM	5	21	4,2
Cloreto de MTOA	quaternária	DEHPA	DCM	4	47	11,8

3.7 Utilização de Colunas Mecanicamente Agitadas para a Operação de Extração Líquido-Líquido

A utilização de colunas de extração para promover a separação de espécies orgânicas ou inorgânicas, em diferentes meios, tem se tornado cada vez mais comum em operações de extração líquido-líquido industriais. A grande diversidade de contadores desenvolvidos para atender às necessidades de uma gama variada de processos, associada ao estudo das condições de escoamento e transferência de massa no interior das colunas, têm levado à aplicação crescente desse tipo de equipamento nas indústrias química, farmacêutica, hidrometalúrgica,

petroquímica entre outras (CAVERS, 1991; LOGSDAIL & SLATER, 1991; MÍŠEK & MAREK, 1991; MONHEMIUS, 1975; PRATT & STEVENS, 1992). Dentre as colunas, as agitadas são as mais indicadas para aplicações que requerem um contato mais efetivo entre as fases, fornecendo maiores áreas interfaciais e melhor homogeneização do meio.

A avaliação das condições de escoamento e transferência de massa no interior da coluna é de fundamental importância tanto para se estabelecer condições adequadas de operação e, com isso, aumentar a eficiência do equipamento quanto para o dimensionamento adequado de uma unidade industrial a partir de dados obtidos em escala piloto.

O comportamento hidrodinâmico de um sistema líquido-líquido envolve o estudo dos fenômenos ligados ao escoamento das fases no interior de uma coluna. Diversos parâmetros são utilizados para descrevê-lo, tais como o *hold up* (ϕ), que é a fração de fase dispersa retida na mistura, a velocidade de deslizamento \bar{v}_s , o tamanho das gotas na dispersão, entre outros.

A fração de fase dispersa retida na mistura 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). Quando o parâmetro em questão pode ser expresso como um valor médio da fração de fase dispersa no interior da coluna, ou seja, quando é aproximadamente invariável ao longo da coluna, pode-se expressá-lo em termos do *hold up* total ou médio (OLIVEIRA, 2005).

A velocidade de deslizamento é a velocidade relativa da fase dispersa em relação à velocidade da fase contínua, no caso, da fase orgânica em relação à fase aquosa.

A distribuição do tamanho de gota em equipamentos de extração é determinada pelo balanço entre as forças que causam a quebra e a coalescência. Em colunas agitadas, as forças cisalhantes são a causa primária da quebra das gotas. Por outro lado, a coalescência das gotículas é controlada primariamente pelas forças de tensão interfacial e é influenciada pelo padrão de fluxo e geometria interna do contator (PRATT & STEVENS, 1992). A variação do tamanho das gotas pode ocorrer ao longo da coluna como em um mesmo estágio do equipamento. Nesse sentido, o conhecimento da distribuição do diâmetro das gotas de fase dispersa se torna de fundamental importância, pois é um parâmetro que afeta a fração de fase dispersa, o tempo de residência, a velocidade de escoamento das fases, a transferência de massa entre elas, dentre outros (OLIVEIRA, 2005).

No que concerne à transferência de massa, é usual assumir que quanto menor o tamanho da gota maior será a taxa de transferência. No entanto, é importante considerar que gotas com diâmetros muito pequenos tendem a se comportar como esferas rígidas, ou seja, sem circulação de fluido no seu interior, levando a um efeito contrário ao desejado. Além disso, como consequências adicionais do elevado grau de dispersão, deve-se considerar o aumento no tempo de coalescência, condição que afeta consideravelmente a área necessária para a sedimentação das fases, entre outros fatores (RITCEY & ASHBROOK, 1984).

A razão entre as vazões volumétricas (taxas de escoamento) de fase dispersa e fase contínua (F_d/F_c) tem efeito direto na eficiência da coluna, uma vez que representa a proporção entre as fases.

Como não foram encontrados, na literatura revisada, registros de estudos da extração líquido-líquido de ácido cítrico em coluna, serão apresentados, neste item, dois trabalhos realizados em colunas mecanicamente agitadas, um envolvendo a extração de ácido cítrico por membranas líquidas surfatantes e outro da extração líquido-líquido de acetona, para dar suporte à discussão de resultados obtidos no presente trabalho.

Konzen (2013) utilizou uma coluna mecanicamente agitada, a mesma utilizada no presente trabalho, para promover a extração de ácido cítrico, utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes. Na parte superior da coluna era alimentada uma solução de ácido cítrico 10% m/v (fase contínua) e, na parte inferior, uma emulsão primária (fase dispersa), constituída por gotículas de uma solução de 4 mol.L⁻¹ de acetato de sódio com 0,05 mol.L⁻¹ de sulfato de lítio (traçador para determinação de quebra da membrana), dispersa em uma fase orgânica composta por Alamine[®] 336 (20% m/m), Infineum 9268 (2% m/m) e Exxsol[™] D240/280 (78% m/m). Konzen (2013) estudou o comportamento do sistema ao variar a razão entre as vazões F_d/F_c para diferentes vazões totais (1/1 (vazão total de 2 e 4 L.h⁻¹), 1/2 (3 L.h⁻¹); 1/3 (4 e 8 L.h⁻¹)). Com relação aos valores de *hold up* locais, Konzen (2013) não verificou diferenças entre os estágios amostrados, para uma dada condição. No entanto, comparando-se os valores de *hold up* total, calculados considerando-se todos os ensaios realizados, foi observado que, com o aumento da vazão total, mantendo-se a razão F_d/F_c constante (de 1/1 para 2/2, e de 1/3 para 2/6), houve um pequeno aumento no *hold up* total. Mantendo-se a vazão de fase dispersa e aumentando-se a vazão de fase contínua (de 1/1, para 1/2 e para 1/3), houve um aumento ainda menor do *hold up* total. Para as vazões totais mais altas (4 a 8 L.h⁻¹), quando se passou da relação F_d/F_c de 2/2 para 2/6, não se verificou alteração no *hold up* total. As variações do *hold*

up total ficaram entre 5,0 e 6,5%. Com relação à velocidade de deslizamento, apenas o aumento da vazão total provocou um aumento nesse parâmetro. Konzen (2013) utilizou uma velocidade de agitação na coluna de 145 rpm, e os diâmetros médios dos glóbulos de emulsão primária ficaram em torno de 1mm, para todas as condições investigadas. Quanto aos percentuais de extração de ácido cítrico, as melhores condições foram para F_d/F_c iguais a 1/1 e 2/2 (vazão total de 2 e 4 L.h⁻¹, respectivamente), em que as extrações foram de 61 e 64%, respectivamente. As determinações de ácido cítrico foram realizadas nas fases aquosas, por titulação complexométrica com íons cobre, utilizando murexida como indicador.

Hemmati *et al.* (2015) estudaram o efeito da variação das razão das vazões volumétricas entre as fases dispersa e contínua (F_d/F_c) e da velocidade de agitação ($v_{agitação}$) nos seguintes parâmetros: *hold up* da fase dispersa (ϕ), diâmetro médio das gotículas (\bar{d}_{32}), área interfacial (a_{int}) e coeficiente global de transferência de massa com base na fase dispersa (K_{od}). Foram avaliados dois sistemas, ambos contendo acetona e água, diferenciando-se no terceiro componente, um com tolueno e o outro com acetato de n-butila. O estudo foi realizado em uma coluna Kühni com 10 estágios, altura efetiva de 0,7 m, 0,117 m de diâmetro, pratos com 21,2% de área livre e agitadores tipo turbina com 0,05 m de diâmetro. Os resultados encontrados estão apresentados, de forma esquemática, na TABELA 3.4. Hemmati *et al.* (2015) observaram que o aumento na vazão da fase dispersa levou ao aumento do *hold up* por haver um maior número de gotículas de fase dispersa. Um aumento no *hold up* foi, também, verificado com o aumento na vazão de fase contínua devido ao aumento das forças de arraste (*drag force*) entre as gotículas e a fase contínua, sendo que a alteração da fase dispersa foi mais significativa nos resultados. Os efeitos decorrentes do aumento das vazões das fases no *hold up* também foram verificados por Dongaonkar *et al.* (1991). Os pesquisadores verificaram que o aumento da velocidade de agitação levou a um maior *hold up*, por reduzir a velocidade de ascensão das gotas. Foi observado, que o aumento de F_d tende a aumentar o diâmetro médio das gotículas de fase dispersa, pela maior frequência de coalescência com conseqüente formação de gotículas maiores. O aumento de F_c também provocou um aumento em \bar{d}_{32} , mas o aumento na velocidade de agitação promoveu uma redução no diâmetro médio das gotas e também reduziu o efeito provocado pelo aumento de F_d e F_c no diâmetro médio. No caso da área interfacial, que sofre a influência direta do diâmetro médio e do *hold up*, foi verificado que o efeito do *hold up* na área interfacial foi preponderante em relação ao diâmetro médio das gotículas de fase dispersa. Quanto à transferência de massa, Hemmati *et al.* (2015) verificaram que o aumento no diâmetro das gotículas de fase dispersa promovia um aumento no coeficiente global de transferência de

massa devido ao aumento da circulação e turbulência interna à gotícula. Os autores relatam, também, que um aumento em F_c aumentava a circulação induzida na gota devido ao aumento da força de arraste, que, por sua vez, ocorre devido ao aumento da velocidade relativa das duas fases.

TABELA 3.4 – Resultados encontrados por Hemmati *et al.* (2015) relativos á hidrodinâmica da coluna, diâmetro das gotículas e transferência de massa.

SISTEMAS ESTUDADOS	Parâmetros investigados			Parâmetros medidos/calculados			
	F_c	F_d	$v_{agitação}$	ϕ	\bar{d}_{32}	a_{int}	K_{od}
tolueno/ acetona/ água	↑			↑	↑	↑	↑
		↑		↑	↑	↑	↑
			↑	↑	↓	↑	↓
acetato de n-butila/ acetona/ água	↑			↑	↑	↑	↑
		↑		↑	↑	↑	↑
			↑	↑	↓	↑	↓

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho visou ao uso da técnica de extração líquido-líquido para a extração de ácido cítrico, a partir de uma solução sintética desse ácido com concentração em torno de 10% m/v (100 g.L⁻¹). Essa concentração foi a escolhida visto que o mosto de fermentação filtrado apresenta concentrações entre 8 e 15% m/v e pH entre 1,6 e 2,6 (LIMA *et al.*, 1975; RÖHR *et al.*, 1983; GARIBAY *et al.*, 1993).

A solução de alimentação era preparada no momento da realização dos ensaios, e seu pH estava em torno de 1,5. A fase orgânica, em cada ensaio, era preparada, misturando-se, em um béquer, extratante, diluente e, quando necessário, modificador, pesados previamente, de forma a se obter a composição do solvente desejada.

O presente estudo foi realizado, inicialmente, em batelada (ensaios descontínuos em estágio único), com diferentes fases orgânicas, visando estabelecer o tempo de contato entre as fases e a composição do solvente. Nessa etapa do trabalho, foi obtida a isoterma de equilíbrio e parâmetros termodinâmico e cinéticos. Na sequência, foram realizados ensaios contínuos, em coluna mecanicamente agitada, utilizando a composição do solvente determinada nos estudos em bancada. Todo o trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.1 Materiais

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho foram:

- agitadores mecânicos Fisatom, modelo 713D, munidos de impelidores de 3 pás igualmente espaçadas, e com inclinação de 60° em relação ao plano transversal ao impelidor.
- balança de precisão Digimed DG-8,
- pHmetro Corning 430,
- coluna mecanicamente agitada do tipo Kühni,
- bombas peristálticas Cole Parmer Masterflex modelo 7014-2,
- máquina fotográfica CANON modelo SX 100.

As principais vidrarias foram:

- funis de separação,
- béqueres,
- provetas graduadas,
- pipetas volumétricas,
- picnômetros.

Os reagentes, utilizados como fornecidos, foram:

- ácido cítrico anidro (pureza > 99,5%, Vetec),
- extratante Alamine[®] 336 (> 95% de amina terciária C8-C10, adquirido da BASF),
- Escaid[™] 110, diluente adquirido da ExxonMobil,
- Exxon[™] D240/280 (ExxonMobil),
- TBP (tributilfosfato), composto organofosforado, com a fórmula $(C_4H_9O)_3PO$ ou $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_3PO$, com densidade (20°C) de 0,9729 – 0,978 g.mL⁻¹ e pureza superior a 99,60%,
- Clorofórmio P.A. ACS (99,8% de pureza, LabSynth),
- 1-pentanol (99% de pureza, Sigma-Aldrich),
- 1-decanol para síntese (99% de pureza, MERCK-Schuchardt),
- 1-dodecanol para síntese (98% de pureza, MERCK-Schuchardt),
- Exxal[™] 13 álcool tridecílico (ExxonMobil).

Foi, ainda, utilizado o software livre *Fiji is Just Image J*, para determinação da distribuição do tamanho das gotículas de fase dispersa e seu diâmetro médio.

4.2 Métodos

4.2.1 Ensaios de bancada

Os ensaios de bancada, descontínuos, foram realizados em estágio único, utilizando-se uma razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica de 1/1, à exceção daqueles realizados para construção da isoterma de equilíbrio (item 4.2.1.3). Conforme já mencionado, a fase aquosa era uma solução sintética de ácido cítrico com concentração em torno de 10% m/v (100 g.L⁻¹), preparada no momento da realização dos ensaios. Mediam-se 40 mL de cada uma

das fases em proveta e pesavam-se as fases. A fase aquosa era colocada em um béquer e a agitação acionada, sendo ajustada para 400 ou 500 rpm, conforme o ensaio. A fase orgânica era, então, adicionada lentamente durante 10 segundos. Após esse tempo, o cronômetro era acionado e, terminado o ensaio, a agitação era desligada. A mistura era transferida para um funil de separação para promover a decantação das fases. As fases separadas eram pesadas e alíquotas das fases aquosas antes e após a extração eram retiradas para determinação da concentração de ácido cítrico nelas presentes. O método analítico utilizado era a titulação complexométrica com íons cobre, tendo a murexida como indicador (KONZEN, 2000), conforme descrito no item 4.2.3.

4.2.1.1 Definição dos componentes da fase orgânica

4.2.1.1.1 Experimentos com Alamine® 336 - Exxsol™ D240/280 – TBP

Inicialmente, foram realizados ensaios exploratórios com o extratante Alamine® 336 no diluente Exxsol™ D240/280, sem modificador, para avaliar se haveria a formação de terceira fase e, nesse caso, o efeito da adição de um modificador na fase orgânica.

A escolha do extratante, uma amina terciária trialkilamina C8-C10, foi feita com base na literatura revisada (PAZOUKI & PANDA, 1998; BIZEK *et al.*, 1992a; MALMARY *et al.*, 2001; BAUER *et al.*, 1989). De acordo com Pazouki e Panda (1998), dentre as várias patentes acerca da extração líquido-líquido de ácido cítrico, somente aquelas que utilizam aminas terciárias como extratante e realizam a reextração com água quente são viáveis para o uso industrial.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), sob agitação mecânica (500 rpm), por 15 min. As concentrações de extratante (Alamine® 336) utilizadas foram 10, 20, 30, 40 e 50% m/v. A seguir, foram realizados ensaios com Alamine® 336 (20 e 30% m/v) em Exxsol™ D240/280, na presença de tributilfosfato – TBP (10 e 20% m/v). O uso de TBP sem a presença de Exxsol™ D240/280 também foi avaliada, para as concentrações de extratante 0, 10, 20, 30, 40 e 50% m/v. O TBP foi investigado por ser um reagente comumente utilizado na extração de ácido fosfórico (JIN *et al.*, 2015; SHLEWIT *et al.*, 2008), ácido que também é produzido, industrialmente, em grau alimentar.

4.2.1.1.2 Experimentos com Alamine® 336 - Exxsol™ D240/280 – Clorofórmio

Na sequência, foram realizados ensaios com Alamine® 336 (20 e 30% m/v) em Exxsol™ D240/280, na presença de clorofórmio - CHCl₃ (10 e 20% m/v). Foi, também, avaliada a extração de ácido cítrico na ausência de Exxsol™ D240/280, para as concentrações de extratante 0, 10, 20, 30, 40 e 50% m/v, e, ainda, investigado o tempo do ensaio de extração (2, 5, 7, 10, 15 e 20 min) para 30% m/v de Alamine® 336. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25±2°C), sob agitação mecânica (500 rpm), por 15 min. A escolha desse reagente foi feita com base na literatura revisada (PROCHÁZKA *et al.*, 1997; MAURER, 2006; KIRSCH & MAURER, 1998).

4.2.1.1.3 Experimentos usando Alamine® 336 em Escaid™ 110 sem modificador e com pentanol, dodecanol ou uma mistura de ambos

Os novos experimentos foram iniciados com a avaliação do uso de Escaid™ 110, na ausência de agente modificador, para as concentrações de Alamine® 336 de 10, 20, 30 40 e 50% m/m. Na sequência, foi avaliada, para uma concentração de extratante de 30% m/v, o efeito da adição de uma mistura pentanol/dodecanol com uma concentração total de álcoois de 10% m/v (relações molares de 1/0, 5/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 0/1), em diferentes temperaturas (23, 40 e 60±2°C). Os ensaios foram realizados sob agitação mecânica (500 rpm), por 10 min.

O uso de álcoois como modificadores para fases orgânicas constituídas por aminas em diluentes alifáticos foi estudado por diferentes pesquisadores (MALMARY *et al.*, 2001; BRESSLER & BRAUN, 1999). Os álcoois, devido às suas características anfifílicas, em que a sua parte polar interage com a porção polar do complexo e a porção apolar interage com o diluente, favorecem a solvatação do complexo na fase orgânica e evitam a formação de terceira fase. São reagentes eficazes para a solvatação de complexos com amina em solventes alifáticos (SHIMIDT, 1971; CANARI & EYAL, 2004).

4.2.1.1.4 Experimentos usando Alamine® 336 em Escaid™ 110 e um álcool (pentanol, decanol, dodecanol ou tridecanol)

Com base nos resultados obtidos, dois outros modificadores foram avaliados, para fins de comparação: decanol, com um comprimento de cadeia intermediário entre o pentanol e dodecanol (decanol) e Exxal™ 13 álcool tridecílico, com cadeia um pouco mais longa que a do

dodecanol. Os experimentos com cada álcool foram realizados com uma concentração de 10% m/v desse reagente, temperatura ambiente ($30\pm 2^\circ\text{C}$), velocidade de agitação de 400 rpm, por 10 min.

Até então, em todos os ensaios, os percentuais de extração haviam sido calculados, utilizando somente a determinação de ácido cítrico nas fases aquosas, pois o método analítico descrito a seguir, no item 4.2.3, é bem definido e a concentração de ácido cítrico na fase orgânica pode ser facilmente calculada por balanço de massa. Mas como os dados obtidos neste trabalho serão utilizados em trabalhos posteriores em coluna mecanicamente agitada, decidiu-se determinar, também, as concentrações de ácido nas fases orgânicas separadas ao término dos ensaios. Essa determinação facilita o acompanhamento da concentração de ácido na fase orgânica ao longo de uma coluna de extração. Dessa forma, nos ensaios com os quatro diferentes álcoois, foram feitas as determinações de ácido nas fases orgânicas utilizando-se a mesma metodologia empregada para as fases aquosas, e os resultados foram comparados com os obtidos de balanço de massa com base nas análises nas fases aquosas.

4.2.1.2 Definição da Proporção dos Componentes da Fase Orgânica

4.2.1.2.1 Experimentos com Alamine® 336 – Escaid™ 110 – Exxal™ 13 álcool tridecílico

Pelos resultados obtidos, face ao estoque disponível de Exxal™ 13 álcool tridecílico e Escaid™ 110, e tendo em vista que os componentes da fase orgânica definidos nos ensaios de bancada seriam, posteriormente, utilizados, neste trabalho, em ensaios contínuos, em coluna mecanicamente agitada, definiu-se que a fase orgânica a ser utilizada seria composta pelos seguintes reagentes: Alamine® 336, Exxal™ 13 álcool tridecílico e Escaid™ 110.

Os parâmetros investigados e seus respectivos níveis, visando à determinação da composição da fase orgânica a ser utilizada nos ensaios em coluna e o tempo de contato entre as fases para obtenção da isoterma de equilíbrio, estão apresentados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Parâmetros investigados e fixados, com seus respectivos níveis, para definição da composição da fase orgânica e do tempo de contato entre as fases.

Parâmetros Investigados	Níveis Avaliados
Composição do solvente <i>Alamine</i> [®] 336 (% m/v) ou (% m/m)	0; 10; 20; 30; 40; 50 0; 12,4; 25,0; 37,5; 50,0; 62,4
<i>Exxal</i> [™] 13 álcool tridecílico (% m/v) ou (% m/m)	2; 8; 10; 15; 20 2,6; 10,3; 12,6; 19,0; 25,0
Tempo (min)	1, 3, 5, 7, 10 e 20
Parâmetros Fixados	Níveis
Temperatura (°C)	Ambiente (28 ± 2)
Razão volumétrica (A/O)	1/1
Velocidade de agitação (rpm)	400

4.2.1.3 Isoterma de equilíbrio

Nas condições selecionadas, foi determinada a isoterma de equilíbrio para essa extração (temperatura de 28±2°C), variando-se a relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica (10/1, 5/1, 2/1, 1/1, 1/2 e 1/5), e obtidos os principais dados termodinâmico (constante de equilíbrio) e cinéticos (constantes de velocidade das reações direta e inversa de extração do ácido). A concentração de ácido cítrico foi determinada nas duas fases (aquosa e orgânica).

4.2.1.4 Variáveis-resposta nos ensaios de bancada

Neste trabalho, foi utilizada, como variável-resposta nos estudos em bancada, o percentual de extração (%E) que se refere à quantidade de ácido cítrico extraída da fase aquosa alimentada, conforme mostrado na EQUAÇÃO (4.1).

$$\%E = \frac{w_A^0 C_A^0 - w_A^t C_A^t}{w_A^0 C_A^0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Nessa equação, w_A refere-se à massa total da fase aquosa, C_A é a concentração de ácido cítrico em % m/m, e os sobrescritos o e t referem-se à condição inicial e à condição após o tempo de extração do ensaio, respectivamente.

Como, nos ensaios de extração, a massa que deixa a fase aquosa (massa extraída) é igual à recebida pela fase orgânica, o percentual de extração também pode ser calculado pela EQUAÇÃO (4.2), em que w_o refere-se à massa total da fase orgânica e C_o é a concentração de ácido cítrico nessa fase, em % m/m.

$$\%E = \frac{w_o^t C_o^t}{w_A^o C_A^o} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.2.2 Ensaios em coluna mecanicamente agitada

A fase orgânica utilizada nesta etapa do trabalho era composta pelo extratante amina terciária Alamine[®] 336 (30% m/v ou 37,5% m/m), o modificador Exxal[™] 13 álcool tridecílico (10% m/v ou 12,5% m/m) em Escaid[™] 110 (diluyente), composição estabelecida em estudos anteriores em escala de bancada. As concentrações de ácido cítrico nas fases aquosa de alimentação e obtidas após as extrações (refinados), assim como as concentrações do ácido nas fases orgânicas (extratos) foram determinadas pela titulação complexométrica, conforme procedimento apresentado, a seguir, no item 4.2.3.

Nos ensaios contínuos, foi utilizada uma coluna mecanicamente agitada, composta por dois módulos com 10 estágios (totalizando 20 estágios). Cada módulo tinha uma altura de 350 mm, diâmetro interno de 60 mm e externo de 100 mm. Cada estágio era separado por pratos perfurados com 30% de área livre para o fluxo das fases (FIGURA 4.1). Adicionalmente, a coluna tinha um decantador de topo e um de fundo, com 240 e 255 mm de altura, respectivamente. A entrada de fase aquosa se localizava no topo da coluna e a de fase orgânica, na parte de baixo da coluna. A agitação, mantida em 300 rpm, era realizada por um eixo central em que estavam acopladas hélices do tipo turbina por estágio. A escolha pela velocidade de 300 rpm deve-se ao fato de Konzen (2013) ter utilizado em seus ensaios de extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes, na mesma coluna utilizada neste trabalho, uma velocidade de agitação de 145 rpm. Dos experimentos realizados no Laboratório de Operações e Processos de Separação da UFMG, em bancada, com as duas técnicas, observou-se que, para um mesmo sistema, a velocidade de agitação em ensaios realizados com membranas líquidas surfatantes era aproximadamente a metade da utilizada na extração líquido-líquido.

