Universidade Federal do Triângulo Mineiro Departamento de Engenharia Química

Disciplina: Operações Unitárias IV





LIXIVIAÇÃO/EXTRAÇÃO

Prof^a Sandra Cristina Dantas

sandra.dantas@uftm.edu.br

LIXIVIAÇÃO (SÓLIDO-LÍQUIDO) E EXTRAÇÃO (LÍQUIDO-LÍQUIDO)

UFIM

(Capítulo 20 McCabe, Smith and Harriot, Fifth Edition, 1993)

Nesse capítulo discutiremos os métodos de remoção ou separação de um soluto por meio de um solvente ou uma solução. Essa técnica é, usualmente, subdividida em <u>duas categorias</u>.

A primeira, denominada de lixiviação (leaching) ou extração sólido-líquido, o solvente é utilizado para dissolver um ou mais constituintes solúveis presentes no superfície/interior de uma matriz porosa (sólido).

A segunda, chamada de **extração líquida (extraction)**, e nesse caso, o solvente escolhido é utilizado para separar dois líquidos miscíveis. Na extração líquida o solvente deve dissolver preferencialmente um componente da mistura líquida original, e devemos ter ao final, necessariamente, duas fases líquidas imiscíveis, o que vale dizer que o solvente é <u>parcialmente miscível</u> nos componentes da mistura inicial.

LIXIVIAÇÃO (Leaching)

Em geral, os sólidos isentos de soluto (INERTE), são insolúveis no solvente



1 - Introdução

Muitas substâncias biológicas, inorgânicas e orgânicas encontram-se presentes em diferentes misturas com constituintes sólidos.

Na lixiviação, o solvente puro ou não, com determinadas características (seletividade), é convenientemente misturado ao sólido, <u>previamente preparado</u>, como objetivo de remover um soluto desejável ou indesejável (quando o interesse é purificar o sólido).

Estado de equilíbrio é alcançado quando a fração de soluto na solução retida com os sólidos que sedimentaram <u>FOR IGUAL</u> a fração de soluto na solução sobrenadante (isenta de partículas). Nesse caso a solubilidade do soluto no solvente é <u>considerada infinita</u>.

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

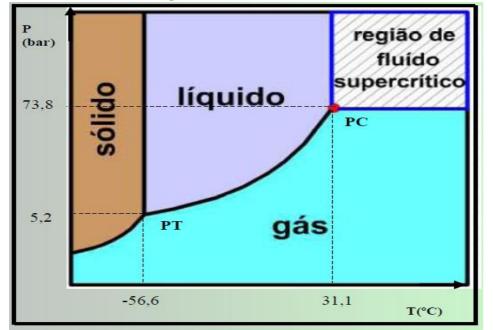


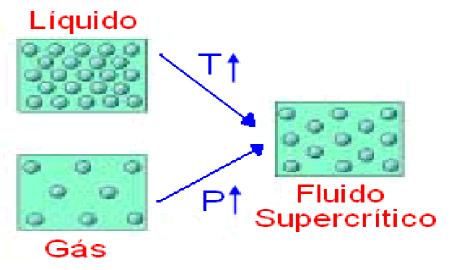
- Uma tecnologia limpa muito difundida é a extração com fluido supercrítico (ESC), que é uma aplicação potencial na área de produtos naturais intensamente investigada durante as duas últimas décadas.
- A extração de produtos naturais utilizando gases densos como solventes vem sendo estudada há alguns anos. Esse processo apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de compostos de alto valor agregado com elevado grau de pureza, sem a necessidade de uma etapa adicional para a remoção de solventes, como é comum nos processos convencionais.

FLUIDO SUPERCRÍTICO

- > Fluidos supercríticos são definidos como qualquer substância mantida acima da sua temperatura e pressão crítica.
- A temperatura crítica (Tc) é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão.
- > Acima de Pc, as propriedades do líquido e do gás se tornam idênticas, e este gás, altamente denso, é denominado fluido crítico.

Diagrama de fases (Pressão versus Temperatura) para o CO2





Fluidos supercríticos difundem com um gás e dissolvem com um líquido.

