



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALEXSANDRO VIANA FREITAS

**UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CONTATO (*HOLLOW FIBER*) PARA
EXTRAÇÃO E REEXTRAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO**

FORTALEZA

2016

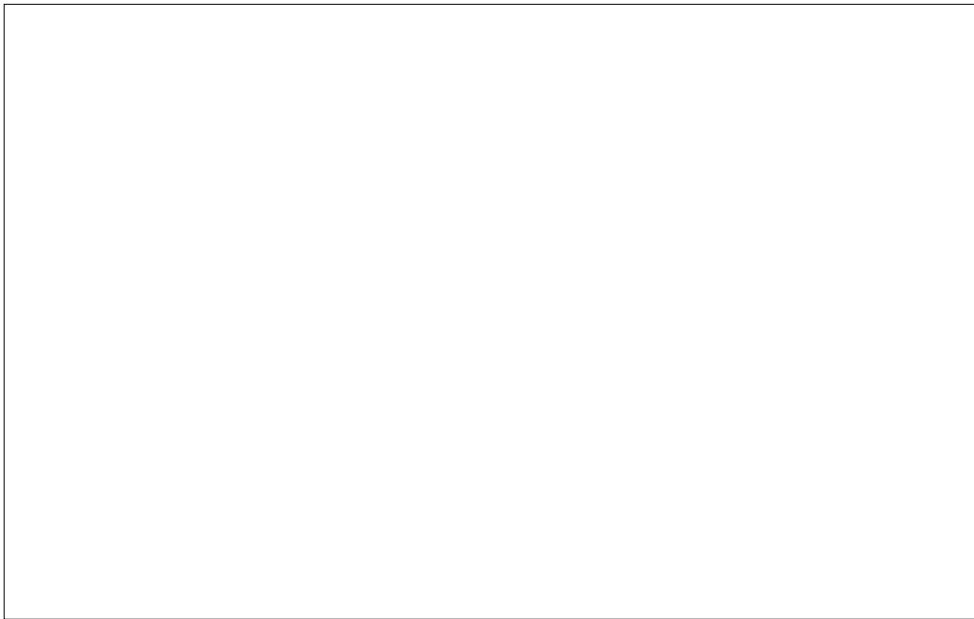
ALEXSANDRO VIANA FREITAS

**UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CONTATO (*HOLLOW FIBER*) PARA
EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Edy Sousa de Brito
Co-orientador: Dr. Renato Carrá Leitão

FORTALEZA
2016



**UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CONTATO (*HOLLOW FIBER*) PARA
EXTRAÇÃO E RE-EXTRAÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edy Sousa de Brito (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Renato Carrhá Leitão (Co-Orientador)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA/CNPAT

Dra. Maria Valderez Ponte Rocha
Universidade Federal do Ceará

Dr. Tito Augusto Gehring
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA/CNPAT

Dedico este trabalho de pesquisa, aos meus pais, Antônio Alves de Freitas e Maria da Silva Viana Freitas, pelo amor, carinho e paciência;

à memória de minha avó, Eliza da Silva Viana; a velhinha que sempre me apoiou e tornou tudo isso possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à “Deus”, por nos conceder a vida com infinitos propósitos, sendo um deles a oportunidade de viver e buscar da sabedoria.

Aos meus pais, Antonio Alves de Freitas e Maria da Silva Viana Freitas, por estarem sempre presentes nos momentos de alegrias e de dificuldades, por toda a educação e princípios ensinados até o presente.

À minha Vó Eliza da Silva Viana que apesar de não está mais conosco foi sempre um exemplo de perseverança para mim.

A minha irmã Natália pela paciência e opinião nos trabalhos de minha vida.

Ao meu tio “Nilton” que sempre me ajudou na experiências e sobre as dúvidas que as vezes apareciam.

Ao meu orientador Edy Sousa pela contribuição pessoal e profissional ao longo de toda essa pesquisa e vida acadêmica.

Ao meu orientador Renato Leitão, pela oportunidade desde 2009 contribuindo na minha vida pessoal, profissional e acadêmica. Obrigado pelas broncas, elogios e conselhos, pelos desafios que juntos nos dispomos a superar.

À Ana Cecília Coutinho, pelo incentivo, apoio e companheirismo, além de sempre ter escutado com bastante paciência os momentos de estresses encontrados e por está presente nos momentos de alegrias que vivemos.

Aos meus irmãos não sanguíneos: Alessandro Aires, João Paulo Maciel e Nariudes Lima. Parceria, brigas e risos são coisas de irmãos.

À Lilian minha querida amiga e parceira de trabalho. A pessoa que tenho que descrever minha gratidão e felicidade por ter você como amiga.

Aos meus amigos, chefes, estagiários: Will Cavalcante e Tito Gehrring pessoas que me ajudaram demais na continuação dessa pesquisa.

Aos mais que companheiros de trabalho no ambiente da Embrapa: Alexandre, Beatriz, Aldo, Rose, Camila, Michael, Amanda, Neto (Facebook), Edna, Nágila, Gleyciara, Ana Claudia, Matheus, Aurélio, Rayane, Eduardo, Yale, Menta, Niédja, Diego, Eligenes, Celso, André e Amanda (Novata).

Aos funcionários e técnicos da Embrapa: Francisca (Chiquinha), Ana Cassales e Natália. Aqui deixo um agradecimento e desculpas pelas inúmeras vezes que eu as perturbei.

Aos meus grandes conselheiros de faculdade e cantina da Embrapa: Halisson, Vitória, Men de Sá e Socorro Vale. Aprendi muitas lições além de conquistar boas amizades nos momentos de alegria e desesperos da pesquisa.

Aos amigos conquistados no mestrado: Carla, Juliana, Thalles nos momentos de noites viradas estudando até as saídas para o Açaí. Amizades conquistadas que não esquecerei.

Aos meus coordenadores de trabalho (CAGECE): Eduardo Freitas e Jorge André pela oportunidade dada para meu crescimento profissional e acadêmico.

Aos meus amigos e Supervisores Islan dos Santos e Romildo Lopes pelas noites de trabalhos realizadas e assim aprendendo cada vez mais.

As amizades conquistadas: Denise e Daniel, Priscilla e Daniel, Lidiane, Thalyta e Elineuton, Jeferson Lopes, Cristiane Cabral, Franklin, Thomas, Marcus Priscila, Umaro Seidi, Régis Cardoso, Ricardo Candido, Alexsandro Forte, João Paulo, Joel Lopes, galera da eletromecânica, agradeço pelos momentos de alegria.

À Embrapa agroindústria tropical pelo suporte técnico e material para a realização dessa pesquisa.

À Universidade Federal do Ceará, em especial aos Professores (as): André Bezerra, Hosiberto Santana, Maria Valderez e Fabiano. Obrigado por contribuírem com minha formação acadêmica.

“Se fosse fácil não seria digno, se não fosse difícil não seria real. Essa é a realidade natural!!”

(Alexsandro Viana)

RESUMO

Ácido Caproico, ou hexanóico, tem uma ampla gama de aplicações nas indústrias farmacêutica, química e alimentícia. A utilização de uma via de produção fermentativa tem sido estudada como uma alternativa à via petroquímica, que depende de recursos não renováveis. Na via fermentativa é essencial um processo contínuo de extração de ácido capróico a partir do meio biótico, uma vez que a acumulação deste ácido inibe a microbiota. Neste trabalho, a extração e re-extração do ácido capróico por membranas de contato são investigadas. O sistema de extração envolve processos difusivos e reativos e em duas etapas: i) uma etapa de extração, em que o ácido capróico é transferido através de seletividade para a solução de extração (óleo mineral + 3% de trioctilfosfina (TOPO)); ii) uma etapa de re-extração, na qual o ácido caproico passa para uma solução alcalina (0,5 M de ácido bórico (H_3BO_3), $\text{pH} \geq 9,0$) por afinidade. Este tipo de extração tem vantagens em relação à extração líquido-líquido convencional de ácidos orgânicos, pois a membrana possui características hidrofóbicas, que atua como uma barreira física impedindo a dispersão das fases líquidas. São utilizadas duas membranas Liquicel (modelo 2,5 x 8,0 Extra-Flow), com área superficial de 1,4 m², volume do casco interno de 0,15 L (150 ml) e volume do casco externo de 0,40 L (400 ml). Cada membrana possui 800 fibras ocas de polipropileno (com diâmetro interno de 0,24 mm, 15 cm de comprimento, 0,03 µm de espessura da parede e 0,03 µm de tamanho dos poros da membrana com 40% de porosidade). As taxas de transferência de massa do sistema de membrana foram determinadas para diferentes condições de funcionamento a partir de um efluente oriundo de um biorreator e um efluente sintético (ácido capróico diluído em água). Nestes experimentos as concentrações de ácido capróico variaram de 0,1 a 2,5 g/L, que é uma faixa representativa para os reatores operados com pH 5,5. As vazões das soluções ácidas e alcalinas variaram de 9,2 m.d⁻¹ a 219,4 m.d⁻¹. Durante os testes, o pH e as concentrações de ácido capróico foram monitorados. Os experimentos utilizando solução pura mostram taxas de transferência de massa máxima nas membranas de extração 9,5 g.m⁻².h⁻¹, com uma eficiência de 96%. Utilizando o efluente oriundo de um biorreator essas taxas de transferência de massa máxima foi 3,67 g.m⁻².h⁻¹, com uma eficiência de 43%. Adicionalmente, a partir destes experimentos, é possível observar que as taxas de extração são diretamente proporcionais à velocidade do líquido nas partes externas das membranas. Estes resultados confirmam que as taxas máximas de extração e re-extração do sistema de membrana de contato estão em uma faixa que pode viabilizar a utilização deste sistema em conjunto com reatores anaeróbios que produzem ácido capróico.

Palavras-chave: ácido hexanóico, processos de separação, taxas de extração, fermentação anaeróbica.

ABSTRACT

Caproic acid or hexanoic acid has a wide range of applications in the pharmaceutical, chemical and food industries. The utilization of a fermentative production route has been studied as an alternative to petrochemical route, which relies on non-renewable resources. In the fermentative route, it is essential to provide a continuous caproic acid extraction from the biotic medium, because the accumulation of this acid inhibits microorganisms. In this study, the extraction and re-extraction of caproic acid by contact membranes are investigated in detail. This extraction system involves reactive and diffusive processes in two stages: i) the extraction step, where caproic acid passes through selectivity to an extraction solution (mineral oil + 3% trioctylphosphine (TOPO)); ii) the re-extraction step, where the caproic acid passes through affinity to an alkaline solution (0.5M H_3BO_3 , $\text{pH} \geq 9.0$). This type of extraction system has advantages over conventional liquid-liquid extraction of organic acids, because the membrane has hydrophobic characteristics, and acts as a physical barrier, which prevents the liquid phases dispersion. LIQUICEL two membranes are used (model 2.5 x 8.0 Extra-Flow), with surface area of 1.4 m^2 , volume of the inner hull of 0.15 L (150 ml) and volume of the outer hull of 0.40 L (400ml). Each membrane has 800 hollow fibers of polypropylene (internal diameter 0.24 mm, length 15 cm, 0.03 mm thick wall and 0.03 μm of pore size of the membrane with 40% porosity). The mass transfer rates of membrane system were determined for different operating conditions from the effluent using a bioreactor and a pure (caproic acid diluted in water) effluents. In these experiments the caproic acid concentrations ranged between 0.1 and 2.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, which is a representative range for reactors operated at pH 5.5. The flow rates of the acidic and alkaline solutions ranged from 9,2 a 219,4 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$. During the assays, pH, and caproic acid concentrations were monitored. The experiments using synthetic effluent showed that mass transfer rates in the extraction membranes are 9,5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, and achieved extraction efficiency of 96%. Using the bioreactor effluent, the mass transfer rates were 3,67 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, and extraction efficiency was 43%. Additionally, from these tests, it is possible to observe that the extraction rates are directly proportional to the liquid velocity in the external parts of the membranes. These results confirm that the maximum rates of extraction and re-extraction of the contact membrane system are in a feasible range to be used together with anaerobic reactors for producing caproic acid.

Keywords: hexanoic acid, separation processes, extraction rates, anaerobic fermentation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de blocos da produção de ácidos orgânicos por fermentação.	22
Figura 2 - Diagrama ternário, com α e β parcialmente insolúveis - (coordenadas triangulares).	27
Figura 3 - Esquema de membranas de fibra oca e interfase da membrana.	30
Figura 4 - Desenvolvimento do perfil de velocidade na região de entrada de um escoamento em um tubo.	31
Figura 5 - Esquema da resistência da transferência de massa.	33
Figura 6 - Esquema da etapa de extração.	37
Figura 7 - Esquema da etapa de re-extração.	41
Figura 8 - Reator UASB utilizado para produção de ácido capróico.	43
Figura 9 – Esquema de extração (verde) e re-extração (vermelha) com membranas de contato.	46
Figura 10 - Esquema das duas etapas do sistema extrativo, 1ª etapa: extração do ácido capróico e 2ª etapa: re-extração do ácido capróico.	47
Figura 11 - Esquema da análise de quantificação da solução extratora.	51
Figura 12 - Esquema experimental dos experimentos de extração de ácido caproico.	52
Figura 13 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente A.	57
Figura 14 - Resultado da taxa de transferência de massa total de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente A.	57
Figura 15 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A.	60
Figura 16 - Resultado da constante de transferência de massa nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A.	61
Figura 17 - Resultado da concentração de ácido capróico utilizando efluente real A - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) para as concentrações altas; B - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) para as concentrações altas.	62
Figura 18 - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina utilizando efluente B A - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) para as concentrações altas; B - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) para as concentrações.	63

Figura 19 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente B com velocidade externa alta.	64
Figura 20 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente B com velocidade externa baixa.	65
Figura 21 - - Resultado da concentração de ácido capróico, utilizando efluente real: A - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução ácida (efluente B); B - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina (efluente B).....	66
Figura 22 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B e comparativo com efluente A.	68
Figura 23 - Resultado da constante de transferência de massa nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B e comparativo com efluente A.....	68
Figura 24 - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) na solução ácida (efluente B) e solução alcalina (DQO) com substituição da solução alcalina.	70
Figura 25 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com substituição da solução alcalina.	71
Figura 26 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico no experimento 16 utilizando efluente A em comparativo com experimento 4.	73
Figura 27 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com a solução extratora para os experimentos com lavagens separadas.	75
Figura 28 - Concentração de ácido capróico X Condutividade.....	90
Figura 29 - Concentração de caproato X Condutividade.	90
Figura 32 - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) na solução ácida utilizando efluente A.	100
Figura 33 - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina.	100
Figura 34 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com variação da velocidade externa em fluxo fechado utilizando efluente A.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais ácidos orgânicos produzidos a partir da fermentação anaeróbia de compostos orgânicos	24
Tabela 2	Principais reações anaeróbias envolvendo culturas mistas para produção de ácido caprótico.	25
Tabela 3	Vantagens e desvantagens das técnicas de recuperação de ácidos orgânicos	27
Tabela 4	Coeficiente de distribuição (K_D) a 25°C Descrição dos experimentos abióticos e bióticos	39
Tabela 5	Resumo dos metabólitos durante o período de operação do reator UASB	45
Tabela 6	Descrição dos experimentos realizados. Concentrações de ácido caprótico nas soluções ácidas e alcalinas para os experimentos 1,2,3,4 e 5	55
Tabela 7	Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente A.	59
Tabela 8	Concentrações de ácido caprótico na saída da membrana para os experimentos 6, 7, 8.	62
Tabela 9	Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A	63
Tabela 10	Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente B	68
Tabela 11	Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B	71
Tabela 12	Resumo das variáveis monitoradas no experimento de saturação da solução alcalina utilizando efluente B.	75
Tabela 13	Concentrações de ácido caprótico nas soluções ácidas e alcalinas para o experimento 16	76
Tabela 14	Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente A	77
Tabela 15	Experimentos para quantificação da solução extratora utilizando de três lavagens separadas.	79
Tabela 16	Variação de ácido caprótico com controle de pH e Condutividade	91
Tabela 17	Controle de pH dos experimentos	95

Tabela 18	Levantamento de dados de extração na literatura	97
Tabela 19	Concentrações de ácido capróico nas soluções ácidas e alcalinas para os experimentos 1,2,3,4 e 5	98
Tabela 20	Concentrações de ácido capróico das soluções efluentes do biorreator e soluções alcalinas para os experimentos 9, 10, 11, 12.	100
Tabela 21	Concentrações de ácido capróico das soluções efluentes do biorreator e soluções alcalinas para os experimentos 13, 14.	101
Tabela 22	Concentrações de ácido capróico da solução ácida (efluente real) e solução alcalina para o experimento 15	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPLC	High performance liquid chromatography
AGV	Ácidos graxos voláteis
COOH	Grupo carboxila
HA	Ácido ionizável
OH⁻	Radical hidroxila
K_a	Constante de dissociação
pK_a	Logaritmo da constante de dissociação
CO₂	Gás carbônico
HFMC	Hollow Fiber Membrane Contactor
NH₃	Amônia
H₂S	Ácido sulfídrico
ELL	Extração líquido-líquido
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
TBP	Fosfato de tributilo
TBA	Amina de tribenzilamina
MDOA	Metiloctilamina
TOA	Trioctilamina
MCCA	Ácidos carboxílicos de cadeia média
H₃BO₃	Ácido bórico
NaOH	Hidróxido de Sódio
Re	Número de Reynolds
UASB	Reator anaeróbico de manta de lodo de fluxo ascendente
DQO	Demanda química de oxigênio
δ	Taxa de transferência
D	Coefficiente de difusão
K_D	Coefficiente de distribuição
Scap	Concentração da solução de ácido capróico.
HCap	Concentração de ácido capróico.
Cap⁻	Concentração de caproato.
Ade	Água destilada.
V_{Scap,i=n-1}	Volume da solução de ácido capróico.

V_{Ade}	Volume de água destilada
V_{Scap,i=n}	Volume total da solução de ácido capróico.
ΔC_{scap}	Variação da concentração de ácido capróico.
H⁺	Concentração de H ⁺ .
Cond.	Condutividade.
E	Eficiência
FA	Filtro Anaeróbico
ASBR	<i>Anaerobic Sequential Batch Reactor</i>
MCCA	Ácido carboxílico de cadeia média
AGCC	Ácidos graxos voláteis de cadeia curta
AGVM	Ácidos graxos de cadeia média
F	Lei de Fick

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo Geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Produção de Ácido Caprótico	22
3.2 Extração Líquido - Líquido.....	25
3.3 Extração através de membranas de contato de fibra oca (HFMC).....	29
3.4 Extratores	35
3.5 Re-extração	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Fonte de Ácido Caprótico	43
4.2 Sistema de membranas	44
4.3 Operação e funcionamento do sistema de membranas.....	47
4.4 Métodos analíticos.....	48
4.5 Equações empregadas.....	49
4.6 Quantificação da Solução Extratora.....	50
4.7 Descrição dos experimentos analíticos.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução sintética.....	54
5.2 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução pura com concentração afluente constante.....	58
5.3 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando efluente real.....	61
5.4 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando um efluente real com concentração afluente constante.....	65

5.5	Avaliação do efeito de saturação da solução alcalina.	70
5.6	Avaliação do “Efeito de Fouling”.	72
5.7	Adaptação de um procedimento de quantificação de ácido capróico na solução extratora.	74
6.	CONCLUSÃO	76
7.	SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DA PESQUISA	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	APÊNDICE A – Curva de Calibração SHIMADZU HPX87H – AGV – 45min.....	85
	APÊNDICE B- Resultados do experimento exploratório de variação do pH e Condutividade	88
	APÊNDICE C Monitoramento exploratório do pH nos experimentos realizados.	92
	APÊNDICE D – Levantamento de taxas de extração na literatura.	94
	APÊNDICE E – Gráficos de concentração dos experimentos realizados.	95
	APÊNDICE F – Gráficos de eficiência dos experimentos realizados.....	101

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas sobre os processos de extração de ácidos orgânicos estão ganhando importância no cenário econômico atual (LIVELY; SHOLL, 2016). A pressão econômica representada pelas indústrias tem provocado um aumento na demanda de produtos de alta pureza e com baixo custo. A fermentação anaeróbia tornou-se uma das biotecnologias mais exploradas, com intuito de gerar produtos viáveis economicamente e sustentáveis ambientalmente, a partir da reutilização de uma variedade de biomassas, incluindo resíduos orgânicos (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014).

O ácido caproico pode ser considerado um bioproduto de grande interesse para a indústria em geral (LAYEK *et al.*, 2014), pois pode ser obtido a partir da fermentação anaeróbia, em substituição ao processo tradicional oriundo da cadeia produtiva petroquímica (WASEWAR; SHENDE, 2011). As aplicações específicas para esse ácido pode ser nas indústrias de alimentos, veterinária e farmacêutica, por exemplo, conservantes (BAILLY, 2002), ração para suínos e aves (O'BRYAN; CRANDALL; RICKE, 2008), além de possuírem um potencial promissor como fonte de carbono para biocombustíveis (GROOTSCHOLTEN *et al.*, 2013).

Na indústria de ração, o ácido caproico é considerado um controlador potencial de bactérias entéricas, usado diretamente como aditivo em rações de frangos e suínos, em substituição aos “antibióticos promotores de crescimento” (CAVALCANTE, 2016; ROSSI *et al.*, 2010). Além disso, existem processos biológicos e químicos capazes de reduzir este ácido orgânico em hexanol (CAVALCANTE, 2016; HARVEY; MEYLEMANS, 2014).

Em se tratando de preço, o valor do ácido caproico é cerca de R\$ 6,60 reais por quilo (1,07 L) de ácido (ALIBABA, 2016), ao passo que o preço de mercado para o etanol é de, aproximadamente, R\$ 2,31 reais por quilo (1,26 L). Para utilização em ração, são cerca de 3 a 5% do seu próprio peso. Portanto, comparado ao preço de mercado, nota-se um ligeiro saldo quanto à produção de ácido caproico.

A fermentação anaeróbica é utilizada para a produção de ácido butírico, acético e propiônico (HORIUCHI *et al.*, 1999). Em culturas anaeróbicas, podem existir bactérias como a *Clostridium kluyveri*, que podem produzir o ácido caproico, por meio de alongamento da cadeia de ácidos carboxílicos através do processo de oxidação reversa (SEEDORF *et al.*, 2008). Grootscholten *et al.*, 2013, por exemplo, utilizou substrato simples contendo etanol e ácido acético para produção de ácido caproico em filtro anaeróbio (FA). Na pesquisa, foi encontrada uma taxa de produção volumétrica de ácido caproico entre 7,0 e 12,0 gC6.L⁻¹.d⁻¹). Em outra vertente, Agler *et al.* (2012) e Ge *et al.* (2015) utilizaram substrato complexo (fermentado de milho não destilado contendo etanol) como fonte de carbono para produção de ácido caproico em reator anaeróbio sequencial em batelada (*Anaerobic Sequential Batch Reactor* - ASBR). Em ambas as pesquisas, a taxa de produção volumétrica de ácido caproico foi de 2,0 a 5,0 gC6.L⁻¹.d⁻¹.

A produção de ácido caproico em concentrações altas pode formar um líquido oleoso com valores de pH mais baixo ou abaixo do seu pKa, que se separa espontaneamente da água. Em concentrações baixas e na forma não dissociada, pode causar a inibição da microbiota anaeróbica (ANGENENT *et al.*, 2016). Portanto, para aumentar a produção deste ácido, é necessário sua extração do reator (BAR E GAINER, 1987).

A recuperação e a concentração do ácido caproico bem, como, a separação das misturas de ácidos, têm atraído um grande interesse de pesquisadores, especialmente em relação à recuperação a partir de caldos de fermentação, misturas de reações e soluções de resíduos (SCHLOSSER; KERTÉSZ; MARTÁK, 2005b). Uma alternativa para o processo de separação de ácido caproico é a utilização de um sistema de extração em linha (AGLER *et al.*, 2012).

A extração em linha utilizando membranas de contato de fibra oca com solvente não dispersivo provoca a separação dos ácidos do caldo de fermentação e das misturas de reações (AGRAHARI *et al.*, 2014; MORAES, L. D. S. *et al.*, 2014; PABBY; SASTRE, 2013). Esse processo utiliza compostos orgânicos como agente de extração e as membranas atuam como uma barreira física, que evitam a dispersão das fases líquidas (orgânica e aquosa). A membrana possui características como hidrofobicidade, elevada área superficial e baixo consumo de energia (WASEWAR, 2012). Para um processo de produção contínua, os metabólitos e produtos não recuperados podem ser recirculados novamente para o reator, retornando, assim, para o processo de alongamento de cadeia (SPIRITO *et al.*, 2014). A qualidade do produto depende dos métodos utilizados para purificação, pois a maioria destes compostos é de interesse para as indústrias químicas (KAUL; MATTIASSON, 1986).

Neste trabalho será estudada a adequação de um processo de extração de ácido caproico, e serão determinados parâmetros operacionais para o dimensionamento do sistema extrativo (velocidade externa, taxas de transferências de massa e constante de transferência de massa), utilizando um sistema de membrana de contato de fibra oca “*hollow fiber*” (HFMC) para extração e re-extração de ácido caproico com solução pura e efluente oriundo de um biorreator anaeróbico contínuo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Extração do ácido caproico produzido em reatores anaeróbios através de membranas de contato de fibra oca

2.2 Objetivos específicos

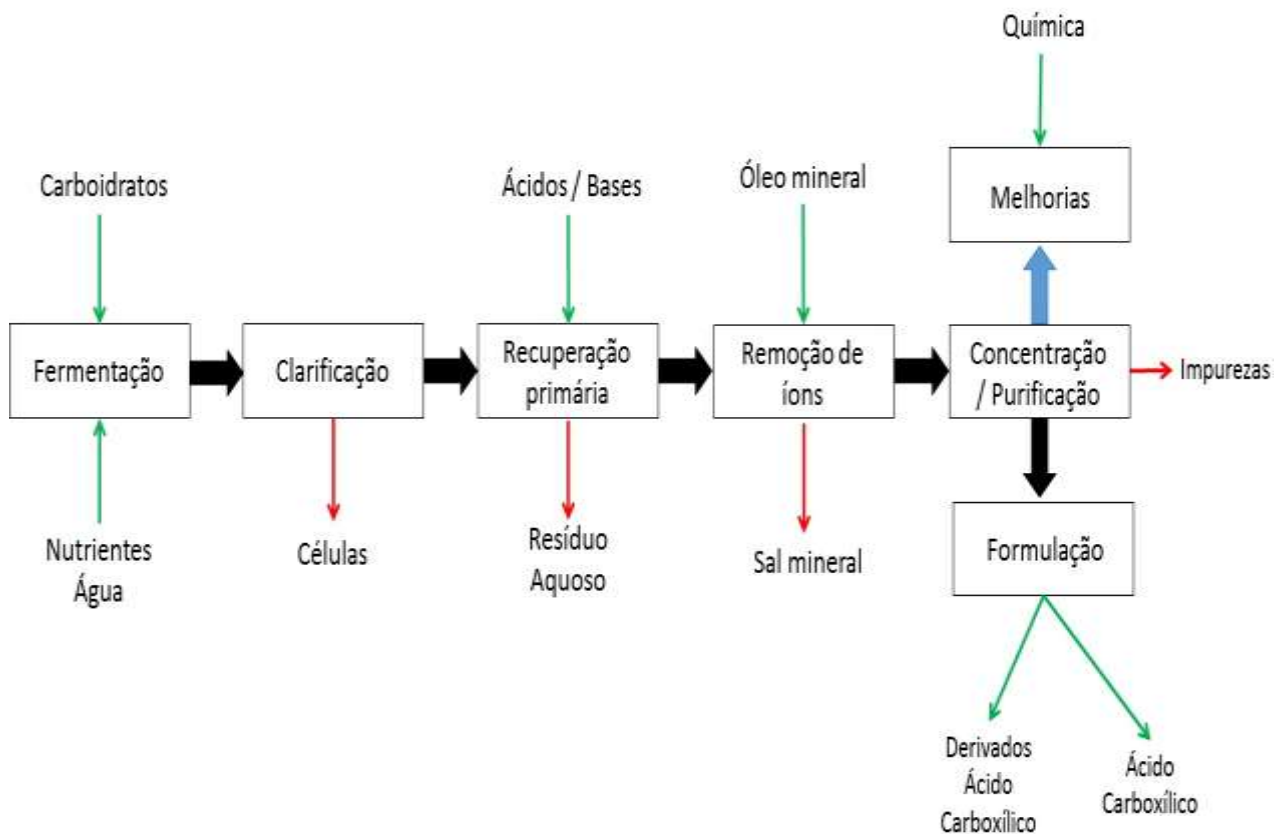
- a) Avaliar o efeito da velocidade longitudinal líquido externo das membranas na taxa de extração de ácido caproico.
- b) Avaliar o efeito da concentração de ácido caproico do líquido externo das membranas na taxa de extração de ácido caproico.
- c) Avaliar o efeito de “*fouling*”, após a utilização da membrana com efluente real.
- d) Analisar um procedimento de quantificação de ácido caproico em óleo mineral, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de Ácido Capróico

A produção anaeróbia de ácido caproico, a partir de substratos complexos, possui um grande potencial como alternativa mais sustentável ambientalmente, já que usa insumos renováveis. Há a possibilidade de produzir ácido caproico a partir de produtos orgânicos gerados em grandes cadeias de produção agropecuárias. No Brasil, a cadeia produtiva de cana-de-açúcar é uma opção viável para obter uma fonte de carbono, por exemplo: o fermentado não destilado do caldo de cana-de-açúcar (vinho) e o melaço oriundo da produção de açúcar (CAVALCANTE, 2016). A Figura 1 expressa um diagrama de bloco simplificado da produção de ácidos orgânicos por fermentação.

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



Fonte: (LOPEZ-GARZON; STRAATHOF, 2014).

Os ácidos graxos voláteis (AGV) podem ser produzidos de duas formas: sinteticamente, oriundos de recursos fósseis, ou biologicamente, por intermediários metabólicos da acidificação (fermentação), que é uma das etapas do processo de digestão anaeróbia (EGGEMAN E SERVER, 2005).

Na Tabela 1, estão expostas as características mais relevantes dos principais ácidos graxos voláteis (AGV) produzidos durante a fermentação anaeróbia, componentes da plataforma carboxílica. Esses ácidos podem ser separados, segundo o número de átomos de carbono ligados à cadeia carboxílica: ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGCC), compreendendo ácidos carboxílicos saturados, com até cinco átomos de carbono (LIU *et al.*, 2014), e ácidos graxos de cadeia média (AGCM), denominados ácidos carboxílicos saturados, com seis a nove átomos de carbono ligados à cadeia (GROOTSCHOLTEN *et al.*, 2014).