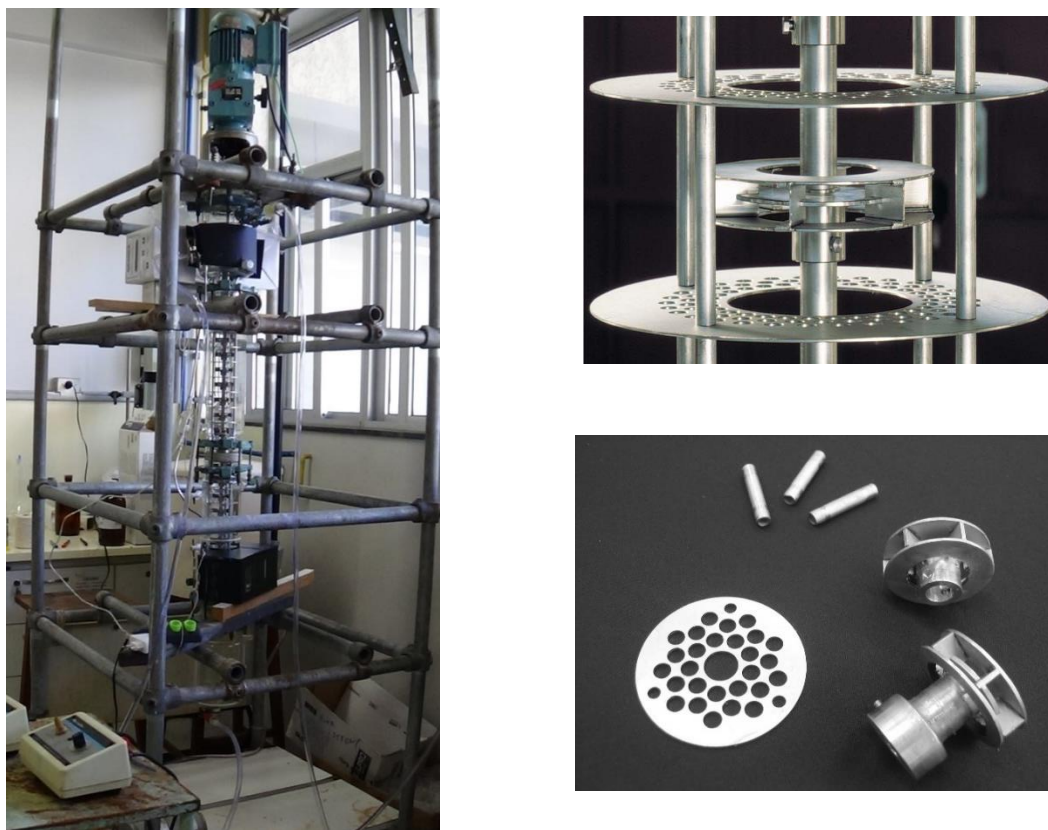


FIGURA 4.1 – Coluna Kühni utilizada nos ensaios e seus internos

Para a realização dos experimentos, a coluna era, inicialmente, preenchida com a fase aquosa (fase contínua). Então, o fluxo dessa fase era interrompido, iniciava-se a agitação e acionava-se a bomba de alimentação da fase solvente. Quando a fase orgânica (fase dispersa) alcançava a saída do decantador de topo, ligava-se a bomba de alimentação da fase aquosa.

4.2.2.1 Determinação dos perfis de concentração de ácido cítrico para diferentes razões volumétricas fase dispersa/fase contínua (F_d/F_c)

Foram estudadas diferentes relações de vazões volumétricas fase dispersa (F_d) /fase contínua (F_c), 1/3, 2/2 e 3/1, para uma soma de vazões das fases ou vazão total (F_T) de 4 L.h⁻¹. O tempo máximo de cada experimento foi de aproximadamente 5 h. Durante esse tempo, alíquotas de cerca de 20 mL foram coletadas, em proveta graduada, ao longo do tempo, nos estágios 3, 7, 14 e 18, no sedimentador de fundo (fase aquosa - refinado) e no sedimentador de topo (fase orgânica - extrato). Essas amostras foram mantidas em repouso por aproximadamente 5 minutos, de modo a permitir a separação de fases. Após a decantação, fez-se a leitura do

volume de fase aquosa e o volume total da mistura, permitindo, assim, o cálculo da razão entre o volume de fase orgânica (dispersa) e o volume total (fração de fase dispersa local ou *local hold up*) e da velocidade de deslizamento (\bar{v}_s), conforme apresentado nos itens 4.2.2.2.1 e 4.2.2.2.2, respectivamente.

Foi realizada a determinação de ácido cítrico nas fases aquosa e orgânica, após sua separação, para as diferentes relações F_d/F_c e, com isso, os perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna. Neste trabalho, serão apresentados apenas os perfis para o tempo final dos experimentos com diferentes F_d/F_c , em que o sistema já havia entrado em regime permanente, para os quais foram calculados os percentuais de extração ($\%E$). Esses percentuais se referem à quantidade de ácido cítrico extraído da fase aquosa alimentada, conforme mostrado na EQUAÇÃO (4.3). Na equação, W_c refere-se à vazão mássica total da fase contínua (aquosa), C_c é a concentração de ácido cítrico (% m/m) na fase contínua, e os sobrescritos *top* e *bott* referem-se às condições de topo e de fundo, respectivamente.

$$\%E = \frac{\dot{W}_c^{top} C_c^{top} - \dot{W}_c^{bott} C_c^{bott}}{\dot{W}_c^{top} C_c^{top}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Os parâmetros investigados nesses experimentos, com seus respectivos níveis, estão apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Experimentos em coluna: parâmetros investigados e fixados e seus respectivos níveis

Parâmetros Investigados	Níveis Avaliados
Vazão volumétrica de cada fase (L/h)	1, 2, 3
Razão entre as vazões volumétrica das fases orgânica dispersa e aquosa contínua (F_d/F_c)	1/3; 2/2; 3/1
Parâmetros Fixados	Níveis
Composição do solvente (% m/v)	
Alamine® 336 (extratante)	30
Exxal™ 13 tridecil álcool (modificador)	10
Escaid™ 110 (diluyente)	60
Temperatura (°C)	Ambiente (28 ± 2)
Velocidade de agitação (rpm)	300
Soma das vazões volumétricas das fases ou vazão total (L/h)	4
Tempo total do experimento (h)	5 – 5,5

4.2.2.2 Hidrodinâmica

4.2.2.2.1 Determinação da fração de fase dispersa (*hold up* da fase dispersa)

A fração de fase dispersa ou *hold up* da fase dispersa retida na mistura das fases aquosa e orgânica é definida como sendo a razão entre o volume da fase dispersa presente na coluna, ou pela sua concentração na dispersão (MÍSEK, 1994; LADDA & DEGALEESAN, 1991). Segundo Mízek (1994) *apud* Oliveira (2005), o *hold up* é bastante sensível a qualquer mudança nas condições em que ocorre a dispersão. Mesmo assim, é usual considerá-lo constante ao longo da coluna, sendo esse denominado *hold up* total (ou médio), cujo valor é representativo da coluna como um todo. Entretanto, como o *hold up* é fortemente dependente da distribuição de tamanhos das gotas ao longo da coluna, tem-se que seu valor pode variar axialmente, para cada estágio da coluna, sendo este denominado, então, de *hold up* local.

No presente trabalho, o *hold up* da fase dispersa foi determinado por meio da medida do volume de fase aquosa (contínua) na amostra (V_c) e do volume total das fases na amostra (V_t), após a separação das fases, em cada estágio amostrado, conforme mencionado. Assim, o *hold up* local (ϕ) pôde ser calculado conforme EQUAÇÃO (4.4).

$$\phi = \frac{V_t - V_c}{V_t} \quad (4.4)$$

O *hold up* total ou médio ($\bar{\phi}$) foi calculado como um valor médio dos valores de *hold up* local no interior da coluna, para cada relação de fases F_d/F_c .

4.2.2.2.2 Determinação da velocidade de deslizamento (v_s)

A partir da determinação da fração de fase dispersa para cada condição experimental F_d/F_c estudada, foram calculadas as velocidades de deslizamento das gotículas de fase orgânica em relação à fase aquosa contínua (EQUAÇÕES (4.5) a (4.8)) (KONZEN, 2013; KUMAR & HARTLAND, 1995). A velocidade de deslizamento é a velocidade relativa da fase dispersa em relação à velocidade da fase contínua, no caso, da fase orgânica em relação à fase aquosa.

$$v_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{1 - \phi} \right) = \frac{1}{C_R} \left(\frac{\frac{F_d}{A_s}}{\phi} + \frac{\frac{F_c}{A_s}}{1 - \phi} \right) \quad (4.5)$$

$$C_R = 0,75S_\phi + 0,25 \quad (4.6)$$

$$v_d = \frac{F_d}{A_s \phi} \quad (4.7)$$

$$v_c = \frac{F_c}{A_s(1 - \phi)} \quad (4.8)$$

Nas EQUAÇÕES (4.5) e (4.6), U é o fluxo volumétrico da fase ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), F é a sua vazão volumétrica ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), os subscritos d e c referem-se, respectivamente às fases dispersa (orgânica) e contínua (aquosa), C_R é o fator de constrição e S_ϕ é a fração correspondente à área livre da seção transversal do contator, no caso, 0,30. Os subscritos d e c referem-se, respectivamente, às fases dispersa e contínua. Nas EQUAÇÕES (4.7) e (4.8), v_d e v_c são, respectivamente, as velocidades das fases dispersa e contínua, A_s é a área da seção transversal da coluna ($A_s = (2,83\text{E}-3) \text{ m}^2$), ϕ é o *hold up* da fase dispersa e $(1 - \phi)$ é o *hold up* da fase contínua (KONZEN 2013). Se v_s for dado em $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, F_d e F_c serão em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, bastando dividir por 3,6 para se obter v_s em $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ressalte-se que a EQUAÇÃO (4.6) é específica para colunas Kühni.

As velocidades médias de deslizamento (\bar{v}_s) foram calculadas, segundo a EQUAÇÃO (4.9), substituindo-se, na EQUAÇÃO (4.5), ϕ e v_s por $\bar{\phi}$ e \bar{v}_s , respectivamente.

$$\bar{v}_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\bar{\phi}} + \frac{U_c}{1 - \bar{\phi}} \right) = \frac{1}{C_R} \left(\frac{\frac{F_d}{A_s}}{\bar{\phi}} + \frac{\frac{F_c}{A_s}}{1 - \bar{\phi}} \right) \quad (4.9)$$

4.2.2.3 Determinação da distribuição de tamanho de gotículas de fase dispersa

Para determinação da área interfacial (a_{int}) e da constante de transferência de massa global da fase contínua para a fase dispersa (K_{oc}), foi necessário determinar o diâmetro médio das gotículas de fase dispersa (orgânica). Assim, durante a operação da coluna, foram tiradas fotografias com uma câmera CANON modelo SX 100, registrando-se o número e o tamanho das gotas de fase dispersa. Para diminuir as distorções no registro das imagens devido à curvatura da coluna, utilizou-se um compensador de curvatura, mostrado na FIGURA 4.2, construído por KONZEN (2013), que foi fixado no decantador de topo da coluna. Este era

constituído de uma caixa de acrílico preenchida com água entre a coluna e a lente da câmera, integralmente revestida com polímero adesivo preto para impedir a passagem de luz, à exceção da janela para a tomada das fotos e de fendas estreitas para incidência direta de luz em cada uma das laterais, para melhorar o contraste para a obtenção das imagens. Assim, as fotos foram tiradas no topo da coluna e, posteriormente, foram avaliadas, utilizando-se um *software* livre (*Fiji is Just Image J*) (FIJI, 2017), com o qual era possível identificar objetos esféricos de diâmetros variados a partir de imagens digitais. Obtinha-se, dessa forma, uma listagem com a posição e respectiva área da seção transversal da gota, que permitiam a determinação da distribuição de tamanho de gotículas de fase dispersa e seu diâmetro médio (\bar{d}_{drop}). O diâmetro médio foi tomado como a média aritmética dos diâmetros de todas as gotículas identificadas.

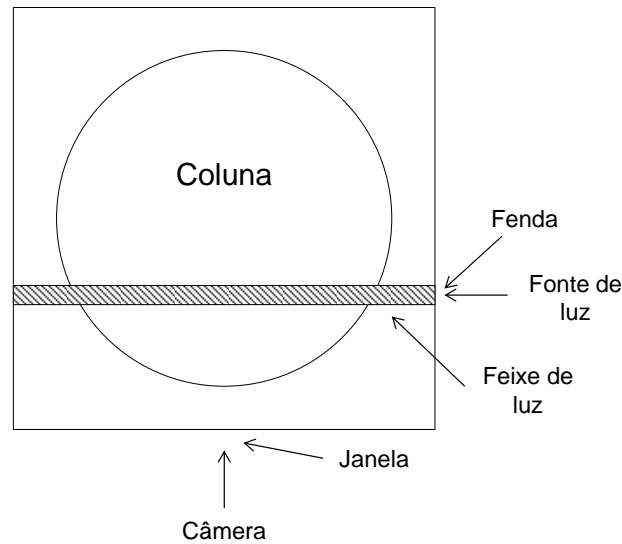


FIGURA 4.2 – Esquema do sistema de registro de imagem junto à coluna.

FONTE: DONGAONKAR *et al.*, 1991.

4.2.2.3.1 Determinação da área interfacial

A área interfacial efetiva de contato entre as fases (a_{int}) é a área disponível para transferência de massa em relação ao volume de dispersão. Ela pode ser calculada, conhecendo-se o diâmetro médio das gotas (\bar{d}_{drop}) e o *hold up*, segundo a EQUAÇÃO (4.9) (KONZEN, 2013).

$$a_{int} = \frac{6C_R\phi}{\bar{d}_{drop}} \quad (4.9)$$

4.2.2.4 Determinação do coeficiente global de transferência de massa

O coeficiente global de transferência de massa (K_{oc}) foi calculado com base na fase aquosa, considerando-se o fluxo na coluna como empistonado, partindo-se do balanço de massa (EQUAÇÃO (4.10)). Esse balanço é feito, inicialmente, para uma altura infinitesimal, conforme mostrado mais adiante, para se obter K_{oc} para a coluna como um todo.

$$\text{acúmulo} = \left(\begin{array}{c} \text{fluxo mássico} \\ \text{que entra} \end{array} - \begin{array}{c} \text{fluxo mássico} \\ \text{que sai} \end{array} \right)_{\text{escoamento}} - \left(\begin{array}{c} \text{fluxo} \\ \text{mássico} \end{array} \right)_{\text{transferência de massa}} \quad (4.10)$$

Na EQUAÇÃO (4.10), o termo referente à transferência de massa é negativo, pois ele se refere à transferência de soluto a partir da fase aquosa para a fase orgânica. Caso a referência passasse a ser a fase orgânica (dispersa), o termo de transferência de massa seria positivo. Considerando-se nulo o acúmulo de massa, a EQUAÇÃO (4.10) pode ser expressa como mostrado na EQUAÇÃO (4.11). Nesta, \dot{W}_c e C_c representam a taxa mássica da fase contínua e a concentração de ácido cítrico nessa fase (em fração mássica); K_{oc} é o coeficiente global de transferência de massa; a_{int} é a área interfacial; z é a posição ao longo da coluna e Δz o incremento de altura. A força-motriz do processo, aqui simplificada como a diferença entre as concentrações, corresponde ao termo entre parêntesis ($C_c - C_c^*$), no qual C_c^* é uma concentração hipotética de ácido cítrico na fase contínua que estaria em equilíbrio com a concentração do ácido no seio da fase dispersa. O termo $\bar{\rho}_c$ é a densidade média da fase contínua que foi adicionada à equação para que K_{oc} pudesse ser expresso em m.s^{-1} .

$$\left[\frac{\dot{W}_c^z}{A_s} C_c^z - \frac{\dot{W}_c^{z+\Delta z}}{A_s} C_c^{z+\Delta z} \right]_{\text{escoamento}} = \left[K_{oc} \cdot a_{int} \cdot \Delta z \cdot (C_c - C_c^*) \cdot \bar{\rho}_c \right]_{\text{transferência de massa}} \quad (4.11)$$

Dividindo-se toda a EQUAÇÃO (4.11) por Δz , calculando-se o limite para $\Delta z \rightarrow 0$, e considerando-se que a diferença de concentrações ($C_c - C_c^*$) é constante ao longo da coluna (agora representada por ΔC), tem-se a EQUAÇÃO (4.12).

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{\dot{W}_c^z}{A_s} C_c^z - \frac{\dot{W}_c^{z+\Delta z}}{A_s} C_c^{z+\Delta z}}{\Delta z} \right] = \frac{d}{dz} \left[\frac{\dot{W}_c^z}{A} C_c^z \right] = K_{oc} \cdot a_{int} \cdot \Delta C \cdot \bar{\rho}_c \quad (4.12)$$

Isolando os termos na EQUAÇÃO (4.12), obtém-se a EQUAÇÃO (4.13).

$$d[\dot{W}_c^z \cdot C_c^z] = K_{oc} \cdot a_{int} \cdot A_s \cdot \Delta C \cdot \bar{\rho}_c \cdot dz \quad (4.13)$$

Integrando-se a EQUAÇÃO (4.13), considerando-se que $z=0$ refere-se ao topo da coluna e $z=h_c$ refere-se ao fundo da coluna (coluna de altura h_c), obtém-se a EQUAÇÃO (4.14).

$$\dot{W}_c^{top} \cdot C_c^{top} - \dot{W}_c^{bott} \cdot C_c^{bott} = K_{oc} \cdot a_{int} \cdot A_s \cdot \Delta C \cdot \bar{\rho}_c \cdot h_c \quad (4.14)$$

Isolando-se o K_{oc} na EQUAÇÃO (4.14), tem-se a EQUAÇÃO (4.15), em que o coeficiente global de transferência de massa pode ser determinado a partir do conhecimento dos dados característicos da coluna (A_s e h_c), condições de operação (\dot{W}), de medidas experimentais do diâmetro das gotas para determinação de a_{int} e das concentrações de soluto (ácido cítrico) ao longo da coluna.

$$K_{oc} = \frac{(\dot{W}_c^{top} \cdot C_c^{top} - \dot{W}_c^{bott} \cdot C_c^{bott})}{\bar{\rho}_c \cdot a_{int} \cdot A_s \cdot h_{col} \cdot \Delta C} \quad (4.15)$$

4.2.3 Método analítico para determinação da concentração de ácido cítrico

Essa determinação era realizada por titulação complexométrica com íons cobre, utilizando murexida como indicador (KONZEN, 2000). O pH dessa fase aquosa inicial era igual a 1,5.

Inicialmente, somente as concentrações de ácido cítrico nas fases aquosa de alimentação e após as extrações (refinados) eram determinadas. O método analítico é rápido e simples (GRAFFMANN *et al.*, 1974). As concentrações de ácido na fase orgânica são facilmente obtidas por um balanço de massa das concentrações de ácido na alimentação e nos refinados. Entretanto, em alguns experimentos, a concentração de ácido cítrico foi também determinada nas fases orgânicas (extratos) pelo mesmo método e os resultados foram comparados aos obtidos pelo balanço de massa.

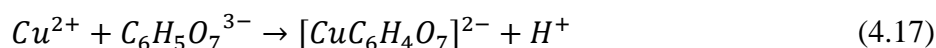
O balanço de massa para o cálculo da concentração de ácido cítrico na fase orgânica é mostrado na EQUAÇÃO (4.16), sendo que os subscritos A e O referem-se, respectivamente às fases aquosa e orgânica, as variáveis w e V são as massas e volumes das fases. Os termos C e c são as concentrações em m/m e em m/v (frações), respectivamente. Os sobrescritos 0 e t referem-se aos instantes iniciais e após um tempo t .

$$w_A^0 + w_O^0 = w_A^t + w_O^t$$

$$w_A^0 \cdot C_A^0 + w_O^0 \cdot C_O^0 = w_A^t \cdot C_A^t + w_O^t \cdot C_O^t \quad (4.16)$$

$$V_A^0 \cdot c_A^0 + V_O^0 \cdot c_O^0 = V_A^t \cdot c_A^t + V_O^t \cdot c_O^t$$

Na titulação complexométrica com íons Cu^{2+} , é possível precisar a massa do íon citrato presente em determinado volume de amostra, em decorrência da reação de complexação, proposta por Eklund e Ringbom (1962), entre os íons cobre e citrato, representada pela EQUAÇÃO (4.17).



O método analítico utilizado neste trabalho foi o proposto por Graffmann *et al.* (1974), baseado na reação de complexação anteriormente mostrada (EQUAÇÃO (4.17)) e modificado por KONZEN (2000).

Segue o procedimento descrito por Konzen (2000):

- estima-se o volume de alíquota que contenha 50 mg de ácido cítrico, coleta-se essa alíquota e a transfere para um erlenmeyer de 250 mL;
- dilui-se com água destilada, de modo a permitir a medida de pH, ou seja, utiliza-se uma quantidade suficiente de água para que o eletrodo de pH fique imerso na solução;
- neutraliza-se lentamente com solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- adicionam-se 25 mL de solução tampão ácido bórico-bórax (efeito tampão em pH 8,5), medidos em proveta;
- completa-se, então, o volume para 150 mL com água destilada, e o pH deve ser medido, pois ele deve se manter em torno de 8,5;
- adicionam-se 0,3 g de indicador (uma parte de murexida para 500 partes de Na_2SO_4);
- titula-se com solução de $CuSO_4$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ até a mudança de coloração da solução de rosa para alaranjado.

As determinações das massas de ácido cítrico foram realizadas para as fases aquosas iniciais e finais de cada ensaio realizado em batelada, e para amostras retiradas da coluna, em determinados tempos durante a operação. O volume da alíquota e os volumes utilizados das soluções de $NaOH$ na neutralização e de $CuSO_4$ na titulação foram registrados.

A massa de ácido cítrico na alíquota pôde, então, ser calculada pela EQUAÇÃO (4.18).

$$m^{al} = F^{CuSO_4} \times C^{CuSO_4} \times MM \times V^{tit} \quad (4.18)$$

Nessa equação, m^{al} é a massa de ácido cítrico contida na alíquota em mg, F^{CuSO_4} é o fator de correção para a molaridade da solução de $CuSO_4$, sendo igual a um quando a solução é adequadamente preparada, C^{CuSO_4} é a concentração solução de sulfato de cobre em $mol.L^{-1}$ (no caso, igual a $0,05 mol.L^{-1}$), MM é a massa molar do ácido cítrico (igual a $192,13 g.mol^{-1}$) e V^{tit} é o volume de $CuSO_4$ titulado (em mL). Substituindo-se esses valores na EQUAÇÃO (4.18), tem-se a EQUAÇÃO (4.19).

$$m^{al}(g) = 0,05 \times 192,13 \times V^{tit}(mL) \quad (4.19)$$

Para se obter a massa de ácido cítrico na fase aquosa (m^{FA}), basta dividir m^{al} pelo volume da alíquota V^{al} e multiplicar pelo volume da fase aquosa V^{FA} , conforme mostrado pela EQUAÇÃO (4.20).

$$m^{FA} = \frac{m^{al}}{V^{al}} V^{FA} \quad (4.20)$$

A massa de ácido cítrico na fase orgânica é, por fim, determinada por balanço de massa.

Como mencionado anteriormente, o mesmo procedimento descrito anteriormente foi adotado para determinação de ácido cítrico na fase orgânica, com o intuito de se verificar a aplicabilidade desse método analítico para a fase orgânica.

4.2.3.1 Avaliação do efeito da variação da concentração da solução aquosa de ácido cítrico na densidade e no pH da solução aquosa – Estimativa da massa de solução a ser pesada na titulação complexométrica

A determinação da concentração de ácido cítrico nas soluções aquosas, antes e após a extração, foi realizada por meio de uma titulação complexométrica com íons cobre, que está descrita no item 4.2.3. Para tanto, é necessário se ter uma ideia de sua concentração para definir

o tamanho (massa ou volume) da alíquota de solução a ser titulada. É necessário que esta contenha aproximadamente 50 mg do ácido. Com o intuito de evitar repetições na titulação com volumes de alíquota diferentes, foram preparadas diversas soluções de ácido cítrico, abrangendo concentrações possíveis de se obter no processo (alimentação e refinados).

As soluções foram preparadas em béqueres, dissolvendo-se uma massa previamente pesada do ácido cítrico anidro (pureza de 99,5% m/m) em água destilada, de modo que a massa total da solução fosse de aproximadamente 75 g. As massas de ácido cítrico anidro e água que deveriam ser pesadas para as concentrações determinadas, em % m/m, estão apresentadas na TABELA 4.3. No entanto, não houve a preocupação de que essas massas fossem exatas, visto que as concentrações das soluções seriam recalculadas a partir das massas efetivamente pesadas. Preparadas as soluções, foram medidos as suas densidades e os seus valores de pH. Neste trabalho, algumas concentrações estão expressas em % m/m ou % m/v, conforme a necessidade. Além disso, uma concentração pode ser facilmente convertida na outra com o uso da densidade medida para cada solução.

TABELA 4.3 – Massas a serem pesadas para cada solução para a construção das curvas de densidade e pH em função da concentração da solução de ácido cítrico

Concentração (% m/m)	Ácido cítrico (g)	Água (g)
0,5	0,3750	74,6250
1,0	0,7500	74,2500
3,0	2,2500	72,7500
7,0	5,2500	69,7500
10,0	7,5000	67,5000
12,0	9,0000	66,0000

A densidade foi determinada pelo método do picnômetro. O processo de medida de densidade em picnômetro consiste em, primeiramente, pesar o picnômetro vazio, enchê-lo com a solução, pesá-lo novamente, e, por último, pesá-lo apenas com água destilada. A partir da EQUAÇÃO (4.21), é possível, portanto, determinar a densidade da solução, utilizando-se a densidade da água na temperatura em que a solução se encontrava, no caso, 21°C. Foram realizadas, paralelamente, duas determinações em picnômetros de 10 mL distintos, calculada a densidade da solução para cada um dos casos e determinada a média da densidade.

$$\rho_{\text{solução}} = \frac{m_{\text{picnômetro+solução}} - m_{\text{picnômetro vazio}}}{m_{\text{picnômetro+água}} - m_{\text{picnômetro vazio}}} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (4.21)$$

A densidade teórica foi calculada a partir das densidades da água e do ácido cítrico na mesma temperatura em que se encontravam as soluções (21°C), segundo a EQUAÇÃO (4.22).

$$\rho_{\text{solução}} = \frac{1}{\frac{(\%m/m)_{\text{ác. cítrico}}}{100} \rho_{\text{ác. cítrico}} + \frac{1 - \frac{(\%m/m)_{\text{ác. cítrico}}}{100}}{\rho_{\text{água}}}} \quad (4.22)$$

O pH foi medido com a imersão de um eletrodo de pH em cada solução preparada e calculado a partir do balanços de massa e carga e das constantes de dissociação do ácido cítrico. Na TABELA 4.4, são mostradas as equações de dissociação do ácido cítrico, as constantes de acidez e os valores de pK_a . A EQUAÇÃO (4.23) e a EQUAÇÃO (4.24) representam o balanço de massa e o balanço de carga, respectivamente. Nessa ordem, a EQUAÇÃO (4.25) e a EQUAÇÃO (4.26) são esses mesmos balanços, em que foram substituídas as constantes de dissociação. A EQUAÇÃO (4.27) foi obtida por tratamento matemático envolvendo as EQUAÇÕES (4.25) e (4.26).