- A densidade de um fluido supercrítico pode ser mudada pela variação da pressão aplicada sobre o fluido. Assim, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre a dos gases e dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas.
- > As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre um gás e um líquido típicos:
- Por exemplo: dissolve uma variedade de materiais exatamente como fazem os líquidos convencionais, mas com o poder de penetração dos gases. Como consequência, a extração com fluido supercrítico é um processo rápido e eficiente.
- > Os fluidos supercríticos apresentam viscosidade baixa como a de um gás, alta densidade como os líquidos e difusão intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade.
- São prontamente adaptáveis a muitas separações difíceis, não somente por permitir a separação de materiais instáveis termicamente, a baixas temperaturas, mas também devido a alta compressibilidade e solubilidade exponencial, e ainda efetuar separações com pequenas variações de pressão.

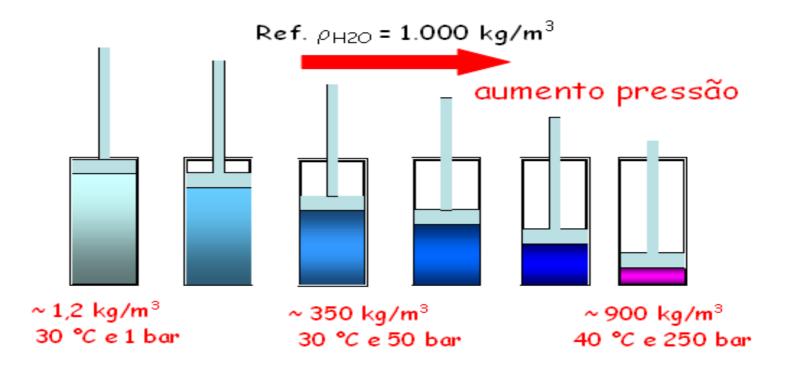
 \triangleright Em alimentos e produtos farmacêuticos, o dióxido de carbono (CO_2) é o fluido mais utilizado como solvente, seja como fluido supercrítico ou líquido subcrítico, uma vez que suas características se assemelham a de um solvente ideal.

O maior problema relativo a extração com solventes orgânicos caracteriza-se pela:

- Dificuldade de remoção total dos resíduos de solventes presentes nos extratos. Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável.
- Devido à toxicidade, à capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e aroma do extrato obtido.
- Uma vantagem da ESC é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado.
- > Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico.

Compressão do Ar





Principal vantagem: alta seletividade dos fluidos supercríticos e soluto isento de solvente.

Principal desvantagem: dificuldades de se operar, com segurança, com pressões elevadas e custos de recompressão.

Aplicações da lixiviação

Alguns exemplos da operação de LIXIVIAÇÃO aplicada ao processamento de alimentos e produção de óleos essenciais/aromáticos:

- Extração do açúcar da beterraba com água quente;
- Separação de óleo de sementes de cereais (amendoim, soja, algodão, girassol, milho etc) com solventes orgânicos (hexano, acetona, éter etc);

Derivados de petróleo: tóxicos e inflamáveis

Na indústria farmacêutica ou de cosméticos, muitos produtos são obtidos por lixiviação (solventes orgânicos, arraste de vapor de água e fluidos supercríticos) de raízes, talos ou folhas de plantas;

Atóxicos e não inflamáveis

Na produção de café solúvel ou instantâneo, na qual as sementes torradas e moídas são lixiviadas com água quente.

Produção de óleo de soja

Armazenamento: secagem dos grãos da umidade de colheita (faixa de 18%) para umidade abaixo de 13% (reduzir a atividade da água)

$$Umidade = X = \frac{massa \ água}{massa \ grão \ seco}$$

Preparação: <u>pré-limpeza</u> (sujeiras); <u>descascamento</u> (remoção do "filme"); <u>condicionamento</u> com aquecimento entre 55 e 60 °C (facilitar a extração); <u>trituração e laminação</u> (preparar o sólido para a extração) e <u>cozimento</u> (rompimento da parede celular para facilitar a saída do óleo).