Tabela 1: Principais ácidos orgânicos produzidos a partir da fermentação anaeróbia de compostos orgânicos

Nome comum	IUPAC	Formula	pKa	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Densidade (kg.L ⁻¹)	Solubilidade em água (g.L ⁻¹)	DQO (gDQO)
Acético	Etanoico	C ₂ H ₄ O ₂	4,76	60,1	1,049	Completa	1,07
n-Butírico	Butanoico	C ₄ H ₈ O ₂	4,82	88,1	0,964	Completa	1,81
n-Valérico	Pentanoico	C ₅ H ₁₀ O ₂	4,84	102,2	0,93	40	2,04
n-Caproico	Hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	4,88	116,2	0,93	11	2,2

Fonte: (CAVALCANTE, 2016)

Os produtos ricos em proteínas, lipídios e carboidratos são utilizados como fontes de carbono para produção de hidrogênio, metano, álcoois e ácidos carboxílicos, a partir da fermentação anaeróbia em cultura mista (AGLER *et al.*, 2012; FERRER *et al.*, 2014). Na fermentação anaeróbica, algumas bactérias são capazes de fermentar acetato e etanol, pelo complexo da síntese dos ácidos graxos, também conhecido como β-oxidação reversa de ácidos graxos com cadeias mais longas. O ácido butírico e o ácido caproico são produzidos a partir de etanol e acetato por culturas puras ou mistas, desde que contenham bactérias *Clostridium kluyveri*, conforme Tabela 2 abaixo, que representa as reações de alongamento de cadeia carboxílica em condições padrões de temperatura e pressão (CPTP) (CAVALCANTE, 2016):

Steinbusch *et al.* (2011) utilizou acetato e etanol como substratos para alcançar uma taxa máxima de produção de caproato de 0,49 g.L⁻¹.d⁻¹ (1,09 g DQO L⁻¹.d⁻¹, durante um

período de operação de 116 dias, em que o pH foi mantido em aproximadamente 7 sem extração do ácido caproico, mas com adição do inibidor de metanogênese (bromoetanosulfonato de sódio). Dessa forma, a utilização desses substratos podem alcançar taxas de produção volumétrica de 52,8 g caproico L⁻¹.d⁻¹. De acordo com Agler *et al.*, (2012), a partir de fermentado de milho não destilado em pH de aproximadamente 5,5, atingiram uma taxa de produção de 2,1 g L⁻¹.d⁻¹.

Tabela 2: Principais reações anaeróbias envolvendo culturas mistas para produção de ácido capróico.

<i>Fonte de Carbono para:</i>	<i>Reação</i>
produção de etanol	glicose → 2 etanol + 2 CO ₂
produção de ácido acético	glicose + 2 H ₂ O → 2 acetato ⁻ + 2 H ⁺ + 2 CO ₂ + 4 H ₂
produção de ácido butírico	glicose → butirato ⁻ + H ⁺ + 2 CO ₂ + 2 H ₂
oxidação energética	Etanol + H ₂ O → Acetato ⁻ + 2H ₂ + H ⁺
<i>Etanol como doador de elétrons</i>	
alongamento 1:0	etanol + Acetato ⁻ → Butirato ⁻ + H ₂ O
alongamento 12:5	12 etanol + 3 acetato ⁻ → 5 caproato ⁻ + 2 H ⁺ + 4 H ₂ + 8 H ₂ O

Fonte(CAVALCANTE, 2016; SPIRITO *et al.*, 2014).

Em trabalho recente de Grootcholten *et al.*, (2013), sugere-se que as taxas de alongamento de cadeia não são fatores limitantes, pois o sistema de produtor do biorreator pode conseguir taxas de produção de caproato de 50 g L⁻¹.d⁻¹ (110 gDQO L⁻¹.d⁻¹) com substratos sintéticos. Na produção de ácido caproico, esta é altamente afetada pela composição do caldo de fermentação, parâmetro muito sensível na eficiência da extração, por isso, as impurezas da biocatálise devem ser consideradas.

De acordo com Hartl e Marr (1993), a eficiência de extração do ácido proveniente do caldo de fermentação gira em torno de 50 % abaixo do observado na separação em soluções sintéticas, pois a perda da eficiência é devido à presença de várias impurezas no caldo. Huang (2004) apresenta que a eliminação da inibição do produto final pode aumentar o rendimento do produto, diminuir a concentração do produto final e elevar produtividade do reator, por meio do acoplamento da fermentação extrativa para remoção de produto em uma fermentação em linha.

Ge *et al.*, 2015, utilizou um sistema de extração de ácido caproico em linha, mantido com um pH de 5,5 para impedir as bactérias metanogênicas e acetogênicas, sem adição do bromoetanosulfonato de sódio, criando, assim, um gradiente de pH suficiente para

conduzir a extração do ácido caproico não dissociado. A partir disso, obteve resultados de produção de ácido caproico de $3,38 \text{ g L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ($7,52 \text{ gDQO L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$).

3.2 Extração Líquido - Líquido

Os processos de extração estão ganhando importância devido à pressão econômica extrema representada pelas indústrias, como resultado da emergência de novos processos e declínio dos existentes (KESHAV *et al.*, 2010). Há uma tendência recente da indústria química para a produção de produtos químicos à base de fermentação anaeróbica, elevada em razão da necessidade da indústria de desenvolver novos processos de recuperação, eficientes em energia, podendo gerar melhorias substanciais na tecnologia de recuperação existente.

A economia do processo depende do desenvolvimento de um método de recuperação efetivo para os ácidos orgânicos do caldo de fermentação, pois as etapas de separação e purificação correspondem a mais de 50% dos custos de produção (MATSUMOTO; OTONO; KONDO, 2001).

A extração de bioprodutos é altamente afetada pela composição do caldo de fermentação, parâmetro este muito sensível na eficiência da extração, sendo as impurezas da biocatálise os principais interferentes levados em consideração. Segundo estudo de Hartle Marr (1993), a eficiência de extração do ácido proveniente do caldo de fermentação é em torno de 50% menor do que a observada na separação de soluções sintéticas. Esses processos de extração são favorecidos devido à seletividade e ao alto rendimento, os quais podem ser melhorados com a otimização do processo. Há várias técnicas aplicadas para a recuperação de ácidos orgânicos a partir de processos de fermentação, incluindo: eletrodialise (HUANG, C. *et al.*, 2007; WANG; LUO; YU, 2006), permuta iônica (GLUSZCZ *et al.*, 2004), adsorção (JOGLEKAR *et al.*, 2006), e extração líquido-líquido (MATSUMOTO; OTONO; KONDO, 2001; MOSTAFA, 1999; SENOL E DRAMUR, 2004) (Tabela 3). Dentre esses métodos, extração líquido-líquido é aceito como bastante eficiente na separação de ácidos orgânicos (EYAL E CANARI, 1995).

O processo de extração líquido-líquido é um método alternativo para a separação de dois compostos em uma mistura complexa, para a qual outros processos de separação, por exemplo, a destilação ou a cristalização, não se aplicam adequadamente (MATSUMOTO; OTONO; KONDO, 2001).

A extração líquido-líquido é uma técnica de separação, em que o componente-alvo é transportado de um líquido, ou seja, do caldo de fermentação, para outro líquido,

especificamente um solvente de fácil remoção (STEINBUSCH, 2010). A título de comparação, a precipitação é uma técnica de separação baseada em diferenças dos produtos de solubilidade. Como pré-requisito, o componente-alvo deve ter um produto de solubilidade baixa em comparação a outros componentes do sistema (STEINBUSCH, 2010).

Tabela 3: Vantagens de desvantagens das técnicas de recuperação de ácidos orgânicos.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Precipitação	Boa estabilidade comercial Altos rendimentos de produto Custos baixos de capital Produtos com alta pureza	Geração de resíduos sólidos
Destilação	Boa estabilidade comercial Altos rendimentos de produto Derivados utilizados como fertilizantes	Alta consumo de energia Altos custos de capital com o processo de destilação
Adsorção	Boa estabilidade comercial Fácil operação	Custos altos com resina Alto custo de energia para regeneração da resina Baixa capacidade de adsorção Separação não é altamente seletiva
Eletrólise	Concentração de carboxilato em solução Requer ajuste químico de pH	Produtos com altas impurezas Requer purificação Dificuldade de ampliação Alta demanda de energia Ocorrem incrustações
Extração líquido-líquido por solvente	Altos rendimentos de produto Adequado para produção de sal de carboxilato Custos baixos	A alimentação necessita acidificação para extração eficiente Extratores necessitam de regeneração por meio de destilação ou re-extração
Extração líquido-líquido por Membrana	Tecnologia em desenvolvimento Altos rendimentos de produto Ampla gama de aplicações Econômico Baixa energia Facilidade de ampliação	Incrustação e entupimento da membrana Pouco utilizada para resíduos complexos Alto custo de investimento

Fonte: (YESIL *et al.*, 2014) e (TUGTAS, A. EVREN; CAVDAR; CALLI, 2013).

A extração pode ser considerada um processo limpo, uma vez que o agente de extração para a recuperação do ácido pode ser totalmente recuperado e reutilizado (WASEWAR, 2012). A extração líquido-líquido é uma tecnologia promissora para a recuperação de ácidos solúveis, pois fornece um alto coeficiente de distribuição, grau de dissociação dos ácidos dissolvidos em uma substância, e um componente de extrator

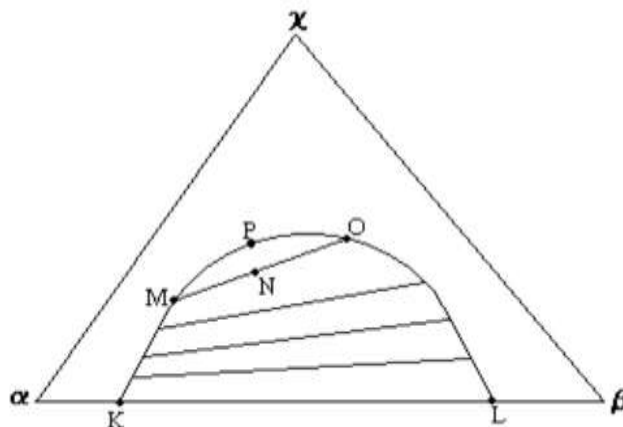
facilmente regenerado por uma extração reversível com uma solução alcalina (WU; YANG, 2003).

Os componentes são separados usando um terceiro componente, um solvente extrator ou somente extrator. O extrator é usado para separar um dos componentes (soluto) de outro líquido (solvente da alimentação ou diluente). Essa separação é acompanhada pela escolha de um extrator, parcialmente miscível ou imiscível no solvente da alimentação, de alta afinidade com o soluto (TAMADA *et al.*, 1990).

A baixa miscibilidade entre o solvente da alimentação e o extrator forma duas fases que possuem o soluto distribuído entre elas. Portanto, a escolha de um extrator apropriado é o fator de maior influência no desempenho e no custo do processo de extração líquido-líquido (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001).

Como exemplo em um sistema ternário, segundo o diagrama em coordenadas triangulares apresentado na Figura 2, α e β são substâncias líquidas puras, parcialmente insolúveis e χ é o soluto distribuído entre as fases. As misturas a serem separadas são compostas por α (diluente ou solvente da alimentação), χ (soluto) e β (solvente extrator ou extrator). No diagrama, cada vértice do triângulo representa um componente puro, como indicado. A quantidade de cada componente em uma mistura é dada pelo comprimento perpendicular que une o ponto de mistura ao lado oposto do vértice do componente de interesse; consequentemente, qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária (MONNERAT, 1995).

Figura 2 - Diagrama ternário, com α e β parcialmente insolúveis - (coordenadas triangulares).



Fonte: (MONNERAT, 1995).

Os processos de extração por solvente apresentam miscibilidade parcial, ou seja, para uma determinada temperatura e pressão, o número máximo de fases presentes é igual ao número de componentes, desde que se utilizem sistemas ternários.

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

$$k_i = \frac{x_i^E}{x_i^L} \quad (5)$$

onde x_i^E é a composição do componente i no extrator e x_i^L , a composição do componente i no diluente, quando as correntes atingem o equilíbrio.

Contudo, o uso de um extrator, em particular para separar os componentes de uma mistura líquida binária pela extração líquido-líquido baseia-se no conceito de seletividade, definida como:

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (6)$$

Onde $S_{i/j}$ é a seletividade do extrator em relação aos componentes i (soluto) e j (diluente), e k_i e k_j , os coeficientes de distribuição dos componentes i e j , respectivamente. O componente i , nesse caso, é o soluto (ácido caproico) e o componente j , a substância a permanecer em solução (efluente de recirculação). Para a separação ocorrer, a seletividade ($S_{i/j}$), deve ser maior que 1,0. Quanto maior a seletividade, melhor será a separação.

De acordo com Kim e Park (2005), o fator mais importante na extração líquido-líquido é a seletividade do extrator. Extratores com alto coeficiente de distribuição e seletividade para o soluto devem ser selecionados, considerando-se, também, a sua recuperação, a estabilidade química, os pontos de ebulição e congelamento, a corrosão, a densidade, entre outros fatores. Além disso, o uso de compostos orgânicos voláteis pode ser indesejável por razões ambientais (MATSUMOTO; OTONO; KONDO, 2001).

O aumento no coeficiente de distribuição do ácido com o aumento da composição do ácido carboxílico na fase aquosa é causado pelo equilíbrio na dissociação do ácido carboxílico na fase aquosa, considerando-se que apenas o ácido carboxílico não dissociado, ácido carboxílico “*neutro*”, pode ser extraído. No tocante às baixas concentrações de ácido, a maior parte está dissociada e não disponível para extração. Com o aumento da composição de

ácido, o equilíbrio da dissociação promove mais espécies de ácido “*neutro*”, resultando em um aumento da extração para a fase orgânica (MAURER, 2006).

Por conseguinte, para ser usado no processo de extração, o solvente deve possuir certas propriedades especiais que o tornem adequado para o método, e, com isso, se tenha um bom rendimento na operação, tais como, alta seletividade, fácil regeneração, tensão interfacial moderada, baixa viscosidade, baixa corrosividade, baixa inflamabilidade e toxidez, baixo custo e disponibilidade: (MUNSON E KING, 1984; MITCHELL *et al.*, 1987; CUSACK, 1996).

A extração líquido-líquido de diversos ácidos orgânicos, por exemplo, ácido acético, cítrico e ácido aspártico, a partir de correntes aquosas, foi efetivamente atingida com aplicação de HFMC (Hollow Fiber Membrane Contactor) (BASU E SIRKAR, 1991; GRZENIA; SCHELL; WICKRAMASINGHE, 2008). Há várias vantagens associadas a métodos de extração baseados com membranas de fibra oca, a saber: prevenção de carregamento e vazamento, separação clara entre duas fases, controle de fluxo independente, configuração operacional compacta e boa escalabilidade (AGRAHARI; VERMA; BHATTACHARYA, 2011; GRZENIA; SCHELL; WICKRAMASINGHE, 2008).

3.3 Extração através de membranas de contato de fibra oca (HFMC)

A extração utilizando membranas de contato é oriunda do processo de extração líquido-líquido, método considerado eficiente, econômico e ambientalmente sustentável para a separação de ácidos carboxílicos (EYAL E CANARI, 1995). Contudo, as vantagens desse sistema trazem diferenças no processo de purificação. Algumas das vantagens das membranas de fibra oca são a facilidade de separação das duas fases e alta eficiência devido à elevada área superficial específica por volume de reator unitário de fermentação (HUANG, H.; YANG; E. RAMEY, 2004).

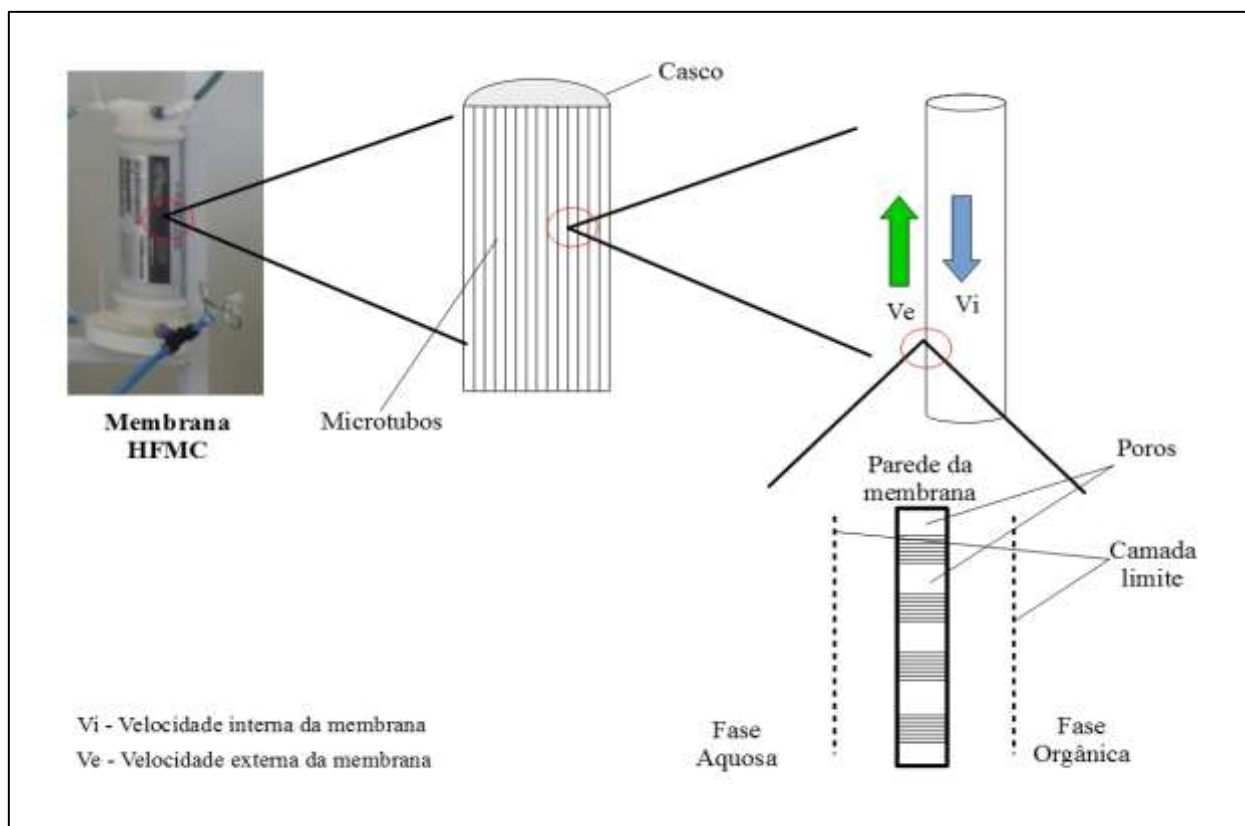
As HFMC são aplicadas para o tratamento de efluentes e recuperação de produtos valiosos. As membranas de contato, cada vez mais, vêm tornando-se alternativas eficazes aos métodos convencionais de extração, incluindo a absorção de gás-líquido, extração líquido-líquido, além de métodos emergentes para o tratamento de fluidos industriais de grande interesse (processos biotecnológicos e petroquímicos) e significância biológica.

Nesse processo, há dois conjuntos de fibras ocas: em um, circula a alimentação (solução com ácidos), no outro, a solução de reextração. Entre esses dois conjuntos de fibras, encontra-se a fase orgânica extratora (BASU E SIRKAR, 1991). A ilustração na Figura 3

mostra a configuração dos conjuntos de fibras ocas, hidrofóbicas, polipropileno, por exemplo, a interface entre as fases aquosas e a fase orgânica, que se localiza no interior das fibras.

Originalmente, as membranas de contato são utilizadas na extração de gases dissolvidos, como o CO_2 , NH_3 e H_2S , de efluentes aquosos realizados com sucesso (AGRAHARI *et al.*, 2013). Conforme SCHLOSSER; KERTÉSZ; MARTÁK, (2005a), pode-se aplicar as HFMC em substituição à extração líquido-líquido (ELL), em possíveis operações de recuperação.

Figura 3 - Esquema de membranas de fibra oca e interfase da membrana.



Fonte: (WINDMÖLLER, 1995).

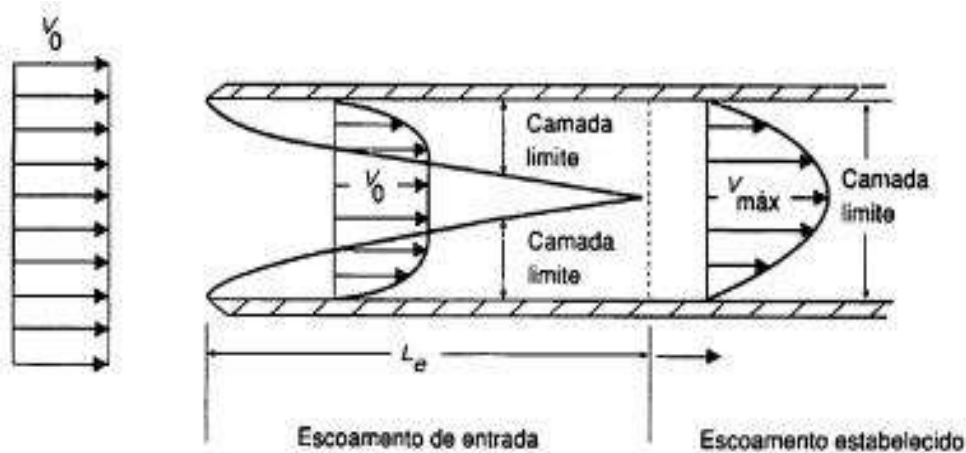
Para o escoamento nos tubos, existem dois tipos de movimentos de fluidos conhecidos, o laminar e o turbulento. No escoamento laminar, o fluido escoam em lâminas ou camadas, e não existe mistura macroscópica de camadas adjacentes de fluido. No escoamento turbulento, o movimento do fluido é caracterizado por perturbações de velocidades adicionais sobre o fluido principal, resultado de uma mistura interna. A difusão em um fluxo laminar ocorre sempre quando diferentes concentrações são estabelecidas e, como resultado,

originam-se um movimento dos constituintes, transversal ao fluxo, e um movimento sobre as camadas dos fluidos (GABELMAN; HWANG, 1999).

O processo ocorre na interface dos tubos pelo escoamento de um fluido que entra em um tubo circular com velocidade uniforme. As partículas em contato com a superfície têm sua velocidade reduzida a zero. Essas partículas tendem a retardar o movimento das partículas da camada de fluido adjacente como resultado do atrito entre elas, e assim sucessivamente.

A fim de a vazão de massa por meio da seção transversal ser mantida constante, a velocidade do fluido na seção média do tubo é aumentada. Como resultado, um gradiente de velocidade desenvolve-se ao longo do tubo, Figura 4. O escoamento do fluido passa, então, a possuir duas regiões distintas: a camada-limite, onde as tensões de cisalhamento são elevadas, provocando altos gradientes de velocidade; e uma região externa à camada-limite, também conhecida como região de escoamento não viscoso, onde tensões de cisalhamento são desprezíveis, não havendo variação de velocidade.

Figura 4 - Desenvolvimento do perfil de velocidade na região de entrada de um escoamento em um tubo.



Fonte: (WHITE, 2003).

O encolhimento da região de escoamento invíscido termina com a mistura da camada-limite na linha do centro. Logo, os efeitos viscosos estendem-se por toda a seção transversal e o escoamento é dito plenamente desenvolvido. A distância da entrada até onde essa condição é alcançada denomina-se comprimento de entrada hidrodinâmico (L_e). A partir daí, o perfil de velocidade não mais varia em relação ao comprimento do tubo (x), a tensão na parede passa a ser constante e a queda de pressão decresce linearmente com x (MUNIZ, 1995).

Então, para o sistema de extração líquido-líquido com membrana de contato, o aumento da agitação (velocidade externa), inicialmente, causa um aumento da taxa de extração (através da diminuição no tamanho da camada-limite). Aumentando, assim, a taxa de transferência de massa. Porém, isso não acontece indefinidamente.

Primeiramente, há um limite para o aumento da área superficial que pode ser obtida. Em segundo lugar, abaixo de uma certa velocidade externa, a camada-limite torna-se tão grande, que resulta na transferência de massa ocorrendo, apenas, pelo lento processo de difusão molecular. Em terceiro lugar, após certo ponto, o aumento na velocidade externa começa a suprimir as interações existentes entre a solução aquosa e a camada superficial da membrana, reduzindo a mistura na fase dispersa e, também, a taxa de transferência de massa. Portanto, a influência da velocidade externa pode fornecer uma taxa de transferência de massa máxima.

As membranas de contato possuem enormes vantagens em relação à extração líquido-líquido convencional, posto utilizar um composto orgânico como agente de extração. A membrana atua como uma barreira física que evita a dispersão das fases líquidas. Essa membrana possui características hidrofóbicas, além de aumentar a sua área de contato, Figura 4.

Segundo Agrahari *et al.*, (2014), a membrana hidrofóbica evita que a fase aquosa entre no interior dos poros da membrana, minimizando, assim, a mistura de duas fases no interior dos poros ou a penetração da fase aquosa para o lado da membrana. A membrana atua como uma barreira para evitar a perda de uma fase para a outra, uma vez proporcionar um contato não dispersivo entre as fases.

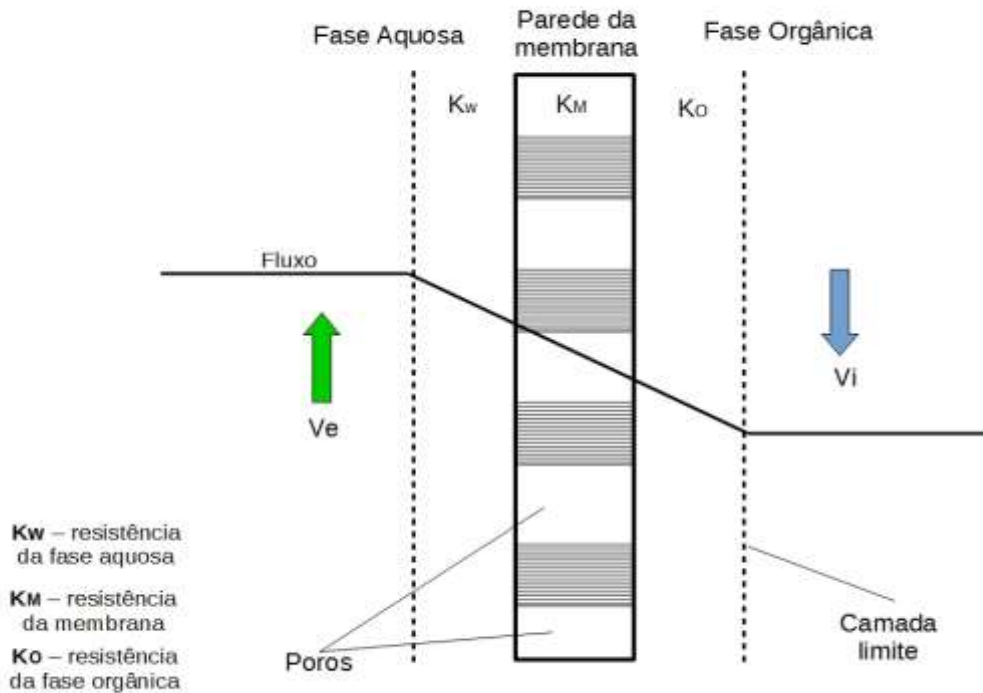
De acordo com Tamada *et al.*, (1990), a hidrofobicidade é um outro parâmetro dos ácidos, pois aqueles com maior hidrofobicidade são mais adequados para a extração líquido-líquido. Essa informação soma-se ao fato de os ácidos carboxílicos de cadeia mais longa serem mais hidrofóbicos, então, pode-se propor que a afinidade de extração de um ácido orgânico eleva-se em paralelo com o seu comprimento de cadeia (YANG *et al.*, 1991).

Para o estudo do processo de extração líquido-líquido utilizando membranas, é de fundamental importância a avaliação da transferência de massa no interior das membranas. O estudo da transferência de massa na membrana visa, principalmente, avaliar o quanto o sistema se aproxima do equilíbrio. Com esse estudo, pode-se definir um limite ideal de operação para o sistema de membrana.

O esquema apresentado na Figura 5 representa a transferência de massa para uma membrana de contato típica no processo de extração líquido-líquido. O soluto de interesse

encontra três resistências em série, mediante transferência da fase aquosa para a fase orgânica: a camada-limite da fase aquosa, a membrana e a camada de fronteira de fase orgânica (KELLER; STEIN, 1967).

Figura 5 - Esquema da resistência da transferência de massa.



Fonte: (GABELMAN; HWANG, 1999).

Para uma membrana hidrofóbica com a fase orgânica no lado interno, a força motriz com base na concentração de fase orgânica e sem reação química é descrita pela Equação 7, de resistência em série.

$$\frac{1}{K_{TO}d_i} = \frac{m_W}{K_Wd_W} + \frac{1}{K_Md_M} + \frac{m_O}{K_Od_O} \quad (7)$$

onde, K_{TO} é o coeficiente global de transferência de massa, K_W , K_M e K_O , os coeficientes de transferência de massa individuais de cada fase, d_i , a média das distâncias, e d_W , d_M , d_O , as distâncias externas, respectivamente. Para a força motriz com base na concentração da fase aquosa, há a seguinte Equação 8:

$$\frac{1}{K_{TW}d_i} = \frac{m_W}{K_Wd_W} + \frac{1}{K_Md_M} + \frac{m_O}{K_Od_O} \quad (8)$$

Os termos no lado direito da Equação (7), (8) correspondem às resistências das duas camadas-limites e da membrana. As equações análogas podem ser escritas para a fase orgânica no lado do tubo, e conjuntos correspondentes pode ser escritos para absorção de gás / remoção em líquidos (GABELMAN; HWANG, 1999). Em geral, a resistência da membrana é importante. No entanto, normalmente, essa resistência global é compensada pela maior área superficial em comparação com os extratores convencionais.

O método de extração com solvente chamado de extração de fibra oca “hollow fiber” à base de membrana foi proposto, porque proporciona o contato de fase não dispersiva. No contato na membrana de fase, as moléculas podem ser protegidas do contato direto com solventes, e as emulsões, as quais, de outra forma, seriam produzidas nos métodos convencionais.