TABELA 4.4 – Equações de dissociação do ácido cítrico, constantes de acidez e valores de pK_a

EQUAÇÃO	Constante de dissociação (K_a) a 25°C	$pK_a = -\log(pK_a)$
$H_3A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+$	$K_{a1} = 7,447 \times 10^{-4}$	$pK_{a1} = 3,128$
$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$	$K_{a2} = 1,734 \times 10^{-5}$	$pK_{a2} = 4,761$
$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+$	$K_{a3} = 4,018 \times 10^{-7}$	$pK_{a3} = 6,396$

FONTE: BATES & PINCHING (1949).

$$[H_3A]_{in} = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad (4.23)$$

$$[H^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] \quad (4.24)$$

$$[H_3A]_{in} = [A^{3-}] \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right) \quad (4.25)$$

$$[H^+] = [A^{3-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + 2 \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 3 \right) \quad (4.26)$$

$$[H^+] = \frac{[H_3A]_{in} \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + 2 \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 3 \right)}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right)} \quad (4.27)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios Exploratórios

Foram realizados ensaios exploratórios com diferentes fases orgânicas, cujos resultados são apresentados a seguir. O erro médio nos resultados apresentados foi de 5%.

5.1.1 Extração com Alamine[®] 336 em Exxsol[™] D240/280

Em todos os ensaios, houve a formação de terceira fase, como resultado da formação de um complexo, entre o extratante e o ácido cítrico, pouco solúvel na fase orgânica. Devido à presença de uma terceira fase, não foram medidos os percentuais de extração.

Quando aminas são utilizadas como extratantes, os complexos formados entre o ácido cítrico e a amina têm tendência em formar terceira fase. Esses complexos apresentam uma polaridade alta em relação a diluentes predominantemente alifáticos utilizados na fase orgânica, como o Exxsol[™] D240/280, o Escaid[™] 110, e outros, o que dificulta sua solubilidade nestes (SHIMIDT, 1971). Por outro lado, o complexo formado tem uma grande porção apolar devido às suas cadeias hidrocarbônicas, o que faz com que ele também não seja solúvel na fase aquosa. Dessa forma, para evitar a formação de uma terceira fase no experimento, faz-se necessário o uso de um modificador. Uma melhor solvatação do complexo na fase orgânica favorece a extração do soluto e a separação de fases.

5.1.2 Extração utilizando Alamine[®] 336 e TBP em Exxsol[™] D240/280

Em todos os ensaios realizados com TBP (10 ou 20% mv) e Alamine[®] 336 (20 e 30% m/v), houve a formação de terceira fase. Dessa forma, decidiu-se verificar a ação do TBP na ausência do Exxsol[™] D240/280.

5.1.3 Extração utilizando Alamine[®] 336 em TBP

Os resultados para os ensaios de extração de ácido cítrico com Alamine[®] 336 em TBP estão mostrados na FIGURA 5.1.

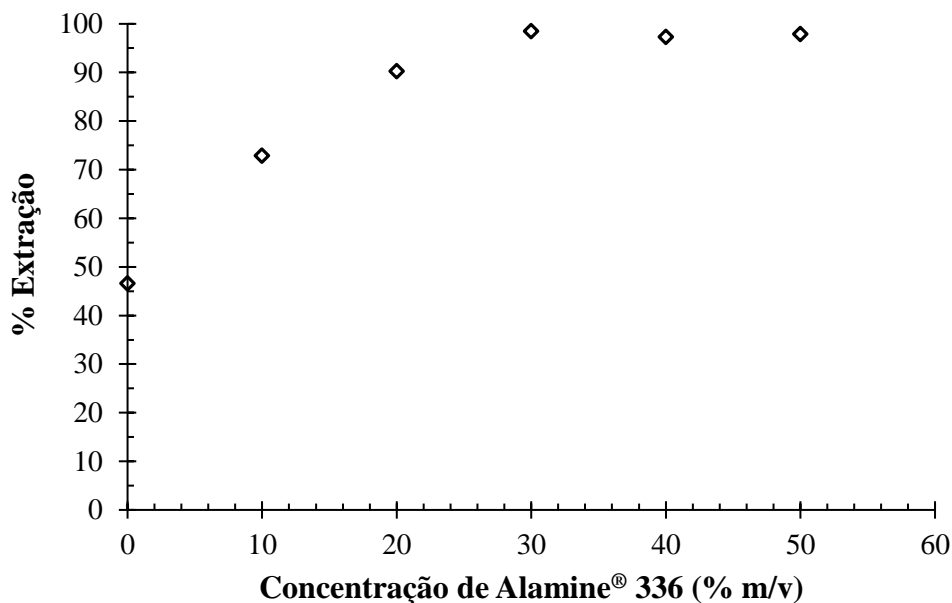


FIGURA 5.1 – Extração de ácido cítrico para diferentes concentrações de Alamine® 336 em TBP (temperatura ambiente = $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 15 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

Pela figura, observa-se que houve um aumento da extração de ácido cítrico até aproximadamente 98%, para o aumento da concentração de extratante até 30% m/v. Para concentrações mais elevadas desse reagente, a extração se manteve praticamente constante. No entanto, em todas as condições, após a separação de fases, as fases aquosa e orgânica ficaram muito turvas, mesmo após a centrifugação das fases. A viscosidade da fase orgânica tornou-se bastante alta após a extração, mostrando-se mais elevada nas maiores concentrações de Alamine® 336 (40 e 50% m/v), porém as fases se apresentaram mais límpidas que nos ensaios com concentração de extratante até 30% m/v.

No ensaio realizado na ausência de Alamine® 336 (somente TBP), a extração de ácido cítrico foi de 47%, mas, novamente, foi observada uma turbidez estável na fase orgânica, que implica uma grande dificuldade de separação de fases. Pelo exposto, o TBP deixou de ser uma alternativa para o presente trabalho.

Thakre *et al.* (2016) realizaram ensaios utilizando a mesma concentração de ácido cítrico do presente trabalho (0,5 mol/kg, equivalente a 10% m/v), mas com 30% TBP em diferentes diluentes. As extrações obtidas para benzeno, decanol e acetato de n-butila foram de 5, 10 e 14%, respectivamente.

5.1.4 Extração utilizando Alamine[®] 336 e clorofórmio em Exxsol[™] D240/280

Nos ensaios com Alamine[®] 336 e clorofórmio em Exxsol[™] D240/280, novamente foi observada a formação de terceira fase.

5.1.5 Extração utilizando Alamine[®] 336 e clorofórmio

Os resultados de extração de ácido cítrico obtidos nos ensaios realizados com Alamine[®] 336 em clorofórmio, na ausência de Exxsol[™] D240/280, são mostrados na FIGURA 5.2.

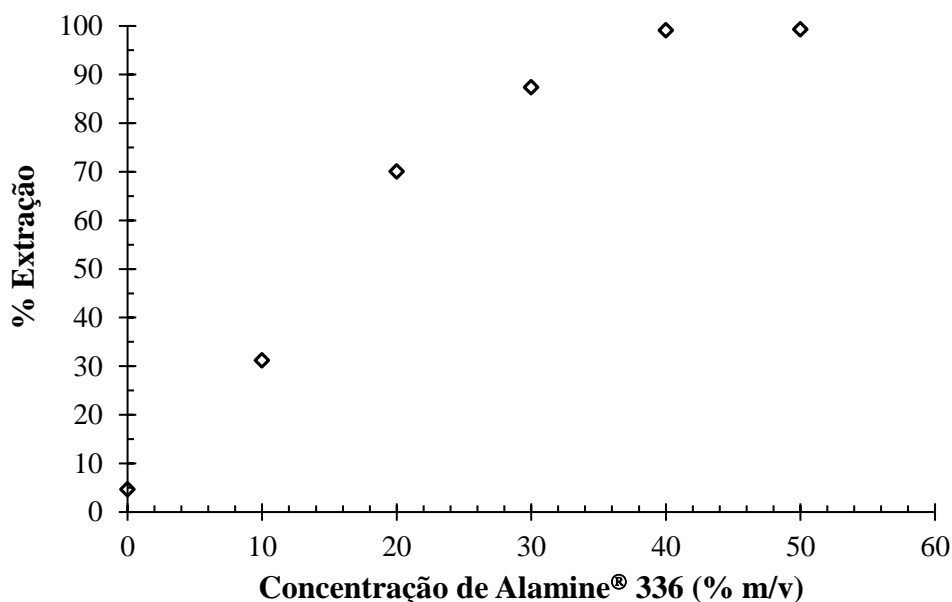


FIGURA 5.2 – Extração de ácido cítrico para diferentes concentrações de Alamine[®] 336 em clorofórmio (temperatura ambiente = $25 \pm 2^\circ\text{C}$, velocidade de agitação = 500 rpm, tempo de contato entre as fases = 15 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

Observa-se um aumento da extração de ácido cítrico com a concentração do extratante. As extrações mais elevadas (99%) foram obtidas para as concentrações de 40 e 50% m/v de Alamine[®] 336, mas a viscosidade da fase orgânica foi maior do que para as concentrações mais baixas, e as fases tiveram que ser centrifugadas para melhor separação. Para as concentrações do extratante entre 0 e 30% m/v, a separação de fases foi mais fácil e mais rápida, as fases orgânicas não ficaram turvas, e não foi necessário realizar a centrifugação das fases. Nos ensaios realizados com clorofórmio, cabe ressaltar que, como esse reagente apresenta uma densidade superior à da água ($1,49 \text{ g/cm}^3$), a fase orgânica era a fase situada inferiormente após a decantação, ao contrário do observado para o TBP.

No ensaio realizado na ausência de Alamine[®] 336 (somente clorofórmio), a extração de ácido cítrico foi de 4,7%, não tendo sido observada nem a formação de terceira fase nem qualquer turbidez na fase orgânica.

Considerando-se a eficiência da extração (%E = 87%), a ausência de turbidez na fase orgânica e, portanto, a maior facilidade de separação das fases, e o fato de que os resultados se referem a ensaios descontínuos, em estágio único, a concentração de 30% m/v de Alamine[®] 336 foi considerada a melhor dentre as investigadas. Procházka *et al.* (1997) obtiveram uma extração de ácido cítrico de 95% para um solvente composto por 36,5% m/v de triálquilamina (um produto comercial russo) em clorofórmio. No presente estudo, na FIGURA 5.2, verifica-se que, para tal condição, a extração seria de aproximadamente 95%.

Com a concentração de extratante de 30% m/v, foram, então, realizados ensaios para diferentes tempos de contato entre as fases (2, 5, 7, 10, 15 e 20 min), cujos resultados estão apresentados na FIGURA 5.3. Os resultados mostram que a extração de ácido cítrico foi de 89%, após 2 min, chegando a aproximadamente 95%, após 5 min. Apesar dos bons resultados obtidos com o clorofórmio, outras composições de fase orgânica foram investigadas, devido à toxicidade desse reagente.

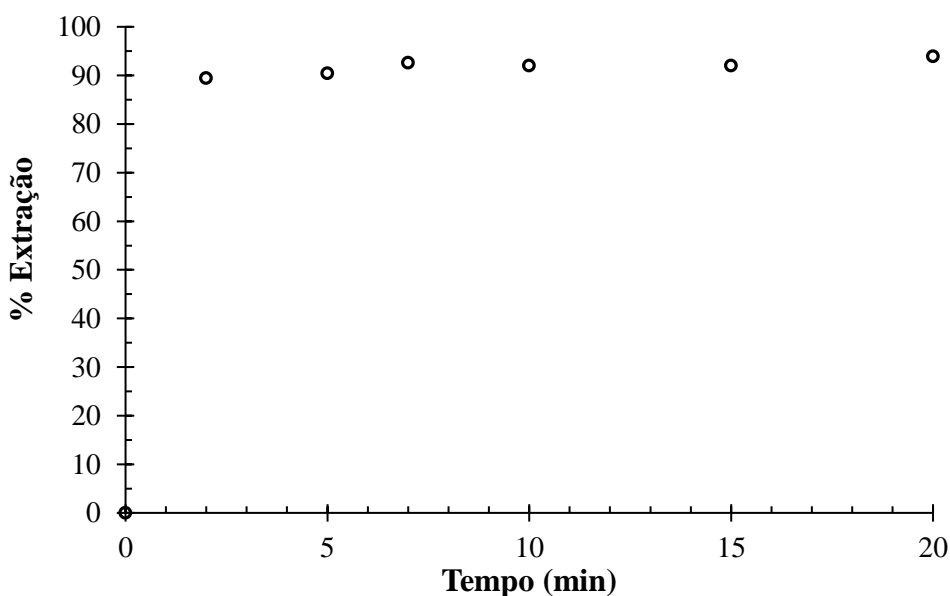


FIGURA 5.3 – Extração de ácido cítrico com Alamine[®] 336 (30% m/v) em clorofórmio para diferentes tempos de contato entre as fases (temperatura ambiente = 25±2°C, velocidade de agitação = 500 rpm, relação volumétrica A/O = 1/1).

5.1.6 Extração com Alamine® 336 em Escaid™ 110

Em todos os experimentos realizados com Alamine® 336 em Escaid™ 110, foi observada a formação de terceira fase, não tendo sido, portanto, avaliado o percentual de extração de ácido cítrico.

5.1.7 Extração utilizando Alamine® 336, com pentanol, dodecanol e uma mistura pentanol/dodecanol em diferentes proporções, em Escaid™ 110

Os resultados dos ensaios com esses modificadores, em diferentes temperaturas, estão mostrados na FIGURA 5.4. Na TABELA 5.1, são mostradas as concentrações em mol.L⁻¹ de cada álcool na mistura e do total de álcoois para cada uma das condições estudadas.

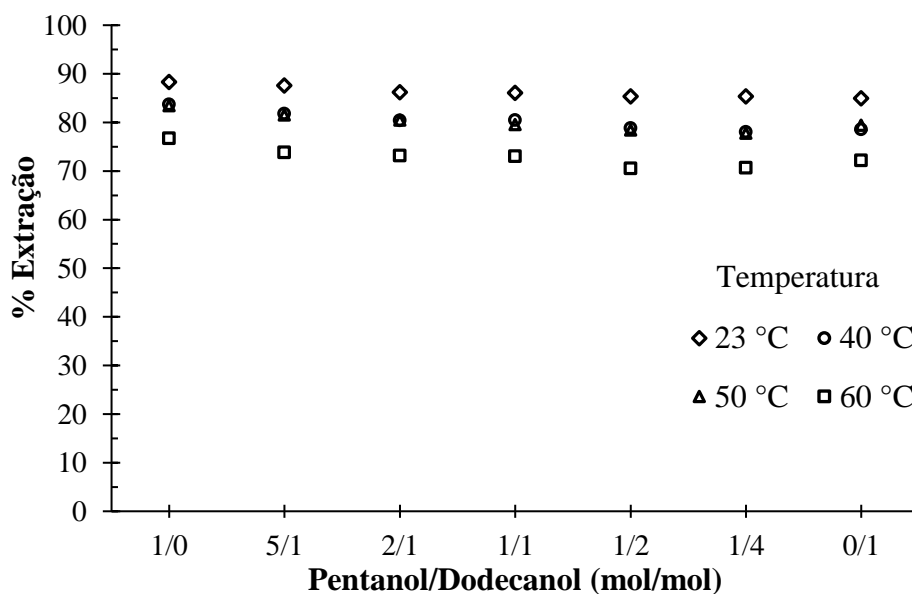


FIGURA 5.4 – Avaliação da adição de modificador(es) (10% m/v) em uma fase orgânica contendo 30% m/v de Alamine® 336 em Escaid™ 110 (tempo de contato entre as fases = 10 min, velocidade de agitação = 500 rpm, relação volumétrica A/O = 1/1).

TABELA 5.1 – Concentração de álcool(is) no solvente para as diferentes condições investigadas.

Pentanol/Dodecanol (mol/mol)	Pentanol (mol.L ⁻¹)	Dodecanol (mol.L ⁻¹)	Total de álcoois (mol.L ⁻¹)
1/0	0,0113	0,0000	0,0113
5/1	0,0079	0,0016	0,0095
2/1	0,0055	0,0028	0,0083
1/1	0,0036	0,0037	0,0074
1/2	0,0022	0,0043	0,0065
1/4	0,0012	0,0048	0,0060
0/1	0,0000	0,0053	0,0053

Pela figura, observa-se que, para uma mesma temperatura, não houve grande variação no percentual de extração do ácido cítrico com a mudança da razão molar dos álcoois pentanol/dodecanol. Verificou-se, também, que, para cada uma das temperaturas investigadas, a extração de ácido cítrico com o pentanol como modificador foi ligeiramente maior do que com o uso de dodecanol.

Com relação ao efeito da temperatura, considerando as diferentes razões molares pentanol/dodecanol, os percentuais de extração obtidos foram de 85 a 88% para a temperatura ambiente ($23\pm 2^\circ\text{C}$), 78 a 82% para as temperaturas de 40 e 50°C , e 71 a 74% para 60°C . Portanto, tem-se que temperaturas mais elevadas promovem uma redução na extração de ácido cítrico, embora não se tenha verificado diferença significativa com relação ao percentual de extração comparando-se as temperaturas de 40 e 50°C . Bizek *et al.* (1992a) verificaram que a reação de complexação do ácido cítrico com triálquilamina em n-heptano e 1-octanol como modificador é exotérmica. Face ao exposto, os experimentos subsequentes foram realizados à temperatura ambiente.

Cabe ressaltar que, em todos os ensaios, a fase orgânica após a extração estava inicialmente turva, mas essa turbidez desapareceu com o tempo. Com relação à temperatura, observou-se que quanto maior, mais rapidamente a fase orgânica tornava-se límpida, mas, a 60°C , a fase orgânica mostrou-se amarelada ao final do ensaio. Adicionalmente, tem-se que, após a extração, as fases orgânicas mais turvas foram obtidas quando o modificador era o pentanol puro ou o dodecanol puro, ao passo que as fases orgânicas mais límpidas foram aquelas com as razões pentanol/dodecanol próximas à equimolaridade. E as fases orgânicas com mais dodecanol eram menos turvas do que aquelas com mais pentanol. Em todos os casos, a turbidez se dissipava com o tempo.

A teoria de solvatação de Winsor (SHIMIDT, 1971) fornece uma boa explicação para os resultados encontrados. De acordo com essa teoria, a eficiência de solubilização proporcionada por um dado componente adicionado a um sistema (no presente caso, o álcool utilizado como modificador) depende de um parâmetro denominado razão de afinidade, R , definido pela EQUAÇÃO (5.1), em que A_{co} é a afinidade do aditivo com a fase não polar e A_{cw} é a sua afinidade com a fase polar (fase aquosa).

$$R = \frac{A_{co}}{A_{cw}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Segundo Shimidt (1971), o aumento máximo na solubilização proporcionada pelo aditivo por cada mol desse componente adicionado ao sistema é alcançado se R for igual a um, ou seja, se o reagente adicionado tiver a mesma afinidade pelas duas fases, a não polar e a polar. Assim, se os dois líquidos, o polar e o apolar, não forem miscíveis, e se esse terceiro componente for adicionado e o valor de R for maior que um, o aditivo passará principalmente para a fase não polar, e o efeito principal será a solubilização da substância polar na fase não polar.

Aplicando a teoria de solvatação de Winsor ao sistema objeto do presente estudo, a fase polar seria o complexo formado entre o extratante Alamine[®] 336 e o ácido cítrico; a fase não polar seria o diluente alifático Escaid[™] 110, um diluente do tipo querosene; e o terceiro componente seria, a princípio, um álcool de cadeia longa atuando como modificador. Se o R do álcool fosse maior que um, sua adição promoveria a solubilização do complexo no diluente. Se, ao contrário, seu R fosse menor que um, a adição do álcool resultaria na dissolução do diluente na fase polar. Quando se tem $R < 1$ ou $R > 1$, a quantidade de álcool necessária para a solubilização é maior do que a necessária quando se tem $R = 1$. O efeito de solubilização proporcionada por álcoois pode ser explicado em termos da interação álcool-complexo e a interação álcool-diluente. A interação entre o álcool e o solvente de baixa polaridade como os hidrocarbonetos saturados, que envolvem somente forças de van der Waals, é muito mais fraca que a interação do álcool com um complexo como o formado neste trabalho. Assim, os valores de R para o sistema em questão são, provavelmente, menores que a unidade. Isto significa que, nesses casos, é melhor se utilizar álcoois com maiores valores de R (álcoois de cadeia mais longa), a fim de aumentar o efeito de solubilização por ele proporcionado, ou seja, utilizar álcoois com um maior comprimento da cadeia alifática (tornar R mais próximo de 1). Dessa forma, o álcool iria interagir igualmente com a fase polar por meio de sua porção polar e com

a fase não polar pela sua cadeia hidrocarbônica, e, com isso, traria mais facilmente o complexo para a fase orgânica. Outro fator importante que afeta o valor de R é o impedimento estérico dos grupos que compõem o complexo formado à interação com o álcool, que aumentaria o valor de R.

Adicionalmente, há registro na literatura (SHIMIDT, 1971) de um estudo com um sistema água-solvente não polar, em que foi observado que, utilizando-se uma mistura de dois aditivos, um com $R > 1$ e outro com $R < 1$, a solubilização resultante foi muito mais efetiva do que quando foi utilizado cada um desses reagentes individualmente, a uma mesma concentração. Um aumento acentuado na solubilização foi alcançado quando os dois aditivos foram adicionados nas proporções adequadas, de modo a se obter um valor de R igual a 1. Isto poderia explicar a menor turbidez para a mistura equimolar pentanol/dodecanol.

5.1.8 Extração utilizando Alamine[®] 336 em Escaid[™] 110, utilizando decanol ou tridecanol como modificador em comparação com o pentanol e o dodecanol

Com o intuito de se fazer uma comparação com os resultados anteriores, foram realizados experimentos com decanol, um álcool de cadeia de comprimento intermediário ao do pentanol e dodecanol, e também com Exxal[™] 13 álcool tridecílico, um álcool comercial da ExxonMobil, com 13 carbonos (tridecanol), cuja quantidade disponível para os ensaios era muito superior à dos demais, suficiente, inclusive, para operar a planta piloto contínua, após a determinação da composição do solvente a partir dos ensaios em bancada. O efeito, na extração de ácido cítrico, do uso individual dos diferentes álcoois, utilizando-se um solvente composto por 30% m/v (37,5% m/m) de Alamine[®] 336, 10% m/v de álcool (modificador) em Escaid[™] 110, é mostrado na FIGURA 5.5. A determinação do ácido cítrico para o cálculo dos percentuais de extração foi realizada tanto nos refinados quanto nos extratos, para se verificar a eficácia do método analítico para a fase orgânica.

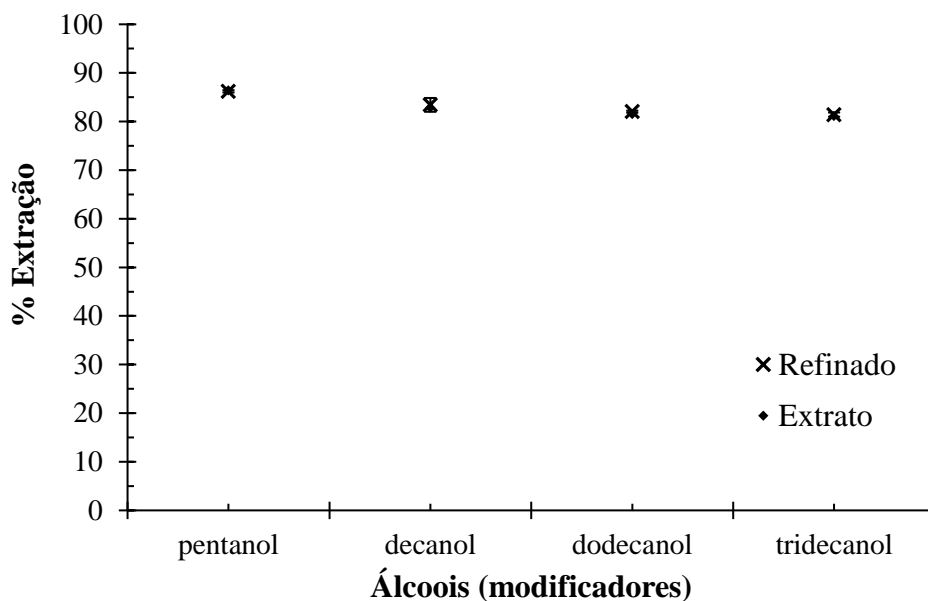


FIGURA 5.5 – Extração de ácido cítrico com 30% m/v de Alamine® 336 em Escaid™ 110, usando diferentes álcoois (10% m/v) como modificadores (temperatura ambiente = $30 \pm 2^\circ\text{C}$, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

Pela figura, observa-se que o método analítico utilizado foi adequado para a determinação de ácido cítrico nos extratos obtidos, uma vez que os percentuais de extração do ácido cítrico, calculados a partir desses extratos, foram praticamente os mesmos obtidos utilizando-se somente as concentrações dos refinados associadas ao balanço de massa.