Extração: Extração do óleo bruto (prensagem mecânica); Extração com solvente orgânico; Destilação da miscela (óleo + solvente); Dessolventização e tostagem do farelo (remoção de óleo e solvente da torta) e Recuperação do solvente (colunas de absorção).

Refino do óleo bruto: <u>Degomagem</u>; (centrífugas); <u>Neutralização</u> (remoção de ácidos graxos com álcalis); <u>Branqueamento</u> (remoção de pigmentos por adsorção) e <u>Desodorização</u> (vapor de H₂O p/ remoção de sabores e odores indesejáveis).

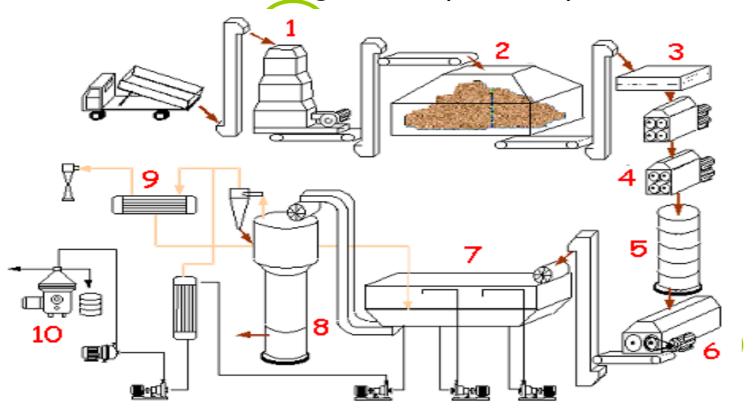
Hexano x Etanol para extração de óleos de grãos de cereais

Hexano satisfaz uma série de exigências de um solvente apropriado:

- O Dissolve com facilidade óleo, sem interagir com outros componentes do grãos;
- O Possui baixa temperatura de ebulição (faixa de 70 °C), é imiscível na água e não forma azeótropo

10

Fluxograma simplificado produção de óleo de cereais







- 3-Pré-limpeza
- 4-Moinhos quebrador
- 5-Condicionador
- 6-Laminador

7-Extratores

- 8-Dessolventizador tostador
- 9-Destilação
- 10-Degomagem

Pesquisas em desenvolvimento:

- a) Degomagem substituição de centrífugas por separação por membranas
- b) Extração com etanol em substituição ao hexano
- c) Aplicação de enzimas para a extração do óleo

<u>Obs</u>: O hexano (C_6H_{14}), uma substância apolar, dissolve muito bem óleos e gorduras (apolares). Já a água (polar) solvata muito bem ácidos e bases, pois a ligação entre estas substâncias são polares.



Aplicações da lixiviação



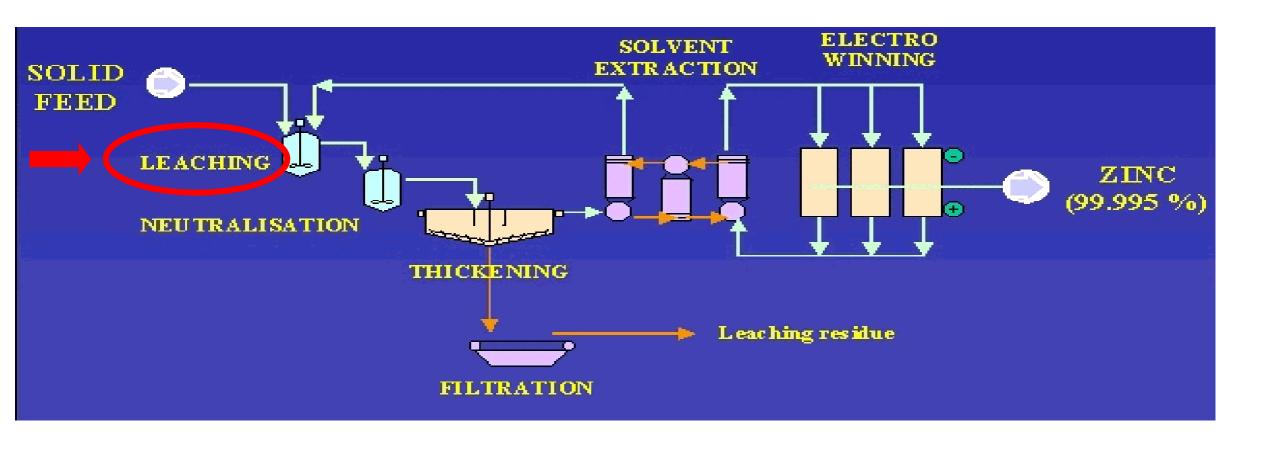
Alguns exemplos da operação de LIXIVIAÇÃO aplicada ao processamento mineral