Portanto, a limitação da transferência seletiva desejável de espécies, por meio de uma membrana porosa, encontra-se, em geral, nas resistências devido à difusão, por meio dos poros da membrana, e na concentração das camadas de contorno dos fluidos que fluem (GABELMAN; HWANG, 1999).

A definição mais aceita para o processo de difusão diz que os átomos ou moléculas localizados numa área de alta concentração se movimentam para outra área de baixa concentração até que seja atingido o equilíbrio entre estas duas regiões (CRANK, 1968).

Apesar da simplicidade do conceito o estudo do processo de difusão não é tarefa fácil, pois envolve uma série de conhecimentos sobre os tipos de materiais envolvidos, seus estados físicos, sua morfologia, velocidade, temperatura entre outros parâmetros. A complexidade para se determinar coeficiente de difusão também se deve, em grande parte, à existência de uma infinidade de sistemas no qual o fenômeno pode ocorrer, como: a difusão de gases simples em sólidos metálicos ou em polímeros, ou a difusão de líquidos em materiais sólidos, ou a difusão de líquidos em outras soluções líquidas (CRANK, 1968).

Devido às características peculiares de cada sistema de difusão a movimentação das moléculas ocorre por meio de diferentes mecanismos, que dependem de seu estado físico, temperatura, do meio em que se difunde entre outros parâmetros. Estes fatores são responsáveis pela classificação da difusão em diversos fenômenos, como: permeação, sorção, migração e osmose (AJITHKUMAR *et al.*, 1998 e KUMAR e SIDDARAMAIAH (2005)).

Fick (1855) foi o primeiro pesquisador a perceber a analogia dos movimentos randômicos das moléculas que sofriam transferência de calor por condução com as moléculas que sofriam difusão. Baseando seus estudos na equação de condução de calor de Forrier (1822) desenvolveu a teoria matemática da difusão apoiando-se na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração medido em relação à normal desta seção (CRANK, 1968):

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

onde F é a taxa de transferência por unidade de área, C é a concentração da substância difusora, x é o espaço da coordenada medida em relação à seção normal e D é o chamado coeficiente de difusão. Se F e C são ambos expressos na mesma unidade, D é então independente e tem as seguintes dimensões (comprimento² x tempo⁻¹).

3.4 Extratores

A eficiência da separação de ácidos carboxílicos de soluções aquosas é muito importante na fermentação química industrial, e diversos solventes têm sido testados objetivando melhoras no processo de recuperação (SENOL *et al.*, 2004). A eficiência da extração do ácido orgânico depende muito da natureza do ácido extraído, a concentração do agente de extração, o tipo de diluente (TAMADA *et al.*, 1990) e pH (YANG *et al.*, 1991).

Devido à sua natureza hidrofílica, os ácidos carboxílicos e hidroxipolicarboxílicos são pouco extraídos por solventes orgânicos comuns. MITCHELL *et al.* (1987) relata que soluções orgânicas demonstram para solventes puros não possuírem um alto coeficiente de distribuição para ácidos orgânicos.

Senol *et al.*, (2005) relata que a maioria dos n-alcoóis usados como extratantes de ácidos carboxílicos apresentam um coeficiente de distribuição menor que 1. Todavia, esses trabalhos, são indispensáveis na calibração e verificação de modelos analíticos, pois possuem dados de equilíbrio líquido-líquido com alcoóis cíclicos, escassos na literatura.

Consequentemente, a extração utilizando extratores com grupos funcionais capazes de formar um complexo reversível com o ácido tem sido proposta, por meio de extratores, como organofosforados e aminas alifáticas (INCI e USLU, 2005). Na primeira categoria, há a solvatação do ácido, por meio de ligações de doadores de algum tipo, que

diferenciam as ligações covalentes fortes das interações iônicas. A segunda categoria envolve algum tipo de reação química (WASEWAR; SHENDE, 2011).

Os diferentes compostos organofosforados, como o fosfato de tri-n-butila (TBP) e o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), são utilizados, pois proporcionam maior coeficiente de distribuição quando usados como extratores. As aminas alifáticas são propostas por serem mais eficazes e baratas do que os compostos organofosforados (WASEWAR, 2012).

As aminas alifáticas (C8 – C10), por exemplo, Alamina 338 e 308, dissolvidas em solventes orgânicos adequados, são poderosas extratantes para ácidos carboxílicos (SENOL, *et al.*, 2005). Segundo Juang e Chang (1995), devido à dificuldade, ao baixo rendimento da cristalização de ácidos e ao alto consumo de produtos químicos, a extração com amina tem sido, igualmente, recomendada como uma alternativa conveniente para o método convencional da precipitação.

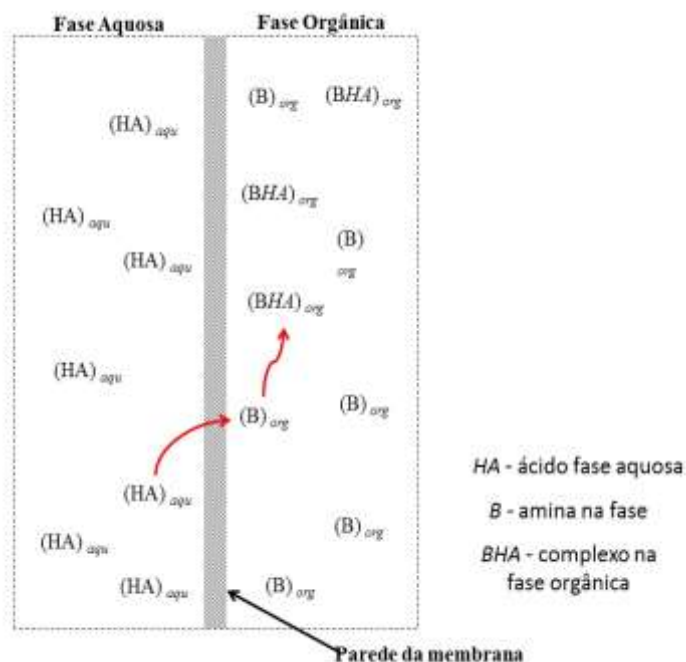
Smith e Page, citados por Wennersten (1983), foram alguns dos primeiros autores a documentar o uso das propriedades de ligação do ácido com a amina alifática terciária, utilizada como extrator na extração. O mecanismo de extração é do tipo neutralização ácido-base, portanto uma extração reativa. O ácido na fase aquosa é transferido para a fase de extração, na qual forma um complexo com a amina. Sendo a amina suficientemente insolúvel em água, a reação genérica do complexo (Equação 9) permanece quase totalmente na fase de extração Figura 6.



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

Os organofosforados, tais como, óxido de trioctilfosfina (TOPO), fosfato de tri-n-butilo(TBP), são extratores reativos de ácidos carboxílicos. Estes podem ser baseados na solvatação com extratores ligado por carbono ou suporte de oxigênio ligado a um fósforo e possui a característica de serem altamente viscosos (KERTES E KING, 1986). O fosfato de tri-n-butilo (TBP) é altamente viscoso à temperatura ambiente (3,8 mPa.s a 20 °C) e a densidade é próxima de 1,0 g/cm³. O óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente. Para estes, existe uma melhoria hidrodinâmica quando são obtidos com diluentes (ACHOUR *et al.*, 1994).

Figura 6 - Esquema da etapa de extração.



Fonte: Autoria Própria.

Conforme Yabannavar e Wang (1987), o óxido de tri-n-octilfosfina pode ser aplicado somente após dissolução em diluentes não polares, pois diluentes polares podem interferir com a etapa de extração, desintegrando a fase de solvente.

Com o objetivo de modificar as propriedades físicas, como viscosidade e densidade, e aumentar a solubilidade do complexo ácido-extrator na fase orgânica, evitando, por conseguinte, as formações de fases orgânicas em paralelo, os extratores são usualmente dissolvidos em um diluente orgânico, o que mostra a importância na escolha do diluente, já que pode afetar o processo de vários modos. A adição do diluente pode acarretar um aumento significativo de água na fase extração, diminuindo, então, a eficiência da extração para a separação de ácidos orgânicos (USLU, 2007).

Para a escolha do diluente, diversos parâmetros devem ser analisados, dentre eles, destacam-se: coeficiente de distribuição, seletividade, toxidez, baixa solubilidade em água, viscosidade e densidade baixas, e estabilidade química (TAMADA *et al.*, 1990). Um diluente inerte afeta as propriedades físicas do sistema de extração, ativando o processo de extração sem intervir no mecanismo físico-químico. Sua contribuição é para uma solvatação fraca do produto com interações entre as diferentes espécies presentes na solução. No entanto, no solvente, a sua presença não tem um efeito sobre a solubilidade do produto de reação na fase orgânica. Assim, nesse caso, a extração é tipicamente física (LABBACI *et al.*, 2012).

Kertes e King (1986) analisaram os coeficientes de distribuição de onze ácidos orgânicos, todos fracos e a maioria solúvel em água, em alguns, alcoóis e, em outros, extratantes polares; dentre eles, há ácidos de interesse semelhantes ao trabalho. Na Tabela 4, podem-se observar os coeficientes de distribuição para os ácidos em alguns extratantes.

Tabela 4: Coeficiente de distribuição (K_D) a 25°C

ÁCIDO	EXTRATANTE	K_D
Lático	Éter dietílico	0,1
	Éter diisopropílico	0,04
	Metilisobutil cetona	0,14
	Isobutanol	0,66
	n-Pentanol	0,4
	n-Hexanol	0,37
	n-Octanol	0,32
Succínico	Éter dietílico	0,15
	Metilisobutil cetona	0,19
	Isobutanol	0,96
	n-Pentanol	0,66
	n-Octanol	0,26
Málico	Éter dietílico	0,02
	Metilisobutil cetona	0,04
	Isobutanol	0,36
Tartárico	Éter dietílico	0,003
	Metilisobutil cetona	0,02
Cítrico	Éter dietílico	0,009
	Metilisobutil cetona	0,09
	Isobutanol	0,3

Fonte: KERTES E KING, 1986.

Na extração desses ácidos carboxílicos, há fatores importantes associados às características dos ácidos, que afetam a extração, a saber: número de carboxilas, força do ácido, a natureza e o número de grupos funcionais (como cetoácidos, hidroxilácidos) nas moléculas, o tamanho e a hidratação do ânion. Entretanto, somente ácidos não dissociados são

extraídos, a determinação experimental do valor do coeficiente de partição depende sobremaneira da força do ácido.

Segundo Wardell e King (1978), o efeito da extração e o produto de reação sobre a capacidade de recuperação dos ácidos carboxílicos são tomados em consideração de suas propriedades físico-químicas. De acordo com Tamada *et al.*, (1990), o grau de extração é controlada por dois efeitos: o primeiro é a força do ácido, pois, quanto mais forte o ácido, mais forte a interação com os extratores organofosforados; em segundo lugar, a hidrofobicidade do ácido que irá afetar a extração, pois a hidrofiliabilidade do radical ácido aumenta com grupos hidroxí ou cetona, e as diferenças no coeficiente de partição tornam-se bastante consideráveis.

Morales *et al.*, (2003) complementa que os extratores são misturados a diversos tipos de diluentes que podem influenciar na distribuição de compostos entre as duas fases em equilíbrio. O solvente é formado a partir de um agente de extração e um diluente ou de ambos ao máximo.

Portanto, a composição do solvente depende da razão volumétrica entre as fases aquosa e orgânica, bem como da concentração em ácido produzido. Na interação dessas duas fases, a fase aquosa torna-se turva ou opaca, clarificado após a adição de água destilada, sendo este resultado justificado pela saturação da fase aquosa pelo produto da reação (KYUCHOUKOV *et al.*, 2001).

Essas interações propiciadoras saturação, proporcionando emulsões, são um problema para a extração do produto na fermentação extrativa. Segundo Lewis e Yang (1992), a emulsão tem sido um problema no processo de fermentação extrativa, pois a emulsão solvente pode provocar toxicidade para as células no fermentador.

Portanto, uma solução para esse problema é um método de extração com solvente. Nomeado extração à base de membrana de fibra oca “hollow fiber”, foi proposto poder proporcionar contato sem fase dispersiva (HUANG, H.; YANG; E. RAMEY, 2004). O contato na membrana de fases é imobilizado, evitando, desse modo, o contato direto dos solventes, das emulsões produzidas, com as células e utilizando uma extração reversível com uma solução alcalina (WU; YANG, 2003).

3.5 Re-extração

A reextração é uma técnica analítica auxiliar do método de extração líquido-líquido convencional. Esta consiste no retorno de uma ou mais espécies de uma fase orgânica

para uma fase aquosa. O método comumente usado na reextração consiste na agitação de um solução orgânica com um solução aquosa de pH ajustado. Se esses e outros parâmetros forem ajustados devidamente, o retorno de um ou mais íons pode ser controlado, tornando, assim, possível a separação de elementos com a re-extração (MORRISON *et al.*, 1957).

De acordo com Honda *et al.*, (1995), a etapa de reextração é usada em um processo de extração com duas fases: a primeira, para extrair o produto ácido com um solvente tóxico relativo, e a segunda, utilizando um solvente não tóxico para remover o solvente tóxico dissolvido. Ressalta-se que, anteriormente, a solução fermentativa foi devolvida ao biorreator.

Al-Sahhafy e Kapetanovic (1997) relataram que o equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos é determinado por forças intermoleculares, predominantemente, ligações de hidrogênio. A adição de um sal a tais sistemas introduz forças iônicas que alteram a estrutura dos líquidos em equilíbrio. As moléculas de água que rodeiam os íons tornam-se não disponíveis para a solução não eletrolítica, e esta torna-se “*salted out*” a partir da fase aquosa (ex. água-etanol-cloreto de sódio).

Saravanan e Srinivasan (1985) relatam que o efeito “*salting out*” pode ser aplicado com bastante sucesso no processo de extração por solventes, a fim de aumentar a recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas contendo sais.

Na reextração, o produto da extração em linha com membrana de contato fica acumulado sob a forma dissociada, em uma solução de extração contendo sais com um pH elevado, mantido a um pH de 9,0 por adição de produtos químicos alcalinos (AGLER *et al.*, 2011). Essa etapa, em um sistema de extração contínua, mantém a fermentação com um pH constante e auxilia no alcance de concentrações elevadas no meio fermentativo (GROOTSCHOLTEN *et al.*, 2014).

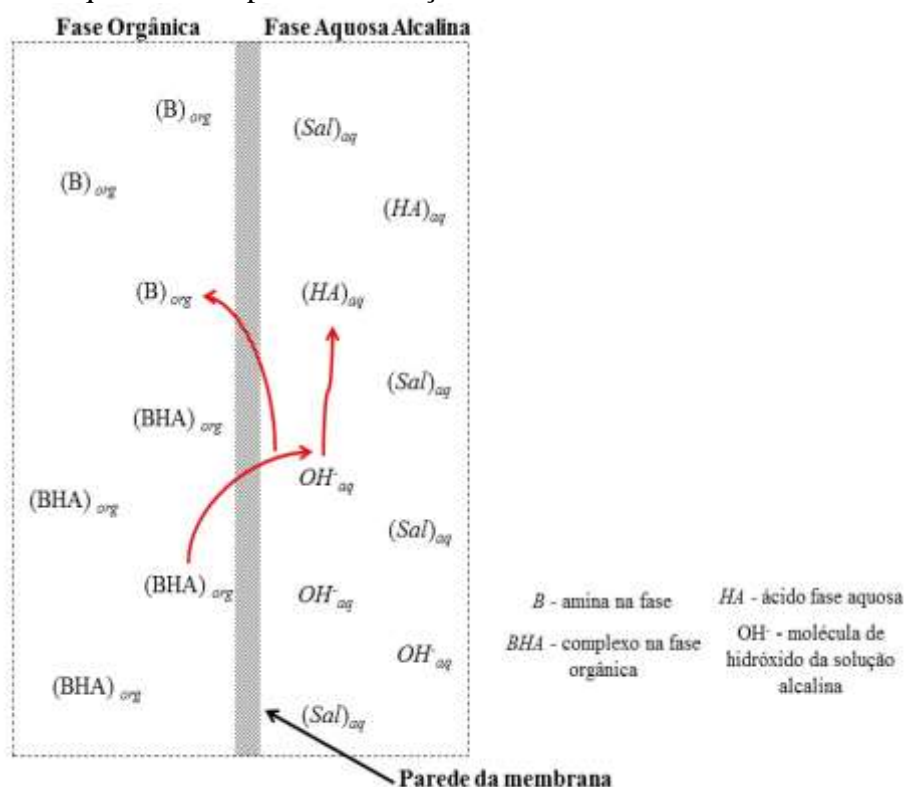
Xu *et al.*, 2015, descreve a separação de ácido caproico nas fases do sistema de extração ocorre porque o pK_A é de 4,88. Isso para o produto principal, o caproato não dissociado. A solução de re-extração deve ser mantida alcalina dentro do sistema de extração, a fim de manter um gradiente de pH (5,5-9,0) e um gradiente de concentração dos ácidos graxos não dissociados (Figura 7).

Esses critérios realizam o que se pode identificar como a força motriz para o transporte de difusão, através das membranas por meio do solvente seletivo. Portanto, para cada molécula de ácido caproico não dissociado que atravessa para a solução de extratora, uma molécula de OH^- será consumida da solução alcalina, para manter as condições de equilíbrio do sistema de extração, conforme Equação 10.



onde HA corresponde ao ácido não dissociado na fase aquosa alcalina, B, ao extrator seletivo na fase orgânica, BHA, ao complexo na fase orgânica e OH⁻, à molécula de hidróxido da solução alcalina.

Figura 7 - Esquema da etapa de re-extração.



Fonte: Autoria Própria.

Após essa última etapa do sistema, o produto tem de ser extraído e separado por meio de um processo de precipitação. Além desta, existem algumas alternativas, como a resina de troca iônica (SRIVASTAVA *et al.*, 1992), já utilizada para ácido láctico. Jin e Yang (1998) utilizaram soluções contendo ácidos acético, propiônico e outros ácidos extraídos da solução fermentativa, colocados, em seguida, em contato com uma segunda membrana extratora de fibra oca, com uma solução de base para regenerar o solvente e, simultaneamente, produzir um sal propionato concentrado.

Em Xu *et al.*, 2015, apresenta-se um estudo de um processo *downstream*, acoplado a essa solução de extração de pH elevado à uma célula de eletrólise, em linha, o qual mantém um gradiente de pH entre o cátodo (pH de 9-10, devido à produção de íons hidroxila)

e o ânodo (pH de 1-2 devido a produção de prótons), pois este utiliza energia elétrica, em vez de adição química contínua, evitando custos químicos mais caros. Serve, assim, como um processo de purificação do produto extraído.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fonte de Ácido Capróico

Para os experimentos de extração de ácido caproico, foram utilizados dois tipos de soluções contendo o ácido. Na primeira, foi utilizado ácido caproico puro e as concentrações variaram de 0,1 a 2,5 g/L, faixa representativa para os reatores operados com pH igual a 5,5 (GE *et al.*, 2015). Essas soluções foram preparadas com ácido caproico padrão (Sigma Aldrich, 99,5% massa molar 116,16 g/mol e densidade 0,93 g/cm³), denominadas solução pura (Efluente A).

O segundo tipo é o efluente oriundo de um reator anaeróbico experimental de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), nomeado de efluente real (efluente B), Figura 8. O reator foi construído em vidro borossilicato com as dimensões: 0,10 m de diâmetro, 1,35 m de altura e 14,2 L de volume. Este reator foi operado com inoculo de lodo proveniente de um reator UASB utilizado em tratamentos de efluentes de cervejaria (29,0 gSSV/L) (CAVALCANTE, 2016).

Figura 8 - Reator UASB utilizado para produção de ácido capróico.



Fonte: (CAVALCANTE, 2016).

O reator foi operado durante 165 dias, com carga orgânica volumétrica de 2,0 à 5,0 gDQO.L⁻¹.d⁻¹. Inicialmente, foi alimentado com etanol e ácido acético como substratos. No decorrer da operação, foram substituídos por melaço, subproduto do processamento de cana-de-açúcar. O melaço foi utilizado mantendo uma relação molar de etanol: ácido acético de 4:1, e solução de nutrientes utilizada foi a seguinte: 600 mg/L de extrato de levedura (CH_{1,7}O_{0,5}N_{0,24}); 0,3 mg/L de ZnSO₄.7H₂O; 0,3 mg/L de CuCl₂.2H₂O; 0,1 mg/L de NiCl₂.6 H₂O; 0,1 mg/L de MnCl₂.4 H₂O; 0,1 mg/L de NaMo₄.2 H₂O; 0,9 mg/L de H₃BO₃; 0,1 mg/L de Na₂SeO₃. 5 H₂O; 0,06 mg/L de CoCl₂.6H₂O (CAVALCANTE, 2016).

A solução afluente variou sua concentração em etanol (2,8 a 6,9 g.L⁻¹) e ácido acético (0,9 à 2,2 g.L⁻¹). O inóculo utilizado (lodo granular de um reator UASB proveniente de uma indústria de cerveja) sofreu rápido efeito das condições acidogênicas (faixa de pH de 5,2 a 5,6), visto pela queda da produção de biogás. A Tabela 5 representa um resumo dos metabólitos encontrados no efluente do reator monitorados durante o período de operação do reator UASB.

Tabela 5: Resumo dos metabólitos durante o período de operação do reator UASB.

	Metabólitos					
	EtOH Efluente (g.L ⁻¹)	Ácido acético Efluente A (g.L ⁻¹)	Ácido Propionico Efluente A (g.L ⁻¹)	Ácido Butírico Efluente A (g.L ⁻¹)	Ácido valérico Efluente A (g.L ⁻¹)	Ácido capróico Efluente A (g.L ⁻¹)
Máximo	3,07	0,87	0,38	6,22	0,20	1,16
Mínimo	0,38	0,02	0,00	1,72	0,00	0,00
Média	1,62	0,46	0,13	3,80	0,07	0,33

Fonte: Biorreator produtor de ácido capróico operado com pH=5,3 (CAVALCANTE, 2016).

4.2 Sistema de membranas

O sistema de membranas empregado é um sistema hidrofóbico (polipropileno/polietileno) de extração líquido-líquido, utilizado para extrair continuamente ácidos carboxílicos de cadeia média (MCCA). Os experimentos fizeram uso de dois módulos de membrana (2,5 x 8,0 Extra-Flow com o centro difusor, com fibra X50, Membrana, Carolina do Norte, Estados Unidos), com uma superfície de membrana de 1,4 m² ativo, volume do casco interno de 0,15 L (150ml) e volume do casco externo de 0,40 L (400ml),

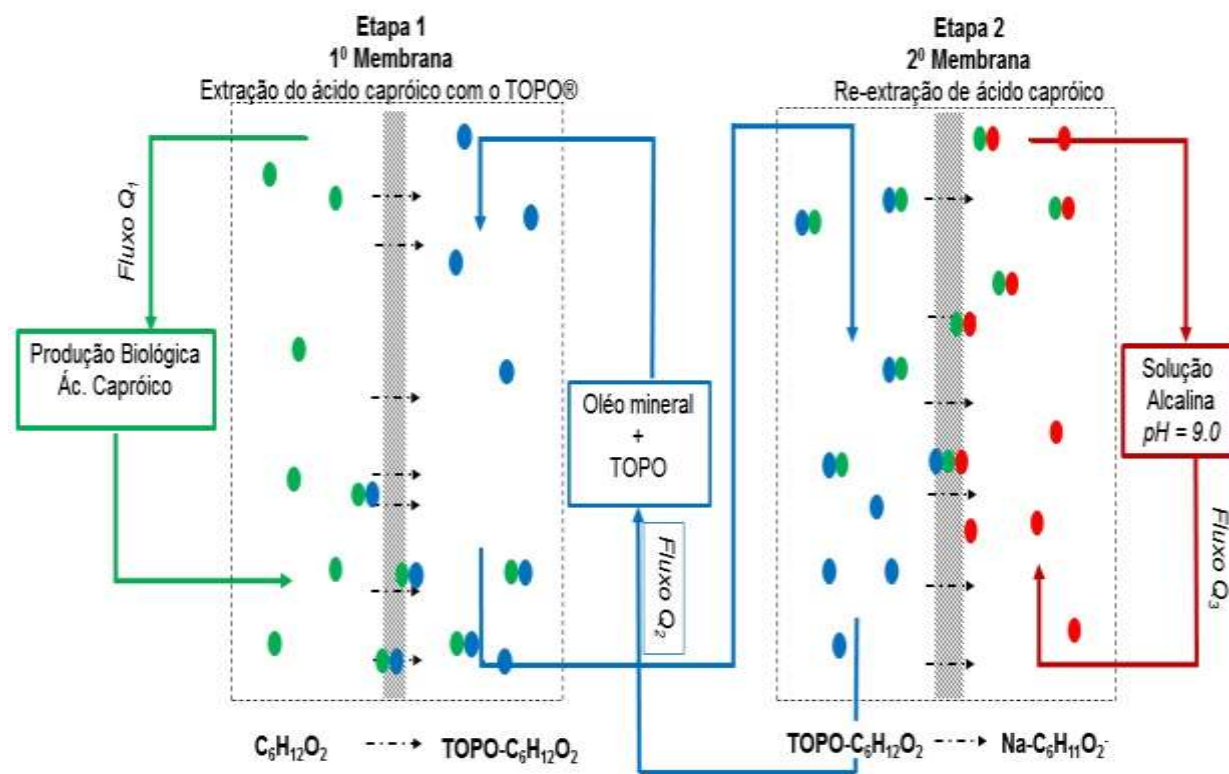
semelhante aos utilizados em trabalhos anteriores (AGLER *et al.*, 2012; GE *et al.*, 2015), observado na Figura 9.

Cada membrana possui 800 fibras ocas de polipropileno (com diâmetro interno de 0,24 mm, 15 cm de comprimento, 0,03 μm de espessura da parede e 0,03 μm de tamanho dos poros da membrana com 40% de porosidade).

As seguintes tubulações e mangueiras foram utilizadas na construção do sistema de membranas: tygon 2375 (1/4 x 3/8), tubos de poliuretano de 8" x 1,25, conexões poly easy L 8", X 8", T 8", reguladores de fluxo em tubo de 8". O controle de pressão foi feito, por meio de manômetros de glicerina de 1 kgf.cm^{-2} (Série FSA, Famabras). Para a circulação da solução nas partes externas da membrana, são utilizadas duas bombas peristálticas Gilson Miniplus 3 (2 canais, vazões entre 1 ml.min^{-1} e 220 ml.min^{-1}), para a circulação na parte externa da membrana, uma bomba peristáltica Gilson Miniplus Evolution (2 canais, vazões entre 0,0002 ml.min^{-1} e 340 ml.min^{-1}). Na etapa dois, foi utilizado um agitador magnético com aquecimento HJ-4 (rotações 30 a 2400 rpm), de maneira a evitar precipitação dos sais de sódio formados na solução alcalina.

Para evitar a comatação das membranas, foram combinados, aos módulos de membrana, um filtro de partículas e sedimento de ferrugem de 5 micra (Pentek GS-6SED/5 – 1/4", diâmetro 2" e comprimento 6") e um filtro de montagem de tubo descartável (McMasterCarr–1/4", diâmetro 1" e comprimento 3 1/4"). Quando da utilização do efluente de um biorreator, usou-se um filtro extra de polipropileno de 5 micra (Hidro Filter POU 9.3/4" – Filter Flux, diâmetro 122 mm e comprimento 310 mm). A solução de solvente seletivo para a extração de ácido caproico que circula nas partes internas dos módulos de membrana consistia em: óleo mineral leve (Sigma-Aldrich, 99%, 0,838 g.cm^{-3}) e 3% de óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) (Sigma Aldrich, 90%, 386,63 g.mol^{-1} e a densidade 0,831 g.cm^{-3}). Na re-extração, uma solução aquosa de ácido bórico (H_3BO_3), 0,5 M com ajuste de pH 9,0, por meio de uma solução de 40% de NaOH, é preparada para a extração de ácido caproico por afinidade.

Figura 9 – Esquema de extração (verde) e re-extração (vermelha) com membranas de contato.



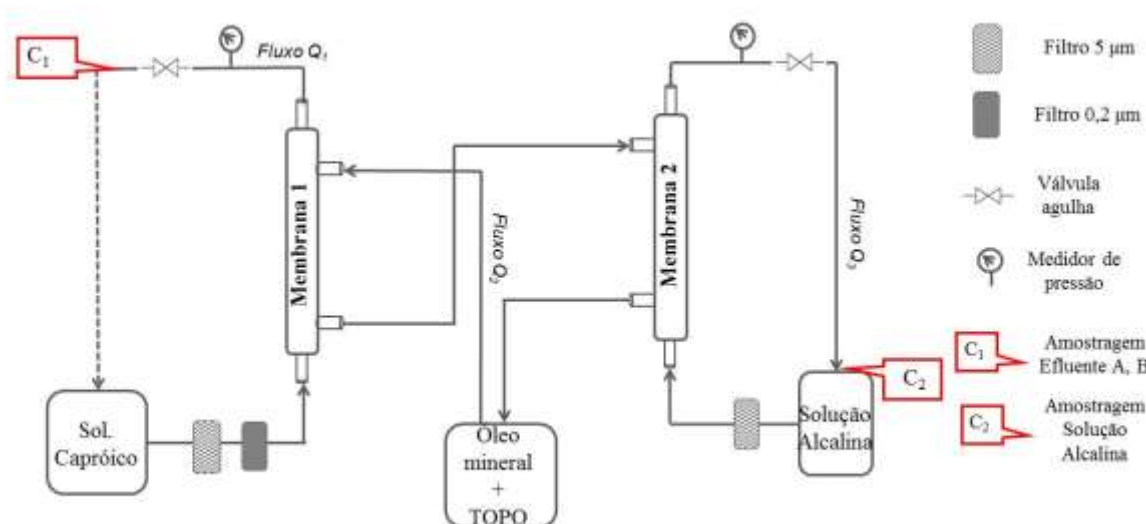
- Fluxo Q_1 – Solução de ácido capróico;
- Fluxo Q_2 – Solução de óleo mineral + TOPO (solução extratora);
- Fluxo Q_3 – Solução alcalina (solução de re-extração);

Fonte: Sistema adaptado de (AGLER *et al.*, 2012; ANGENENT *et al.*, 2016; GE *et al.*, 2015).