Com relação aos álcoois, verifica-se que os percentuais de extração foram praticamente equivalentes para o tridecanol, dodecanol e decanol (81, 82 e 83%, respectivamente), tendo sido ligeiramente mais elevado para o pentanol (86%). As concentrações de álcool de 10% m/v equivalem a 1,14, 0,64, 0,54 e 0,51 mol.L⁻¹ para o pentanol, decanol, dodecanol e tridecanol, respectivamente. Como o número de mols de pentanol foi bem superior ao dos demais, visto que, dentre esses álcoois, ele apresenta uma menor massa molar, a comparação dos resultados ficou prejudicada.

Com relação à turbidez das fases orgânicas, como esperado considerando a Teoria de Winsor, observou-se que a fase orgânica contendo decanol foi a menos turva, provavelmente devido a um R mais próximo de um. A fase orgânica mais turva foi a com pentanol e a com tridecanol apresentou-se ligeiramente mais turva que a com dodecanol. No entanto, em todos os ensaios, a turbidez era dissipada com o tempo, indicando a necessidade de um maior tempo de decantação. Em nenhum experimento, houve formação de terceira fase. Cabe ressaltar que a

elevada velocidade de agitação utilizada (400 rpm) pode ter sido a responsável pela turbidez da fase orgânica e pela maior dificuldade na separação de fases.

Poposka *et al.* (1998) também estudaram a extração de ácido cítrico a partir de uma solução contendo 10% m/v desse ácido. Nesse estudo, os autores utilizaram o extratante TOA (~ 43% m/m) em uma mistura de isodecanol (~ 26% m/m) e um diluente parafínico (~ 31% m/m). Nessas condições, o refinado obtido apresentou uma concentração de ácido cítrico de 2,3% m/v, que corresponde a uma extração de, aproximadamente, 77%, considerando-se os volumes das fases constantes.

5.2 Ensaios após a Escolha da Fase Orgânica (Alamine[®] 336 em Escaid[™] 110 na presença de Exxal[™] 13 álcool tridecílico)

Considerando os ensaios exploratórios, apresentados e discutidos no item 5.1, os componentes da fase orgânica foram definidos para dar sequência ao estudo de extração de ácido cítrico. O solvente escolhido era composto por Alamine[®] 336 (extratante), Exxal[™] 13 álcool tridecílico (modificador) em Escaid[™] 110 (diluente). Essa escolha se justifica pelos seguintes fatores:

- problemas de formação de emulsão com o TBP,
- fato do clorofórmio ser bastante tóxico e isto tornar a operação de extração líquido-líquido menos segura,
- pelos bons resultados encontrados utilizando os álcoois como modificadores, com pequena variação entre eles,
- pela quantidade disponível do álcool comercial, Exxal[™] 13 álcool tridecílico (tridecanol) e do diluente Escaid[™] 110, suficiente, inclusive, para operar a planta piloto contínua.

Também, nesses ensaios, o erro médio nos resultados apresentados foi de 5%.

5.2.1 Definição da concentração de modificador

Os resultados dos experimentos de extração para diferentes concentrações de Exxal™ 13 álcool tridecílico, utilizando Alamine® 336 (30% m/v) em Escaid™ 110, estão apresentados na FIGURA 5.6.

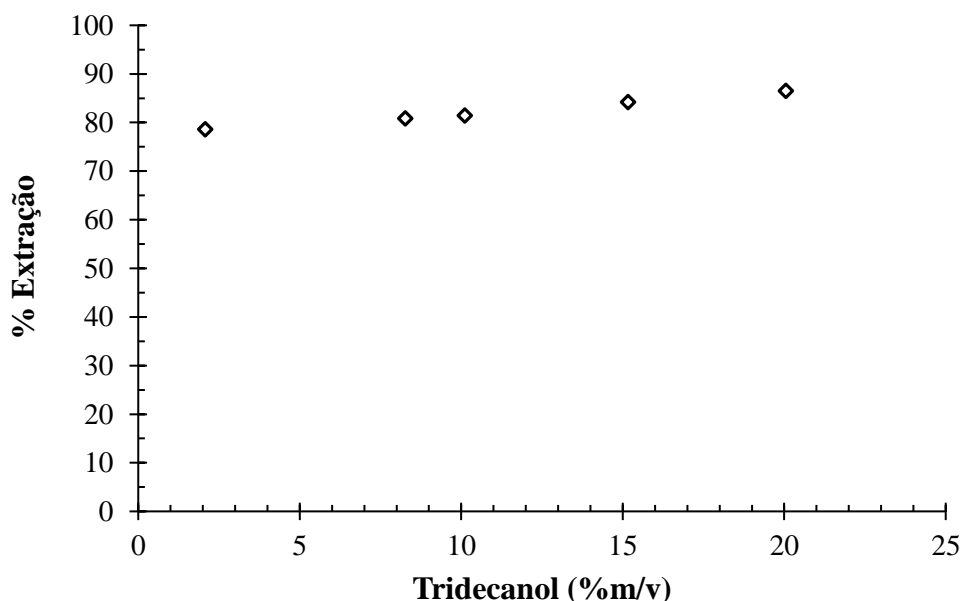


FIGURA 5.6 – Extração de ácido cítrico com 30% m/v de Alamine® 336 em Escaid™ 110, com adição de Exxal™ 13 álcool tridecílico, em diferentes concentrações (temperatura ambiente = $28\pm 2^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

Nessa figura, observa-se um pequeno aumento na extração de ácido cítrico com o aumento da quantidade de Exxal™ 13 álcool tridecílico utilizada. Aumentando a concentração do modificador de 2% até 20% m/v, o percentual de extração aumentou de 79 para 87%, respectivamente. Para se estabelecer a quantidade de modificador a ser utilizada nos ensaios subsequentes, três fatores foram levados em conta: a não formação de terceira fase, um elevado percentual de extração e um menor consumo de reagente. Com a menor concentração de Exxal™ 13 álcool tridecílico (2% m/v), houve a formação de terceira fase para o ensaio. A concentração de 8% m/v, pelo aspecto visual, parecia estar bem próxima da concentração limite para a formação de terceira fase. Assim, a escolha foi feita entre as concentrações de 10% m/v (%E = 82%) e 20% m/v (%E = 87%). Considerou-se que o ganho no percentual de extração proporcionado por esse aumento no percentual de modificador era muito pequeno

considerando-se o custo do reagente. Decidiu-se, então, que, os ensaios subsequentes seriam realizados com uma concentração de 10% m/v de Exxal™ 13 álcool tridecílico.

5.2.2 Definição da concentração de extratante

Uma vez definida a concentração de modificador, a próxima etapa foi a avaliação da influência da concentração de Alamine® 336 no processo de extração do ácido cítrico. Os resultados obtidos para as diferentes concentrações de extratante investigadas (TABELA 4.1) estão apresentados na FIGURA 5.7.

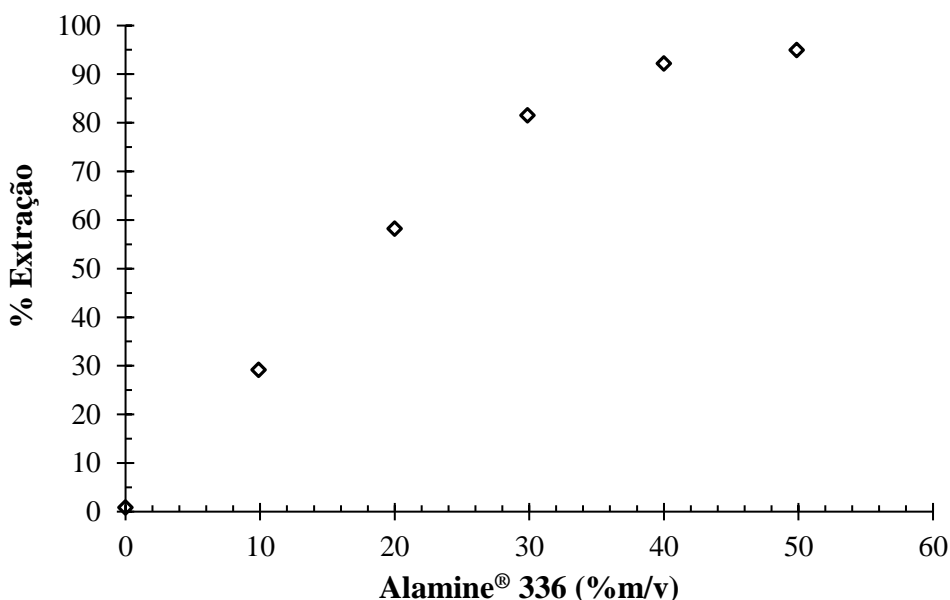


FIGURA 5.7 – Extração de ácido cítrico, para diferentes concentrações de Alamine® 336, para uma fase orgânica contendo 10% m/v de álcool tridecílico Exxal™ 13 (tridecanol) em Escaid™ 110. (temperatura ambiente = $28\pm 2^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

Nessa figura, observa-se que houve um aumento sensível do percentual de extração com o aumento da quantidade de Alamine® 336 presente na fase orgânica. Sem extratante na fase orgânica, a extração de ácido cítrico foi de somente 0,9%, ao passo que, para a maior concentração investigada desse reagente (50% m/v), o percentual de extração do ácido chegou a 95%. No entanto, as viscosidades dos extratos obtidos para as duas maiores concentrações de extratante estudadas foram mais elevadas que nas demais condições, fato que, em um processo industrial, é crítico, por dificultar o bombeamento da fase orgânica. Dessa forma, definiu-se,

para os ensaios subsequentes, o uso da concentração de 30% m/v de Alamine[®] 336, condição em que o percentual de extração do ácido, em operação em um único estágio, foi de 82%.

5.2.3 Definição do tempo de contato entre as fases em ensaios descontínuos

Experimentos com diferentes tempos de contato entre as fases foram realizados, utilizando a composição da fase orgânica definida anteriormente (30% m/v de extratante e 10% m/v de modificador). Os resultados estão apresentados na FIGURA 5.8. Observa-se, pela figura, que a extração é muito rápida. O equilíbrio foi atingido após 5 min. Portanto, o tempo de contato entre as fases de 10 min foi utilizado nos experimentos para determinação da isoterma de equilíbrio.

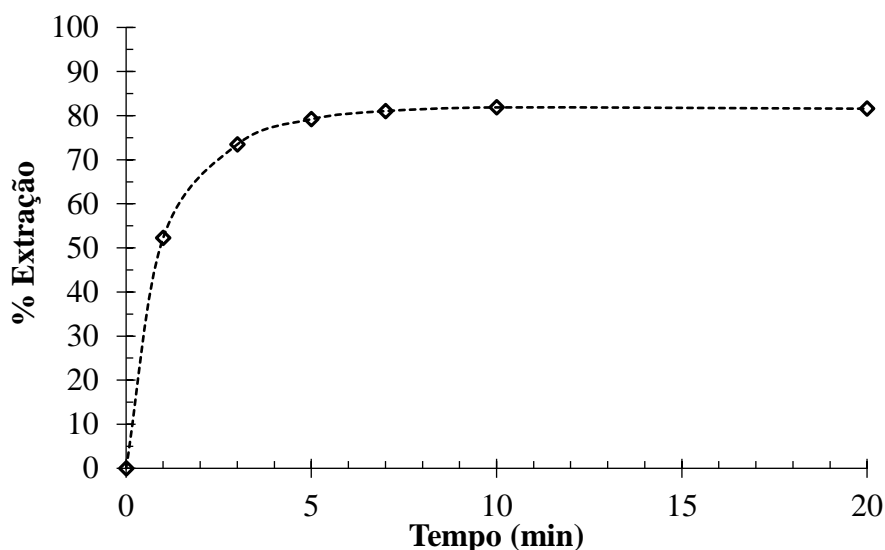


FIGURA 5.8 – Extração de ácido cítrico para diferentes tempos de contato entre as fases aquosa e orgânica, utilizando um solvente com 30% m/v de Alamine[®] 336, 10% m/v de Exxal[™] 13 álcool tridecílico em Escaid[™] 110 (temperatura ambiente = $28\pm 2^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min, relação volumétrica A/O = 1/1).

5.2.4 Isoterma de equilíbrio

A isoterma de equilíbrio para a extração de ácido cítrico (FIGURA 5.9) foi obtida, variando-se a razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica (A/O). As condições de operação utilizadas foram: fase orgânica composta por 30% m/v de Alamine[®] 336, 10% m/v de Exxal[™] 13 álcool tridecílico em Escaid[™] 110; temperatura ambiente ($29\pm 2^{\circ}\text{C}$); velocidade de

agitação de 400 rpm, tempo de contato entre as fases de 10 min; razões A/O de 10/1, 5/1, 2/1, 1/1, 1/1, 1/2 e 1/5.

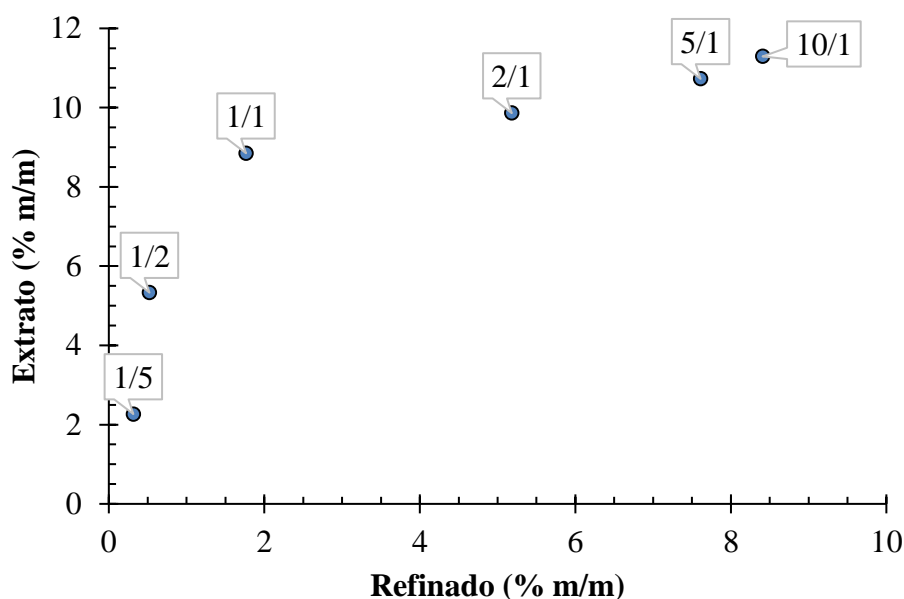
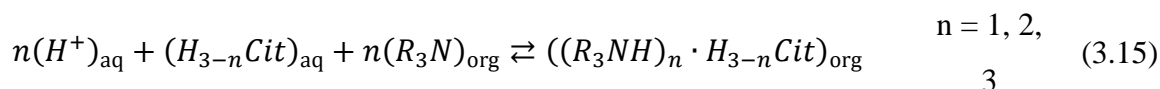
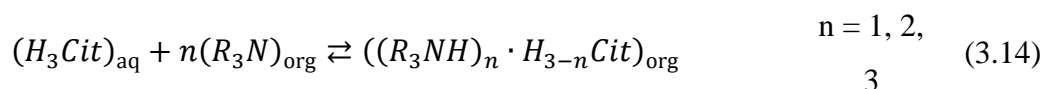


FIGURA 5.9 – Isotherma de equilíbrio obtida pela variação das razões volumétricas de fases aquosa e orgânica (A/O), utilizando um solvente com 30% m/v de Alamine® 336, 10% m/v de Exxal™ 13 álcool tridecílico em Escaid™ 110 (temperatura ambiente = 29±2°C, velocidade de agitação = 400 rpm, tempo de contato entre as fases = 10 min).

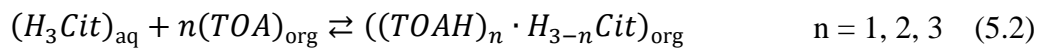
Conforme mencionado anteriormente, segundo Bízek *et al.* (1992b), a reação de complexação do ácido cítrico com uma amina terciária pode ocorrer a partir do ácido na forma não ionizada ou a partir da forma ionizada (EQUAÇÃO (3.14) e EQUAÇÃO (3.15), respectivamente, aqui rerepresentadas).



Nessas equações, os subscritos *aq* e *org* referem-se às fases aquosa e orgânica, respectivamente; R_3N é uma amina terciária; n é o número de moléculas de amina que reagem

com uma molécula de ácido cítrico e é, também, o número de íons hidrogênio perdidos pelo ácido cítrico.

No entanto, como o pH da solução de ácido cítrico (fase aquosa de alimentação) era 1,5, portanto inferior ao pK_{a1} do ácido ($pK_{a1} = 3,13$), praticamente todo o ácido deve estar na forma não ionizada, descrita pela EQUAÇÃO (3.2). Dessa forma, será considerado que todo o ácido cítrico está em sua forma não ionizada, como representado na EQUAÇÃO (5.2), em que a amina terciária (R_3N) da EQUAÇÃO (3.2) foi substituída por TOA (trioctilamina), principal componente da Alamine® 336.



A constante de equilíbrio para a reação de extração é dada pela EQUAÇÃO (5.3), em que as concentrações são em mol.L^{-1} . Foi considerado que as atividades das espécies em equilíbrio são iguais às suas concentrações. Nessa equação, a razão entre as concentrações de ácido cítrico na fase orgânica e na fase aquosa no equilíbrio pode ser substituída por m , coeficiente de distribuição, como mostrado na EQUAÇÃO (5.4). Então, após tratamento matemático, o logaritmo do coeficiente de distribuição ($\log m$) pode ser expresso em função do logaritmo da concentração de extratante livre ($\log[TOA]_{org}$), como representado pela EQUAÇÃO (5.5).

$$K = \frac{[(TOAH)_n \cdot H_{3-n}Cit]_{org}}{[TOA]_{org}^n [H_3Cit]_{aq}} \quad (5.3)$$

$$K = \frac{m}{[TOA]_{org}^n} \quad (5.4)$$

$$\log m = n \cdot \log[TOA]_{org} + \log K \quad (5.5)$$

O número de moléculas de extratante (amina) que complexam o ácido cítrico, n , é desconhecido. Entretanto, ele pode ser obtido, fazendo-se uma regressão linear da curva obtida pela EQUAÇÃO (5.5), $\log m \times \log[TOA]_{org}$, sendo que a inclinação da reta ajustada é igual

a n e o intercepto com o eixo vertical é igual a $\log K$. Essa curva é mostrada na FIGURA 5.10. As concentrações são em mol.L⁻¹ e foi considerado que o único componente ativo da Alamine® 336 é a trioctilamina (TOA).

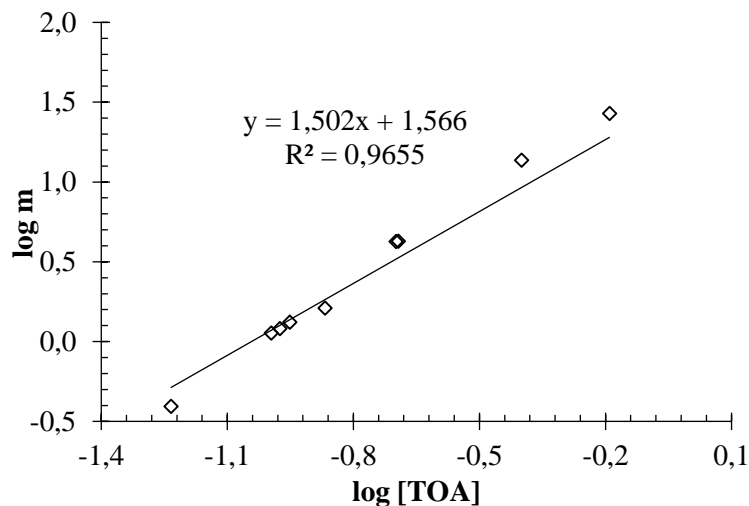


FIGURA 5.10 – Logaritmo do coeficiente de distribuição m em função do logaritmo da concentração de extratante trioctilamina não complexado (TOA).

Pela FIGURA 5.10, tem-se que n é 1,5 e K é $10^{1,566} (\text{mol.L}^{-1})^{-1,5}$ ou $36,8 (\text{mol.L}^{-1})^{-1,5}$, para a temperatura ambiente igual a $29 \pm 2^\circ\text{C}$. Esse valor de 1,5 encontrado para n implica serem necessárias, em média, 1,5 moléculas de extratante para cada molécula de ácido cítrico. Como os complexos são formados, segundo a EQUAÇÃO (5.2), para n igual a 1, 2 ou 3, tem-se, portanto, a ocorrência dessa reação simultaneamente para valores de n distintos.

A partir dos valores de K e n encontrados, foi calculada a curva de equilíbrio para o sistema em questão (FIGURA 5.11). Também foi calculado, de acordo com a EQUAÇÃO (5.6), o coeficiente de determinação (R^2), que é uma indicação da adequação do modelo utilizado (MONTGOMERY & RUNGER, 2009).

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_E}{SQ_T} \quad \begin{aligned} SQ_E &= \sum (y^{exp} - \hat{y})^2 \\ SQ_T &= \sum (y^{exp})^2 - \frac{(\sum y^{exp})^2}{\nu} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Nessa equação, SQ_E e SQ_T são, respectivamente, a soma quadrática dos erros e a soma quadrática total, ν refere-se ao número de pontos experimentais disponíveis, y^{exp} refere-se à

variável dependente ou variável-resposta observada experimentalmente e \hat{y} à prevista pelo modelo.

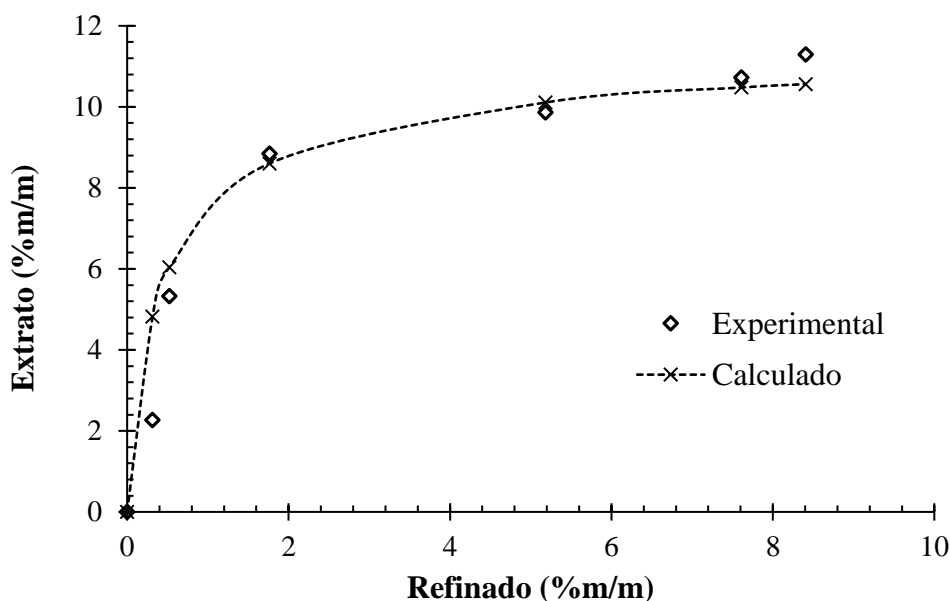


FIGURA 5.11 – Isoterma de equilíbrio experimental e calculada a partir dos valores de K e n obtidos experimentalmente.

Pela FIGURA 5.11, pode-se observar que as curvas experimental e calculada são bem próximas. O valor encontrado para o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,93, que indica que o modelo para a reação de extração escolhida (EQUAÇÃO (5.2)) com os valores de n e K obtidos consegue explicar 93% dos resultados. Os maiores desvios entre as curvas encontrados para as suas extremidades são decorrentes, provavelmente, de erros experimentais. Particularmente, na região de baixas concentrações, em que a curva apresenta uma maior inclinação, pequenas diferenças na determinação da concentração de ácido no refinado podem provocar grandes deslocamentos no ponto de equilíbrio. Na região de altas concentrações, em que há um maior carregamento da fase orgânica, há a possibilidade, também, de que outro modelo represente melhor o sistema (outro n e consequentemente outro K).

5.2.5 Estimação de parâmetros cinéticos

Considerando-se como elementares as reações direta e inversa, descritas pela EQUAÇÃO (5.2), pode-se escrever a taxa de reação como mostrado na EQUAÇÃO (5.7).

$$-r_a = \frac{1}{V_i} \frac{dN_{cit}}{dt} \Big|_i = k_1 [TOA]_{org}^n [H_3Cit]_{aq} - k_{-1} [(TOAH)_n \cdot H_{3-n}Cit]_{org} \quad (5.7)$$

Nessa equação, o índice i refere-se a uma das fases (aquosa ou orgânica), V_i é o volume da fase i , $\frac{dN_{cit}}{dt} \Big|_i$ é a variação do número de mols de ácido cítrico com o tempo na fase i , k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade das reações de extração direta e inversa, respectivamente. A constante de equilíbrio K em termos das constantes de velocidade é dada pela EQUAÇÃO (5.8). A EQUAÇÃO (5.9) foi obtida considerando-se que não houve variação nos volumes das fases aquosa e orgânica após a extração de ácido cítrico.

Adicionalmente, tem-se:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (5.8)$$

$$\frac{1}{V_i} \frac{dN_{cit}}{dt} \Big|_i = \frac{dN_{cit}/V_i}{dt} \Big|_i = \frac{dC_i}{dt} \Big|_i \quad (5.9)$$

Pelo balanço de massa (EQUAÇÃO (5.10)), tem-se que o número de mols de ácido cítrico que deixa a fase aquosa é igual ao número de moles desse ácido que passa para a fase orgânica:

$$\frac{dN_{cit}}{dt} \Big|_{org} = - \frac{dN_{cit}}{dt} \Big|_{aq} \quad (5.10)$$

Integrando-se a EQUAÇÃO (5.7), e substituindo-se nela k_{-1} por K/k_1 (EQUAÇÃO (5.8)), tem-se a EQUAÇÃO (5.11). Uma vez conhecido k_1 , pode-se obter o perfil de concentração de ácido cítrico com o tempo (t).

$$\frac{1}{V_i} \int_{N1}^{N2} dN_{cit} = k_1 \int_{t1}^{t2} \left[[TOA]_{org}^n [H_3Cit]_{aq} - \frac{[(TOAH)_n \cdot H_{3-n}Cit]_{org}}{K} \right] dt \quad (5.11)$$

A EQUAÇÃO (5.11) pode ser resolvida numericamente, utilizando-se o método de diferenças finitas (transformar dt em Δt). Isto pode ser feito desde que o Δt seja suficientemente pequeno para gerar um pequeno ΔN (ou ΔC), ou seja, desde que não haja grandes diferenças entre as concentrações de dois tempos consecutivos, de forma que a velocidade de reação entre esses tempos sejam iguais.

Embora os valores das constantes de velocidade das reações direta e inversa (k_1 e k_{-1}) sejam inicialmente desconhecidos, as concentrações de ácido cítrico em diferentes tempos estão disponíveis a partir dos dados experimentais. Assim, estipulou-se um valor inicial para k_1 e os perfis de concentração foram calculados, utilizando o método de diferenças finitas, a partir da condição inicial ($t = 0$). Foram calculados, então, os erros quadráticos entre os perfis calculados e os experimentais antes do equilíbrio ser atingido, ou seja, para os tempos de contato entre as fases de 1, 3 e 5 minutos (vide FIGURA 5.8). Por um processo iterativo, recalculou-se k_1 de forma a minimizar a soma dos erros quadráticos. Os valores encontrados para k_1 e k_{-1} foram, respectivamente, $2,10 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$ e $5,69 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Na FIGURA 5.12, estão representados os perfis de concentração do ácido cítrico, calculados a partir dessas constantes para o refinado e o extrato e o perfil de concentração para o extratante não complexado (linhas tracejadas) e são mostrados os dados experimentais (pontos indicados no gráfico).

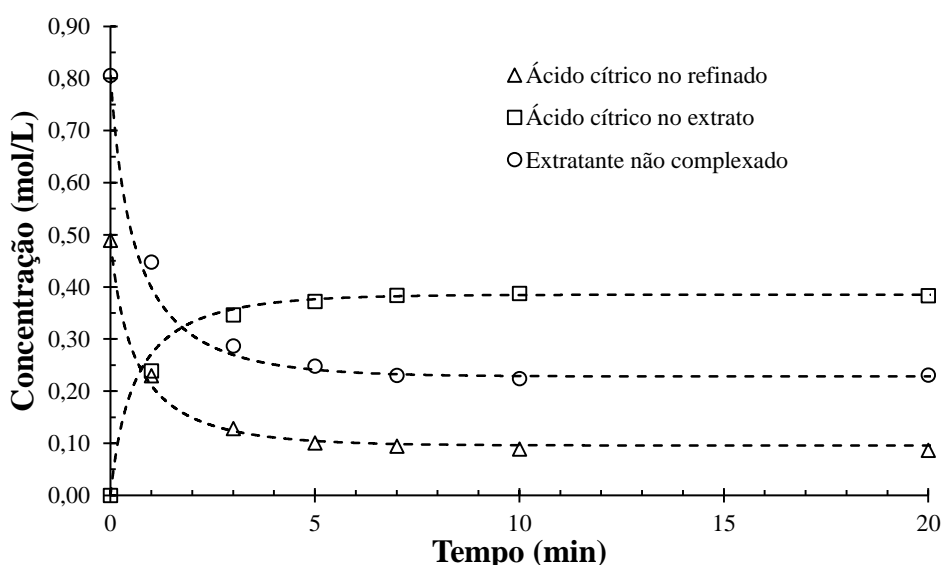


FIGURA 5.12 – Concentrações calculadas e experimentais de ácido cítrico nas fases aquosa e orgânica e de extratante livre (TOA não complexado) ao longo do tempo.

Utilizando a EQUAÇÃO (5.6), em que y^{exp} eram as concentrações obtidas experimentalmente e \hat{y} eram os respectivos valores calculados, utilizando k_1 e k_{-1} , os valores encontrados para R^2 foram 0,94 para a concentração de ácido cítrico no refinado e 0,95 tanto para a concentração de ácido cítrico no extrato quanto para a concentração de extratante não complexado. Considerando esses valores e analisando-se a FIGURA 5.12, pode-se dizer que é verdadeira a hipótese anterior de que a reação de extração do ácido cítrico era elementar (EQUAÇÃO (5.2)).

Foi obtido um k_1 muito maior k_{-1} , como esperado considerando-se o valor da constante de equilíbrio encontrada, $K=36,8 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^{-1,5}$. Isto indica que houve uma extração elevada, ou seja, a concentração de ácido cítrico no equilíbrio é maior no extrato do que no refinado. Adicionalmente, tem-se que, em vista do elevado valor de k_1 em relação a k_{-1} , a reação de extração pode ser considerada irreversível nos primeiros minutos, em que o perfil de concentração nas fases é praticamente linear.

Bízek *et al.* (1992a) relatam que a extração de ácido cítrico é exotérmica e que é possível realizar a reextração do ácido aumentando-se a temperatura. Portanto, a reação inversa (reextração) é muito mais favorecida com o aumento de temperatura que a reação direta (extração), o que indica que a energia de ativação da reação inversa é maior e mais sensível ao aumento da temperatura.

No cálculo da constante de equilíbrio (K), do coeficiente estequiométrico do extratante (n), das concentrações de ácido cítrico no refinado e no extrato e da concentração de extratante não complexado, os valores do coeficiente de determinação encontrados (R^2) foram igual ou superiores a 0,93. Isto é uma evidência de que os resultados que poderiam ser obtidos pela modelagem computacional e os resultados experimentais seriam bem próximos. Dessa forma, pode-se dizer que o modelo é capaz de prever com pequena margem de erro os parâmetros obtidos experimentalmente.

5.3 Ensaios Piloto em Coluna Mecanicamente Agitada

A fase orgânica, utilizada nos ensaios contínuos, era composta pelo extratante amina terciária Alamine[®] 336 (30% m/v ou 37,5% m/m), pelo modificador Exxal[™] 13 álcool tridecílico (tridecanol) (10% m/v ou 12,5% m/m) no Escaid[™] 110 (diluente), composição estabelecida no estudo anteriormente apresentado, realizado em escala de bancada. Para sua

preparação, pesava-se cada um dos componentes, em um béquer, nas quantidades necessárias para se obter a concentração desejada para o ensaio.

Serão apresentados, inicialmente, os perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna e, na sequência, os parâmetros concernentes à hidrodinâmica na operação da coluna e à transferência de massa do ácido da fase aquosa (contínua) para a fase orgânica (dispersa).

5.3.1 Perfis de concentração de ácido cítrico

Os perfis de concentração de ácido cítrico nas fases aquosa e orgânica foram obtidos em ensaios realizados para diferentes razões F_d/F_c , a partir das determinações desse ácido nas amostras coletadas nos estágios 3, 7, 14 e 18 e, ainda, nos decantadores de topo e de fundo, para diferentes tempos. Nas FIGURAS 5.13 a 5.15, são mostrados os perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para as razões de vazão F_d/F_c iguais a 1/3, 2/2/ e 3/1, em diferentes tempos em que as amostras foram coletadas. No entanto, cabe ressaltar que toda a análise de resultados dos perfis foi feita para o último tempo de operação para cada razão F_d/F_c (307 min para as razões F_d/F_c iguais a 1/3 e 2/2, e 332 min para a razão 3/1), em que se tem uma garantia de operação em regime permanente. Na FIGURA 5.16, estão apresentados os perfis finais de concentração de ácido cítrico nas fases aquosa (contínua) e orgânica (dispersa).

Nas FIGURA 5.13 a FIGURA 5.16, o ponto anterior ao estágio 1 (topo) refere-se à entrada da fase aquosa e saída de fase orgânica, que se dá no topo da coluna e o ponto posterior ao estágio 20 (fundo) refere-se à entrada de fase orgânica e saída de fase aquosa, na base da coluna. Há uma diferença entre os locais de amostragem para as fases aquosa e orgânica no topo e no fundo da coluna. No topo, a alimentação de fase aquosa ocorre logo abaixo do decantador de topo, antes do primeiro estágio, e a fase orgânica é amostrada na saída desse decantador. No fundo, a alimentação de fase orgânica se dá logo acima do decantador de fundo, depois do vigésimo estágio, e a fase aquosa é amostrada na saída desse decantador.

Nos ensaios, as variações de volume das fases foram de, no máximo, $\pm 5\%$. Os percentuais de extração foram calculados levando-se em conta essa variação. O erro médio nos resultados foi considerado igual a 5% com base no erro observado nos ensaios em bancada.

$$F_d/F_c = 1/3$$

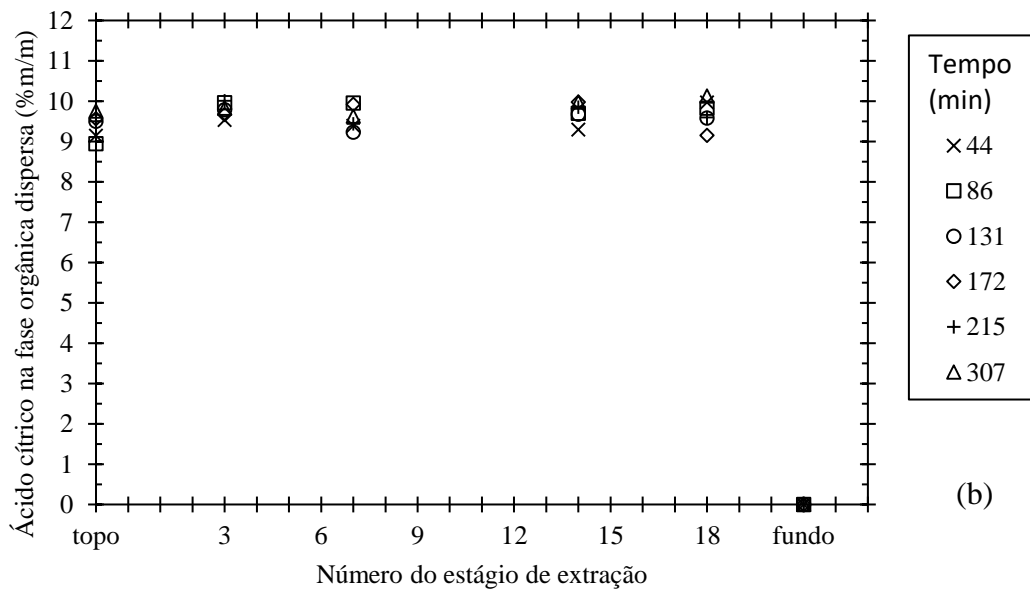
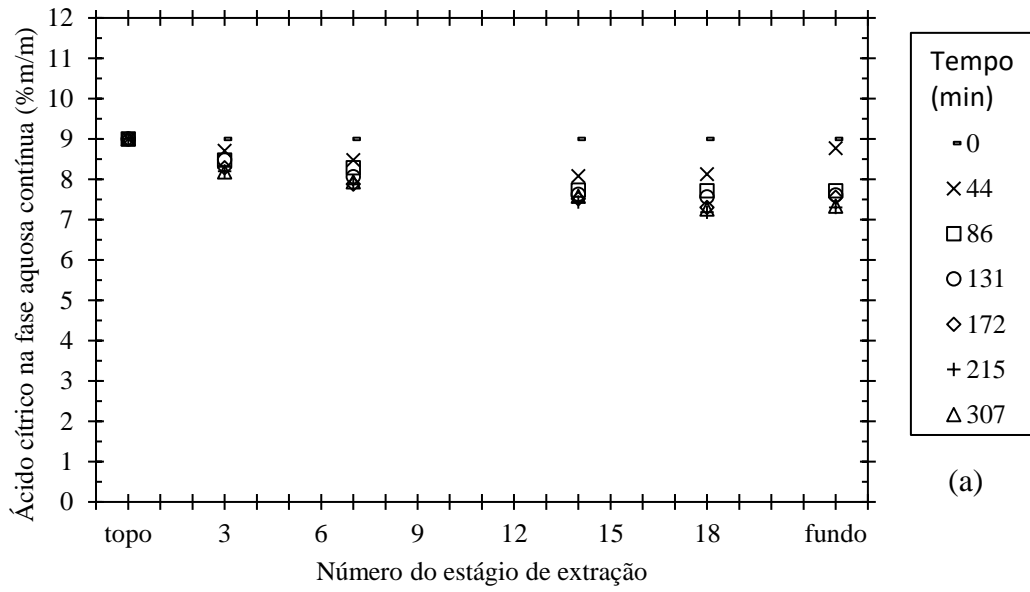


FIGURA 5.13 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 1/3, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.

$$F_d/F_c = 2/2$$

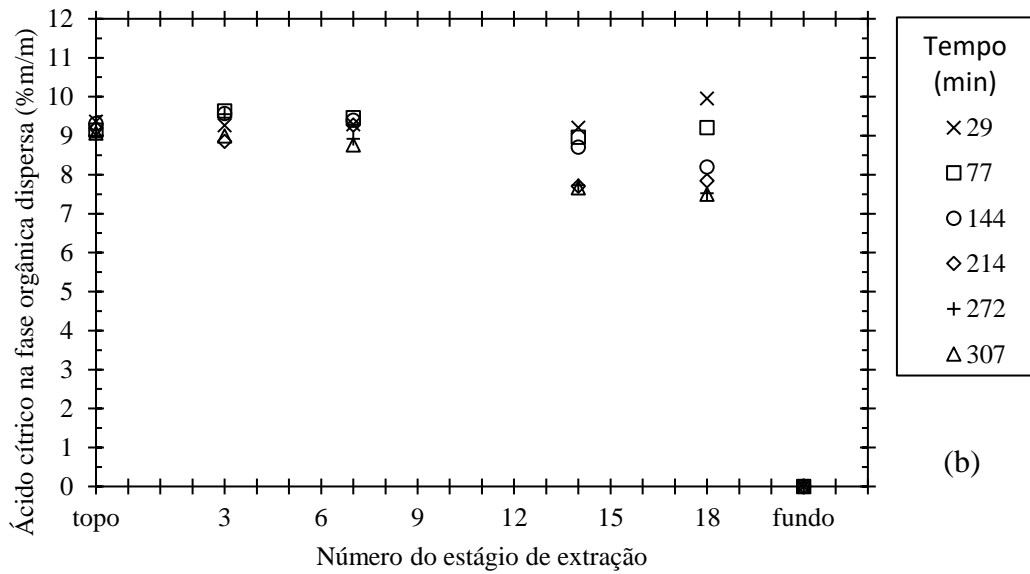
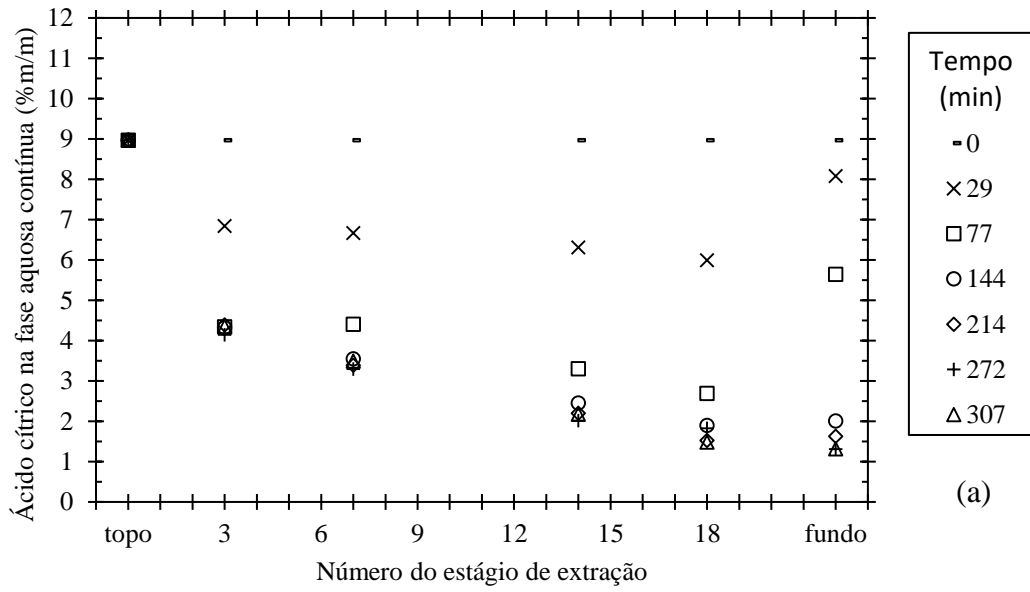


FIGURA 5.14 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 2/2, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.

$$F_d/F_c = 3/1$$

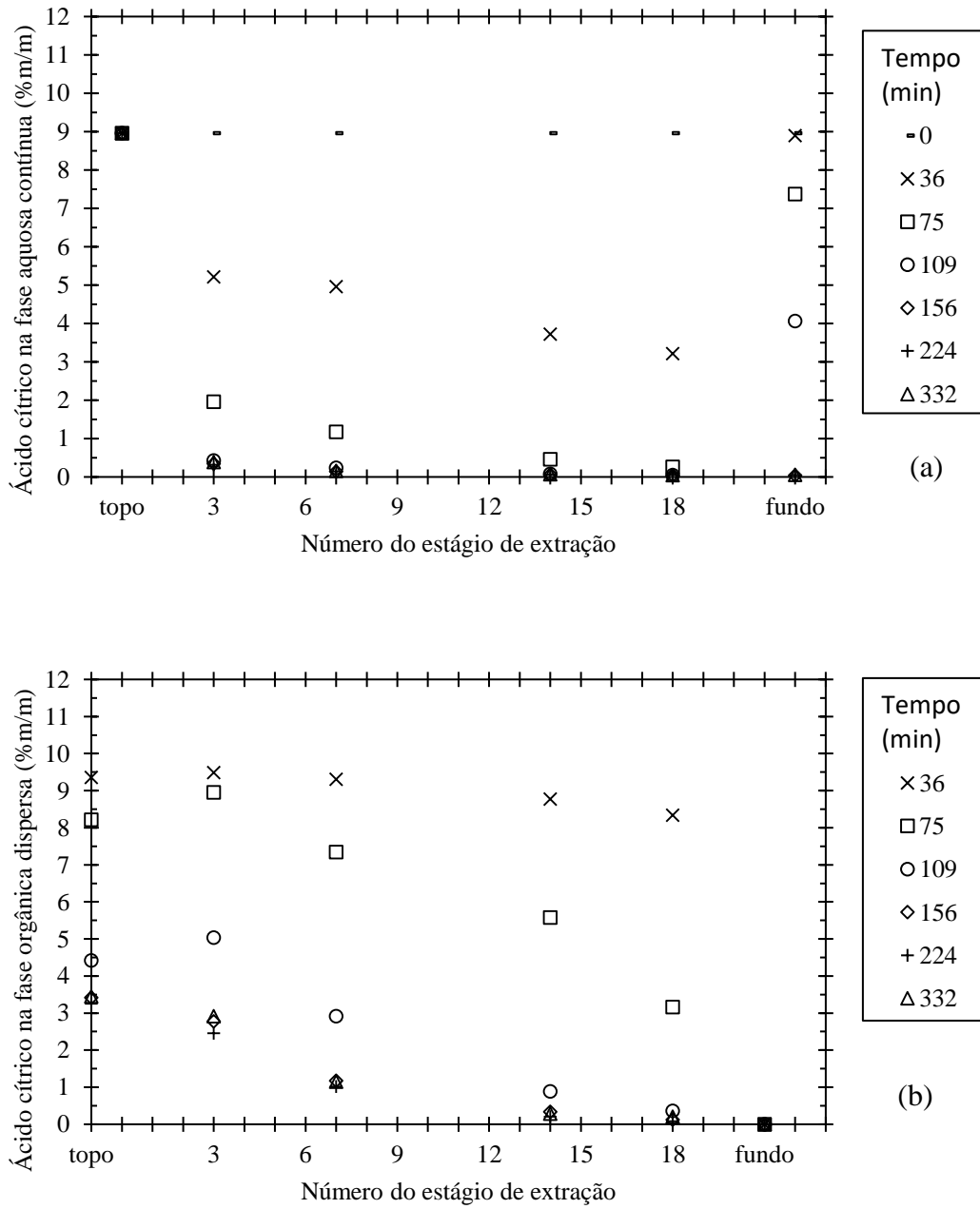


FIGURA 5.15 – Perfis de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para a razão de vazões F_d/F_c igual a 3/1, em diferentes tempos de ensaio: a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.

PERFIS NOS TEMPOS FINAIS

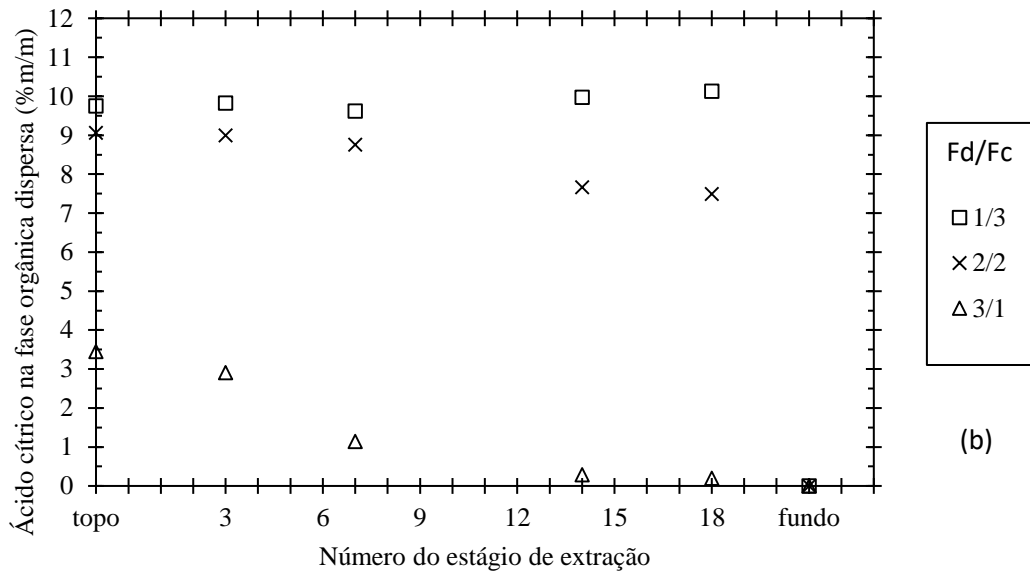
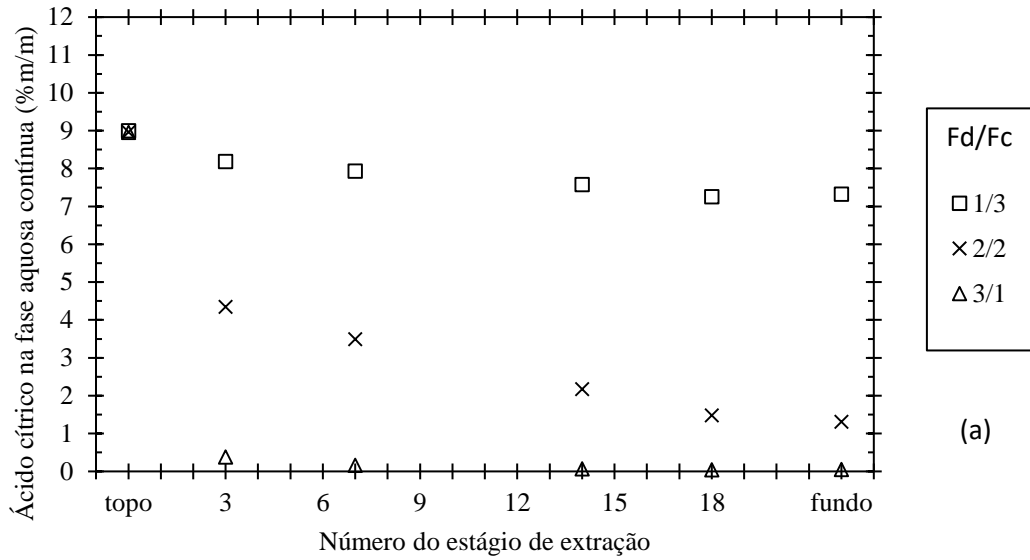


FIGURA 5.16 – Perfis nos tempos finais de concentração de ácido cítrico ao longo da coluna, para diferentes razões de vazões F_d/F_c : a) na fase aquosa contínua, b) na fase orgânica dispersa.