4.3 Operação e funcionamento do sistema de membranas

O sistema extrativo deste trabalho utiliza duas membranas, sendo dividido em duas etapas de processos reativos e difusivos: a primeira, de extração, cujo ácido caproico passa por seletividade para uma solução de óleo mineral com um extrator específico, o óxido de tri-octil-fosfina (óleo mineral + 3% triocetilfosfina (TOPO)); a segunda é a de re-extração, cujo ácido caproico passa por afinidade da solução de extração para a solução alcalina (0,5 M H_3BO_3 , pH > 9,0), ajustada por meio de uma solução de 40% em NaOH, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Esquema das duas etapas do sistema extrativo, 1ª etapa: extração do ácido capróico e 2ª etapa: re-extração do ácido capróico.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Os ensaios de extração foram conduzidos em uma análise semicontínua do ácido caproico no efluente da membrana. As taxas de transferência de massa do sistema de membrana foram determinadas para as condições de funcionamento diferentes de operação. As amostragens foram realizadas levando em consideração o tempo dos experimentos. A

quantidade de amostras coletadas variou conforme o tempo máximo de experimento, de 1,7 horas até 24 horas, com um mínimo de quatro amostras por experimento realizado.

As velocidades de fluxo das soluções ácidas e alcalinas variaram de 9,2 a 219,8 m.dia⁻¹ (10 a 240 ml/min⁻¹). As pressões nas partes externas do sistema foram mantidas em torno de 1 psi para a etapa 1 (solução com ácido caproico – solução extratora), em torno de 0,8 – 1 psi na etapa 2 (solução extratora – solução alcalina), e pressões atmosféricas nas partes internas, com vistas a evitar o efeito de hidrofílico nas membranas, evitando, assim, a mistura entre as soluções com a solução extratora. Além disso, antes de cada novo experimento, foi realizada uma etapa de lavagem nas membranas, de modo a evitar interferentes dos experimentos anteriores.

Todas as soluções foram deixadas para circular pelas membranas em escoamento laminar, de acordo com a Equação 11. O extrator fluiu pelo interior das fibras, com uma velocidade de $1,33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, que corresponde a um número de Reynolds de $Re = 0,0024$. Nas fases aquosas, estas fluem pelas fibras externas (solução de ácido caproico no primeiro módulo – etapa 1, e solução alcalina no segundo módulo – etapa 2) a uma taxa de fluxo de variando de $1,667 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Re entre 0,012 e 0,154).

Equação de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (11)$$

4.4 Métodos analíticos

A concentração de ácido caproico na fase aquosa (solução ácida) foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, coluna H87X, fase móvel 0.005 Mol H₂SO₄, taxa de fluxo de 0,6 L.min⁻¹, 60 °C, detector de índice de refração).

A concentração de ácido caproico na fase aquosa da reextração (solução alcalina) foi determinada por demanda química de oxigênio (DQO), segundo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA/WEF, 2005).

Durante os experimentos, foi utilizado um pHmetro PG 1800 para monitoramento parcial de pH nos experimentos realizados. No início desses experimentos, foi construída um

a curva de padronização de ácido caproico por pH e condutividade (utilizando um condutivímetro mCE-105, fixa de medição de 0 – 200.000 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$), conforme Apêndice A.

4.5 Equações empregadas

A plotagem dos resultados de constante de transferência de massa (k) dos experimentos realizados de extração teve como base a equação 12, equação esta semelhante a equação 9. A partir da concentração de ácido (C_{cap}), seguiu-se uma cinética de separação de primeira ordem, conforme Equação 13.

$$M = k \cdot A \cdot \Delta C_{Hcap} \rightarrow k = \frac{M}{A \cdot \Delta C_{Hcap}} \quad (12)$$

Substituindo a área da membrana (1,4 m^2), a massa transferida de ácido caproico e o gradiente de ácido caproico entre o lado externo e o interno (assumido como zero), há:

$$k = \frac{M}{A \cdot \Delta C_{Hcap}} = \frac{(C_{cap,final} - C_{cap,incial}) \cdot V}{1.4 \cdot (C_{Hcap} - 0)} \cdot 1000 \quad (13)$$

Onde k é constante de transferência de massa, A , a área superficial de contato da membrana (m^2), V , a velocidade externa aplicada ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$), ΔC_{Hcap} , o gradiente de concentração ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e M , a taxa de transferência de massa ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$).

Nesses experimentos, a concentração de ácido caproico na fase aquosa, na saída do sistema de membranas (Etapa 1), foi utilizada no cálculo da taxa de transferência (J , de acordo com a Equação 14:

$$J = \frac{\Delta C_{\text{ácido capróico}} \cdot V_{total}}{A \cdot \Delta t} \quad (14)$$

onde J ($\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$) $\Delta C_{\text{ácido capróico}}$ é a variação da concentração de ácido caproico ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V_{total} , o volume utilizado nos experimentos (L), Δt variação do tempo de experimento (d) e A , a área superficial de contato da membrana (m^2). Portanto, a taxa de extração, com um

extrator na membrana de fibra oca, pode ser estimada a partir da concentração de ácido, conforme (TUGTAS, ADILE EVREN, 2014).

A eficiência desses experimentos é calculada em termos da porcentagem de extração, (E) segundo a Equação 15:

$$E(\%) = \frac{C_{cap,incial} - C_{cap,final}}{C_{cap,incial}} \quad (15)$$

onde: $C_{cap,incial}$ e $C_{cap,final}$ são, respectivamente, as concentrações de ácido caproico no início do experimento e na solução ácida na saída da membrana, após os tempos decorridos de experimento (g.L^{-1}).

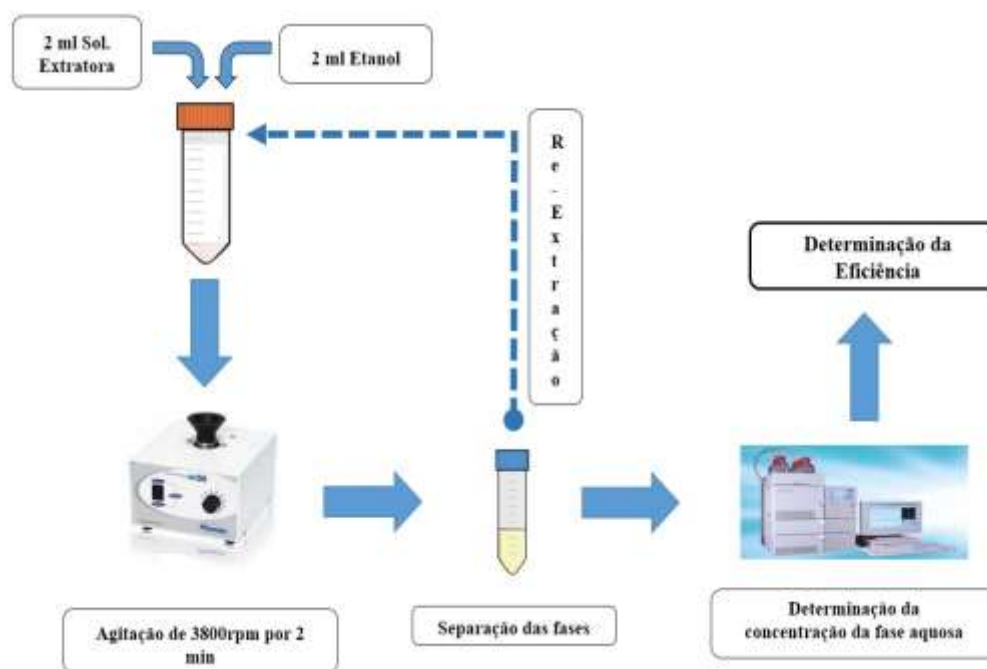
4.6 Quantificação da Solução Extratora

Uma metodologia de quantificação da concentração de ácido caproico na solução de extração (óleo + 3% TOPO) foi desenvolvida. O método utiliza uma extração do ácido caproico, empregando álcool etílico (etanol), Figura 11. Os experimentos foram realizados com solução de extração, com concentrações de ácido caproico de 10, 20 e 30 g.L^{-1} , sendo essas concentrações estipuladas a partir de valores mínimos e máximos encontrados na solução alcalina dos experimentos realizados.

Com essa metodologia, é possível analisar as três soluções utilizadas, solução de ácido caproico sintético ou oriundo de um biorreator, solução extratora (óleo mineral + 3% TOPO) e solução alcalina, das duas etapas dos experimentos de extração de ácido caproico, utilizando as membranas de contato.

Nesses experimentos, foram realizados a mistura com volumes iguais de solução de extração e etanol, colocados em um recipiente de 10 ml de polipropileno, agitados, utilizando-se um Agitador de tubos Vortex (modelo AP 56, motor de 3800 rpm), durante dois minutos. A mistura foi colocada em repouso até que permitisse a separação completa das fases orgânicas e aquosa. A concentração de ácido caproico na fase aquosa foi determinada por cromatografia líquida (HPLC). A eficiência desses experimentos (E) foi calculado conforme a Equação 16.

Figura 11 - Esquema da análise de quantificação da solução extratora.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

$$E(\%) = \frac{m_{\text{ác. capróico HPLC}}}{m_{\text{ác. capróico teórico}}} \times 100 \quad (16)$$

onde E é a eficiência de extração (%) $m_{\text{ác. capróico HPLC}}$ e $m_{\text{ác. capróico teórico}}$ são, respectivamente, as concentrações de ácido capróico (HPLC) e ácido caproico teórica para o experimento realizado (g).

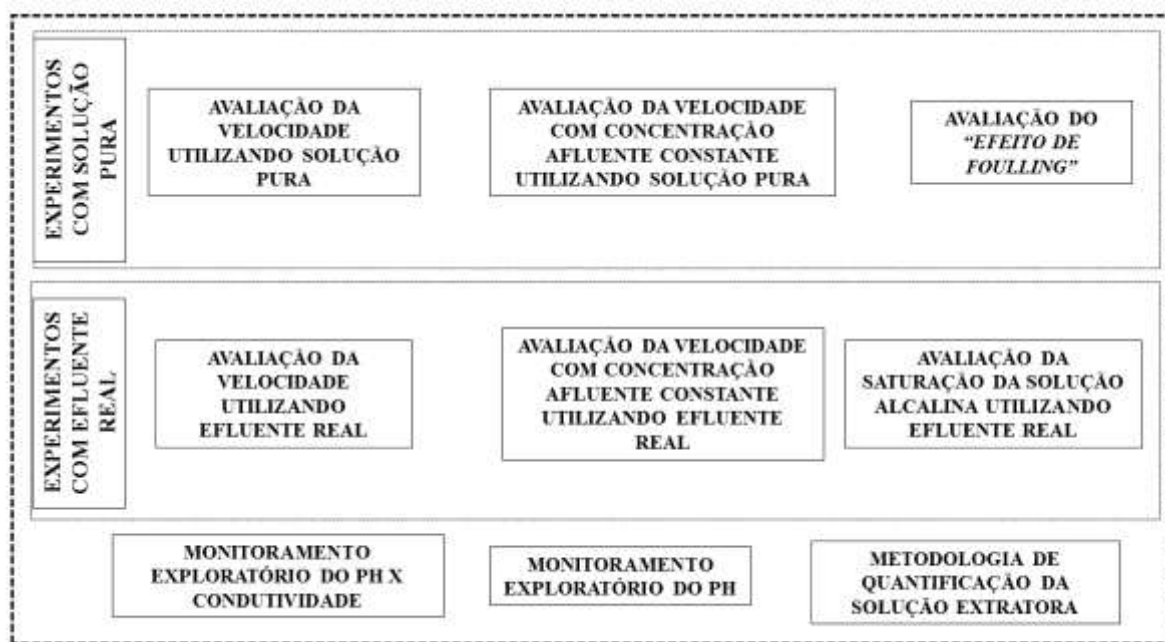
4.7 Descrição dos experimentos analíticos

Neste trabalho, as análises dos parâmetros de extração de ácido caproico foram realizadas de forma independente e separadas em 6 (seis) tipos de experimentos, divididos em duas etapas, Figura 12.

Na etapa I, os experimentos de extração utilizam solução pura (efluente A), já na etapa II, efluentes reais, oriundos de um biorreator produtor de ácido caproico (efluente B). Independente das etapas I e II, o trabalho, igualmente, realizou monitoramentos exploratórios, como: Monitoramento do pH X condutividade, utilizando efluente A; Monitoramento do pH

nos experimentos descritos acima; Análise de um procedimento de quantificação de ácido caproico na solução extratora.

Figura 12 - Esquema experimental dos experimentos de extração de ácido caproico.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Nesses experimentos, foram testadas velocidades externas (V_e) para a operação do sistema de membranas de contato, utilizando, como base de cálculo, as velocidades máximas e mínimas para o sistema quando acoplado a um biorreator produtor de ácido caproico. As velocidades foram aplicadas nas partes externas das membranas 1 e 2. A velocidade externa (V_i) do óleo foi constante para todos os experimentos. Alguns desses experimentos foram realizados com recirculação da solução de ácido caproico, simulando o biorreator em fase de partida. Outros experimentos foram realizados sem recirculação, simulando o biorreator em estado estacionário.

Na solução de ácido caproico, as concentrações variaram de acordo com a literatura: para experimentos abióticos, concentração máxima até $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, e, nos experimentos bióticos, variaram de acordo com o efluente oriundo do biorreator, sendo, nesse caso, o complemento da concentração realizado por meio de solução pura de ácido caproico.

As amostragens das soluções foram realizadas utilizando seringas descartáveis de 10 ml com quantidade de amostragem, e coletadas ao mesmo tempo para as soluções de ácido caproico e alcalinas, conforme condições de experimentos descritos na Tabela 6. O tempo de amostragem e o tipo de fluxo são realizados conforme as condições operacionais de cada experimento.

Tabela 6: Descrição dos experimentos realizados.

Descrição dos Experimentos	Experimento	Tipo de Efluente	Concentração de Ác. Capróico (g/L)	Velocidade externa (m/dia)	Tempo (h)	Tipo de fluxo
Variação da velocidade externa aplicado nas membranas	1	A	2,0	9,2	5,7	FECHADO
	2	A	2,0	18,3	3	FECHADO
	3	A	2,0	36,6	3,8	FECHADO
	4	A	2,0	73,3	2,2	FECHADO
	5	A	2,0	109,9	1,7	FECHADO
Variação da velocidade externa com concentração afluente constante	6	A	0,6	40,3 - 219,8	2	ABERTO
	7	A	1,0	174,0 - 219,9	2	ABERTO
	8	A	2,0	18,3 - 109,9	2	ABERTO
Avaliação do “efeito de fouling”	16	A	2,0	73,3	2	FECHADO
Variação da velocidade externa aplicado nas membranas	9	B	0,1	54,9	2	FECHADO
	10	B	0,1	109,9	2	FECHADO
	11	B	2,5	54,9	2	FECHADO
	12	B	2,5	109,9	2	FECHADO
Variação da velocidade externa com concentração afluente constante	13	B	2,0	27,5	2	ABERTO
	14	B	2,0	109,9	5	ABERTO
Avaliação da saturação da solução alcalina	15	B	1,5	109,9	29	FECHADO

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados na sequência da descrição dos ensaios analíticos, conforme Figura 12, sendo avaliados os parâmetros operacionais para o dimensionamento de um sistema extrativo. Nesses experimentos, as variáveis de operação do sistema de extração foram estudadas de forma independente do sistema de produção biológico.

5.1 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução sintética.

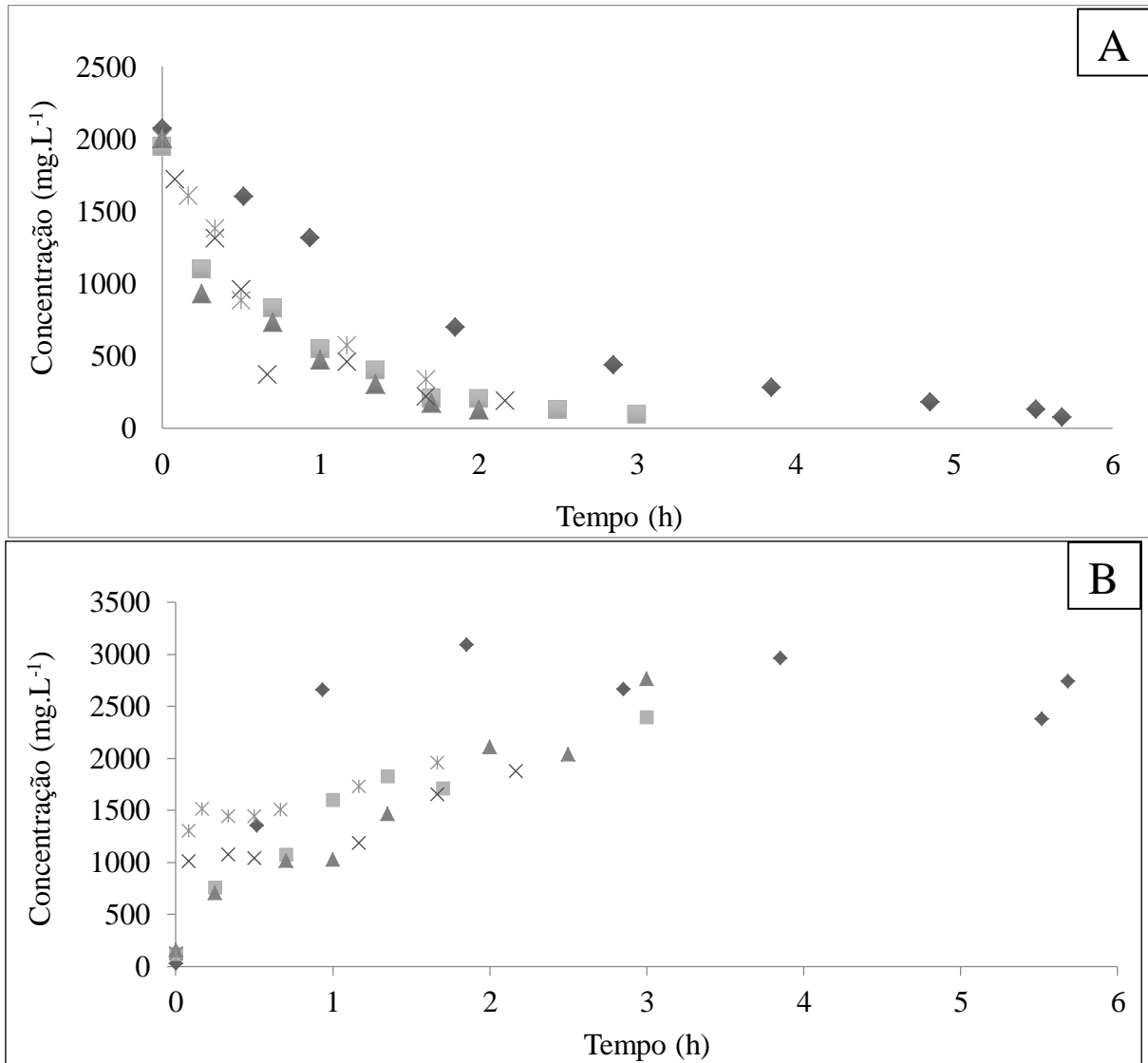
A membrana com a variação da velocidade externa obteve resultados satisfatórios para extração, visto pela queda da concentração na solução ácida, aumentando conseqüentemente a concentração na solução alcalina o que demonstra a transferência de massa no sistema. Assim como reportado por outras pesquisas (AGLER *et al.*, 2012; ANGENENT *et al.*, 2016), a utilização do sistema de membrana obteve uma redução da concentração de ácido caproico na solução de alimentação.

O sistema de extração de ácido caproico, quando aplicado em linha, torna-se uma vantagem, pois este diminui os impactos de toxicidade do produto (AGLER *et al.*, 2012) e, especialmente, a valores de pH de funcionamento abaixo de 5,5, melhorando consideravelmente a produtividade do caproato (GE *et al.*, 2015).

Essas concentrações de ácido caproico nas fases aquosas (ácida e alcalina) das membranas 1 e 2 foram obtidas para diferentes velocidades externas. A Figura 13 representa um resumo das concentrações das soluções ácidas e alcalinas monitoradas durante os experimentos, alimentado com efluente A, com uma concentração constante de 2,0 g.L⁻¹. Para cada experimento analisado, a concentração foi determinada por demanda química de oxigênio (DQO). Tais resultados foram obtidos baseados na metodologia já descrita nos materiais e métodos utilizando solução pura, com variação da velocidade externa em fluxo fechado. Durante os experimentos, houve uma variação da velocidade externa aplicada nas partes externas das membranas de contato. A primeira forma de expressar a taxa de extração analisada é a eficiência de remoção de ácido caproico. Com as concentrações de ácido caproico (medidas na corrente de saída da solução ácida e na corrente da solução alcalina), com o uso da equação 13, contidas no Apêndice E e F.

Figura 12 - Resultado da concentração na solução sintética de ácido capróico nos experimentos 1, 2, 3, 4, 5 com efluente A, A - Resultado da concentração de ácido capróico

(DQO) na solução ácida (efluente A); B - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina (efluente A).



Nota: ◆ velocidade de 9,2 m.d⁻¹, ■ velocidade de 18,3 m.d⁻¹, ▲ velocidade de 36,6 m.d⁻¹, × velocidade de 73,3 m.d⁻¹, ⊗ velocidade de 109,9 m.d⁻¹;

A diminuição da concentração de ácido na solução ácida e o aumento na concentração de ácido na solução alcalina ocorrem com o aumento da velocidade externa. Nota-se que esse aumento é mais acentuado nas velocidades mais baixas, em razão do tempo de experimento, que diminui com o aumento da velocidade. Isso ocorre, porque o aumento da velocidade externa diminui o tamanho médio da camada-limite, promovendo, com isso, o aumento na taxa de transferência de massa.

Contudo, isso não ocorre indefinidamente porque: (i) a velocidade externa da membrana é uma variável dependente da velocidade ascendente do biorreator, já que o sistema de membrana opera em conjunto com a recirculação do biorreator; (ii) existe uma

velocidade máxima ascendente no biorreator, acima da qual há a possibilidade de expulsão do lodo biológico; (iii) o aumento da velocidade externa pode começar a não influenciar na interação ácido-extrator, portanto, mantendo a mesma média de taxa de transferência de massa. O aumento da velocidade seria, portanto, desperdício de energia.

Na Tabela 7 representa um resumo das variáveis operacionais analisadas durante os experimentos utilizando as membranas. Para esses experimentos foram utilizadas soluções com efluente A.

Tabela 7: Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente A.

Velocidade (m.d⁻¹)	Tempo (h)	Eficiência Total (%)	Eficiência em “2h” (%)	J (g.h⁻¹.m⁻²)	J_{máx} (g.h⁻¹.m⁻²)
9,2 ♦	5,7	96	66	0,4	1,0
18,3 ■	3,0	95	90	0,7	3,6
36,6 ▲	3,8	94	91	0,5	3,5
73,3 ×	2,2	90	90	0,9	3,8
109,9 x	1,7	83	83	1,1	5,5

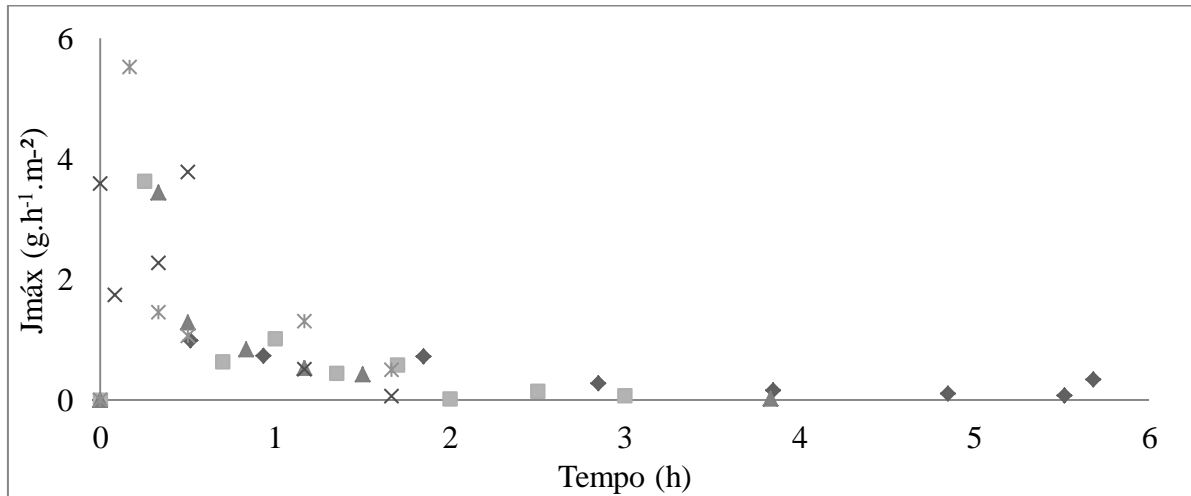
Nota: (J) taxa de transferência de ácido caproico; eficiência total do processo de extração para cada experimento;

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

As variáveis analisadas foram velocidade, tempo, taxa de extração total e taxa de extração máxima. Além disso, durante os experimentos, Figura 13, e pelos resultados obtidos, observou-se, também, que velocidades externas muito altas provocavam um aumento na taxa de transferência de massa imposta nas membranas de contato. Entretanto, os experimentos foram realizados em fluxo fechado, ocorrendo, assim, uma diminuição gradativa da concentração na solução de alimentação. No decorrer do tempo, a diminuição do gradiente de concentração ocasiona a diminuição das taxas de transferência de massa.

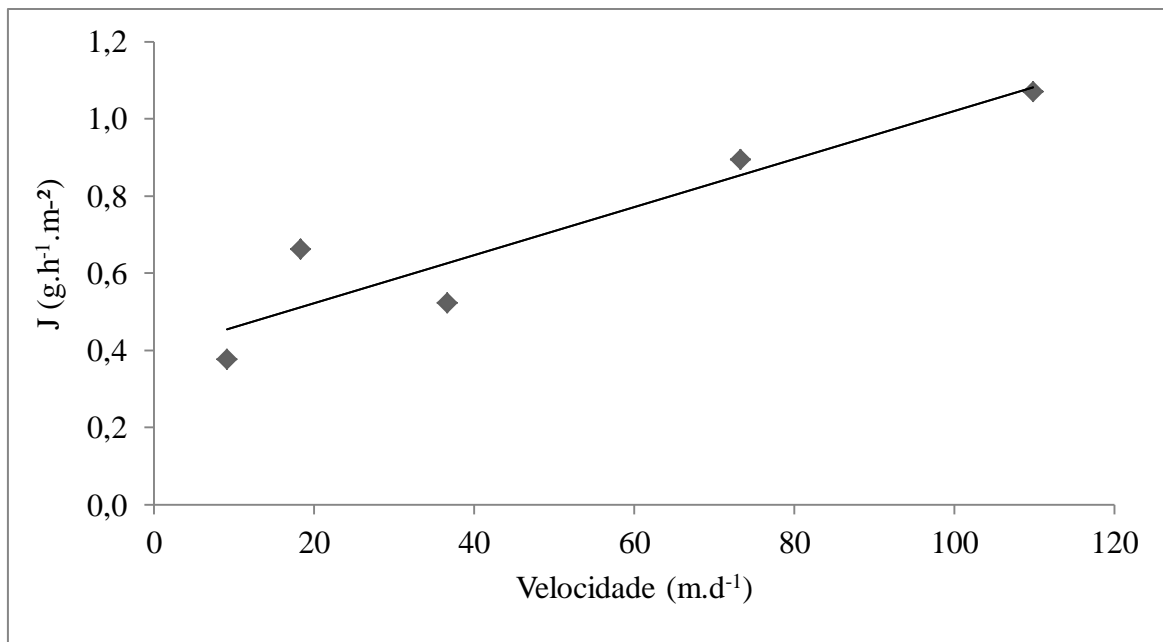
A Figura 14 apresenta o comportamento geral dos experimentos para as taxas de transferência de massa total de ácido caproico em função da velocidade. Durante os experimentos, houve uma variação do tempo, conforme o aumento da velocidade externa. De acordo com os valores da taxa de transferência, observou-se a existência de uma dependência linear com a velocidade externa.

Figura 13 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente A.



Nota: \blacklozenge velocidade de 9,2 m.d⁻¹, \blacksquare velocidade de 18,3 m.d⁻¹, \blacktriangle velocidade de 36,6 m.d⁻¹, \times velocidade de 73,3 m.d⁻¹, \times velocidade de 109,9 m.d⁻¹.

Figura 14 - Resultado da taxa de transferência de massa total de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente A.



Observando-se a Figura 14, nota-se que os resultados satisfatórios da taxa de transferência de massa começam a ocorrer com velocidades externas acima de 73,3 m.d⁻¹. No último ponto, com velocidade de 109,9 m.d⁻¹, ocorre uma remoção de 1,1 g.m⁻².h⁻¹, com uma eficiência de 83%. Portanto, pelos resultados obtidos, com velocidade mais elevada (109,9 m.d⁻¹), demonstra-se que o processo de extração com membranas de contato pode melhorar a taxa de produção de um biorreator anaeróbico de ácido caproico, pois a retirada desse produto

do reator influência na diminuição da inibição por parte do produto aumentando a sua produção, conforme já descrito por GE *et al.*, (2015) e SPIRITO *et al.*, (2014).

5.2 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução pura com concentração afluente constante.

As concentrações de ácido caproico nas fases aquosas (ácida e alcalina) das membranas 1 e 2 foram obtidas para diferentes velocidades externas. A Tabela 8 representa um resumo do monitoramento das concentrações afluentes (constante para cada experimento) e concentrações após a saída da membrana, alimentado com efluente A. O tempo de experimento foi calculado segundo a estabilidade do pH. Para cada experimento analisado, as concentrações foram determinadas por cromatografia líquida (HPLC).

A membrana com a variação da velocidade externa obteve resultados satisfatórios para extração, visto pela queda da concentração na solução após a saída da membrana. Assim como reportado por outras pesquisas (AGLER *et al.*, 2012; ANGENENT *et al.*, 2016), a utilização do sistema de membrana obteve uma redução da concentração de ácido caproico comparado na solução de alimentação.

Tabela 8: Concentrações de ácido capróico na saída da membrana para os experimentos 6, 7, 8.