Pela FIGURA 5.16, observa-se que a menor extração foi obtida para a razão F_d/F_c igual a 1/3. Nessa condição, o percentual de extração de ácido cítrico foi de ~15% após 307 min (5h 07min) e não se observaram grandes variações de concentração do ácido ao longo da coluna. O refinado (fundo da coluna) e extrato (topo da coluna) obtidos apresentaram uma concentração de ácido cítrico de 7,3 e 9,7% m/m, respectivamente. A razão para a baixa extração é a pequena quantidade de fase orgânica alimentada em relação à quantidade de fase aquosa, insuficiente para extrair o soluto. Assim, logo nos primeiros estágios, a fase orgânica ficou saturada com o solvente e os refinados ficaram com uma alta concentração de soluto. O pH do refinado final (decantador de fundo) foi 1,6.

Para a relação F_d/F_c igual a 2/2, o percentual de extração de ácido foi de ~85% após 307 min. O refinado e o extrato final obtidos continham 1,3 e 9,1% m/m, respectivamente, O pH do refinado final foi 2,1.

Para a relação de vazões F_d/F_c igual a 3/1, a extração foi de ~99%, após 332 min (5h 32min), produzindo um refinado com somente 0,1% m/m de ácido. Nessa condição, o ácido cítrico foi quase que completamente extraído logo nos primeiros estágios, devido à grande quantidade de fase orgânica alimentada em relação à fase aquosa. Por essa razão, a fase orgânica obtida apresenta uma concentração mais baixa de ácido cítrico (3,4% m/m). O pH do refinado final foi 4,1.

5.3.2 Hidrodinâmica da operação na coluna

5.3.2.1 Determinação da fração de fase dispersa (*hold up da fase dispersa* - ϕ)

Na FIGURA 5.17, são apresentados os valores de *hold up* local para os estágios de extração amostrados, para a operação em regime permanente, nas diversas relações de vazões F_d/F_c investigadas.

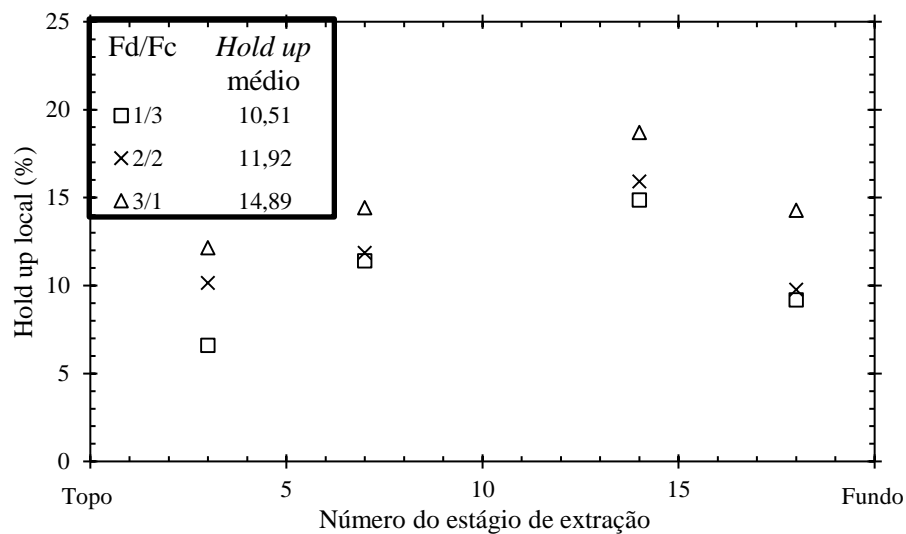


FIGURA 5.17 – Variação do *hold up* de fase dispersa local (%) com o número de estágio, para diferentes relações F_d/F_c

Pela FIGURA 5.17, observa-se que a vazão de fase dispersa retida na coluna (*hold up* da fase dispersa) aumenta do estágio 3 para o 14 e decresce do 14 para o 18. O aumento se deve, principalmente, ao peso que a coluna de líquido exerce sobre a dispersão ao longo da coluna, que é maior quanto maior o estágio. Entretanto, no estágio 18, isto não foi observado, uma vez que esse estágio se encontra muito próximo à alimentação da fase orgânica, a qual, na coluna utilizada, não passava por um dispersor. Dessa forma, havia uma variação evidente no padrão de fluxo com a fase orgânica ainda sendo dispersada nesse ponto da coluna. Outros fatores que podem afetar o *hold up* ao longo da coluna são a variação nos diâmetros das gotículas de fase dispersa devido à sua coalescência e quebra durante o contato das fases, assim como as alterações de propriedades físico-químicas devido ao processo de extração do ácido ao longo da coluna (KONZEN, 2013). Gomes *et al.* verificaram um aumento no *hold up* da fase dispersa em direção ao fundo da coluna.

Na FIGURA 5.17, observa-se, ainda, que, para um mesmo estágio, o *hold up* local aumenta com o aumento de fase dispersa alimentada, ou seja, com a razão F_d/F_c , como era de se esperar. Ressalte-se que a dispersão dos pontos é maior no topo e na base da coluna, onde ocorrem, respectivamente, as alimentações das fases aquosa e orgânica, que provocam nos estágios próximos a elas uma variação no padrão de fluxo. Hemmati *et al.* (2015) observaram que o aumento de F_d e de F_c promovem um aumento no *hold up* da fase dispersa, devido ao maior número de gotículas de fase dispersa e à maior força de arraste (*drag force*) entre as gotículas e a fase contínua, respectivamente. Eles verificaram, também, que os efeitos de

variações em F_d são mais significativos que os decorrentes de mudanças em F_c , da mesma forma que observado no presente trabalho.

O *hold up* dentro da coluna, também denominado *hold up* total, aqui foi representado por um valor médio ($\bar{\phi}$) para cada uma das razões de fases F_d/F_c investigadas (OLIVEIRA, 2005). Apesar da variação dos valores de *hold up* ao longo da coluna, observa-se que os valores médios para cada razão F_d/F_c representam bem os resultados anteriormente discutidos. Tem-se que $\bar{\phi}$ foi igual a 10,5, 11,9 e 14,9%, respectivamente para as razões F_d/F_c igual 1/3, 2/2 e 3/1, mostrando que o *hold up* total aumenta com o aumento da razão F_d/F_c .

5.3.2.2 Determinação da velocidade de deslizamento (v_s)

A partir dos dados de *hold up* local (FIGURA 5.17), foi possível calcular as velocidades de deslizamento (v_s) para cada estágio de extração amostrado, para as diferentes razões F_d/F_c , utilizando-se as EQUAÇÕES (4.5) e (4.6), mostradas anteriormente. Os resultados das velocidades de deslizamento encontram-se na FIGURA 5.18.

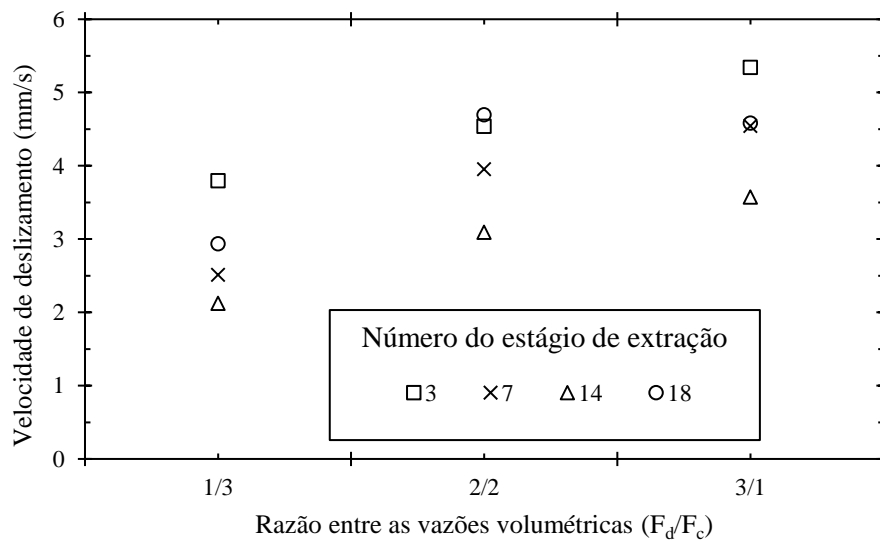


FIGURA 5.18 – Velocidade de deslizamento em função da razão F_d/F_c para todas as condições investigadas.

Pela FIGURA 5.18, observa-se que, independentemente do estágio de extração, o aumento da vazão de fase dispersa (F_d) levou ao aumento da velocidade de deslizamento, apesar da redução da vazão de fase contínua (F_c). A explicação para esse fato é que o *hold up* de fase

dispersa (ϕ), entre 7 e 19%, é muito menor que o *hold up* de fase contínua ($1-\phi$), entre 93 e 81%. Portanto, como o ϕ está no denominador da EQUAÇÃO (4.5), o efeito de sua variação com o aumento de F_d é muito mais significativo que o da variação de $(1-\phi)$ com o aumento de F_c , implicando um aumento maior de v_d do que de v_c (EQUAÇÕES (4.7) e (4.8), respectivamente) e um aumento de v_s para maiores F_d apesar da diminuição de F_c .

Comparando-se v_s para as condições referentes a cada um dos estágios (3, 7, 14), verifica-se que as velocidades v_s decrescem à medida que se aumenta o estágio de extração, para cada uma das razões F_d/F_c , em decorrência do *hold up* local se tornar mais elevado. Também em decorrência do *hold up* local, v_s para o estágio 18 é menor que para o estágio 3, exceto para a relação F_d/F_c de 2/2, em que os valores de v_s são praticamente equivalentes, pois os valores de *hold up* local são muito próximos.

É possível, também, se calcular uma média das velocidades de deslizamento (\bar{v}_s) em função da razão F_d/F_c , utilizando-se os valores, anteriormente apresentados, de *hold up* médio (item 5.3.2.1). Os valores de \bar{v}_s e de $\bar{\phi}$ encontram-se na

TABELA 5.2. Também nesse caso, observa-se que os valores médios da velocidade de deslizamento, para cada relação F_d/F_c , representam bem os resultados de v_s anteriormente discutidos. Para as relações F_d/F_c de 1/3, 2/2 e 3/1, os valores de \bar{v}_s foram 2,7, 3,9 e 4,4 mm.s⁻¹, respectivamente.

TABELA 5.2 – Médias das velocidades de deslizamento, para as diferentes razões volumétricas de fases F_d/F_c , com os correspondentes valores de *hold up* médio.

Razão F_d/F_c	1/3	2/2	3/1
Vazão volumétrica da fase dispersa (F_d) (L.h ⁻¹)	1	2	3
Vazão volumétrica da fase contínua (F_c) (L.h ⁻¹)	3	2	1
<i>Hold up</i> médio da fase dispersa ($\bar{\phi}$) (%)	10,5	11,9	14,9
Média das velocidades de deslizamento (\bar{v}_s) (mm.s ⁻¹)	2,7	3,9	4,4

5.3.3 Determinação da distribuição de tamanho de gotículas de fase dispersa

A partir das fotografias tiradas, durante os ensaios, no topo da coluna e utilizando-se o *software FIJI is just Image J*, foi possível obter a distribuição dos diâmetros das gotículas de fase dispersa e, com isso, calcular o seu diâmetro médio (\bar{d}_{drop}).

A distribuição do tamanho de gotículas em equipamentos de extração é determinada pelo balanço entre as forças que causam a quebra e a coalescência. Em colunas agitadas, as forças cisalhantes são a causa primária da quebra das gotas. Por outro lado, a coalescência das gotículas é controlada primariamente pelas forças de tensão interfacial e é influenciada pelo padrão de fluxo e geometria interna do contator (PRATT & STEVENS, 1992). O tamanho das gotículas pode variar não só ao longo da coluna como em um mesmo estágio do equipamento. O conhecimento da distribuição do diâmetro das gotículas de fase dispersa é, portanto, fundamental, pois o seu tamanho afeta o *hold up*, o tempo de residência no equipamento, a velocidade de escoamento das fases, a transferência de massa entre elas, dentre outros (OLIVEIRA, 2005).

Na FIGURA 5.19, está apresentada a distribuição cumulativa do tamanho das gotículas de fase dispersa, para as diferentes razões F_d/F_c investigadas. Pode-se observar que não há uma diferença significativa na distribuição de tamanho das gotículas de fase dispersa para as diferentes razões F_d/F_c . Verifica-se que, para todas as razões F_d/F_c , 95% das gotículas apresentaram diâmetros menores do que 1,0 mm, o que provavelmente ocorreu devido à alta velocidade de agitação utilizada nos ensaios (300 rpm). Outro ponto a se observar na FIGURA 5.19 é uma maior presença de gotículas menores (13% de partículas com diâmetro menor que 0,2 mm) para a razão 1/3 em relação às demais razões. Como, nessa condição, a quantidade de fase dispersa é menor, provavelmente, as gotículas devem ficar mais distantes umas das outras e menos susceptíveis a choques entre elas e, portanto, menor a coalescência. Além disso, como a velocidade de agitação utilizada foi a mesma para as 3 relações F_d/F_c , esta deve ter proporcionado um maior cisalhamento na fase dispersa para a razão F_d/F_c de 1/3 devido à menor quantidade de gotículas. Para as razões de razões F_d/F_c 1/3 e 2/2, \bar{d}_{drop} foi igual a 0,50 mm, ao passo que, para a razão 3/1, o diâmetro médio foi 0,54 mm.

Hemmati *et al.* (2015), em ensaios em coluna para outros sistemas, utilizando uma velocidade de agitação entre 90 e 210 rpm, observaram que o aumento de F_d levou a um maior tamanho das gotículas e a uma maior coalescência, implicando, nos dois casos, um maior diâmetro médio das gotas. Com o aumento de F_c , verificaram, também, um pequeno aumento no diâmetro das gotículas. Adicionalmente, observaram que um aumento na velocidade de agitação promovia uma redução no diâmetro médio das gotas e, ao mesmo tempo, reduzia a influência do aumento de F_d e F_c nesse diâmetro. Esses resultados explicam o fato de, no presente trabalho (velocidade de agitação de 300 rpm), o diâmetro médio das gotículas de fase dispersa ter sido praticamente constante.

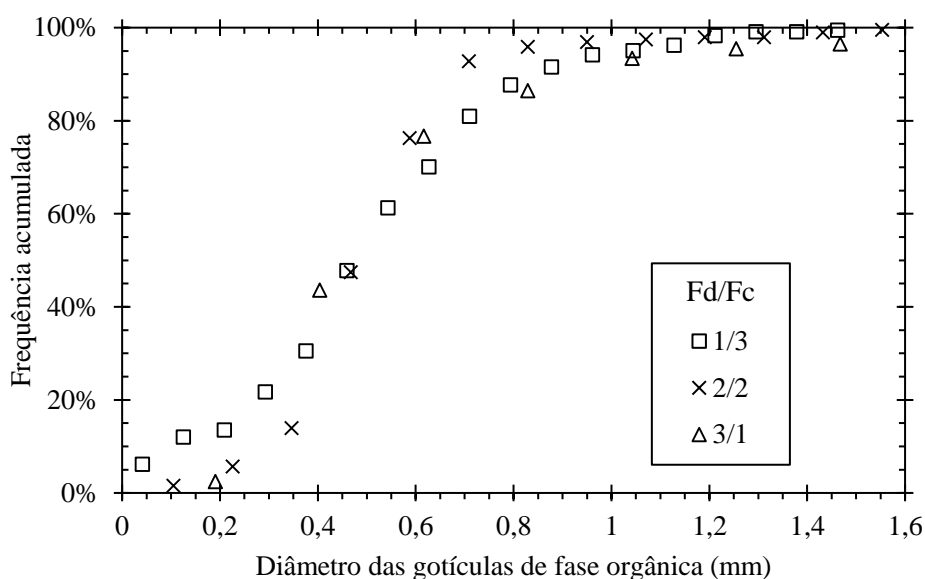


FIGURA 5.19 – Curva de distribuição cumulativa do tamanho das gotículas de fase dispersa para diferentes razões F_d/F_c

5.3.3.1 Determinação da área interfacial média ao longo da coluna (a_{int})

A partir do diâmetro médio das gotículas e utilizando a EQUAÇÃO (4.9), foi calculada a área interfacial específica para transferência de massa (TABELA 5.3).

TABELA 5.3 – Área interfacial efetiva de contato entre as fases

Razão F_d/F_c	1/3	2/2	3/1
Vazão volumétrica da fase dispersa (F_d) (L.h ⁻¹)	1	2	3
Vazão total das fases (F_t) (L.h ⁻¹)	4	4	4
Diâmetro médio das gotículas de fase dispersa (mm)	0,50±0,03	0,50±0,02	0,54±0,04
Área interfacial média (m ² .m ⁻³)	599	678	790

Como era esperado, não houve grandes diferenças entre o diâmetro médio das gotículas, provavelmente devido à elevada velocidade de agitação utilizada nos ensaios (300 rpm). Verificou-se que diversos autores operam a coluna com uma velocidade em torno de 150 rpm, mas já foi explicado o motivo da escolha de 300 rpm. Adicionalmente, uma maior velocidade

aumenta o tempo de retenção da fase orgânica na coluna, o que pode favorecer a transferência de massa entre as fases.

Para a vazão total constante ($F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$), mesmo não havendo uma variação significativa no diâmetro médio das gotículas para as três razões volumétricas das fases (F_d/F_c) investigadas, houve um aumento da área interfacial média com o aumento de F_d por causa do aumento de $\bar{\phi}$, conforme pode ser visto a partir da EQUAÇÃO (5.12), obtida da EQUAÇÃO (4.9), com o uso de valores médios de $\bar{\phi}$.

$$\bar{a}_{int} = \frac{6C_R\bar{\phi}}{\bar{d}_{drop}} \quad (5.12)$$

5.3.4 Determinação do coeficiente global de transferência de massa (K_{oc})

Para se calcular o coeficiente global de transferência de massa (EQUAÇÃO (4.15)), é necessário se calcular, primeiramente, o valor de ΔC , que é a força-motriz para a transferência de moléculas de ácido cítrico da fase aquosa para a orgânica. Matematicamente, ΔC é a diferença entre a concentração de ácido cítrico no seio da fase contínua (fase aquosa) e uma concentração hipotética desse ácido que estaria em equilíbrio com a sua concentração do seio da fase dispersa (razão entre a concentração do seio da fase dispersa (fase orgânica) e coeficiente de distribuição m). Como na dedução da EQUAÇÃO (4.15), item 4.2.2.4, ΔC foi considerado constante, para se obter o coeficiente global de transferência de massa (K_{oc}) para toda a coluna operando em regime permanente, é necessário se calcular uma diferença de concentrações média ($\overline{\Delta C}$) que seja representativa para o sistema. A esperança, que é a média para uma função contínua, foi utilizada para o cálculo de $\overline{\Delta C}$, conforme mostrado na EQUAÇÃO (5.13).

$$\overline{\Delta C} = \frac{1}{z_{bott} - z_{top}} \int_{z_{top}}^{z_{bott}} \left(C_{c(z)} - \frac{C_{d(z)}}{m(z)} \right) dz \quad (5.13)$$

Nessa equação, m é o coeficiente de distribuição do ácido cítrico, ou seja, a razão entre as concentrações do ácido nas fases orgânica e aquosa, no equilíbrio. Seu valor foi obtido da isoterma de equilíbrio ($29 \pm 2^\circ\text{C}$) para o sistema em questão (FIGURA 5.9). Tomando como referência o ponto de alimentação da fase contínua (topo da coluna), tem-se que z_{top} e z_{bott} são a distância em relação a essa referência. Portanto, z_{top} é igual a zero e z_{bott} é a altura total da

coluna com 20 estágios; o termo dz refere-se à diferencial da altura. Foi considerado que em cada um dos pontos amostrados ao longo da coluna (estágios 3, 7, 14 e 18), a concentração da fase contínua determinada (C_c) correspondia à concentração de saída de um dado estágio e que a concentração da fase dispersa medida (C_d) correspondia à concentração de entrada no mesmo estágio.

Na FIGURA 5.20, são mostradas as concentrações de ácido cítrico na fase aquosa contínua e a concentração hipotética do ácido nessa fase que estaria em equilíbrio com a concentração do ácido no seio da fase orgânica dispersa. Como cada estágio tem uma altura de 0,035 m, os estágios amostrados, 3, 7, 14 e 18 correspondem às alturas de 0,105, 0,245, 0,490, 0,630 m, respectivamente. Pela figura, observa-se que há uma grande variação nos valores de ΔC ao longo da coluna, ressaltando-se que ΔC é a distância entre as duas curvas, para cada altura da coluna. Verifica-se uma redução no valor de ΔC do topo para o fundo da coluna, excetuando-se o ponto que representa o fundo da coluna, o que pode ser explicado pelo fato de que a fase orgânica é alimentada no fundo da coluna, após o vigésimo estágio, isenta de ácido cítrico.

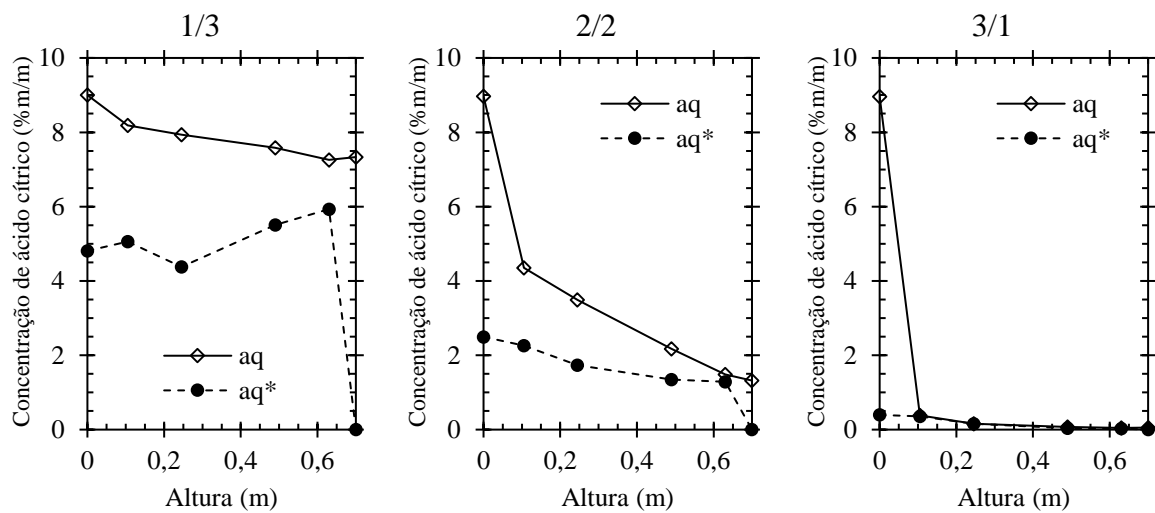


FIGURA 5.20 – Perfis de concentração de ácido cítrico no seio da fase contínua (aq) e perfis de concentração hipotética do ácido na fase aquosa que estaria em equilíbrio com sua concentração no seio da fase dispersa (aq*)

Então, considerando-se a concentração da fase aquosa como uma função contínua (consideração de fluxo empistonado), a integral da EQUAÇÃO (14) foi resolvida por métodos

numéricos (método dos trapézios). Na TABELA 5.4, são apresentados os valores encontrados para K_{oc} e os parâmetros utilizados nesse cálculo.

TABELA 5.4 – Parâmetros utilizados no cálculo de K_{oc} .

	Unidade	Razão F_d/F_c		
		1/3	2/2	3/1
F_c^{top}	kg.h ⁻¹	3,09	2,06	1,03
F_c^{bott}	kg.h ⁻¹	3,03	1,90	0,94
C_c^{top}	% m/m	9,00	8,97	8,96
C_c^{bott}	% m/m	7,33	1,30	0,06
a_{int}	m ² .m ⁻³	599	678	790
A_s	m ²	0,0028	0,0028	0,0028
h_c	m	0,7	0,7	0,7
$\overline{\Delta C}$	% m/m	2,98	1,66	0,66
$\bar{\rho}_c$	kg.L ⁻¹	1,03	1,01	1,01
K_{oc}	m.s ⁻¹	4,27E-07	1,97E-06	2,44E-06

O coeficiente global de transferência de massa dá uma ideia da velocidade de transferência de massa. Entretanto, a transferência de massa total depende de outros fatores, como a área disponível para troca (a_{int}), volume total da coluna ($A_s \cdot h_c$) e da força-motriz do processo, aqui expressa, de forma simplificada, como a diferença entre as concentrações de ácido cítrico nas duas fases ($\overline{\Delta C}$).

Os principais resultados obtidos nos experimentos de extração e os resultados subsequentes (hidrodinâmica, tamanho das gotículas e transferência de massa) encontram-se sumariados na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 – Principais resultados obtidos nos experimentos de extração do ácido cítrico.

Razão F_d/F_c	1/3	2/2	3/1
Tempo de experimento (min)	307	307	332
Concentração do refinado (% m/m)	7,3	1,3	0,1
Concentração extrato (% m/m)	9,7	9,1	3,4
Extração de ácido cítrico (%)	15	85	99
pH do refinado	1,6	2,1	4,1
<i>Hold up</i> da fase dispersa ($\bar{\phi}$) (%)	10,5	11,9	14,9
Velocidade de deslizamento (\bar{v}_s) (mm.s ⁻¹)	2,7	4,0	4,4
Diâmetro das gotículas (\bar{d}_{drop}) (mm)	0,50±0,03	0,50±0,02	0,54±0,04
Área interfacial (a_{int}) (m ² . m ⁻³)	599	678	790
Coefficiente global de transferência de massa (K_{oc}) (m.s ⁻¹)	4,27E-07	1,97E-06	2,44E-06

Observa-se que a razão entre as vazões volumétricas (F_d/F_c) tem efeito direto na eficiência da coluna. Baixas razões implicam um menor *hold up*, ou seja, uma menor área interfacial para a reação química e a transferência de massa. Valores elevados também são inadequados porque podem causar outros efeitos como *flooding* e outros não tratados neste trabalho (KONZEN, 2013).