Velocidade (m.d ⁻¹)	Concentração Afluente (g.L ⁻¹)	Concentração após a membrana (g.L ⁻¹)
18,3	2	0,161
36,6		0,472
73,3		0,617
109,9		0,557
174,0	1	0,089
188,5		0,185
219,8		0,086
40,3	0,6	0,029
114,6		0,190
188,5		0,231
219,8		0,145

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

A Tabela 9 lista os valores de concentração obtidos nos experimentos aplicando diferentes velocidades externas com a concentração afluente constante. Durante os

experimentos, houve uma variação da velocidade externa aplicada nas partes externas das membranas de contato. A primeira forma de expressar a taxa de extração analisada é a eficiência de remoção de ácido caproico. Com as concentrações de ácido caproico (medidas na corrente de saída da solução ácida) e o uso da Equação 13, obtiveram-se os resultados contidos no Apêndice E.

Tabela 9: Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A.

Concentração Afluente (g.L ⁻¹)	Velocidade (m.d ⁻¹)	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	K (mm.d ⁻¹)
2 ♦	18,3	1,57	18,9
	36,6	2,61	31,4
	73,2	4,74	56,9
	109,9	7,42	89,04
1 ■	174,0	7,41	178,1
	188,5	7,19	172,8
	219,8	9,55	229,4
0,6 ▲	40,3	1,13	39,6
	114,6	3,21	87,9
	188,5	5,19	130,4
	219,8	6,17	187,2

Nota: ♦ concentração afluente de 2,0 g.L⁻¹; ■ concentração afluente de 1,0 g.L⁻¹; ▲ concentração afluente de 0,6 g.L⁻¹.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

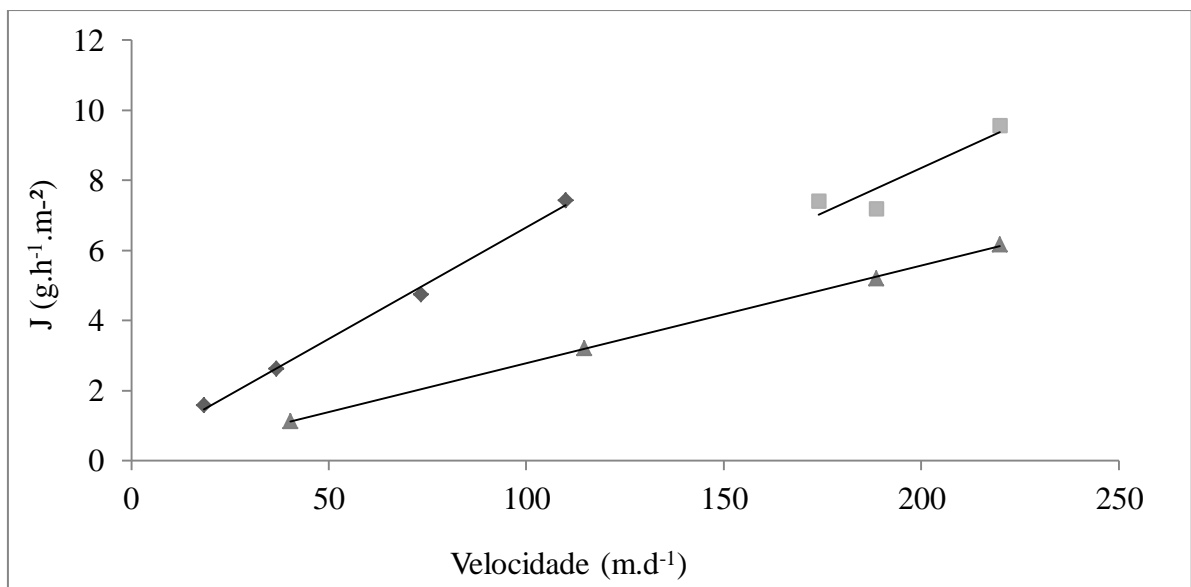
A segunda variável a ser analisada é o k (constante de transferência de massa), cálculo realizado, conforme a Equação 11. Na tabela 8, representa-se um resumo das variáveis operacionais analisadas durante os experimentos. Para esses experimentos, foram utilizadas soluções com efluente A, com concentração afluente constante. As variáveis analisadas foram velocidade, taxa de transferência de massa máxima e constante de transferência de massa.

Além disso, durante os experimentos, Figura 15, e pelos resultados obtidos, observou-se, igualmente, que velocidades externas mais altas provocavam um aumento na taxa de transferência de massa imposta nas membranas de contato. Esses experimentos foram realizados em fluxo aberto e a concentração de entrada não sofreu variação. No decorrer dos

experimentos, foi realizado a diminuição do gradiente de concentração e notou-se que a taxa de transferência aumentava com a elevação da velocidade.

A Figura 15 apresenta o comportamento geral dos experimentos, para as taxas de transferência de massa máxima de ácido caproico, para as diferentes concentrações afluentes, em função da velocidade. Conforme os valores da taxa de transferência, observou-se a existência de uma dependência linear (observado devido ao perfil da equação) com a velocidade externa e, quanto maior a concentração da solução afluente, mais taxas máximas são atingidas.

Figura 15 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A.

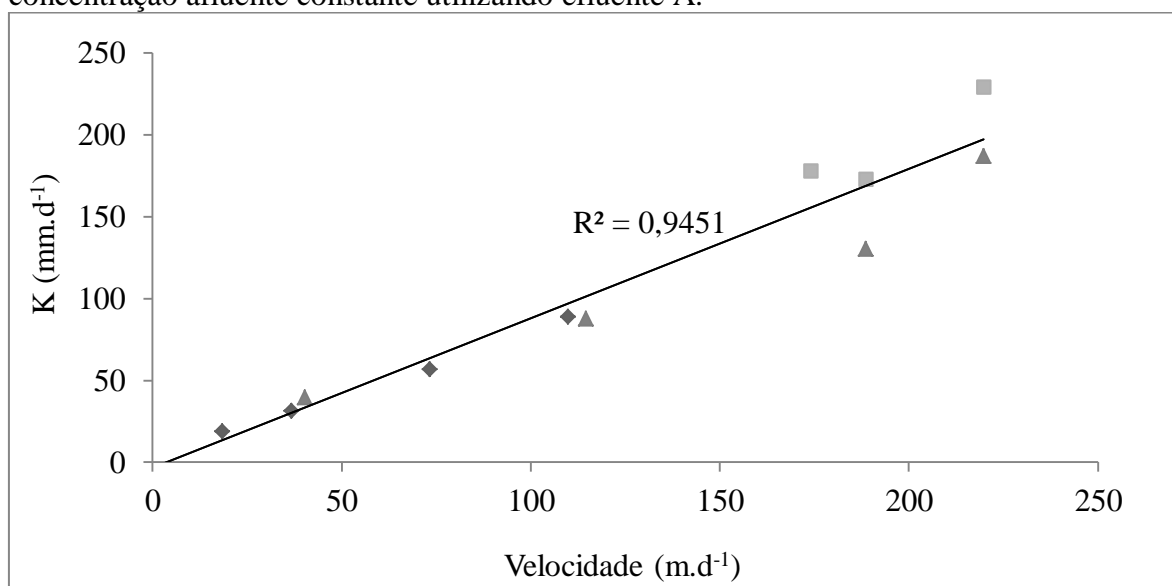


Nota: ◆ concentração afluente de 2,0 g.L⁻¹; ■ concentração afluente de 1,0 g.L⁻¹; ▲ concentração afluente de 0,6 g.L⁻¹.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Observando a Figura 16, nota-se que a taxa de recuperação de ácido caproico é maior quanto maiores forem a velocidade externa e o gradiente de concentração existente no experimento. Para a concentração afluente de 2,0 g.L⁻¹, foram utilizadas velocidades mais baixas do que para a concentração de 1,0 g.L⁻¹. Mesmo com essa diferença nas velocidades, observou-se a tendência: quanto maiores os gradientes de concentração e a velocidade externa, maiores as taxas, conforme descrito na Equação 9.

Figura 16 - Resultado da constante de transferência de massa nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente A.



Nota: ◆ concentração afluente de 2,0 g.L⁻¹; ■ concentração afluente de 1,0 g.L⁻¹; ▲ concentração afluente de 0,6 g.L⁻¹.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Isso se deve, principalmente, à maior facilidade em extrair-se mais ácido caproico, já que há um aumento na quantidade de produto no meio para remoção. No último ponto, com velocidade de 219,8 m.d⁻¹, ocorre uma remoção máxima de 9,55 g.m⁻²h⁻¹, com uma constante de 229,4 mm.d⁻¹. Portanto, utilizando efluente puro os resultados obtidos e extrapolados, com velocidade externa mais elevada (219,8 m/dia), demonstra-se que o processo de extração com membranas de contato pode melhorar a taxa de produção de um biorreator anaeróbico de ácido caproico, conforme já descrito por GE *et al.*, (2015); SPIRITO *et al.*, (2014).

5.3 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando efluente real.

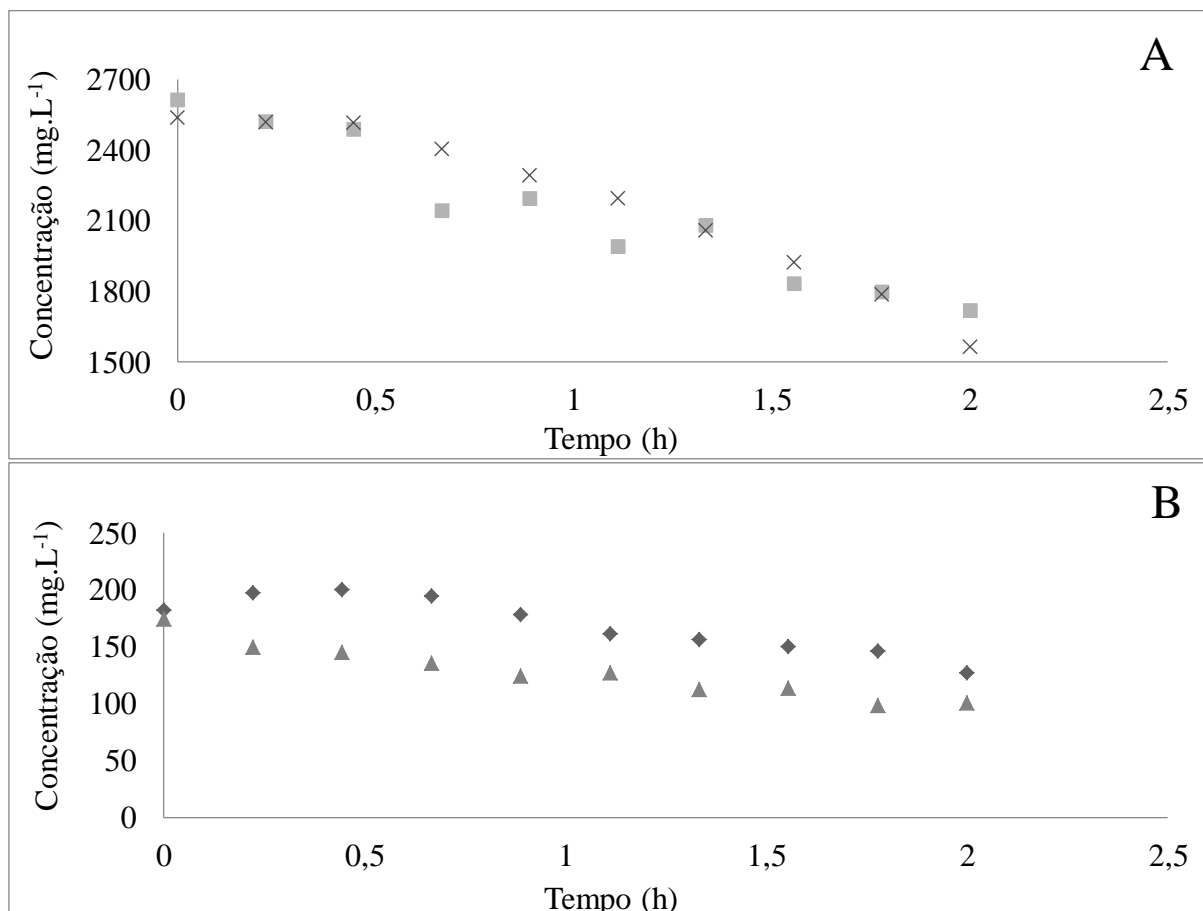
Nesses experimentos, foi utilizado como fonte de ácido caproico o efluente de um biorreator anaeróbico. As concentrações de ácido caproico nas fases aquosas (ácida e alcalina) das membranas 1 e 2 foram obtidas para diferentes velocidades externas. As Figuras 17 e 18 representa um resumo das concentrações das soluções ácidas e alcalinas monitoradas durante os experimentos, alimentado com efluente B, com uma concentração variável conforme a produção do biorreator. Durante os experimentos, devido à baixa produção do biorreator, complemento da concentração foi realizado por meio da adição de ácido caproico puro, para manter uma produção volumétrica de 2,2 g.L⁻¹.h⁻¹ (STEINBUSCH *et al.*, 2011).

Para cada experimento analisado, a concentração foi determinada por cromatografia líquida (HPLC) para solução ácida e por demanda química de oxigênio (DQO) para a solução alcalina. Resultados obtidos baseados na metodologia já descrita nos materiais e métodos utilizando efluente B, com variação da velocidade externa em fluxo fechado. O tempo de experimento foi fixado em duas horas.

Nessa etapa experimental, foi observada, igualmente, a predominância de outros ácidos voláteis e metabólitos, gerados nessa fermentação anaeróbica, que podem apresentar um grau de influência nas taxas de extração da membrana de contato. Entretanto, tais fatores podem ser minimizados pelo aumento da velocidade interna da membrana.

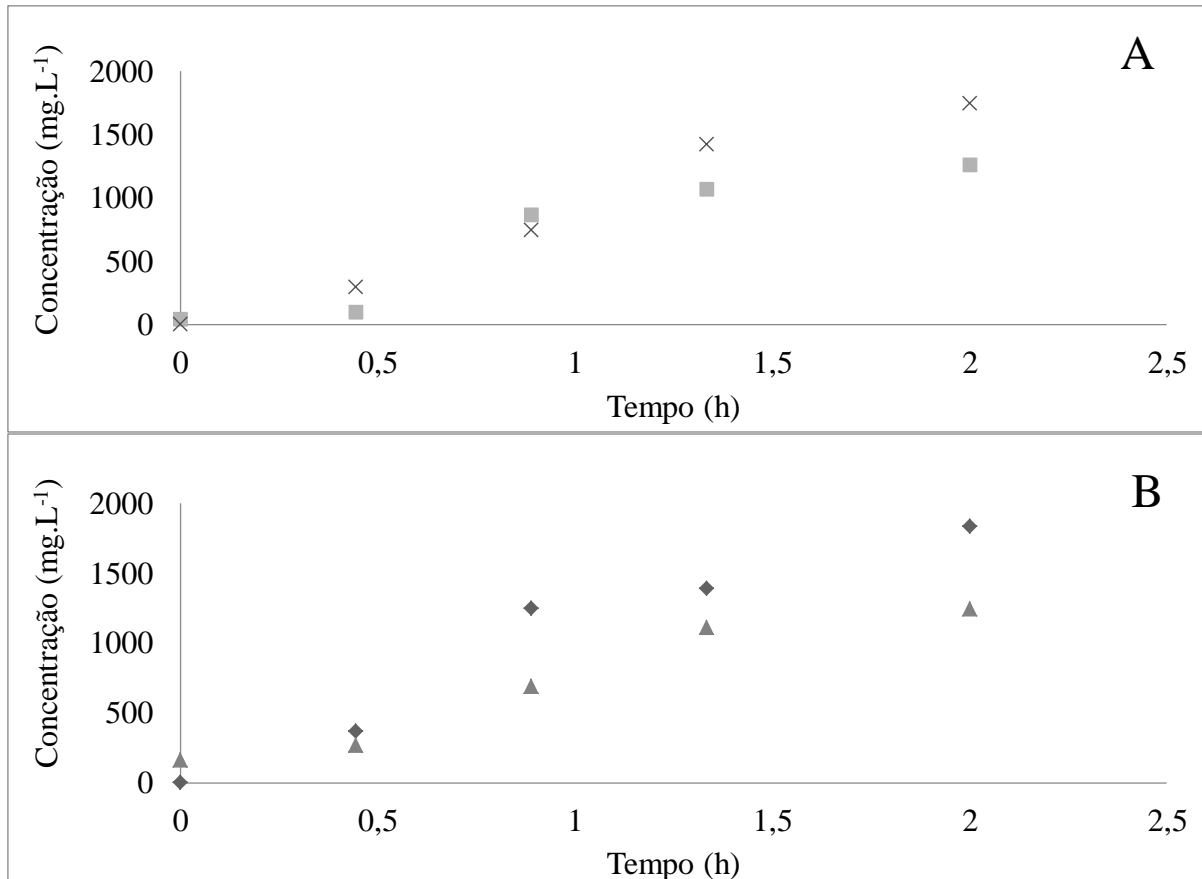
O Apêndice E apresenta os resultados das concentrações de ácido capróico (medidas na corrente de saída da solução ácida e na corrente da solução alcalina).

Figura 17 - Resultado da concentração de ácido capróico utilizando efluente real A - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) para as concentrações altas; B - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) para as concentrações altas.



Nota: ◆ ■ velocidade de 54,9 m.d⁻¹; ▲ × velocidade de 109,9 m.d⁻¹;

Figura 18 - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina utilizando efluente B A - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) para as concentrações altas; B - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) para as concentrações.



Nota: ◆ ■ velocidade de 54,9 m.d⁻¹; ▲ × velocidade de 109,9 m.d⁻¹;

Como ocorrido nos experimentos com efluente A, houve uma diminuição da concentração de ácido na solução ácida e aumento na concentração de ácido na solução alcalina, por meio da elevação da velocidade externa. Nota-se que esse aumento/diminuição é mais acentuado na velocidade mais alta. Observa-se, também, que, em relação aos experimentos utilizando solução pura, houve uma redução nos resultados.

Na Tabela 10, representa-se um resumo das variáveis operacionais analisadas durante os experimentos utilizando efluente real oriundo de um biorreator. As variáveis analisadas foram velocidade, concentração, taxa de extração total e taxa de extração máxima. Além disso, durante os experimentos e pelos resultados obtidos, observou-se, igualmente, que velocidade externa muito alta, Figura 19, provoca um aumento na taxa de transferência de massa imposta nas membranas de contato. Para velocidade externa mais baixa, Figura 20, observa-se existir uma taxa de extração menor. Entretanto, os experimentos foram realizados em fluxo fechado, ocorrendo, assim, uma diminuição gradativa da concentração na solução de

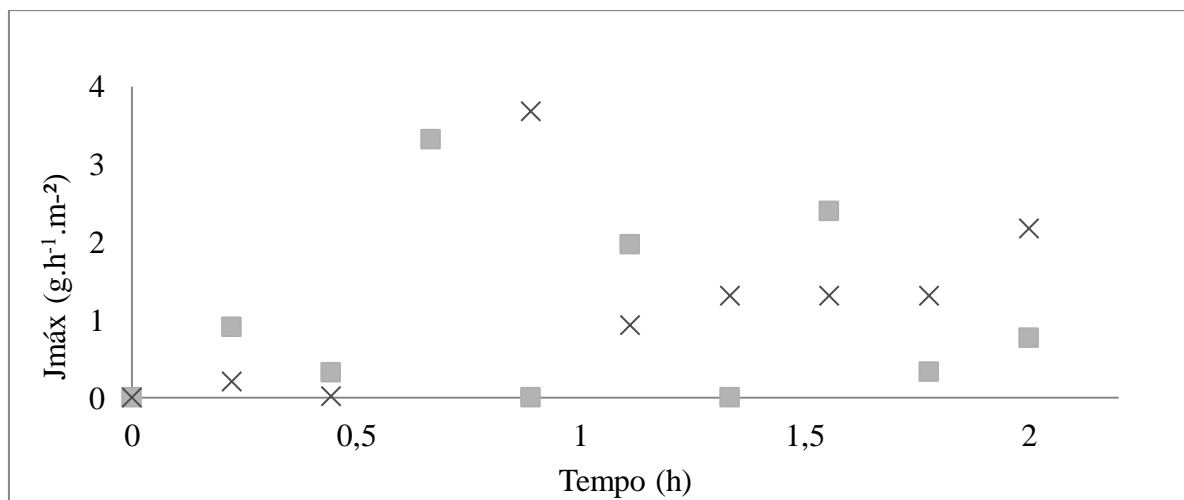
alimentação. No decorrer do tempo, essa diminuição do gradiente de concentração ocasionou a diminuição das taxas de transferência de massa.

Tabela 10: Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente B.

Velocidade (m.d ⁻¹)	Concentração Afluente (g.L ⁻¹)	Eficiência (%)	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	J _{máx} (g.h ⁻¹ .m ⁻²)
54,9	0,182 ◆	30	0,06	0,18
	2,614 ■	34	0,96	3,32
109,9	0,174 ▲	43	0,08	0,24
	2,538 ×	38	1,05	3,67

Nota: ◆ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações baixas, ■ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas, ▲ velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para concentrações baixas, × velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas.

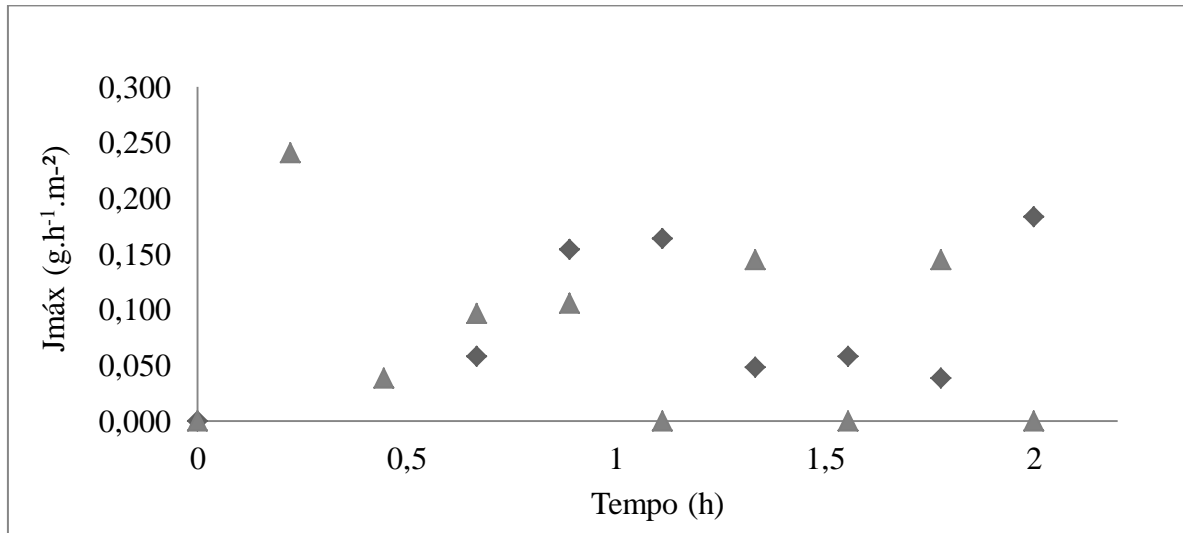
Figura 19 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido caproico nos experimentos utilizando efluente B com velocidade externa alta.



Nota: ◆ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações baixas, ■ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas, ▲ velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para concentrações baixas, × velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas.

Observando-se as Figuras 19 e 20, nota-se que os efeitos da variação da concentração influenciam diretamente na taxa de transferência de massa. Por outro lado, a taxa de transferência da membrana de contato calculada durante os experimentos apresentou aumento dos seus valores, quando, proporcionalmente, aumentou-se a concentração inicial de ácido caproico. Isso ocorre porque, nesse caso, a diminuição do gradiente de concentração provoca uma redução na quantidade de ácido não dissociado disponível para a transferência de massa do sistema, e, conseqüentemente, sua extração.

Figura 20 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente B com velocidade externa baixa.



Nota: ◆ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações baixas, ■ velocidade de 54,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas, ▲ velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para concentrações baixas, × velocidade de 109,9 m.d⁻¹ para as concentrações altas.

Nesses experimentos, as variáveis de operação do sistema de extração foram a variação da concentração inicial de ácido caproico (gradiente de concentração) e a mudança da velocidade externa. Foram obtidos resultados para a transferência de massa de 1,05 g.h⁻¹.m⁻², com uma eficiência de 38%, para uma velocidade externa de 109,9 m.d⁻¹.

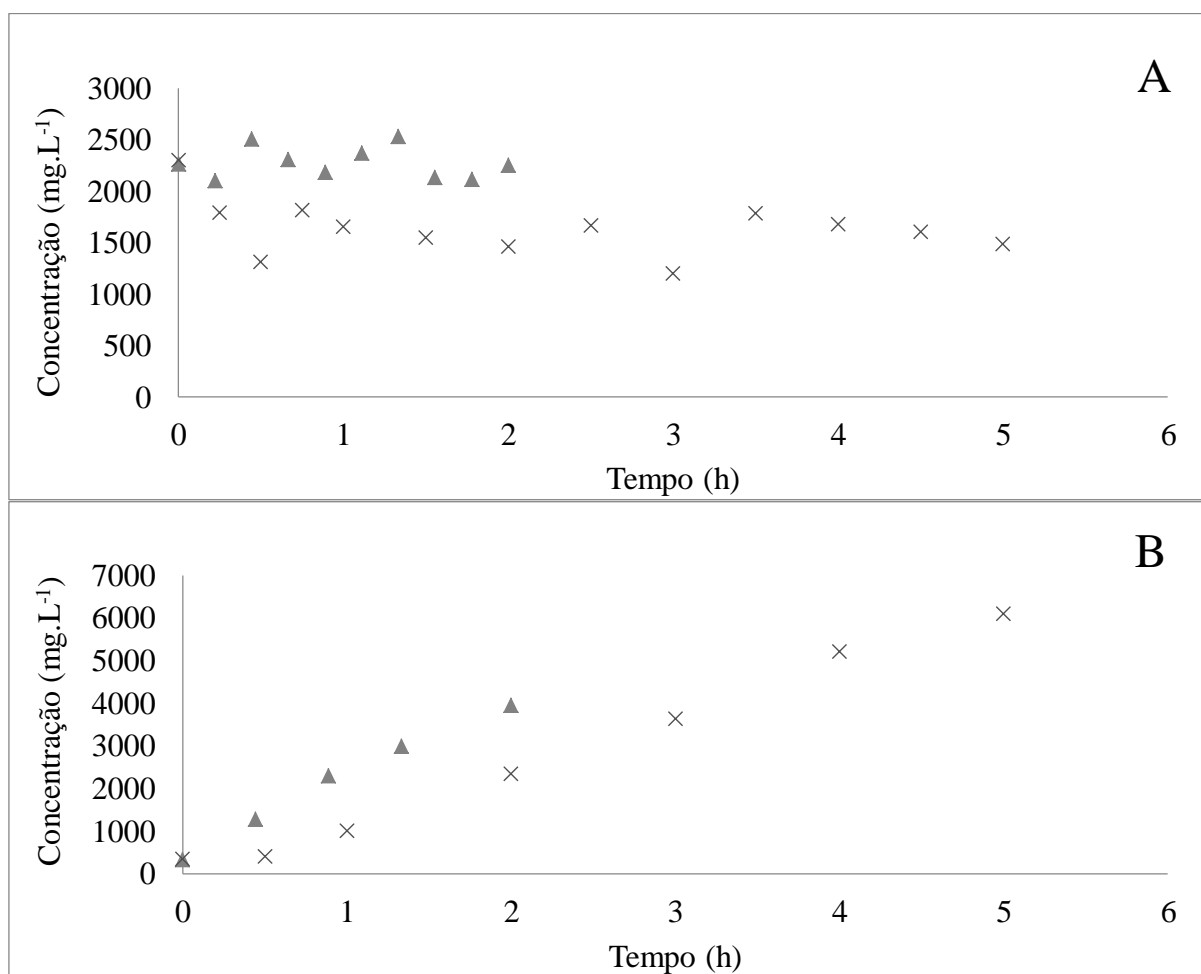
Portanto, os efeitos de outros ácidos e metabólitos influenciam diretamente na taxa de transferência de massa. Isso ocorre porque, nesse caso, a presença destes promove a existência de interferentes físicos e/ou químicos no processo de extração. No caso de outros ácidos, podem colocar-se no processo de extração como concorrentes físicos ao extrator utilizado, podendo formar ligações temporárias, do tipo extrator-ácidos, e prejudicando a extração seletiva do ácido caproico (ANGENENT *et al.*, 2016).

5.4 Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando um efluente real com concentração afluente constante

Nesses experimentos, foram testadas duas velocidades externas para operação desse sistema de membranas de contato, a fim de observar o comportamento da taxa de transferência de massa, com a utilização de um efluente real com concentração afluente constante de aproximadamente 2,0 g.L⁻¹. O tempo de experimento foi fixado em duas horas

para a maior velocidade externa e, para a menor velocidade, deu-se continuidade até cinco horas. A Figura 21 representa um resumo do monitoramento das concentrações afluentes (constante para cada experimento) e concentrações após a saída da membrana, alimentado com efluente B. Em cada experimento analisado, as concentrações foram determinadas por cromatografia líquida (HPLC), para solução ácida, e por demanda química de oxigênio (DQO), para a solução alcalina.

Figura 21 - Resultado da concentração de ácido caprótico, utilizando efluente real: A - Resultado da concentração de ácido caprótico (DQO) na solução ácida (efluente B); B - Resultado da concentração de ácido caprótico (DQO) na solução alcalina (efluente B).



Nota: ▲ velocidade de 109,9 m.d⁻¹, × velocidade de 27,5 m.d⁻¹

Os valores de concentração foram obtidos nos experimentos, aplicando diferentes velocidades externas com a concentração afluente constante. Durante os experimentos, houve uma variação da velocidade externa aplicada nas partes externas das membranas de contato. A primeira forma de expressar a taxa de extração analisada é a eficiência de remoção de ácido

caproico. Com as concentrações de ácido caproico (medidas na corrente de saída da solução ácida), obtiveram-se os resultados contidos no Apêndice E.

Os resultados observados na Tabela 11 mostram existir uma dependência entre a concentração da solução alcalina e a remoção de ácido caproico nos experimentos com efluente B, pois a concentração no recipiente alcalino acumula-se devido ao fluxo fechado existente. Resultados parecidos foram observados para a recuperação de ácido succínico (MORAES, L. D. S. *et al.*, 2014).

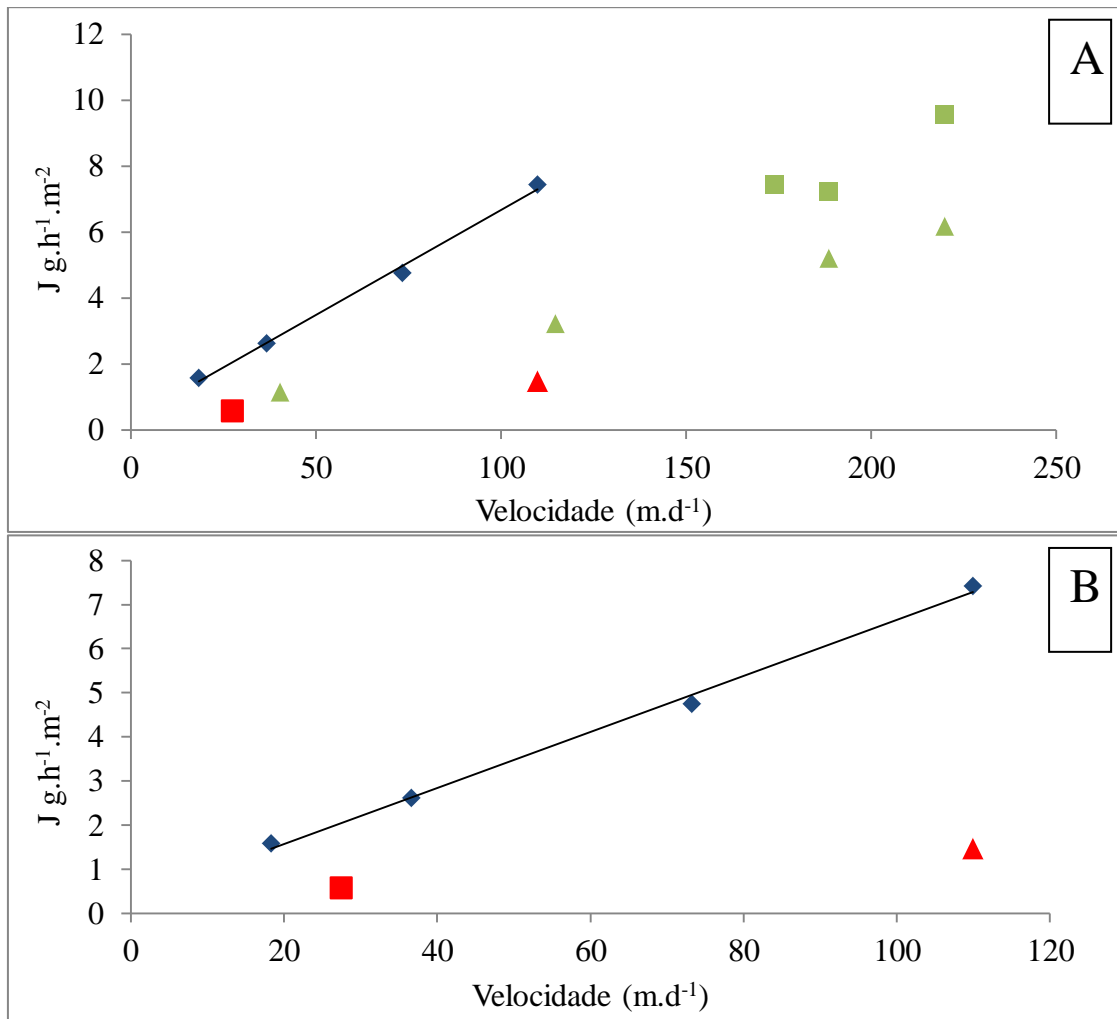
Tabela 11: Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B

Velocidade (m.d ⁻¹)	Concentração Afluente (g.L ⁻¹)	Eficiência (%)	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	K (mm.d ⁻¹)
27,5 ■	2,30	94,5	0,56	10,93
109,9 ▲	2,25	91,6	1,46	0,87

Nota: ■ velocidade de 27,5 m.d⁻¹; ▲ velocidade de 109,9 m.d⁻¹.
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

O objetivo desse experimento foi verificar o comportamento das variáveis T e *k* para o efluente B. Esses experimentos foram realizados em fluxo aberto. No decorrer dos experimentos, notou-se que a taxa de transferência aumentava com o aumento da velocidade, conforme ocorrido para efluente A. Contudo, observou-se, Figura 22, que os resultados obtidos foram menores em relação ao efluente A.

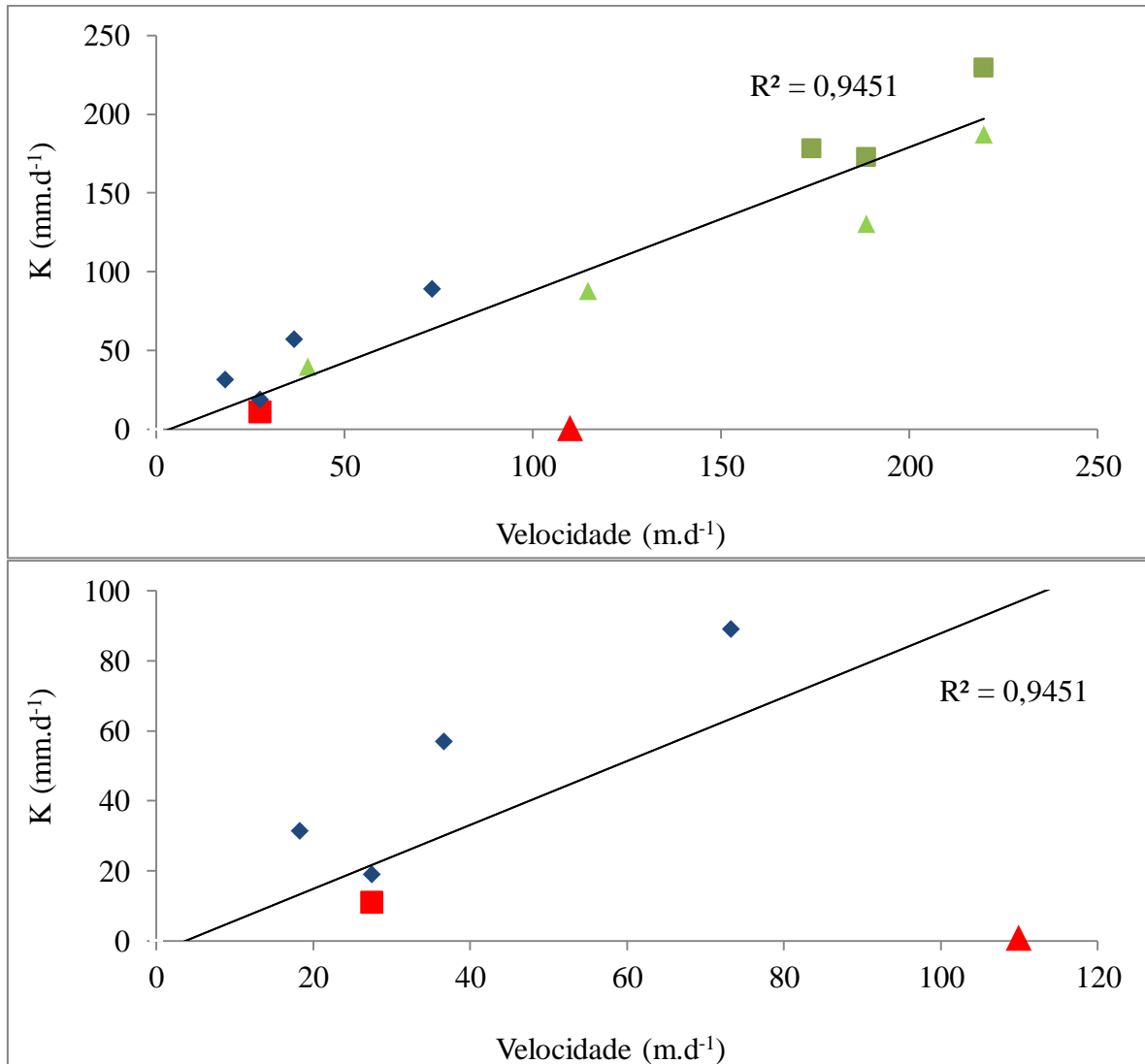
Figura 22 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B e comparativo com efluente A.



Nota: \blacklozenge concentração afluente de 2,0 g.l⁻¹; \blacksquare concentração afluente de 1,0 g.l⁻¹; \blacktriangle concentração afluente de 0,6 g.l⁻¹. A - Resultado dos dados unificando todos os experimentos; B - Resultado comparativo para a concentração de 2 g.l⁻¹. Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Observando a Figura 23, nota-se que os resultados de k , também, foram menores aos obtidos utilizando efluente A. Para o resultado com velocidade de 109,9 m.d⁻¹, ocorreu um erro experimental, que está dentro do limite de erro do método utilizado pelo HPLC. Tal resultado deve-se ao método ser bastante sensível e preciso.

Figura 23 - Resultado da constante de transferência de massa nos experimentos com concentração afluente constante utilizando efluente B e comparativo com efluente A.



Nota: \blacklozenge concentração afluente de 2,0 g.l⁻¹; \blacksquare concentração afluente de 1,0 g.l⁻¹; \blacktriangle concentração afluente de 0,6 g.l⁻¹. A - Resultado dos dados unificando todos os experimentos; B - Resultado comparativo para a concentração de 2 g.l⁻¹. Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

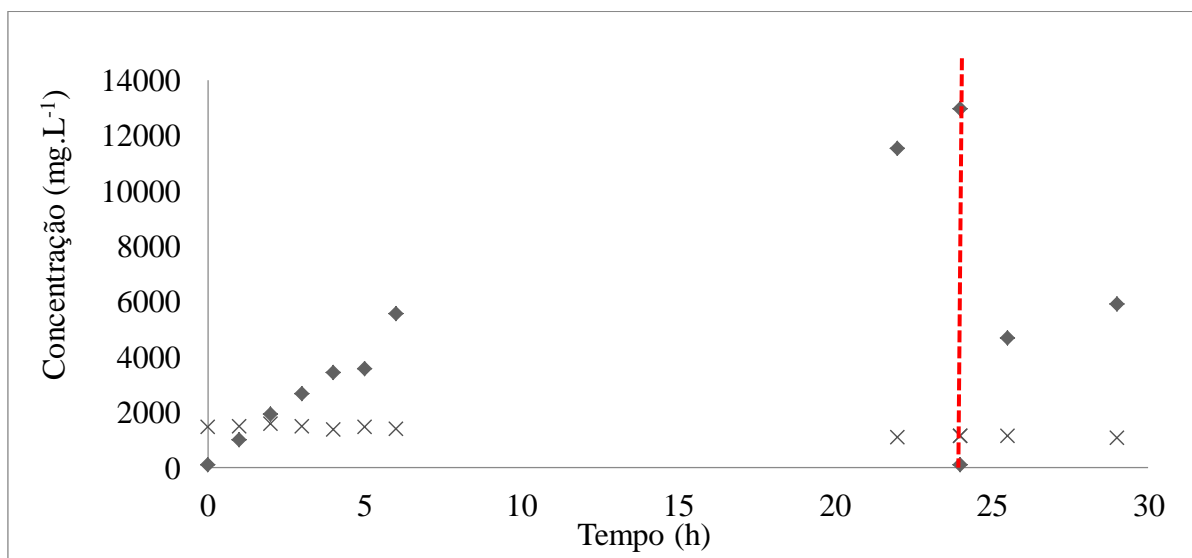
Observando-se as Figuras 22 e 23, nota-se que os efeitos da variação de efluente A para B influenciaram diretamente a taxa de transferência de massa. Por outro lado, a taxa de transferência da membrana de contato calculada durante os experimentos apresentou aumento dos seus valores, quando, proporcionalmente, aumentou-se a velocidade externa. Entretanto, a presença de outros ácidos e metabólitos no efluente B resulta em uma interferência para os cálculos dos parâmetros de extração, bem como no processo de extração.

Nos resultados para a velocidade externa de 109,9 m.d⁻¹, ocorre uma remoção total de 1,46 g.m⁻².h⁻¹, com uma eficiência de 91,6%. Portanto, os resultados obtidos são satisfatórios para o acoplamento do sistema de membrana a um biorreator anaeróbico, como já confirmados em trabalhos anteriores.

5.5 Avaliação do efeito de saturação da solução alcalina.

A fim de verificar o comportamento da solução alcalina no decorrer dos experimentos, observou-se seu ponto máximo de saturação. Esse experimento foi realizado com velocidade externa de $109,9 \text{ m.d}^{-1}$, em fluxo fechado. A velocidade fixada está de acordo com a velocidade máxima de recirculação do biorreator anaeróbico. O tempo de experimento foi fixado em vinte quatro horas e perdurou até vinte e nove horas. A Figura 24 apresenta o monitoramento das concentrações das soluções ácidas, determinados por HPLC, e alcalinas, determinados por DQO, monitoradas durante os experimentos, alimentado com efluente B, com concentração inicial de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 24 - Resultado da concentração de ácido caproico (HPLC) na solução ácida (efluente B) e solução alcalina (DQO) com substituição da solução alcalina.



Nota: ♦ velocidade de $109,9 \text{ m.d}^{-1}$ para a solução ácida, × velocidade de $109,9 \text{ m.d}^{-1}$ para a solução alcalina.

Os resultados de concentração de ácido caproico (medidas na corrente de saída da solução ácida e na corrente da solução alcalina), aplicando a velocidade externa de $109,9 \text{ m.d}^{-1}$, estão descritos no Apêndice E. A saturação da solução alcalina pode causar, no processo extrativo, uma variável interferente, pois, saturando essa solução, a etapa de reextração comprometeria o gradiente de concentração existente no processo (Tabela 12).

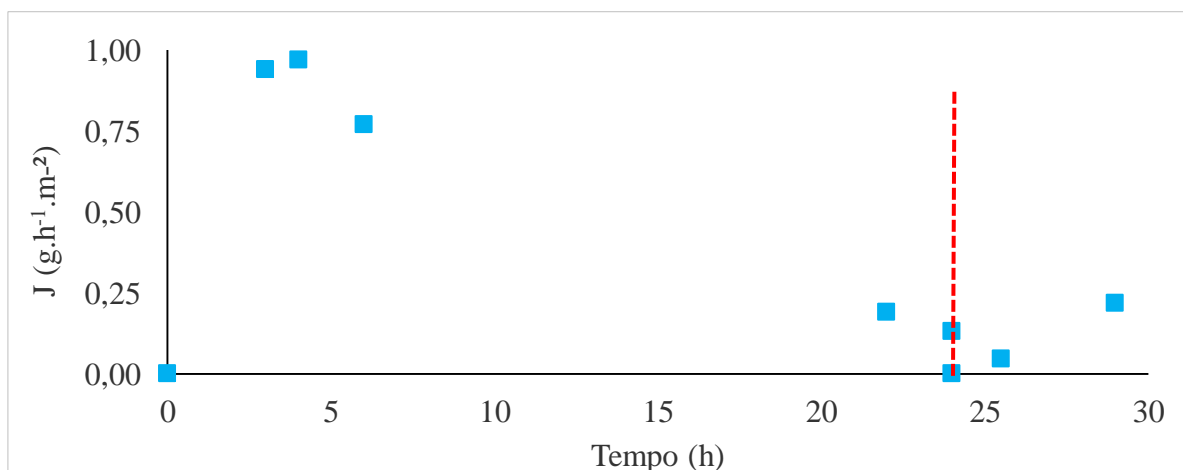
Tabela 12: Resumo das variáveis monitoradas no experimento de saturação da solução alcalina utilizando efluente B.

Tempo (h)	Conc. Afluente (mg.L ⁻¹)	Conc. Sol. Alcalina (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	J (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	J _{máx} (g.h ⁻¹ .m ⁻²)
0	1474	116			
24	1162	12962	99,10	0,13	0,97
24	1162	116			
29	1079	5919	99,39	0,17	0,22

Fonte: Autoria Própria (2016).

Observou-se que, após a troca da solução alcalina, ocorreu, novamente, extração, conforme observado na Figura 25. As razões para esse fato são, certamente, a presença de um novo gradiente de concentração existente com a troca da solução.

Figura 25 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico nos experimentos com substituição da solução alcalina.



Fonte: Autoria Própria (2016).

Nos resultados para a velocidade externa de 109,9 m.d⁻¹, ocorre uma remoção máxima de 0,97 g.h⁻¹.m⁻², com uma eficiência de 99,10%, para vinte quatro horas de experimento. Após a troca da solução alcalina, ocorreu uma nova remoção máxima de 0,22 g.h⁻¹.m⁻², com eficiência acumulativa de 99,39%. Observa-se, com isso, que, após a substituição da solução alcalina, o processo extrativo continua. Portanto, nesse caso, existe

uma dependência da solução alcalina no processo de extração, fatores estes que influenciam a taxa de transferência de massa.

5.6 Avaliação do “Efeito de Fouling”.

Com os avanços da utilização das membranas de contato, descritos em trabalhos recentes (AGLER *et al.*, 2012; ANGENENT *et al.*, 2016; GE *et al.*, 2015; SPIRITO *et al.*, 2014), provavelmente, essa tecnologia tem um tempo de uso específico. Conforme descrição nos materiais e métodos, será realizado um experimento de utilização da membrana com efluente A após sua utilização com efluente B. A Tabela 13 apresenta o monitoramento das concentrações das soluções ácidas, determinados por HPLC, e alcalinas, determinados por DQO, monitoradas durante os experimentos, alimentado com efluente A, com concentração inicial de 2,0 g.L⁻¹. Os resultados estão descritos no Apêndice E.

Tabela 13: Concentrações de ácido capróico nas soluções ácidas e alcalinas para o experimento 16.

Experimento 16		
73,3 m.d⁻¹		
Tempo (h)	Conc. Efluente real(mg.L⁻¹)	Conc. Sol. Alcalina (mg.L⁻¹)
0	2241	92
0,2	1836	- ^f
0,4	1734	272
0,7	1680	- ^f
0,9	1504	627
1,3	1064	- ^f
1,6	967	1056
1,8	957	- ^f
2,0	899	1449

^f Pontos sem amostragem.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Na Tabela 14, apresenta-se um resumo das variáveis operacionais analisadas durante o experimento utilizando as membranas de contato. As variáveis analisadas foram taxa de transferência de massa total, taxa de transferência de massa máxima e eficiência.

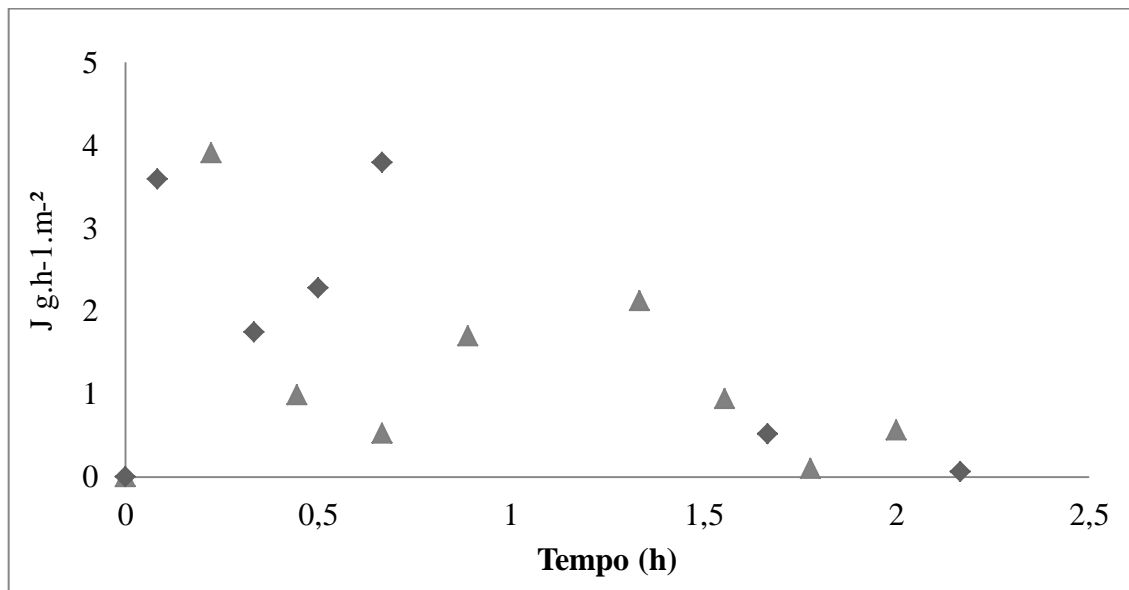
Tabela 14: Resumo das variáveis monitoradas nos experimentos utilizando efluente A

Conc. Sol. Pura (mg.L ⁻¹)	Conc. Sol. Alcalina (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)	J g.h ⁻¹ .m ⁻²	J _{máx} g.h ⁻¹ .m ⁻²
2241	92,4	59,9	1,4	3,9
899	1448,6			

Fonte: Autoria Própria (2016).

A Figura 26 apresenta os resultados da taxa de transferência de massa monitoradas para esse experimento em comparação ao experimento 4. Esses resultados mostram a dinâmica encontrada quando da utilização das membranas de contato após o uso com um efluente real. O efluente real possui impurezas, outros ácidos e metabólitos, os quais podem influenciar o processo de extração.

Figura 26 - Resultado da taxa de transferência de massa de ácido capróico no experimento 16 utilizando efluente A em comparativo com experimento 4.



Nota: ◆ taxas para o experimento 16 ▲ taxa para o experimento 4.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

No experimento, foi observado que, assim como os experimentos anteriores, há uma dependência entre a velocidade externa, nas partes externas da membrana, e a remoção de ácido caproico (extração).

Os resultados da Figura 38, Apêndice F, demonstram que o valor de eficiência calculado nesse experimento é inferior ao calculado nos primeiros experimentos, pois a

membrana foi utilizada antes com efluente oriundo de um biorreator. Apesar disso, os resultados de eficiência encontrada possuem valores próximos aos obtidos no trabalho de (GE *et al.*, 2015), de 79%.

Por outro lado, observando a taxa de transferência da membrana de contato calculada durante o experimento 16, este apresentou uma taxa de transferência máxima de extração de ácido caproico, $3,9 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, com uma eficiência total de 59,9%, para uma velocidade de recirculação de $73,3 \text{ m.d}^{-1}$. A membrana foi utilizada com diferentes tipos de efluentes (sintético e real). Estes possuem interferentes que podem, no decorrer do tempo de utilização, prejudicar a eficácia da membrana, provocando, assim, entupimentos dos poros e diminuindo a superfície de contato, conforme mostrado por (WASEWAR, 2012). Portanto, os resultados mostram que esse efeito existe e pode, no futuro, prejudicar o processo de extração por membranas, quando acoplados a um biorreator anaeróbico (ANGENENT *et al.*, 2016).

5.7 Adaptação de um procedimento de quantificação de ácido capróico na solução extratora.

Os experimentos foram realizados com solução de extração, com concentrações de ácido caproico de 10, 20 e 30 g.L^{-1} , de acordo com a Tabela 14. Foram realizados experimentos exploratórios, realizando três lavagens sucessivas na mesma amostra (Experimento II) ou três lavagens separadas (Experimento I) para cada amostra, a fim de padronizar essa metodologia, utilizando cromatografia líquida (HPLC), a mesma para quantificar a concentração das soluções de efluentes reais e sintéticos.

Esses experimentos têm a finalidade de monitorar a etapa orgânica do processo de extração e evitar o acúmulo de ácido caproico na solução extratora, que propiciam resultados falsos nos experimentos de controle ou, até mesmo, no monitoramento desse sistema interligado em série com um biorreator produtor de ácido caproico (KUCEK; NGUYEN; ANGENENT, 2016; MORAES, L. DE S. *et al.*, 2015).

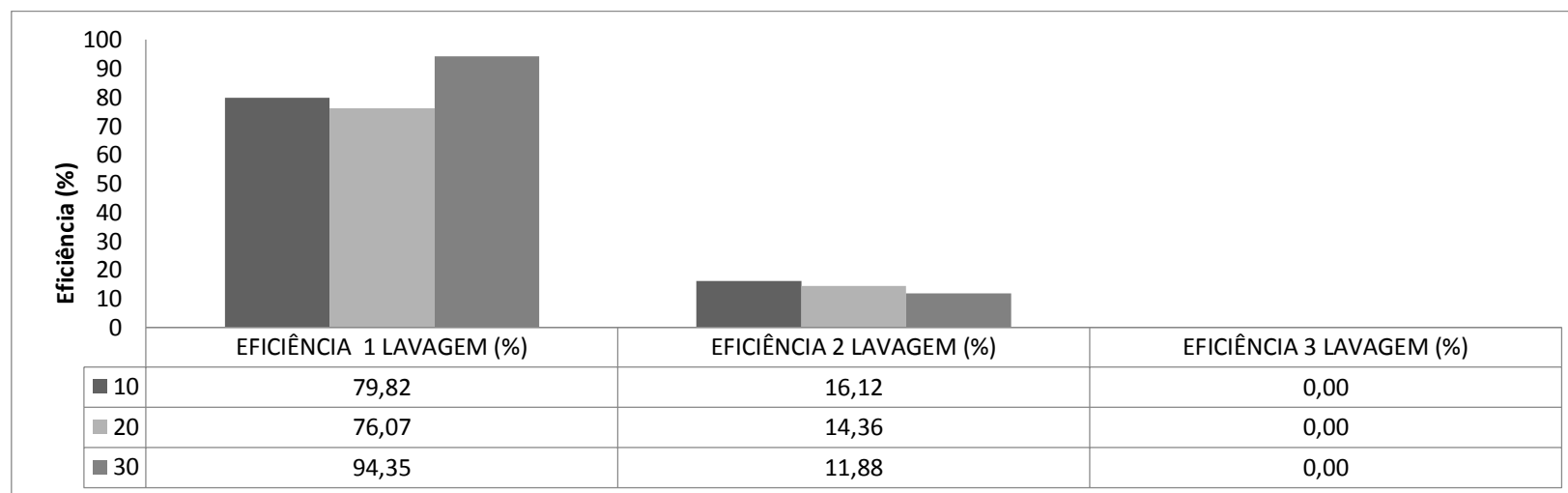
Observa-se, com os resultados desse experimento, existir possibilidade de aplicação dessa metodologia no monitoramento do processo extrativo, utilizando membranas de contato. A Figura 27 mostra que as extrações feitas de forma separada atingem cerca de 90% de remoção a partir da segunda lavagem, assim como já realizado para ácido naftênico, conforme o trabalho de (KUMAR; SHINDE; GAIKWAD, 2014).

Tabela 15: Experimentos para quantificação da solução extratora utilizando de três lavagens separadas.

Experimento	Conc. Ác. capróico (teórico) g/L	Massa Ác. capróico (Teórico) g	Somatório das massas Ác. capróico (g)	Eficiência 1 lavagem (%)	Eficiência 2 lavagem (%)	Eficiência 3 lavagem (%)	Eficiência de remoção total (%)
XIV	10	0,02	0,0192	79,82	16,12	0,00	95,94
	20	0,04	0,0362	76,07	14,36	0,00	90,43
	30	0,06	0,0637	94,35	11,88	0,00	100

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Figura 27 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com a solução extratora para os experimentos com lavagens separadas.



Nota: ■ concentração de 10 g/L; ■ concentração de 20 g/L; ■ concentração de 30 g/L; .

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho confirma que a velocidade externa à membrana e a concentração de ácido caproico no licor misto são as principais forças motrizes para o transporte de massa através da membrana, além da força da solução de extração em conjunto com o gradiente de pH do sistema. As taxas de extração são diretamente proporcionais as velocidades externas nas membranas, sendo obtidas taxas de transferência de massa máxima de $9,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ usando solução pura de ácido capróico.

Para experimentos utilizando efluente de um reator biológico, foi obtido taxas de transferência de massa máxima de $3,67 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, com uma constante de transferência de massa independente da concentração da solução utilizada. Contudo, a presença de outros metabólitos causou efeito deletério na taxa de extração de ácido capróico. Este foi percebido através do experimento realizado o “efeito de fouling” nas membranas HFMC.

Portanto, a metodologia de quantificação de ácido capróico na solução extratora teve uma eficiência de 90%, portanto sendo possível sua utilização no monitoramento do processo extrativo.

7. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE DA PESQUISA

- Realizar estudos com os parâmetros encontrados para elaboração de modelo de 1ª ordem para utilização da membrana de contato.
- Realizar uma avaliação econômica do processo de extração de ácido caproico usando membrana de contato.
- Investigar no processo de extração os efeitos da mudança da velocidade interna da membrana.
- Analisar o efeito da concentração de TOPO (óxido de trioctilfosfina) no processo de extração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHOUR, Djilali et al. Liquid-liquid equilibria of lactic acid between water and tris (6-methylheptyl) amine and tributyl phosphate in various diluents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 4, p. 711-713, 1994.
- AGLER, M. T. et al. Chain elongation with reactor microbiomes: upgrading dilute ethanol to medium-chain carboxylates. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8189, 2012.
- AGLER, M. T. et al. Waste to bioproduct conversion with undefined mixed cultures: The carboxylate platform. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 2, p. 70–78, 2011.
- AGRAHARI, G. K. et al. Membrane contactor for reactive extraction of succinic acid from aqueous solution by tertiary amine. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2705–2714, 2014.
- AGRAHARI, G. K. et al. Removal of dissolved H₂S from wastewater using hollow fiber membrane contactor: Experimental and mathematical analysis. **Desalination**, v. 314, p. 34–42, 2013.
- AGRAHARI, G. K.; VERMA, N.; BHATTACHARYA, P. K. Application of hollow fiber membrane contactor for the removal of carbon dioxide from water under liquid-liquid extraction mode. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 323–333, 2011.
- AJITHKUMAR, S.; PATEL, N. K.; KANSARA, S. S. Sorption behaviour of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and unsaturated polyester. **Polymer Gels and Networks**, v. 6, n. 2, p. 137-147, 1998.
- AL-SAHHAIFY, Taher A.; KAPETANOVIC, Emina. Salt effects of lithium chloride, sodium bromide, or potassium iodide on liquid-liquid equilibrium in the system water+ 1-butanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 42, n. 1, p. 74-77, 1997.
- ALKAYA, E. et al. Recovery of acids from anaerobic acidification broth by liquid-liquid extraction. **Chemosphere**, v. 77, n. 8, p. 1137–1142, 2009.
- ANGENENT, L. T.; AGLER, Matthew T. Production of carboxylates and methane from biomass waste. **U.S. Patent Application** n. 14/237,611, 8 ago. 2012.
- ANGENENT, L. T. et al. Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Open-Culture Biotechnology to Produce Biochemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 2796–2810, 2016.
- BAR, Raphael; GAINER, John L. Acid Fermentation in Water-Organic Solvent Two-Liquid Phase Systems. **Biotechnology progress**, v. 3, n. 2, p. 109-114, 1987.
- BAILLY, M. Production of organic acids by bipolar electrodialysis: Realizations and perspectives. **Desalination**, v. 144, n. 1-3, p. 157–162, 2002.