Na TABELA 5.4 e na TABELA 5.5, observa-se que houve um aumento no valor de K_{oc} com o aumento da razão volumétrica F_d/F_c . Para a razão F_d/F_c igual a 1/3, a quantidade de fase orgânica, para solubilizar todo o soluto existente em um volume de fase aquosa três vezes maior que o do solvente, é muito pequena. Ocorre, portanto, a saturação da fase orgânica já nos estágios próximos de sua entrada, ou seja, uma redução da capacidade do solvente em solubilizar o soluto, o que leva a uma transferência de massa para a fase orgânica mais difícil e explica a baixa extração observada.

Pela TABELA 5.5, observa-se, também, que a razão F_d/F_c igual a 3/1 ($\bar{\phi} = 15\%$) leva a uma extração de ~ 100% em 7 estágios (FIGURA 5.16), resultado condizente com K_{oc} mais

elevado obtido para essa condição. Porém, nesse caso, o consumo de solvente é elevado e a concentração de ácido no extrato é baixa.

Para a razão F_d/F_c igual a 2/2, a extração foi de ~ 85% em 20 estágios e K_{oc} foi equivalente a 80% do K_{oc} obtido para F_d/F_c igual a 3/1. Apesar de a razão F_d/F_c de 2/2 implicar o uso de mais estágios, ela permite, em comparação com a razão F_d/F_c igual a 3/1, que uma mesma quantidade de solvente processe três vezes mais mosto proveniente da fermentação (consumo de solvente muito menor). Adicionalmente, a concentração do ácido cítrico no extrato é muito mais elevada, condição mais favorável para a etapa de reextração. O diâmetro das gotículas de fase dispersa encontrado para as razões F_d/F_c de 3/1 e 2/2 foi praticamente o mesmo, o *hold up* (ϕ) foi menor para F_d/F_c igual a 2/2 ($\bar{\phi} = 12\%$), resultando em uma pequena diferença na área interfacial para a transferência de massa (86% da a_{int} obtida para F_d/F_c igual a 3/1). O diâmetro menor das gotículas assim como a velocidade de deslizamento mais baixa para F_d/F_c igual a 2/2 contribuem para um tempo de contato maior das gotas com a fase aquosa na seção de mistura, fator importante para uma boa condição de extração do ácido.

No que concerne à transferência de massa, é usual assumir que quanto menor o tamanho da gota, maior será a taxa de transferência. No entanto, como praticamente não houve diferença no diâmetro das gotículas de fase dispersa, esse parâmetro não afetou o coeficiente global de transferência de massa no presente trabalho. Mas cabe ressaltar que devem ser evitadas velocidades de agitação superiores à utilizada neste trabalho (300 rpm), pois, se por um lado, gotas menores melhoram a transferência de massa, sabe-se que quando os diâmetros são muito pequenos, as gotículas tendem a se comportar como esferas rígidas, ou seja, sem circulação de fluido no seu interior, levando a um efeito contrário ao desejado. Além disso, como consequências adicionais do menor tamanho das gotículas, deve-se considerar o aumento no tempo de coalescência, condição que afeta consideravelmente a área necessária para a decantação das fases, entre outros fatores (RITCEY & ASHBROOK, 1984). Em escala industrial, não são utilizadas velocidades de agitação superiores a 80 rpm.

5.4 Avaliação do Efeito da Variação da Concentração da Solução Aquosa de Ácido Cítrico na Densidade e no pH da Solução Aquosa – Estimativa da Massa de Solução a ser Pesada na Titulação Complexométrica

Conforme dito no item 4.2.3, para a realização das titulações para a determinação de ácido cítrico em solução, é necessário se coletar uma amostra que contenha aproximadamente

50 mg desse ácido. Nesse sentido, optou-se por avaliar a relação entre duas propriedades dessa solução, a densidade e o pH, com a concentração da solução. Como as concentrações das soluções aquosas obtidas após as extrações (refinados) não eram conhecidas *a priori*, o intuito era se ter uma estimativa inicial da massa de solução a ser pesada para a determinação titulométrica, a partir do conhecimento da densidade e/ou do pH da solução. Na TABELA 5.6, encontram-se os valores de densidade e de pH efetivamente medidos e os calculados, para soluções de ácido cítrico com diferentes concentrações. As densidades das diversas soluções de ácido cítrico preparadas foram calculadas a partir das densidades da água e do ácido cítrico, a 21°C, 0,998 e 1,542 g.mL⁻¹, utilizando-se a EQUAÇÃO (4.22), aqui rerepresentada.

$$\rho_{\text{solução}} = \frac{1}{\frac{(\%m/m)_{\text{ác. cítrico}}}{100} \rho_{\text{ác. cítrico}} + \frac{1 - (\%m/m)_{\text{ác. cítrico}}}{100} \rho_{\text{água}}} \quad (4.22)$$

Na FIGURA 5.21, é mostrada a variação da densidade da solução aquosa com a concentração de ácido cítrico (valores medidos e calculados).

TABELA 5.6 – Valores de densidade e pH para soluções de ácido cítrico em diferentes concentrações

Massa de ácido cítrico (99,5% m/m) medida (g)	Massa de água medida (g)	Concentração da solução de ácido cítrico		Densidade medida da solução (21°C) (g/mL)	Densidade calculada da solução (21°C) (g/mL)	pH da solução medido (21°C)	pH da solução calculado (25°C)*
		(% m/m)	(% m/v)				
0,3950	74,6010	0,52	0,52	0,999	1,000	2,31	2,40
0,7600	74,2005	1,01	1,01	1,001	1,002	2,15	2,24
2,2591	72,8021	2,99	3,02	1,010	1,009	1,88	1,99
5,5497	69,8013	7,33	7,54	1,029	1,024	1,63	1,78
7,6626	67,7007	10,12	10,53	1,041	1,035	1,52	1,70
9,0473	66,1023	11,98	12,56	1,049	1,042	1,46	1,66

* Valores de pH calculados a 25°C, em virtude dos dados de pK_a do ácido disponíveis (BATES & PINCHING; 1949).

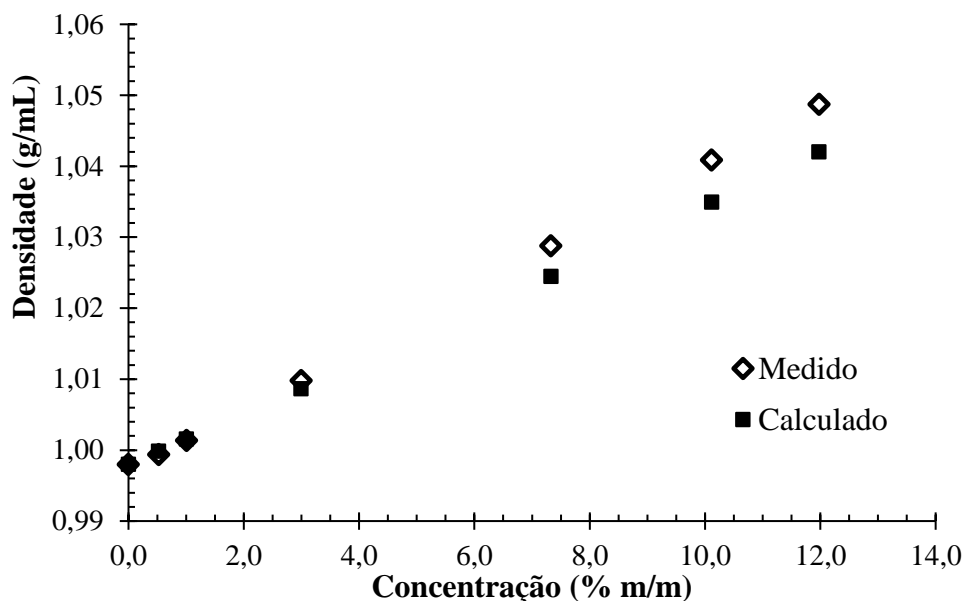


FIGURA 5.21 – Variação da densidade da solução com a concentração de ácido cítrico à temperatura ambiente ($21\pm 2^\circ\text{C}$)

Pela TABELA 5.6 e pela FIGURA 5.21, observa-se que as densidades medidas são maiores que as calculadas (dissolução do ácido cítrico em água parece promover uma pequena retração no volume do sistema) para soluções de ácido cítrico mais concentradas, tornando-se essa diferença maior quanto maior a concentração da solução, o que deve ser decorrência da interação ácido-água (iônica), que é mais forte que a interação água-água (ligações de hidrogênio).

O pH foi calculado, conforme já mencionado (item 4.2.3.1), a partir das equações de dissociação do ácido cítrico e das suas constantes de equilíbrio (EQUAÇÃO (4.27) e

TABELA 5.7). Ressalte-se que o cálculo do pH para as diferentes soluções de ácido cítrico foi realizado para constantes de dissociação a 25°C (BATES & PINCHING, 1949). Esses foram os dados escolhidos porque, no trabalho citado, as constantes foram efetivamente medidas. Nos cálculos do pH, os coeficientes de atividade foram considerados igual a 1 e, portanto, ao invés de atividades dos íons H^+ , foram utilizadas as concentrações desses íons. A título de comparação, na FIGURA 5.22, são mostrados os valores de pH medidos por Catani e Alcarde (1966), a 25°C .

TABELA 5.7 – Equações de dissociação do ácido cítrico, constantes de acidez e valores de pK_a

EQUAÇÃO	Constante de dissociação (K _a) a 25°C	pK _a = - log(pK _a)
$H_3A \rightleftharpoons H_2A^- + H^+$	$K_{a_1} = 7,447 \times 10^{-4}$	$pK_{a_1} = 3,128$
$H_2A^- \rightleftharpoons HA^{2-} + H^+$	$K_{a_2} = 1,734 \times 10^{-5}$	$pK_{a_2} = 4,761$
$HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+$	$K_{a_3} = 4,018 \times 10^{-7}$	$pK_{a_3} = 6,396$

FONTE: BATES & PINCHING (1949).

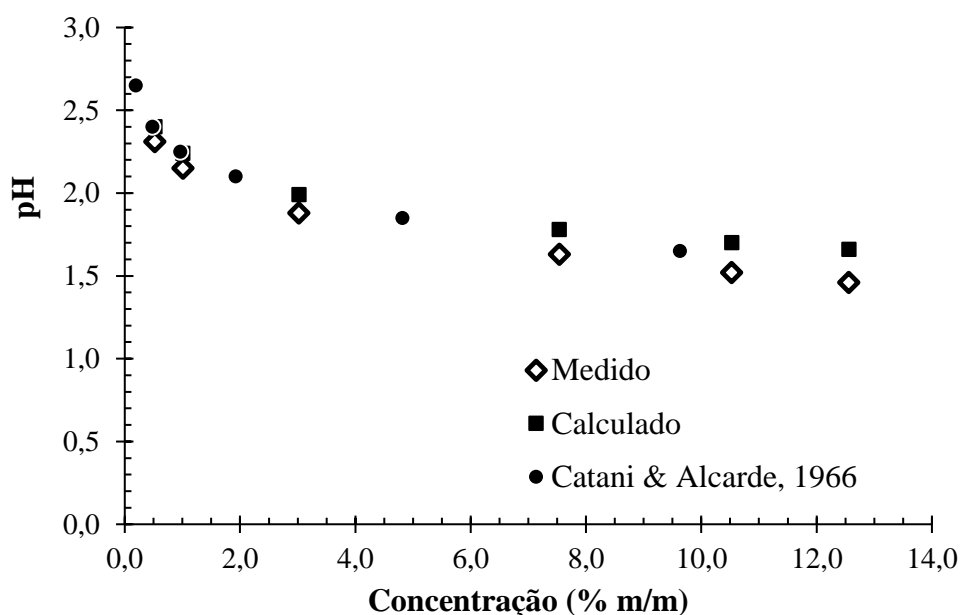


FIGURA 5.22 – Variação do pH da solução com a concentração de ácido cítrico

Comparando-se os valores de pH a 25°C, obtidos por Catani e Alcarde (1966), com os obtidos neste trabalho (a 21°C), verifica-se que os valores a 21°C são menores para todas as concentrações de ácido cítrico investigadas (FIGURA 5.22). Como as três reações de dissociação do ácido são exotérmicas, a diminuição da temperatura as favorece, liberando mais íons H⁺ para o meio. Com isso, para uma solução de ácido de mesma concentração, os valores de pH, a uma temperatura menor, são mais baixos.

Comparando-se os valores de pH medidos a 25°C por Catani e Alcarde (1966) com os calculados neste trabalho, utilizando as constantes de dissociação nessa mesma temperatura (25°C), verifica-se que os valores são bem próximos, mesmo tendo sido considerado, no cálculo do pH, o coeficiente de atividade igual à unidade.

Na FIGURA 5.23, é mostrado o diagrama de especiação do ácido cítrico para uma concentração de 10% m/v (0,520 mol/L) e temperatura de 25°C e, na FIGURA 5.24, é o diagrama de distribuição das espécies para esse ácido nas mesmas condições.

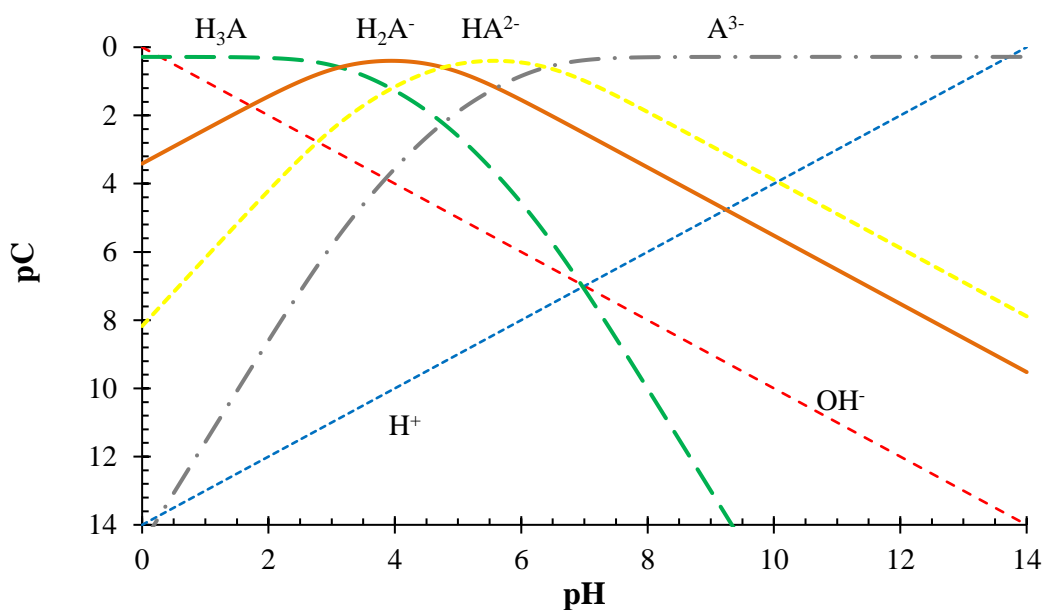


FIGURA 5.23 – Diagrama de especiação calculado para o ácido cítrico em uma concentração igual a 10 %m/v (0,52 mol/L) e temperatura de 25°C

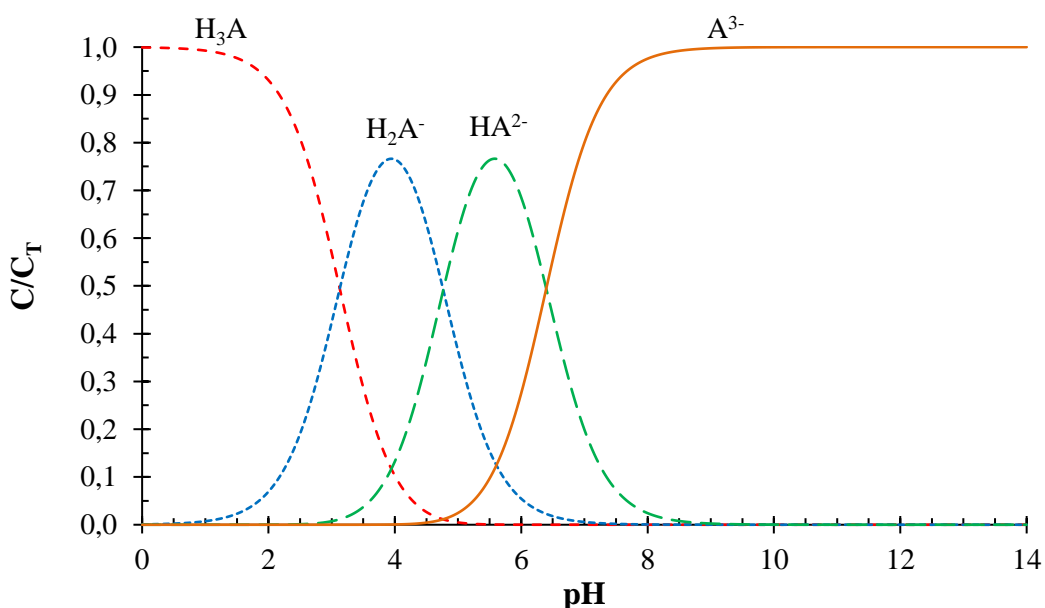


FIGURA 5.24 – Diagrama de distribuição das espécies calculado para o ácido cítrico a 25°C

Na faixa de concentrações de ácido utilizada para a construção da FIGURA 5.22, concentrações de 0,5 a 12% m/v, obtiveram-se soluções com valores de pH inferiores a 2,5, valor abaixo do pK_{a1} para o ácido cítrico. Isto indica que a maior parte do ácido cítrico nessas soluções se encontra na forma protonada (H_3A), o que pode ser observado na FIGURA 5.23 e FIGURA 5.24.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliada a extração líquido-líquido de ácido cítrico a partir de solução sintética contendo 10% m/v de ácido cítrico, inicialmente, por meio de ensaios descontínuos, em estágio único, em bancada, com diferentes fases orgânicas e, posteriormente, em modo contínuo, em uma coluna mecanicamente agitada do tipo Kühni, utilizando um solvente cuja composição foi estabelecida nos ensaios de bancada.

Dos ensaios em bancada, pode-se concluir que:

- em experimentos realizados com Alamine[®] 336 em Exxsol[™] D240/280 e Alamine[®] 336 em Escaid[™] 110, houve a formação de terceira fase, indicando a necessidade da adição de modificador ou diluente mais polar que o Exxsol[™] D240/280 e o Escaid[™] 110;

- na extração de ácido cítrico utilizando Alamine[®] 336 em Exxsol[™] D240/280, com adição de tributilfosfato (TBP), houve a formação de terceira fase. Em experimentos realizados unicamente com TBP, e nos realizados com Alamine[®] 336 em TBP, foram obtidas fases orgânicas com elevada turbidez, que não foi reduzida com a centrifugação das fases;

- na extração de ácido cítrico utilizando Alamine[®] 336 em Exxsol[™] D240/280, com adição de clorofórmio, houve a formação de terceira fase. Em experimentos realizados somente com o clorofórmio, a extração de ácido foi muito baixa (4,7%). Em ensaios com Alamine[®] 336 em clorofórmio, a extração de ácido foi elevada (em torno de 90%), mas o uso de clorofórmio foi descartado, devido à sua elevada toxicidade.

- em ensaios realizados com Alamine[®] 336 em Escaid[™] 110, com diferentes álcoois usados como modificador (pentanol, decanol, dodecanol, tridecanol e uma mistura pentanol/dodecanol em diferentes razões molares), as extrações de ácido cítrico foram elevadas e os resultados para os diferentes álcoois foram muito similares (extração em torno de 85%). A extração foi favorecida pelo abaixamento de temperatura (reação de extração exotérmica) e a temperatura ambiente foi a condição selecionada. Não houve formação de terceira fase;

- dentre as fases orgânicas avaliadas, foi escolhida a composta por Alamine[®] 336, Exxal[™] 13 álcool tridecílico e Escaid[™] 110, para a qual foi avaliado o efeito das concentrações de extratante e modificador e do tempo de contato entre as fases na extração de ácido cítrico. As condições selecionadas nesses ensaios foram uma fase orgânica com 30% m/v de extratante,

10% m/v de modificador em Escald™ 110 e um tempo de contato entre as fases de 10 min (razão volumétrica A/O = 1/1);

- nas concentrações selecionadas, após a construção da isoterma de equilíbrio ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) e considerando-se que a complexação entre o ácido cítrico e TOA ocorre principalmente com o ácido na forma não ionizada (pH da solução é menor que o pK_{a1} do ácido), foram necessárias, em média, 1,5 moléculas de TOA para reagir com cada molécula de ácido cítrico, indicando a ocorrência de reações simultâneas com diferentes proporções de moléculas extratante/ácido cítrico. A constante de equilíbrio (K) obtida foi igual a $36,8 (\text{mol.L}^{-1})^{-1,5}$. A constante de velocidade da reação direta ($k_1 = 2,10 (\text{mol.L}^{-1})^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$) é muito maior que da reação inversa ($k_{-1} = 5,69 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$);

- no cálculo da constante de equilíbrio (K), do coeficiente estequiométrico do extratante (n), das concentrações de ácido cítrico no refinado e no extrato e da concentração de extratante não complexado, os valores do coeficiente de determinação encontrados (R^2) foram igual ou superiores a 0,93, o que indica que os resultados para uma modelagem computacional para o sistema estudado seriam bem próximos dos obtidos experimentalmente.

Avaliando-se a extração por solvente da mesma solução de ácido cítrico (solução sintética com 10% m/v de ácido), em modo contínuo, em uma coluna mecanicamente agitada, tipo Kühni, com 20 estágios, utilizando-se a fase orgânica com a composição previamente definida no estudo em bancada, pode-se concluir que:

- o aumento de F_d , para F_t constante (4 L.h^{-1}), levou a um aumento no *hold up* (ϕ) e, conseqüentemente, na área de contato entre as fases;
- a análise da relação F_d/F_c mostrou que v_s torna-se mais elevada com o aumento de F_d , apesar da diminuição de F_c , pois o efeito do *hold up* da fase dispersa (ϕ) em v_s é muito maior que o do *hold up* da fase contínua ($1-\phi$). Também à medida que as gotículas de fase dispersa caminham em direção ao topo da coluna, há um aumento de v_s para todas as razões volumétricas F_d/F_c devido a uma redução no *hold up* da fase dispersa no mesmo sentido;
- para F_t constante, altas razões F_d/F_c forneceram melhores condições de extração devido ao aumento da capacidade de extração (maior quantidade de solvente disponível), com \bar{d}_{drop} permanecendo praticamente inalterado ($\sim 0,5 \text{ mm}$).

Finalmente, a melhor condição de extração foi obtida para a razão volumétrica $F_d/F_c = 2/2$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$, em que $\bar{\phi}$, \bar{v}_s , \bar{d}_{drop} , a_{int} e K_{oc} foram, respectivamente, 11,9%, 4,0 mm.s⁻¹, 0,50 mm, 678 m².m⁻³ e 1,97E-6 m.s⁻¹ e o pH do refinado final foi 2,1.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Terminado este trabalho, ficam algumas sugestões para trabalhos futuros no tema.

Nos estudos em bancada:

- obtenção das curvas de equilíbrio em diferentes temperaturas, para obtenção da Equação de Arrhenius;
- realização da etapa de reextração, em diferentes temperaturas, e usando diferentes razões volumétricas entre as fases aquosa/orgânica (razão A/O);
- ainda na etapa de reextração, avaliar o uso de uma base como solução de reextração, visto que não só o ácido cítrico tem valor comercial, mas também os citratos.

Em coluna:

- utilizar velocidades de agitação mais baixas
- utilizar outras vazões totais, principalmente para a relação F_d/F_c igual a um;
- utilizar razões de vazões F_d/F_c intermediárias às investigadas, uma vez que as razões 3/1 e 1/3 levaram a extratos muito diluídos e a refinados muito concentrados, respectivamente;
- avaliar se o uso da fase orgânica como dispersa é o mais indicado e se não, realizar ensaios com a fase aquosa como dispersa;
- determinar as variáveis adimensionais necessárias para a realização de escalonamento da coluna como, por exemplo, os números de Reynolds, Sherwood e Schmidt;
- fazer alguns ajustes na coluna, tais como:
 - colocar uma perna barométrica, preenchida com fase aquosa, ligada à saída de refinado na base da coluna, para medida do *hold up* total;
 - elevar a saída de refinado para ajustar o nível da fase aquosa no interior da coluna e mantê-lo durante a operação;
 - acoplar placas de LED junto aos compensadores de curvatura para melhorar a aquisição de imagens;
 - automatizar toda a coluna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO TIETÊ PARANÁ – ADTP (2004). Disponível em: <<http://www.adtp.org.br/artigo.php?idartigo=60>>. Acessado em: 12 de novembro de 2004, *apud* SANTOS, R. S. (2005). Obtenção de Ácido Cítrico por Fermentação Submersa a partir de Hidrolisado Hemicelulósico em Biorreator. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL): Lorena (SP).
- ANASTASSIADIS, S.; MORGUNOV, I. G.; KAMZOLOVA, S. V.; FINOGENOVA, T. V. (2008) Citric Acid Production Patent Review. **Recent Patents on Biotechnology**, 2, 107-123.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS - ABIQUIM (2017) Resultados Ácido Cítrico. Disponível em: <http://canais.abiquim.org.br/braz_new/Produto_Detalhes.aspx?seq=0&produto=A044&tipo=1&lang=&descricao=%C3%81cido%20c%C3%ADtrico&busca_por=produtos>. Acessado em: 17/06/2017.
- BATES, R. G.; PINCHING, G. D. (1949) Resolution of the Dissociation Constants of Citric Acid at 0 to 50°, and Determination of Certain Related Thermodynamic Functions. **Journal of the American Chemical Society**, 71, 1274-1283. <https://doi.org/10.1021/ja01172a039>
- BAUER, U.; MARR, R.; RÜCKL, W.; SIEBENHOFER, M. (1989) Reactive Extraction of Citric Acid from an Aqueous Fermentation Broth. **Berichte Der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, 93, 980-984. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930911>
- BÍZEK, V.; HORÁČEK, J.; KOUŠOVÁ, M.; HEYBERGER, A.; PROCHÁZKA, J. (1992b) Mathematical Model of Extraction of Citric Acid with Amine. **Chemical Engineering Science**, 47, 1433-1440. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80288-N](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80288-N)
- BIZEK, V.; HORÁČEK, J.; RERICH, R.; KOUŠOVÁ, M. (1992a) Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol/n-Heptane Solutions of Trialkylamine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 31, 1554-1562. <https://doi.org/10.1021/ie00006a019>

- BRESSLER, E.; BRAUN, S. (1999) Separation Mechanisms of Citric and Itaconic Acids by Water-Immiscible Amines. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 74, 891-896. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199909\)74:9<891::AID-JCTB113>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199909)74:9<891::AID-JCTB113>3.0.CO;2-E)
- CÂMARA DE COMÉRCIO EXTERIOR – CAMEX (2012). Resolução N° 6, de 25 de janeiro de 2012. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2012/iels.jan.12/Iels18/U_RS-PR-CCE-6_250112.pdf>. Acessado em 17/06/2017.
- CANARI, R.; EYAL, A. (2004) Temperature Effect on the Extraction of Carboxylic Acids by Amine-Based Extractants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 43, 7608-7617. <https://doi.org/10.1021/ie034127j>
- CARGILL (2003) Disponível em: <<http://www.cargill.com.br/asp/system/empty.asp?P=509&VID=default&SID=866351526525475&S=3&A=closeall&C=23369> 2003>. Acessado em 13 de Novembro de 2003, *apud* SANTOS, R. S. (2005). Obtenção de Ácido Cítrico por Fermentação Submersa a partir de Hidrolisado Hemicelulósico em Biorreator. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL): Lorena (SP).
- CATANI, R. A.; ALCARDE, J. C. (1966) O pH de soluções de Ácido Acético, Cítrico, Oxálico e Tartárico. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, 146-163.
- CAVERS, S. D. (1991) Nonmechanically Agitated Contactors. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. Krieger Publishing Company: Malabar. 319-341.
- CURRIE, J. N. (1917) The Citric Acid Fermentation of *Aspergillus Niger*. **Journal of Biological Chemistry**, 31, 15-37.
- DIÁRIO DO GRANDE ABC (2000). Disponível em: <<http://www.dgabc.com.br/Noticia/103209/cargill-inaugura-fabrica-de-acido-citrico-em-uberlandia>>. Acessado em 17/06/2017.
- DINCULESCU, D.; GUZUN-STOICA, A.; DOBRE, T.; FLOAREA, O. (2000) Experimental investigation of citric acid reactive extraction with solvent recycling. **Bioprocess Engineering**, 22, 529-531. <https://doi.org/10.1007/s004499900100>.

- DJAS, M.; HENCZKA, M. (2016) Reactive extraction of citric acid using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 117, 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.005>.
- DONGAONKAR, K. R.; PRATT, H. R. C.; STEVENS, G. W. (1991) Mass Transfer and Axial Dispersion in a Kuhni Extraction Column. **AIChE Journal**, 37, 694-704. <https://doi.org/10.1002/aic.690370508>.
- EKLUND, B., RINGBOM, A. (1962) **Finska Kemistsamfundets Medd**, 71, 53, apud HAMON, M., HOPPENOT, A., GUERNET, M. (1972) Dosage Potentiométrique des Citrates par le Cuivre. **Annales pharmaceutiques françaises.**, 30 (9), 595-600.
- EYAL, A. M.; CANARI, R. (1995) pH Dependence of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine-Based Extractants: Effects of pKa, Amine Basicity, and Diluent Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 34, 1789-1798. <https://doi.org/10.1021/ie00044a030>.
- FANI, Márcia (Ed.). (2011) Ácido Cítrico ou Citrato de Hidrogênio. **Aditivos e Ingredientes**, 76, 30-35. Disponível em: <http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201604/2016040746833001460591974.pdf>. Acessado em 16/01/2017.
- FIJI (2017) Disponível em: <<https://fiji.sc/>>. Acessado em 8 de março de 2017.
- FOOD INGREDIENTS BRASIL - FIB (2013) Tate & Lyle - Líder global no fornecimento de ingredientes e soluções para os setores de alimentos e bebidas. Disponível em: <http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060656150001464960037.pdf>Acessado em: 17/06/2017.
- FUTURE MARKET INSIGHTS – FMI. (2016) Citric Acid Market. **Market Research Report**. Disponível em: <<http://www.futuremarketinsights.com/reports/citric-acid-market>>. Acessado em 07/07/2017.
- GARIBAY, M. G.; RAMIREZ, R. Q.; CANALES, A. L. M. (1993). **Biotecnología Alimentaria**. Editorial Limusa, Mexico, 562-564.
- GOMES, L. N.; GUIMARÃES, M. L.; LOPES, J. C.; MADUREIRA, C. N.; STICHLMAIR, J.; CRUZ-PINTO, J. J. (2004). Reproducibility of the Hydrodynamic Performance and

- Measurements in a Liquid-Liquid Kühni Extraction Columns Relevance to Theoretical Model Evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1061-1070.
- GRAFFMANN, G.; DOMELS, H.; STRÄTER, M. L. (1974) Schnelle Bestimmung von Citratat in Wasch- und Reinigungsmitteln durch Titration mit Cu-Lösung. **Fette Seifen Anstrichmittel**, 76 , 218-220. <https://doi.org/10.1002/lipi.19740760505>
- GRAND VIEW RESEARCH – GVR. Citric Acid Market Analysis, Market Size, Application Analysis, Regional Outlook, Competitive Strategies And Forecasts, 2014 To 2020. **Market Research Report**. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/citric-acid-market>>. Acessado em 07/07/2017.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. (2008) **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 8ª ed., 2735p. McGraw-Hill Book Company: Estados Unidos.
- HAMON, M., HOPPENOT, A., GUERNET, M. (1972) Dosage Pontentiométrique des Citrates par le Cuivre. **Annales pharmaceutiques françaises**, 30 (9), 595-600.
- HEMMATI, A.; TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M. (2015) Mass transfer coefficients in a Kühni extractioncolumn. **Chemical Engineering Research and Design**, 93, 747-754.
- IHS Markit – IHS. (2015) Citric acid. **Chemical Economics Handbook**. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/citric-acid-chemical-economics-handbook.html>>. Acessado em 07/07/2017.
- JIN, Y.; ZOU, D.; WU, S.; CAO, Y.; LI, J. (2015). Extraction Kinetics of Phosphoric Acid from the Phosphoric Acid-Calcium Chloride Solution by Tri- n -Butyl Phosphate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 54, 108-116. <https://doi.org/10.1021/ie503273j>
- KESHAV, A.; NORGE, P.; WASEWAR, K. L. (2012) Reactive Extraction of Citric Acid Using Tri-n-octylamine in Nontoxic Natural Diluents: Part 1 - Equilibrium Studies from Aqueous Solutions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 167, 197-213. <https://doi.org/10.1007/s12010-012-9682-z>
- KIRSCH, T.; MAURER, G. (1998). Distribution of Binary Mixtures of Citric, Acetic and Oxalic Acid between Water and Organic Solutions of tri-n-Octylamine. Part III.

- Organic Solvent Chloroform. **Fluid Phase Equilibria**, 146, 297-313.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00209-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00209-X)
- KIRSCH, T.; ZIEGENFUß, H.; MAURER, G. (1997) Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acids between Water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine. **Fluid Phase Equilibria**, 129, 235-266. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03154-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03154-8)
- KONZEN, C. (2000) Estudo da Técnica de Extração por Membranas Líquidas Surfatantes Aplicada à Separação de Ácido Cítrico. 169p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
- KONZEN, C. (2013). Projeto e montagem de uma unidade piloto para operação de um sistema de membranas líquidas surfatantes utilizando-se uma coluna mecanicamente agitada, 196p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
- KRISTIANSEN, B.; MATTEY, M.; LINDEN, J. (1998) Citric Acid Biotechnology. Taylor & Francis: Abingdon. 189p.
- KUMAR, A.; HARTLAND, S. (1995) A Unified Correlation for the Prediction of Dispersed-Phase Hold-Up in Liquid-Liquid Extraction Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 34, 3925-3940. <https://doi.org/10.1021/ie00038a032>
- LADDHA, G. S.; DEGALEESAN, T. E. (1991) Dispersion and Coalescence. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. Krieger Publishing Company: Malabar. 125-149.
- LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (1975). **Biotecnologia: Tecnologia das Fermentações**. v. 1, 285p. Edgard Blücher: São Paulo.
- LOGSDAIL, D. H.; SLATER, M. J. (1991) Pulsed Perforated-Plate Columns. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. Krieger Publishing Company: Malabar. 355-372.
- LUO, H.; CHENG, X.; LIU, G.; ZHOU, Y.; LU, Y.; ZHANG, R.; LI, X.; TENG, W. (2017). Citric acid production using a biological electro dialysis with bipolar membrane. **Journal of Membrane Science**, 523, 122-128.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.063>
- MALMARY, G.; ALBET, J.; PUTRANTO, A.M.H.; MOLINIER, J. (2001). Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions by Liquid-Liquid Extraction with a

- Triisooctylamine Diluent System. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 18, 441–447. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000400008>
- MAURER, G. (2006). Modeling the Liquid–Liquid Equilibrium for the Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions. **Fluid Phase Equilibria**, 241, 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.11.005>
- MÍŠEK, T. (1994) General Hydrodynamic Design Basis for Columns. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. **Liquid-Liquid Extraction Equipment**. John Wiley & Sons: Chichester. 95-113.
- MÍŠEK, T.; MAREK, J. (1991) Asymmetric Rotating Disk Extractor. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. Krieger Publishing Company: Malabar. 407-417.
- MONHEMIUS, A. J. (1975) An Introduction to Metallurgical Solvent Extraction; Lecture Notes for a Short Course. COPPE/UFRJ: Rio de Janeiro. 136p.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. (2009) **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 4ª ed., 493p. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.: Rio de Janeiro.
- MÜLLER, E.; BERGER, R.; BLASS, E.; SLUYTS, D. (2005) Liquid-Liquid Extraction. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 6ª ed., John Wiley & Sons, Inc.: Alemanha.
- NIKHADE, B.P.; MOULIJN, J.A.; PANGARKAR, V.G. (2004). Extraction of Citric Acid from Aqueous Solutions with Alamine 336: Equilibrium and Kinetics. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 79, 1155-1161. <https://doi.org/10.1002/jctb.1109>
- OLIVEIRA, N.S. (2005) Estudo da Hidrodinâmica de uma Coluna de Extração Kühni. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
- PAZOUKI, M.; PANDA, T. (1998) Recovery of Citric Acid – a Review. **Bioprocess Engineering**, 19, 435-439. <https://doi.org/10.1007/PL00009029>
- POPOSKA, F.A.; NIKOLOVSKI, K.; TOMOVSKA, R. (1998) Kinetics, mechanism and mathematical modelling of extraction of citric acid with isodecanol/n-paraffins solutions of trioctylamin. **Chemical Engineering Science**, 53, 3227-3237. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00125-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00125-0)

- PRATT, H. R. C., STEVENS, G. W. (1992) Selection, Design, Pilot-Testing and Scale-up of Extraction Equipment. In: THORNTON, J. D. **Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction**. Clarendon Press: Oxford. 492-589.
- PRESCOTT, C. G.; DUNN, S. C. (1959) **Industrial Microbiology**. 3 ed. McGraw-Hill: Nova York. 945p.
- PROCHÁZKA, J.; HEYBERGER, A.; VOLAUFOVÁ, E. (1997) Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 3. Effect of Modifiers on Citric Acid Extraction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 36, 2799-2807.
<https://doi.org/10.1021/ie9607107>
- RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. (1984) **Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy**. Elsevier: Amsterdam – Netherland.
- RÖHR, M.; KUBICEK, C.P.; KOMINEK, J. (1983) Citric Acid. In: REHM, H. J.; REED, G. **Biotechnology**. VCH Publishers: Weinheim - Germany, 440-442.
- SANTOS, R. S. (2005). Obtenção de Ácido Cítrico por Fermentação Submersa a partir de Hidrolisado Hemicelulósico em Biorreator. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL): Lorena (SP).
- SCHEELE; H. (1784) Ueber die Krystallisirung der Citronensaeure.
- SHIMIDT, V. S. (1971). **Amine Extraction**. John Wiley & Sons Incorporated.
- SHLEWIT, H.; ALIBRAHIM, M. (2008) Counter Current Extraction of Phosphoric Acid: Food Grade Acid Production. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, 52, 7-9.
<https://doi.org/10.3311/pp.ch.2008-1.02>
- SOCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S.; RODRIGUES, C.; PANDEY, A. (2006) New Perspectives for Citric Acid Production and Application. **Food Technology and Biotechnology**, 44, 141-149.
- SUN, X.; LU, H.; WANG, J. (2017) Recovery of citric acid from fermented liquid by bipolar membrane electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, 143, 250-256.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.118>
- TATE & LYLE (2017) Tate & Lyle Opens New Applications and Technical Service Facility in Sao Paulo, Brazil. Disponível em: <<http://www.tateandlyle.com/news/tate-lyle->

opens-new-applications-and-technical-service-facility-sao-paulo-brazil>. Acessado em 17/06/2017.

THAKRE, N.; PRAJAPATI, A.K.; MAHAPATRA, S.P.; KUMAR, A.; KHAPRE, A.; PAL, D. (2016). Modeling and Optimization of Reactive Extraction of Citric Acid. **Journal of Chemical Engineering**, 61, 2614-2623. <https://doi:10.1021/acs.jced.6b00274>

TREYBAL, R. E. (1981) **Mass-Transfer Operations**. 3ª ed., 784p. McGraw-Hill Book Company: Singapura.

VANDENBERGHE, L.P.S.; RODRIGUES, C.; CARVALHO, J. C.; MEDEIROS, A. B. P.; SOCCOL, C. R. (2017) Production and Application of Citric Acid. In: PANDEY, A.; NEGI, S.; SOCCOL, C. R. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier: Amsterdam – Netherland. 557-575.

VAŇURA, P.; KUČA, L. (1976) Extraction of Citric Acid by the Toluene Solutions of Trilaurylamine. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, 41, 2857-2877. <https://doi.org/10.1135/cccc19762857>

WIJK, Joris Van (Dir.). (2014) Aplicações de Ácido Cítrico na Indústria de Alimentos. **Food Ingredients Brasil**, 30, 96-103. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/edicoes_materias.php?id_edicao=64>. Acessado em 25/08/2015.

WISNIAK, Jaime. (2009) Carl Wilhelm Scheele. **Revista CENIC Ciências Químicas**, 40, 165-173.

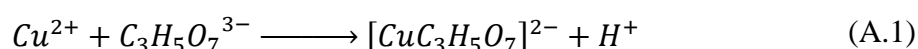
YOKOYA, F. (1992) **Fermentações Industriais 1**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello Press: Campinas.

APÊNDICES

APÊNDICE A. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO

A.1. DOSAGEM DE ÁCIDO CÍTRICO

A concentração de ácido cítrico em solução é determinada pela titulação complexométrica, utilizando íons cobre (Cu^{2+}). A reação de complexação entre os íons cobre e o citrato, que leva à liberação do hidrogênio ligado ao grupo hidroxila, foi proposta por EKLUND & RINGBOM (1962) e pode ser representada pela EQUAÇÃO (A.1):



O método de análise proposto por GRAFFMANN *et al.* (1974) é simples, rápido e permite a dosagem de amostras relativamente concentradas, segundo o mecanismo de complexação proposto acima. As alíquotas coletadas para análise devem conter aproximadamente 50 mg de ácido cítrico e devem ser neutralizadas com NaOH ou H_2SO_4 , de acordo com o pH do meio. Em seguida, devem-se adicionar 25 mL de tampão ácido bórico – bórax e diluir a solução para 150 mL com água deionizada, mantendo o pH em torno de 8,5. A preparação do tampão ácido bórico / bórax é apresentada no Apêndice B.3. A última etapa envolve a adição de 0,3 g de indicador, preparado a partir da mistura de murexida e Na_2SO_4 em uma proporção de 1:500, e titulação com solução de CuSO_4 0,05 M (Apêndice B.1) até o meio, inicialmente rosa, adquirir uma tonalidade levemente alaranjada. A faixa de tolerância adotada para a massa de ácido cítrico presente nas alíquotas foi de 45 a 55 mg.

A massa de ácido cítrico na alíquota pôde, então, ser calculada pela EQUAÇÃO (A.2).

$$m^{al} = F^{\text{CuSO}_4} \cdot C^{\text{CuSO}_4} \cdot MM \cdot V^{tit} \quad (\text{A.2})$$

Nessa equação, m^{al} é a massa de ácido cítrico contida na alíquota em mg, F^{CuSO_4} é o fator de correção para a molaridade da solução de CuSO_4 , sendo igual a um quando a solução é adequadamente preparada, C^{CuSO_4} é a concentração solução de sulfato de cobre em mol.L^{-1} (no caso, igual a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), MM é a massa molar do ácido cítrico (igual a $192,12 \text{ g.mol}^{-1}$) e V^{tit} é o volume de CuSO_4 titulado (em mL). Segundo Konzen (2000), em testes realizados em

laboratório, para a análise de ácido cítrico e citrato de sódio, em alíquotas contendo de 45 a 55 mg, o método forneceu resultados com margens de erro inferiores a 2,5%.

A concentração da solução pode ser calculada utilizando-se as EQUAÇÕES (A.3) ou (A.4). Para o uso da EQUAÇÃO (A.3) deve-se conhecer o volume da amostra titulada e, assim, o resultado será uma concentração em %m/v. Caso se conheça a massa da amostra, pode-se calcular a concentração de ácido cítrico, em %m/m, utilizando a EQUAÇÃO (A.4).

$$(\%m/v) = \frac{m^{al}}{V_{amostra}} \cdot 100 \quad (A.3)$$

$$(\%m/m) = \frac{m^{al}}{m_{amostra}} \cdot 100 \quad (A.4)$$

Conhecendo-se a densidade da amostra ($\rho_{amostra}$) coletada, pode-se transformar a concentração expressa em %m/v para %m/m (EQUAÇÃO (A.5)).

$$\rho_{amostra} = \frac{(\%m/v)}{(\%m/m)} \quad (A.4)$$

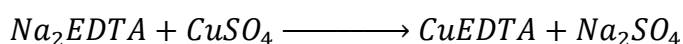
APÊNDICE B. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES E DOSAGENS

B.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE SULFATO DE COBRE

Para a determinação da concentração de ácido cítrico, utiliza-se uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Para preparar 1 L de solução, a partir do sulfato de cobre pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, VETEC, $249,68 \text{ g.mol}^{-1}$, pureza = 98%), deve-se:

- pesar 12,7389 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e dissolvê-lo em água destilada, em um béquer;
- verter a solução obtida em um balão de 1 L e completar o volume;
- pipetar, em triplicata, 4 mL da solução de CuSO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com pipeta volumétrica e transferir para erlenmeyers de 125 mL;
- adicionar 10 mL de tampão ácido acético / acetato de sódio ($\text{pH} \approx 5,0$);
- acrescentar 50 mL de água deionizada e levar a mistura à ebulição;
- esfriar a temperatura ambiente e adicionar 0,3 g do indicador 1/500 murexida/ Na_2SO_4 ;
- titular com solução de EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ até a viragem de alaranjado para violeta.

Reação da titulação:



A partir do volume médio das titulações, \bar{V}_{tit} , pode-se calcular a concentração real da solução de sulfato de cobre, utilizando-se a equação:

$$[\text{CuSO}_4] = \frac{[\text{EDTA}] \cdot \bar{V}_{tit}}{4 \text{ mL}}$$

B.2. PREPARAÇÃO DO TAMPÃO ÁCIDO ACÉTICO / ACETATO DE SÓDIO

A solução de ácido acético com acetato de sódio preparada foi utilizada como um tampão para $\text{pH} = 5$ na padronização da solução de sulfato de cobre. Para a preparação de 100 mL da solução, foram utilizados ácido acético glacial P.A. (CH_3COOH , VETEC, $60,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densidade = $1,05 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$; pureza = 99,7%) e acetato de sódio triidratado P.A. ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $136,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureza = 99%). O processo de preparação da solução consiste em:

- pesar 1,91 g de acetato de sódio triidratado e dissolvê-lo em água destilada, em um béquer;
- adicionar 0,3570 g ($\approx 0,34 \text{ mL}$) de ácido acético glacial;
- verter em um balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.

B.3. PREPARAÇÃO DO TAMPÃO ÁCIDO BÓRICO – BÓRAX

A solução de ácido bórico com bórax preparada foi utilizada como um tampão para $\text{pH} \approx 8,5$ para a determinação da concentração de ácido cítrico. Para a preparação de 1000 mL da solução, foram utilizados ácido bórico P.A. (H_3BO_3 , VETEC, $61,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureza = 99,5%) e bórax P.A. ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $381,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureza = 99,5%). O processo de preparação da solução consiste em:

- pesar 6,4 g bórax e 8,3 g de ácido bórico;
- dissolver, sob agitação, os dois sólidos em um béquer contendo água destilada;
- verter em um balão de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

B.4. PREPARAÇÃO DO INDICADOR MUREXIDA / SULFATO DE SÓDIO

Para a dosagem de ácido cítrico, em que é feita a titulação com sulfato de cobre, foi utilizado, como indicador, uma mistura de murexida com sulfato de sódio, na proporção, em massa, 1:500. Para isso foram utilizados murexida P.A. ($C_8H_8N_6O_6$, VETEC) e sulfato de sódio anidro P.A. (Na_2SO_4 , VETEC, $142,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureza = 99,0%). A preparação do indicador consiste de:

- pesar 0,04 g de murexida e 20 g de sulfato de sódio;
- misturar e pulverizar os dois sólidos em um cadinho de porcelana, com auxílio de um pistilo, até que um pó fino seja obtido.

B.5. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO

A solução de cloreto de cálcio foi utilizada na padronização da solução de EDTA. Para a preparação de 250 mL de uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ foram utilizados carbonato de cálcio P.A. (CaCO_3 , VETEC, $100,09 \text{ g.mol}^{-1}$, pureza = 99,0%) e ácido clorídrico P.A. (HCl , VETEC, $36,46 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade = $1,19 \text{ kg.L}^{-1}$; pureza = 37%), e foram seguidos os passos:

- pesar aproximadamente 1,8 g de CaCO_3 e secar, em estufa, a 250°C , por 3 horas;
- retirar o CaCO_3 da estufa e deixá-lo esfriar em um dessecador;
- pesar 1,2511 g CaCO_3 , transferi-lo para um béquer;
- adicionar, gota a gota, 3,5 mL de HCl ;
- adicionar 200 mL de água destilada, aquecer, para eliminar CO_2 , e resfriar a temperatura ambiente;
- transferir a solução para um balão de 250 mL e completar o volume.

B.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE EDTA

A solução de EDTA foi utilizada na padronização da solução de CuSO_4 . Para a preparação de 500 mL de uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizado EDTA P.A., na forma de sal dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, VETEC, $372,24 \text{ g.mol}^{-1}$, pureza = 99,0%). A preparação e padronização da solução consistiu de:

- pesar 9,3055 g de Na_2EDTA , dissolver em água destilada, transferir para um balão de 500 mL, completar o volume e homogeneizar;
- pipetar, em triplicata, 20 mL da solução de CaCl_2 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, cuja preparação está descrita no ANEXO B.5, com pipeta volumétrica e transferir para um béquer de 250 mL;
- adicionar 50 mL de água destilada e ajustar o pH entre 12,5 e 13,0, com solução de KOH 20% m/v; adicionar descrição
- adicionar cerca de 0,3 g do indicador murexida/ Na_2SO_4 1:500; adicionar descrição
- titular com solução de Na_2EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ até a mudança de cor de rosa pálido para violeta.

B.7. PREPARAÇÃO 20% M/V DE HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO

Para a preparação de 100 mL de uma solução 20% m/v de hidróxido de potássio foi utilizado KOH P.A. (KOH, VETEC, $56,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pureza = 99,0%). A preparação da solução consistiu de:

- pesar 20 g de KOH em um béquer;
- adicionar, lentamente, água destilada, fervida e resfriada, até a solubilização completa;
- verter a solução em um balão de 100 mL e completar o volume com água destilada fervida;
- homogeneizar a solução e transferi-la para um recipiente polimérico.