BARKER, H. A.; KAMEN, M. D.; BORNSTEIN, B. T. The synthesis of butyric and caproic acids from ethanol and acetic acid by *Clostridium Kluyveri*. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 31, n. 12, p. 373–381, 1945.

BASU, R.; SIRKAR, K. K. Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid. **AIChE journal**, v. 37, n. 3, p. 383-393, 1991.

CAVALCANTE, W. A. Fermentação anaeróbia para formação de ácido caproico a partir de produtos e subprodutos da cadeia produtiva da cana-de-açúcar. 2016. 136 f. **Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

CRANK, J. **Diffusion in Polymers**, Claredon, Oxford, 1968, 85 p.

CUSACK, R.W. Solve Wastewater Problems with Liquid/Liquid Extraction. **Chemical Engineering Prog.**, v.92, n.4, p. 56-63, 1996.

DING, H. B.; TAN, G. Y. A.; WANG, J. Y. Caproate formation in mixed-culture fermentative hydrogen production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 24, p. 9550–9559, 2010.

EGGEMAN, Tim; VERSER, Dan. Recovery of organic acids from fermentation broths. In: **Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**, p. 605-618. Humana Press, 2005.

EYAL, Aharon M.; CANARI, Riki. pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effects of pKa, amine basicity, and diluent properties. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 34, n. 5, p. 1789-1798, 1995.

FERRER, P. et al. The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry: Effect of substrate type and inclusion level. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 196–203, 2014.

GABELMAN, A.; HWANG, S.-T. Hollow fiber membrane contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1-2, p. 61–106, 1999.

GE, S. et al. Long-Term n -Caproic Acid Production from Yeast-Fermentation Beer in an Anaerobic Bioreactor with Continuous Product Extraction. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 13, p. 8012–8021, 2015.

GLUSZCZ, P. et al. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 26, n. 3, p. 185–190, 2004.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. Promoting chain elongation in mixed culture acidification reactors by addition of ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 10–16, 2013.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. et al. Two-stage medium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and ethanol. **Applied Energy**, v. 116, p. 223–229, 2014.

- GRZENIA, D. L.; SCHELL, D. J.; WICKRAMASINGHE, S. R. Membrane extraction for removal of acetic acid from biomass hydrolysates. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, p. 189–195, 2008.
- HARTL, J.; MARR, R. Extraction processes for bioproduct separation. **Separation science and technology**, v. 28, n. 1-3, p. 805-819, 1993.
- HORIUCHI, J. et al. Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture. **Biotechnology Techniques**, v. 13, n. 3, p. 155–157, 1999.
- HUANG, C. et al. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 288, n. 1-2, p. 1–12, 2007.
- HUANG, H.; YANG, S.-T.; E. RAMEY, D. A Hollow-Fiber Membrane Extraction Process for Recovery and Separation of Lactic Acid from Aqueous Solution. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113-116, p. 671–688, 2004.
- INCI, Ismail; USLU, Hasan. Investigation of diluent effect on extraction of citric acid by trioctyl methyl ammonium chloride+ organic solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 3, p. 1103-1107, 2005.
- IMMERSEEL, F. VAN et al. Medium-Chain Fatty Acids Decrease Colonization and Invasion through hilA Suppression Shortly after Infection of Chickens with Salmonella enterica Serovar Enteritidis Medium-Chain Fatty Acids Decrease Colonization and Invasion through hilA Suppression Shor. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 6, p. 3582–3587, 2004.
- JIN, Z.; YANG, S. T. Extractive fermentation for enhanced propionic acid production from lactose by Propionibacterium acidipropionici. **Biotechnology Progress**, v. 14, n. 3, p. 457–465, 1998.
- JOGLEKAR, H. G. et al. Comparative assessment of downstream processing options for lactic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 1–17, 2006.
- JUANG, Ruey-Shin; CHANG, Hwai-Luh. Distribution equilibrium of citric acid between aqueous solutions and tri-n-octylamine-impregnated macroporous resins. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 34, n. 4, p. 1294-1301, 1995.
- KAUL, R.; MATTIASSON, B. Extractive bioconversion in aqueous two-phase systems. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 24, p. 259–265, 1986.
- KERTES, A. S.; KING, C. Judson. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 28, n. 2, p. 269-282, 1986.
- KESHAV, Amit; WASEWAR, Kailas L.; CHAND, Shri. Extraction of propionic acid from model solutions: effect of pH, salts, substrate, and temperature. **AIChE journal**, v. 55, n. 7, p. 1705-1711, 2009.

KIM, Jae-Kyung; PARK, Dong-Won. Liquid-Liquid equilibrium for the Quaternary System Toluene + Water + Propionic Acid + Ethyl Acetate at 25 °C and Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 625-629, 2005.

KING, C. J. Amine-based systems for carboxylic acid recovery. **CHEMTECH**; (United States), v. 22, n. 5, 1992.

KYUCHOUKOV, George et al. Extraction of lactic acid by means of a mixed extractant. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 23, p. 5635-5639, 2001.

KUCEK, L. A.; NGUYEN, M.; ANGENENT, L. T. Conversion of L-lactate into n-caproate by a continuously fed reactor microbiome. **Water Research**, v. 93, p. 163–171, 2016.

KUMAR, R. B.; SHINDE, S. N.; GAIKWAD, S. G. Reactive extraction of naphthenic acid by using sodium hydroxide as an extractant. **Int J Adv Engg Tech**/Vol. V/Issue II/April-June, v. 103, p. 106, 2014.

KUMAR, H. et al. A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 7140-7155, 2005.

LABBACI, A. et al. Treatment of effluents issued from agro-food industries by liquid-liquid extraction of malic and lactic acids using tri-n-octylamine and tri-n-butyl phosphate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12471–12478, 2012.

LAYEK, Buddhadev et al. Hexanoic acid and polyethylene glycol double grafted amphiphilic chitosan for enhanced gene delivery: Influence of hydrophobic and hydrophilic substitution degree. **Molecular pharmaceuticals**, v. 11, n. 3, p. 982-994, 2014.

LEWIS, Vivian P.; YANG, Shang Tian. A novel extractive fermentation process for propionic acid production from whey lactose. **Biotechnology progress**, v. 8, n. 2, p. 104-110, 1992.

LIVELY, R. P.; SHOLL, D. S. *Purifying mixtures without using heat would lower global energy use, emissions and pollution.pdf*. . [S.l: s.n.]. , 2016

LOPEZ-GARZON, C. S.; STRAATHOF, A. J. J. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 5, p. 873–904, 2014.

MATA-ALVAREZ, J. et al. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 412–427, 2014.

MATSUMOTO, M.; OTONO, T.; KONDO, K. Synergistic extraction of organic acids with tri- n -octylamine and tri- n -butylphosphate. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 337–342, 2001.

MAURER, G. Modeling the liquid-liquid equilibrium for the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, n. 1-2, p. 86–95, 2006.

MITCHELL, R. J.; ARROWSMITH, A.; ASHTON, N. Mixed solvent systems for recovery of ethanol from dilute aqueous solution by liquid-liquid extraction. **Biotechnology and bioengineering**, v. 30, n. 3, p. 348-351, 1987.

MONNERAT, S. M. Desacidificação de óleos vegetais por meio líquido-líquido: determinação de dados de equilíbrio. 1995. 104f. **Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos**, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 1995.

MORAES, L. D. S. et al. Liquid-liquid extraction of succinic acid using a hollow fiber membrane contactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 6-11, fev. 2014.

MORAES, L. DE S. et al. Liquid-liquid extraction of succinic acid using a hollow fiber membrane contactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 206-211, 2015.

MORALES, Areli Flores et al. Influence of extractant (TBP and TOA), diluent, and modifier on extraction equilibrium of monocarboxylic acids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 4, p. 874-886, 2003.

MORRISON, G.H. and FREISER, H., 1957. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, **Wiley, New York, N.Y.**, 269 pp.

MOSTAFA, N. A. Production and recovery of volatile fatty acids from fermentation broth. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 14, p. 1543-1553, 1999.

MUMTAZ, T. et al. Pilot-scale recovery of low molecular weight organic acids from anaerobically treated palm oil mill effluent (POME) with energy integrated system. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 21, p. 3900-3905, 2008.

MUNSON, Curtis L.; KING, C. Judson. Factors influencing solvent selection for extraction of ethanol from aqueous solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 109-115, 1984.

MUNIZ, L. A. R. Método dos volumes finitos aplicados à problemas de escoamentos bidimensionais na região de entrada de dutos cilíndricos. 1995.

O'BRYAN, C. A; CRANDALL, P. G.; RICKE, S. C. Organic poultry pathogen control from farm to fork. Foodborne pathogens and disease, v. 5, n. 6, p. 709-720, 2008.

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 263-303, 2013.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

SARAVANAN, G.; SRINIVASAN, D. Liquid-liquid equilibria for the system ethyl acetate-acetic acid-water in the presence of dissolved inorganic salts. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 30, n. 2, p. 166-171, 1985.

SCHLOSSER, Š.; KERTÉSZ, R.; MARTÁK, J. Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 3, p. 237–266, fev. 2005a.

SCHLOSSER, Š.; KERTÉSZ, R.; MARTÁK, J. Recovery and separation of organic acids by membrane-based solvent extraction and pertraction: An overview with a case study on recovery of MPCA. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 3, p. 237–266, 2005b.

SEEDORF, H. et al. The genome of *Clostridium kluyveri*, a strict anaerobe with unique metabolic features. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 6, p. 2128–2133, 2008.

SENL, A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: Modeling phase equilibria using a solvatochromic approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 227, n. 1, p. 87–96, 2005.

SENL, Aynur. Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of (Water+ Carboxylic Acid+ 1-Octanol/Alamine 336) at 293.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 713-718, 2005.

SENL, Aynur; DRAMUR, Umur. Predicting liquid–liquid equilibria of amine extraction of carboxylic acid through solvation energy relation. **Solvent extraction and ion exchange**, v. 22, n. 5, p. 865-883, 2004.

SPIRITO, C. M. et al. Chain elongation in anaerobic reactor microbiomes to recover resources from waste. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p. 115–122, 2014.

SRIVASTAVA, Aradhana; ROYCHOUDHURY, Pradip K.; SAHAI, Vikram. Extractive lactic acid fermentation using ion-exchange resin. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 39, n. 6, p. 607-613, 1992.

STEINBUSCH, K. J. J. et al. Biological formation of caproate and caprylate from acetate: fuel and chemical production from low grade biomass. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, n. 1, p. 216–224, 2011.

STEINBUSCH, K. J. J. Liquid biofuel production from volatile fatty acids. PhD. **thesis, Wageningen University**, Wageningen, 2010.

TAMADA, Janet A.; KERTES, A. Steven; KING, C. Judson. Extraction of carboxylic acids with amine extractants. Equilibria and law of mass action modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 29, n. 7, p. 1319-1326, 1990.

TUGTAS, A. E. Recovery of volatile fatty acids via membrane contactor using flat membranes: Experimental and theoretical analysis. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1171–1178, 2014.

TUGTAS, A. E.; CAVDAR, P.; CALLI, B. Bio-electrochemical post-treatment of anaerobically treated landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 266–272, 2013.

- TUGTAS, A. E.; CAVDAR, P.; CALLI, B. Continuous flow membrane-less air cathode microbial fuel cell with spunbonded olefin diffusion layer. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10425–10430, 2011.
- USLU, H. Liquid+liquid equilibria of the (water+tartaric acid+Alamine 336+organic solvents) at 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 253, n. 1, p. 12–18, 2007.
- VASUDEVAN, D.; RICHTER, H.; ANGENENT, L. T. Upgrading dilute ethanol from syngas fermentation to n-caproate with reactor microbiomes. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 378–382, 2014.
- WANG, Z.; LUO, Y.; YU, P. Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 134–137, 2006.
- WARDELL, James M.; KING, C. Judson. Solvent equilibriums for extraction of carboxylic acids from water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 23, n. 2, p. 144-148, 1978.
- WASEWAR, K. L. Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 3, n. 4, p. 249–255, 2012.
- WASEWAR, K. L.; SHENDE, D. Z. Equilibrium for the reactive extraction of caproic acid using tri- n-butyl phosphate in methyl isobutyl ketone and xylene. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 8, p. 3318–3322, 2011.
- WEIMER, P. J. Effects of dilution rate and pH on the ruminal cellulolytic bacterium *Fibrobacter succinogenes* S85 in cellulose-fed continuous culture. **Enzyme**, v. 6, p. 216– 220, 1993.
- WEIMER, P. J.; NERDAHL, M.; BRANDL, D. J. Production of medium-chain volatile fatty acids by mixed ruminal microorganisms is enhanced by ethanol in co-culture with *Clostridium kluyveri*. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 97–101, 2015.
- WENNERSTEN, Ronald. The extraction of citric acid from fermentation broth using a solution of a tertiary amine. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Biotechnology**, v. 33, n. 2, p. 85-94, 1983.
- WILLIAM R. KENEALY; DAVID M. WASELEFSKY. Studies on the substrate range of *Clostridium kluyveri*; the use of propanol and succinate. **Enzyme**, v. 6, p. 216– 220, 1985.
- WINDMÖLLER, D. Extração de ácidos carboxílicos através de membranas (perstração), 1995. 138f. **Tese (Doutorado). Instituto de Química**, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 1995.
- WU, Z.; YANG, S. T. Extractive fermentation for butyric acid production from glucose by *Clostridium tyrobutyricum*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 82, n. 1, p. 93–102, 2003.

XU, J. et al. In-line and selective phase separation of medium-chain carboxylic acids using membrane electrolysis. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 51, n. 31, p. 6847–50, 2015.

YABANNAVAR, Vijay M.; WANG, Daniel IC. Bioreactor System with Solvent Extraction for Organic Acid Production. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 506, n. 1, p. 523-535, 1987.

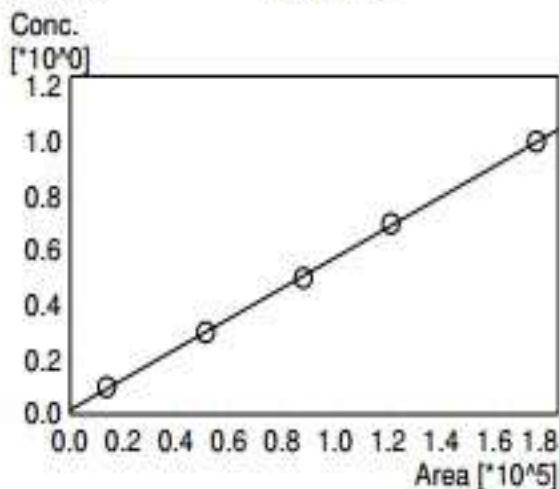
YANG, Shang Tian; WHITE, Scott A.; HSU, Sheng Tsiung. Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 6, p. 1335-1342, 1991.

YESIL, H. et al. Anaerobic fermentation of organic solid wastes: Volatile fatty acid production and separation. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 10, p. 2132–2138, 2014.

ZIGOVA, J.; ERNEST, S, VANDAK D, S. S. Butyric acid production by *Clostridium butyricum* with integrated extraction and pertraction. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 835–843, 1999.

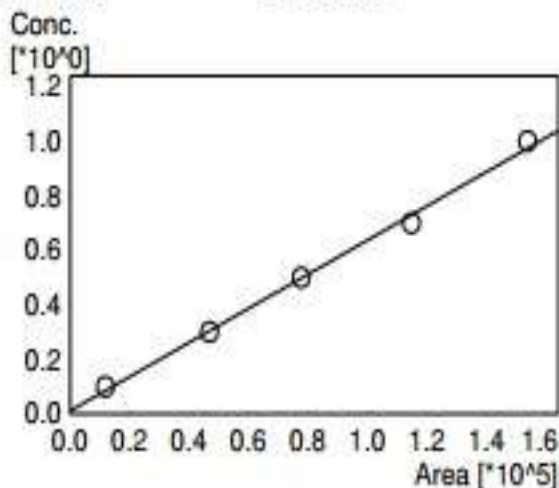
APÊNDICE A – Curva de Calibração SHIMADZU HPX87H – AGV – 45min

ID# : 5
 Name : Ac. Valérico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=5.58244e-006*x+0.0175738$
 Rr1=0.9998288 Rr2=0.9996576
 MeanRF:6.14652e-006 RFSD:1.09732e-006 RFRSD:17.8527
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



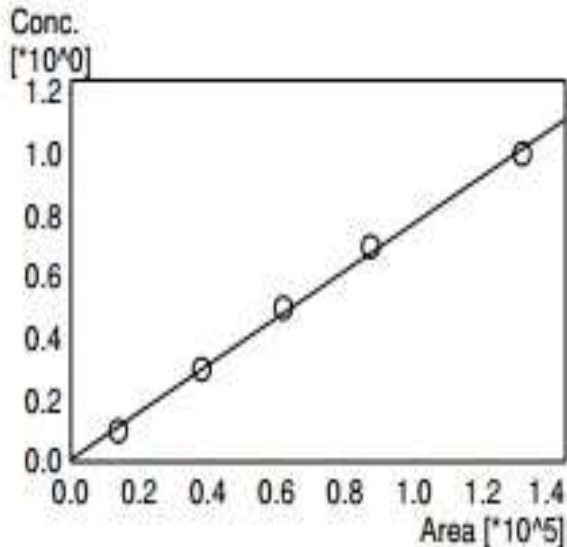
#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	11631.6	11632
		18285.3	18285
		11618.2	11618
2	0.300	47792.8	47793
		58999.3	58999
		46731.2	46731
3	0.500	81109.5	81110
		83724.2	83724
		99326.4	99326
4	0.700	133644.0	133644
		113233.1	113233
		116187.6	116188

ID# : 6
 Name : Ac. Capróico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=6.26923e-006*x+0.0119803$
 Rr1=0.9981791 Rr2=0.9963615
 MeanRF:6.60799e-006 RFSD:9.76597e-007 RFRSD:14.779
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



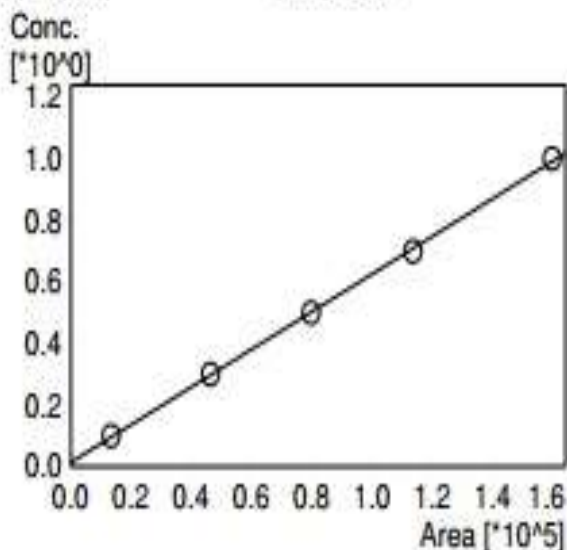
#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	11944.1	11944
		42178.1	42178
2	0.300	38352.8	38353
		60403.6	60404
		75409.5	75409
3	0.500	90712.4	90712
		67068.3	67068
		100669.9	100670
4	0.700	113951.4	113951
		129624.1	129624
		161471.8	161472
5	1.000	147972.6	147973

ID# : 3
 Name : Ác. Butírico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=7.67855e-006*x+0.00868468$
 Rr1=0.9987337 Rr2=0.9974690
 MeanRF:7.79552e-006 RFSD:6.25048e-007 RFRSD:8.01804
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



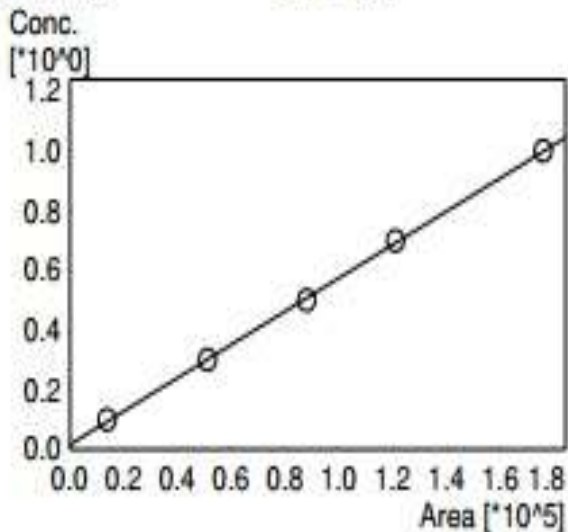
#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	12062.6	12063
		17353.8	17354
		12140.7	12141
2	0.300	37375.6	37376
		39977.8	39978
		37355.8	37356
3	0.500	60842.4	60842
		61883.8	61884
		63123.2	63123
4	0.700	85216.7	85217
		86900.2	86900
		90041.7	90042

ID# : 4
 Name : Ác. Isovalérico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=6.13029e-006*x+0.0137847$
 Rr1=0.9998107 Rr2=0.9996214
 MeanRF:6.53947e-006 RFSD:6.8007e-007 RFRSD:10.3995
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



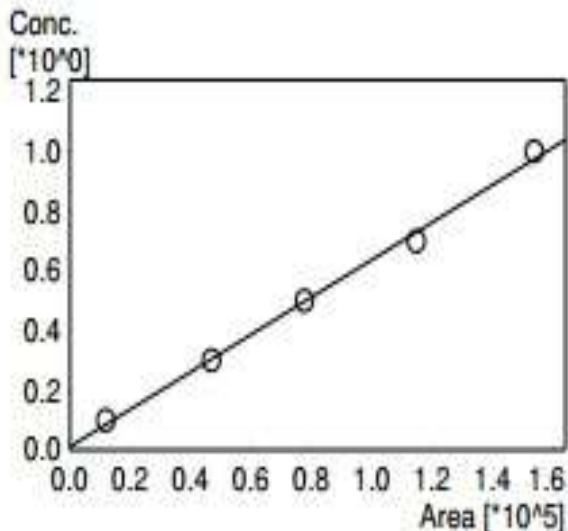
#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	15416.0	15416
		11691.2	11691
		13398.8	13399
2	0.300	48520.3	48520
		43299.7	43300
		47467.0	47467
3	0.500	84096.8	84097
		76200.1	76200
		78984.1	78984
4	0.700	109642.4	109642
		118834.7	118835
		112280.8	112281

ID# : 5
 Name : Ác. Valérico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=5.58244e-006*x+0.0175738$
 Rr1=0.9998288 Rr2=0.9996576
 MeanRF:6.14652e-006 RFSD:1.09732e-006 RFRSD:17.8527
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	11631.6	11632
		18285.3	18285
		11618.2	11618
2	0.300	47792.8	47793
		58999.3	58999
		46731.2	46731
3	0.500	81109.5	81110
		83724.2	83724
		99326.4	99326
4	0.700	133644.0	133644
		113233.1	113233
		116187.6	116188

ID# : 6
 Name : Ác. Caprónico
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x)=6.26923e-006*x+0.0119803$
 Rr1=0.9981791 Rr2=0.9963615
 MeanRF:6.60799e-006 RFSD:9.76597e-007 RFRSD:14.779
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 WeightedRegression : None
 Detector Name : RID-10A



#	Conc (Ratio)	Area	Area
1	0.100	11944.1	11944
		42178.1	42178
		38352.8	38353
2	0.300	60403.6	60404
		75409.5	75409
		90712.4	90712
3	0.500	67068.3	67068
		100669.9	100670
		113951.4	113951
4	0.700	129624.1	129624
		161471.8	161472
		147972.6	147973

APÊNDICE B- Resultados do experimento exploratório de variação do pH e Condutividade

No início dos experimentos foi realizado uma curva de padronização das concentrações de ácido capróico por pH, condutividade, conforme Tabela 16 abaixo:

Tabela 16: Variação de ácido capróico com controle de pH e Condutividade.

n	Solução ácido capróico (Scap) inicial		Água destilada (Ade) utilizada						927	g/L	
	C _{Scap} g/L	mmol	HCap mmol	Cap ⁻ mmol	V _{Scap,i=n-1} ml	V _{Ade} ml	V _{Scap,i=n} ml	ΔC _{scap} g/L	pH [-]	H ⁺ mol	Cond. μS/cm
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0	50	0	0.00	6.51	0.0E+00	84.0
1	9.18	79.81	79.28	0.53	0.5	50	50.5	0.00	2.71	1.9E-03	491.0
2	8.35	72.62	72.10	0.52	50.5	5	55.5	0.83	2.74	1.8E-03	463.8
3	7.66	66.62	66.06	0.56	55.5	5	60.5	0.69	2.81	1.5E-03	468.8
4	7.08	61.53	60.93	0.61	60.5	5	65.5	0.58	2.88	1.3E-03	475.8
5	6.14	53.38	52.90	0.48	65.5	10	75.5	0.94	2.84	1.4E-03	458.3
6	5.42	47.14	46.63	0.51	75.5	10	85.5	0.72	2.92	1.2E-03	440.5
7	4.39	38.20	37.69	0.52	85.5	20	105.5	1.03	3.02	9.5E-04	425.2
8	3.42	29.74	29.40	0.34	105.5	30	135.5	0.97	2.95	1.1E-03	385.8

9	2.50	21.73	21.43	0.30	135.5	50	185.5	0.92	3.03	9.3E-04	343.4
10	1.62	14.12	13.72	0.39	185.5	100	285.5	0.88	3.34	4.6E-04	298.1
11	1.38	12.01	11.70	0.31	285.5	50	335.5	0.24	3.31	4.9E-04	297.4
12	1.06	9.25	9.05	0.20	335.5	100	435.5	0.32	3.23	5.9E-04	226.0
13	0.73	6.34	6.20	0.14	435.5	200	635.5	0.33	3.24	5.8E-04	198.2
14	0.365	3.17	3.017	0.154	50	50	100	0.36	3.59	2.6E-04	169.1
15	0.182	1.59	1.420	0.166	100	100	200	0.18	3.95	1.1E-04	150.4
16	0.091	0.79	0.656	0.136	200	200	400	0.09	4.20	6.3E-05	125.2
17	0.046	0.40	0.256	0.140	50	50	100	0.05	4.62	2.4E-05	122.9
18	0.023	0.20	0.115	0.083	100	100	200	0.02	4.74	1.8E-05	98.8

C_{Scap} – Concentração da Solução de Ácido Capróico.

$HCap$ – Concentração de Ácido Capróico.

Cap^- - Concentração de Caproato.

Ade – Água Destilada.

$V_{Scap,i=n-1}$ – Volume da Solução de Ácido Capróico.

V_{Ade} – Volume de Água Destilada

$V_{Scap,i=n}$ – Volume Total da Solução de Ácido Capróico.

ΔC_{Scap} – Variação da Concentração de Ácido Capróico.

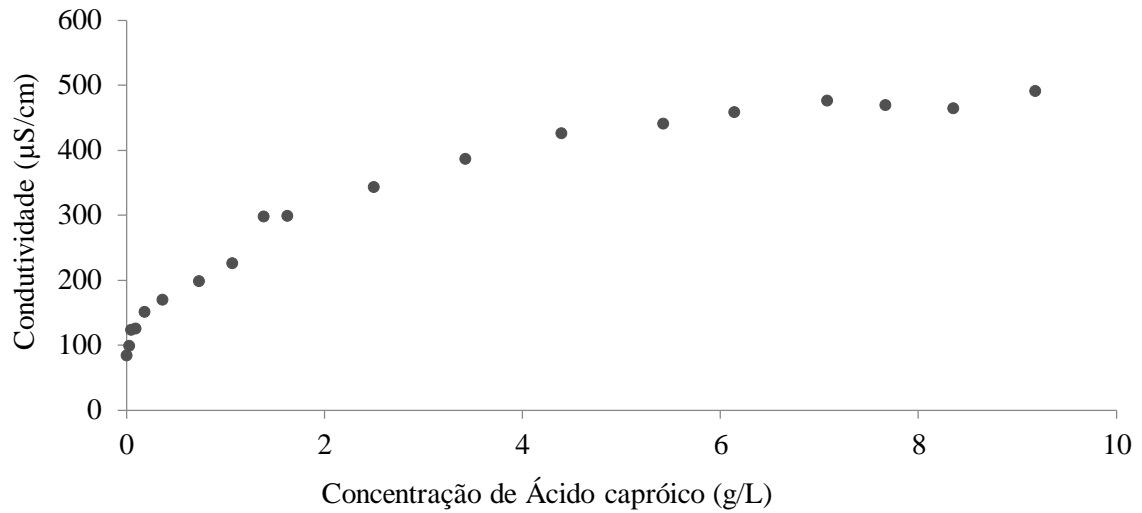
H^+ - Concentração de H^+ .

Cond. – Condutividade.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

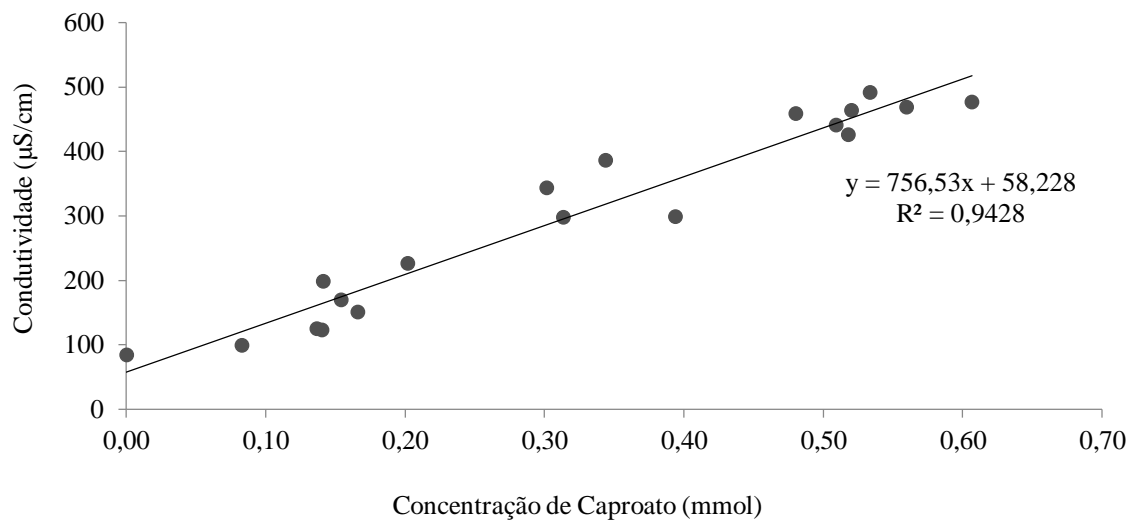
Conforme a Tabela 16 foi realizado a plotagem da concentração de ácido capróico por pH e condutividade conforme Figuras 28, 29, 30, 31.

Figura 28 - Concentração de ácido capróico X Condutividade.



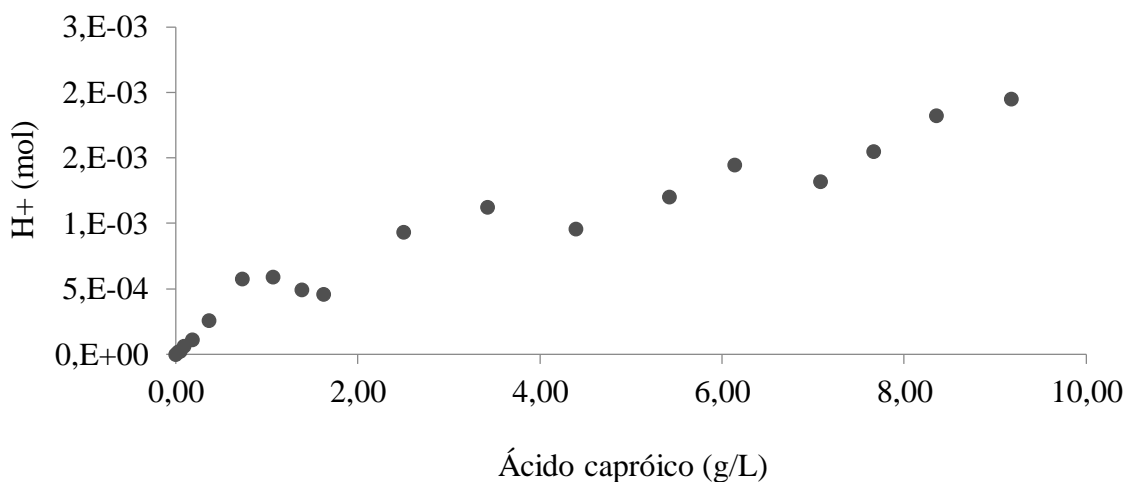
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Figura 29 - Concentração de caproato X Condutividade.



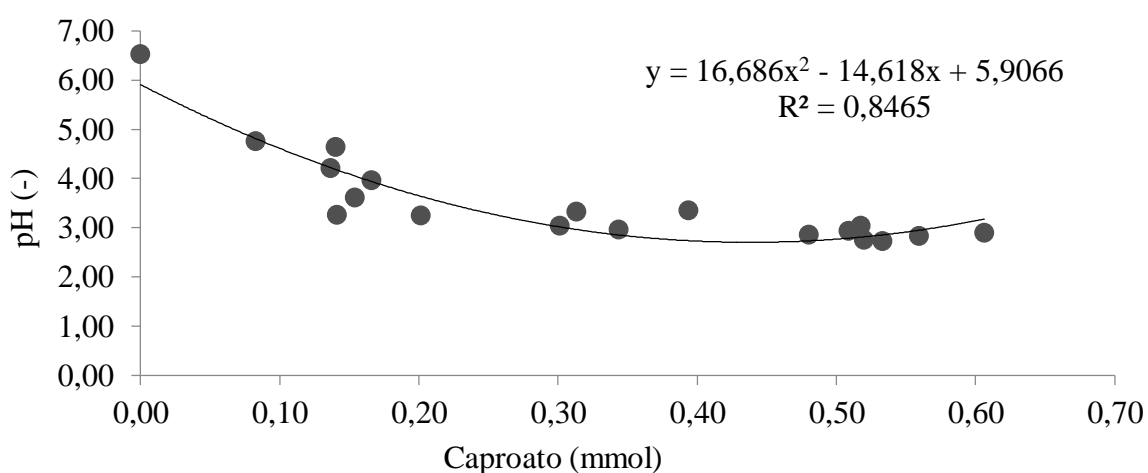
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Figura 30 - Concentração de ácido capróico X Concentração de H+.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Figura 31 - Concentração de caproato X pH.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Nas Figuras 27 e 28 mostra que existe uma dependência entre a concentração de ácido capróico e a condutividade monitorada. Nas Figuras 29 e 30 mostra que existe uma dependência entre a concentração de ácido capróico e o pH monitorado. Portanto, segundo (YANG *et al.*, 1991), o pH é um parâmetro que possui um efeito sobre o coeficiente de extração, para extratores de amina, pois geralmente reage e forma pares de íons com ácido carboxílicos sem dissociar (KING *et al.*, 1992). Demonstrando assim, que pode interferir no processo extrativo do ácido capróico, sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre a sua interferência.

APÊNDICE C Monitoramento exploratório do pH nos experimentos realizados.

Segundo trabalhos realizados anteriormente por Steinbusch, (2010) e Kenealy et al., (1985), o rendimento da produção de ácido caproico é maior em pH próximo de 7,0, contudo a produção de ácido caproico pode também ocorrer em pH baixo (aproximadamente 5,5) (AGLER *et al.*, 2012; VASUDEVAN; RICHTER; ANGENENT, 2014) e pH 5,3 (CAVALCANTE, 2016). Assim como descrito em outras pesquisas (AGLER *et al.*, 2012; ANGENENT *et al.*, 2016; CAVALCANTE, 2016; SPIRITO *et al.*, 2014), manter condição de pH baixo é uma alternativa operacional ideal para inibição da atividade metanogênica, em sistemas anaeróbios do tipo caprogênicos inoculados com culturas mistas. Além das vantagens operacionais para produção de ácido caproico a utilização de pH baixo no processo é que a maioria dos ácidos presentes no meio aquoso estará na forma não ionizada gerando assim um gradiente de pH suficiente no processo de extração e re-extração.

Tabela 17: Controle de pH dos experimentos.

Metodologia/Experimentos		Efluente		Alcalina	
		pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
Variação da velocidade interna aplicado nas membranas	1	3,08	4,65	9,66	9,00
	2	3,24	4,92	9,66	9,24
	3	2,86	4,82	8,87	8,71
	4	3,13	4,89	8,82	8,39
	5	3,23	4,27	9,01	8,44
Variação da velocidade externa com concentração afluente constante	6	3,53	3,74	-	-
	7	4,35	3,85	9,10	8,99
	8	-	-	9,68	-
Variação da velocidade externa aplicado nas membranas com efluente real	9	5,46	5,60	9,38	9,20
	10	5,45	5,78	9,43	9,01
	11	5,41	5,68	9,12	8,80
	12	5,42	6,49	9,02	8,64
Variação da velocidade externa com concentração afluente constante utilizando efluente real.	13	5,57	5,63	9,38	9,17
	14	5,38	5,45	8,96	8,53
Avaliação da saturação da solução alcalina	15	5,49	6,55	9,20	8,89
				9,20	9,05
Avaliação do “efeito de fouling”	16	3,22	3,50	9,00	8,89

- Pontos sem amostragem.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

No decorrer dos experimentos foram monitorados de forma exploratória o valor do pH das soluções ácidas (efluentes sintético e real) e das soluções alcalinas no início e ao final dos experimentos realizados, conforme Tabela 16. Esse parâmetro foi observado para fins comparativos com (HORIUCHI *et al.*, 1999; WU; YANG, 2003).

Observa-se com os resultados desse controle que existe uma variação do pH nas soluções utilizadas. Nas soluções ácidas ocorre o consumo dos ácidos não dissociados que ocasionam o aumento do pH na solução. Nas soluções alcalinas ocorre o consumo do OH^- que ocasiona a diminuição do pH na solução, conforme está descrito no trabalho de (XU *et al.*, 2015).

Os resultados mostram que os parâmetros operacionais utilizados para a produção de ácido capróico também são os mesmos a serem utilizados para melhoria na eficiência da extração. Segundo Ge *et al.*, (2015) afirma que, em pH 5,5 o ácido caproico não dissociado será tóxico em concentrações superiores a 7,5 mM e de acordo com (Weimer e Nerdahl (2015); Weimer, (1993), em pH 5,7, o ácido caproico não dissociado será tóxico em concentrações superiores a 6,9 mM. Portanto, a eficiência desse método está associada ao controle da concentração de equilíbrio entre as fases ácida e básica no meio líquido que para um sistema efetivo produção/extração deve ser operado com gradiente de pH entre, 5,5 – 5,7, solução ácida e valores acima de 9,0 para a solução alcalina.

APÊNDICE D – Levantamento de taxas de extração na literatura.

Neste apêndice foi realizada uma busca de dados das taxas de extração de artigos mais recentes, conforme Tabela 18, e que demonstram a utilização das membranas para melhora na produção de ácidos carboxílicos.

Tabela 18: Levantamento de dados de extração na literatura.

Referências	Ácido Carboxílico	Eficiência (%)	Taxa de Extração g/(h.m²)
TUGTAS, 2014	Acético	41	7,34
GE, 2015^g	Capróico	87	0,01
GE, 2015^h	Capróico	79	0,02
KUCEZ, 2016	Capróico	95	0,02
AGLER, 2012	Capróico	97	0,02
JIN & YANG, 1998	Propiônico	88	0,36
FREITAS, 2016	Capróico	38	1,05

^g Utilizada membrana com área superficial de 4,64 m²

^h Utilizada membrana com área superficial de 1,62 m²

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

APÊNDICE E – Gráficos de concentração dos experimentos realizados.

Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução pura

Tabela 19: Concentrações de ácido capróico nas soluções ácidas e alcalinas para os experimentos 1,2,3,4 e 5.

Experimento 1 9,2 m/dia		Experimento 2 18,3 m/dia		Experimento 3 36,6 m/dia		Experimento 4 73,3 m/dia		Experimento 5 109,9 m/dia	
Conc. Sol. Ácida (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Sol. Ácida (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Sol. Ácida (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Sol. Ácida (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Sol. Ácida (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)
2075,4	23,3	1947,2	121,4	2000,0	151,5	2000,0	121,4	2000,0	121,4
1600,3	1350,6	1099,0	758,6	929,8	702,1	1720,9	1007,5	- ^a	1297,8
1315,2	2656,1	829,9	1072,4	730,0	1012,0	1313,7	1072,4	1607,8	1509,8
699,8	3085,9	545,2	1600,3	469,8	1027,1	959,2	1034,6	1381,6	1441,9
437,7	2663,6	398,1	1826,5	303,4	1464,5	370,2	- ^a	- ^a	- ^a
282,3	2957,7	207,7	1705,8	170,7	- ^a	457,3	1185,5	883,1	1441,9
179,7	- ^a	200,9	- ^a	128,5	2105,5	219,0	1653,0	- ^a	1502,2
130,0	2377,0	128,5	- ^a	- ^a	2037,7	190,3	1871,7	571,9	1728,5
77,2	2739,0	92,3	2392,1	- ^a	2761,6	- ^a	2015,0	336,6	1954,7

^a Problemas na amostragem

Nota: ◆ velocidade de 9,2 m/dia, ■ velocidade de 18,3 m/dia, ▲ velocidade de 36,6 m/dia, × velocidade de 73,3 m/dia, ✕ velocidade de 109,9 m/dia.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando efluente real.

Tabela 20: Concentrações de ácido capróico das soluções efluentes do biorreator e soluções alcalinas para os experimentos 9, 10, 11, 12.

Tempo (h)	Experimento 9		Experimento 10		Experimento 11		Experimento 12	
	Q = 54,9 m/dia				Q = 109,9 m/dia			
	Conc. Efluente (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Efluente (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Efluente (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Efluente (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)
0	182	0,0	2614	40,2	174	159,9	2538	0,0
0,2	197	- ^b	2520	- ^b	149	- ^b	2517	- ^b
0,4	200	365,9	2487	95,8	145	267,0	2515	293,2
0,7	194	- ^b	2143	- ^b	135	- ^b	2672	- ^b
0,9	178	1247,1	2195	863,7	124	689,5	2291	745,6
1,1	161	- ^b	1991	- ^b	127	- ^b	2195	- ^b
1,3	156	1388,0	2080	1069,8	112	1107,7	2059	1419,8
1,6	150	- ^b	1832	- ^b	113	- ^b	1923	- ^b
1,8	146	- ^b	1798	- ^b	98	- ^b	1787	- ^b
2	127	1831,9	1719	1262,2	100	1241,0	1562	1747,1

^b Pontos sem amostragem.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando um efluente real com concentração afluente constante

Tabela 21: Concentrações de ácido capróico das soluções efluentes do biorreator e soluções alcalinas para os experimentos 13, 14.

Experimento 13 27,5 m/dia		Experimento 14 109,9 m/dia	
Conc. Final (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)	Conc. Final (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina (mg/L)
2296	337,0	2262	331,1
1787	- ^c	2099	- ^c
1311	395,5	2503	1270,4
1813	- ^c	2305	- ^c
1650	1006,2	2180	2291,0
1548	- ^c	2367	- ^c
1459	2339,5	2527	2986,5
1661	- ^c	2133	- ^c
1195	3621,3	2114	- ^c
1781	- ^c	2246	3947,1
1674	5206,3	- ^c	- ^c
1602	- ^c	- ^c	- ^c
1482	6088,1	- ^c	- ^c

^c Pontos sem amostragem.

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

Avaliação do efeito de saturação da solução alcalina.

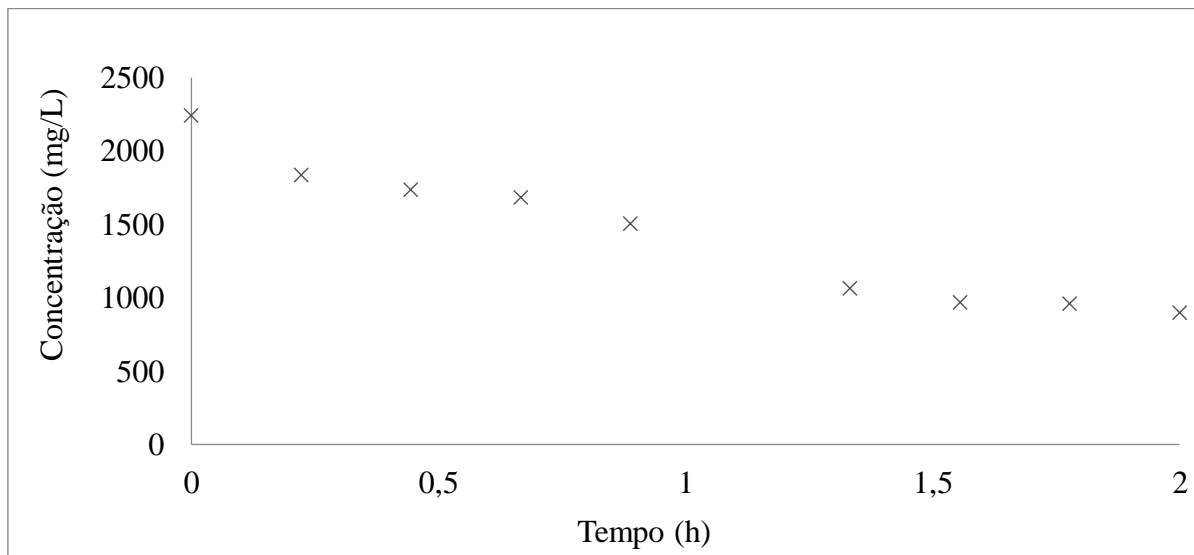
Tabela 22: Concentrações de ácido capróico da solução ácida (efluente real) e solução alcalina para o experimento 15.

Experimento 15		
109,9 m/dia		
Tempo (h)	Conc. Efluente real (mg/L)	Conc. Sol. Alcalina(mg/L)
0	1474	116
1	1507	1008
2	1581	1933
3	1487	2679
4	1390	3429
5	1478	3579
6	1401	5579
22	1097	11546
24	1162	12963
MUDANÇA DA SOLUÇÃO ALCALINA		
24	1162	116
26	1155	4699
29	1079	5920

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2016).

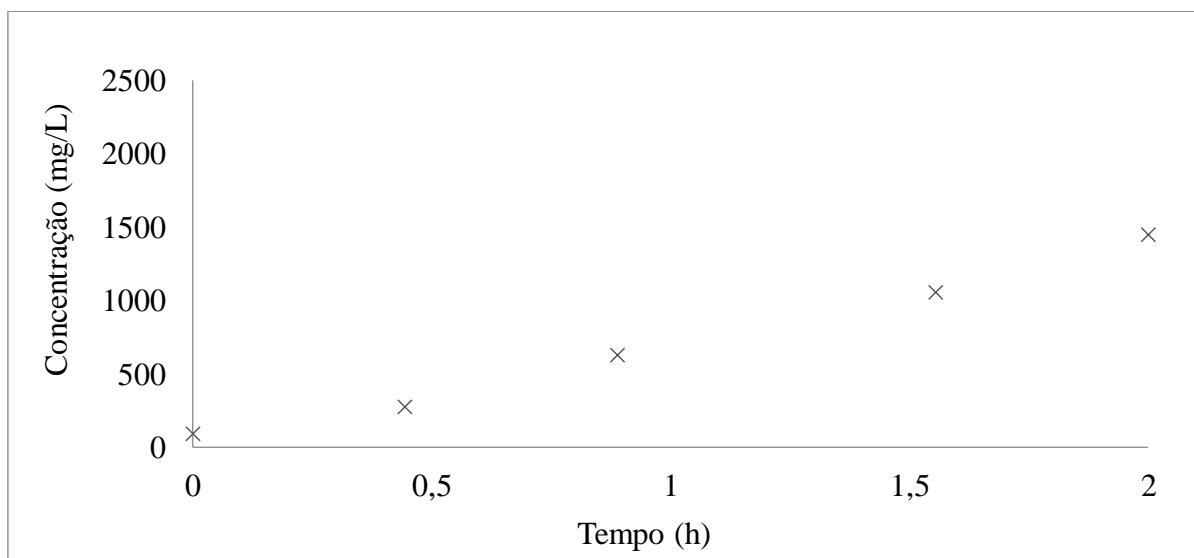
Avaliação do “Efeito de Fouling”.

Figura 302 - Resultado da concentração de ácido capróico (HPLC) na solução ácida utilizando efluente A.



Nota: x velocidade de 73,3 m/dia.

Figura 313 - Resultado da concentração de ácido capróico (DQO) na solução alcalina.

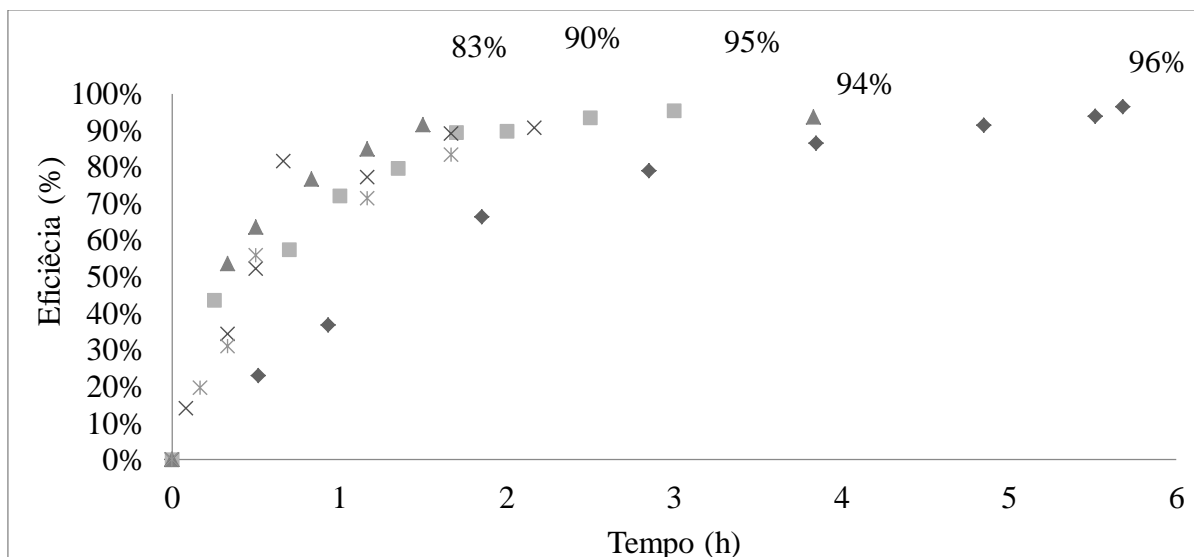


Nota: x velocidade de 73,3 m/dia.

APÊNDICE F – Gráficos de eficiência dos experimentos realizados.

Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução pura

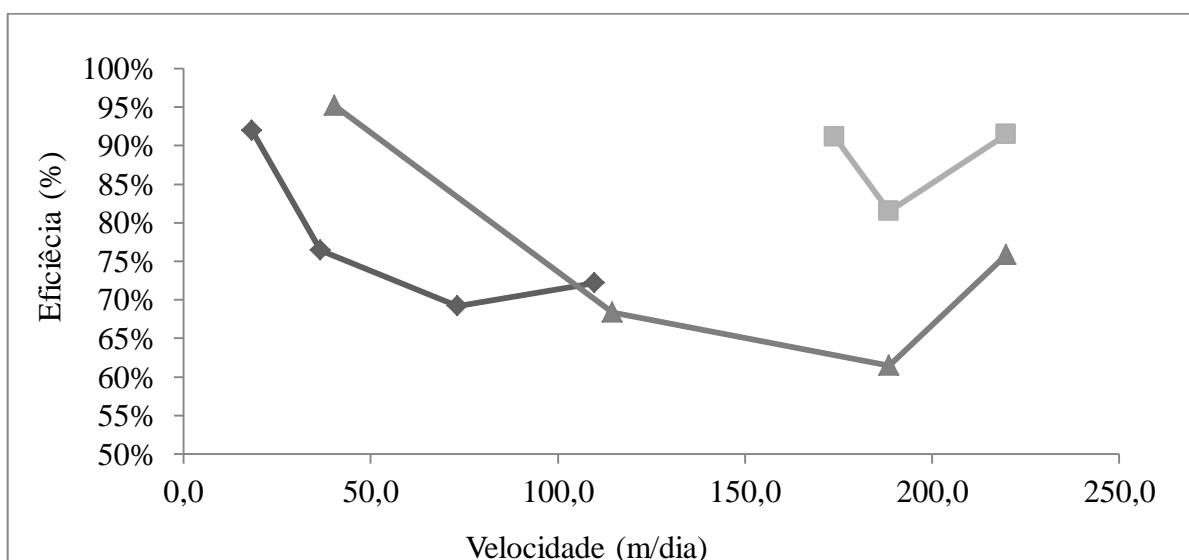
Figura 324 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com variação da velocidade externa em fluxo fechado utilizando efluente A.



Nota: ◆ velocidade de 9,2 m/dia, ■ velocidade de 18,3 m/dia, ▲ velocidade de 36,6 m/dia, × velocidade de 73,3 m/dia, X velocidade de 109,9 m/dia.

Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando uma solução pura com concentração afluente constante.

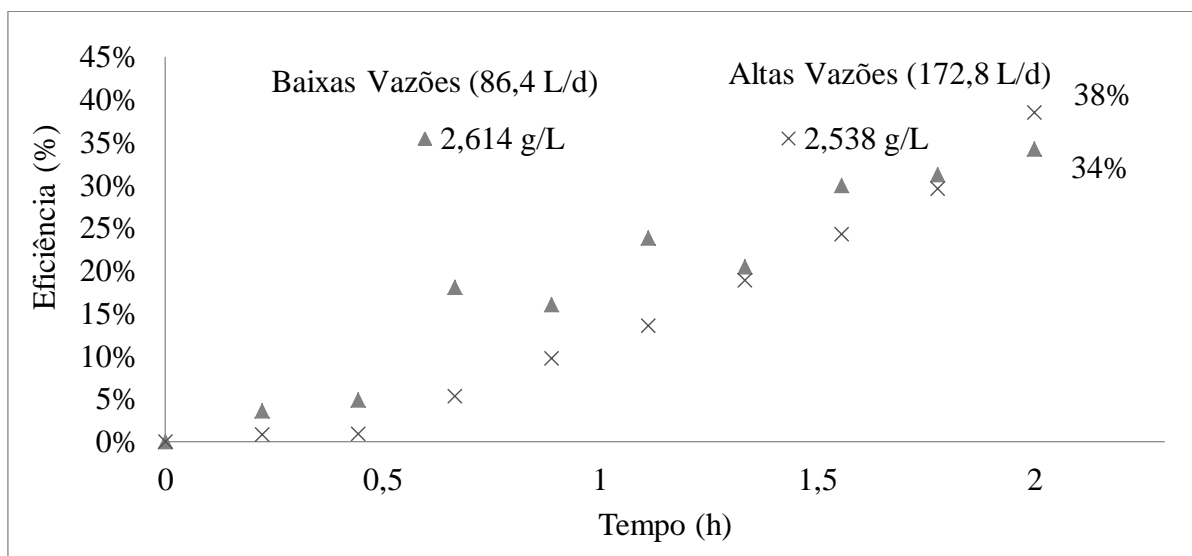
Figura 35 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com variação da velocidade externa em fluxo aberto utilizando efluente A.



Nota: ◆ concentração afluente de 2,0 g/L; ■ concentração afluente de 1,0 g/L; ▲ concentração afluente de 0,6 g/L.

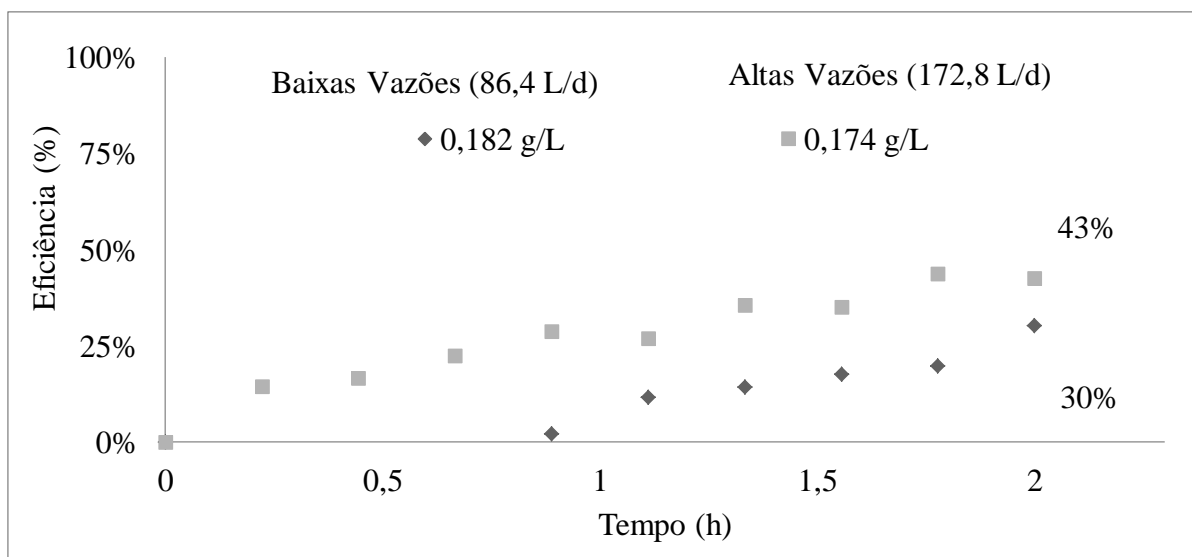
Avaliação do efeito da velocidade externa utilizando efluente real.

Figura 36 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com recirculação utilizando efluente oriundo de um biorreator concentração alta.



Nota: ■ velocidade de 54,9 m/dia para as concentrações altas, × velocidade de 109,9 m/dia para as concentrações altas.

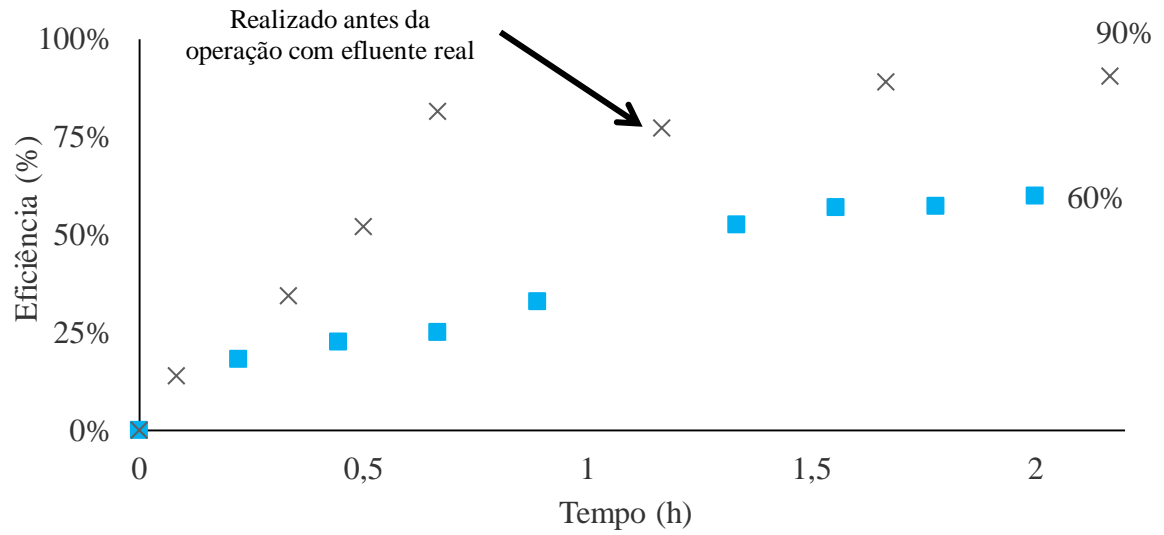
Figura 37 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos com recirculação utilizando efluente oriundo de um biorreator concentração baixa.



Nota: ◆ velocidade de 54,9 m/dia para as concentrações baixas, ▲ velocidade de 109,9 m/dia para concentrações baixas.

Avaliação do “Efeito de Fouling”

Figura 38 - Resultado da eficiência de extração de ácido capróico nos experimentos utilizando efluente A.



Nota: x velocidade de 73,3 m/dia.