Muitos metais importantes encontram-se misturados com uma quantidade muito grande de constituintes indesejáveis (minerais de ganga) e a lixiviação, é uma das operações de concentração, utilizada para separar diversos desses metais na forma de sais solúveis.

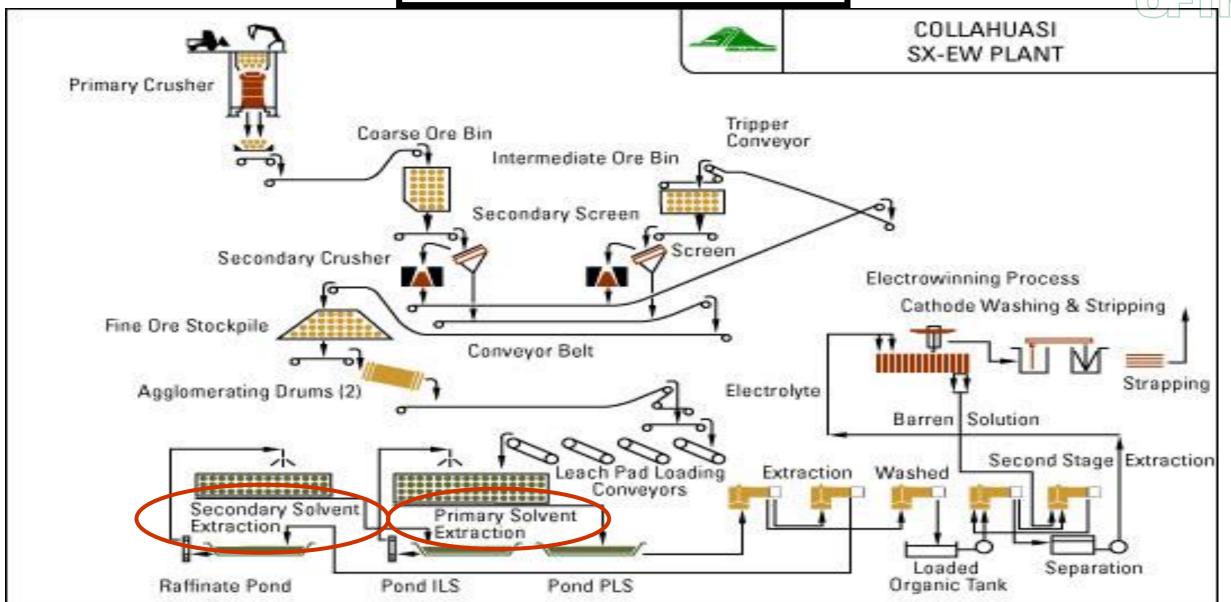
- > Sais de cobre são lixiviados de outro minerais com solução aquosas de ácido sulfúrico ou solução amoniacal;
- > Sais de **níquel** e **cobalto** são lixiviados com misturas de ácido sulfúrico+amônia+oxigênio;
- > O ouro é lixiviado do mineral com solução aquosa de cianeto de sódio.

Processamento Mineral: Produção de ZINCO





Processamento Mineral: Produção de OURO



Fatores ou variáveis relevantes na <u>LIXIVIAÇÃO</u> (eficiência separação):



Variáveis dependentes:

- Vazão ou taxa de solvente
- Velocidade ou taxa de extração e drenagem da solução
- > Retenção de soluto na matriz porosa

Variáveis independentes:

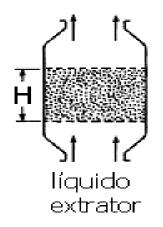
- > Tipo de solvente (quanto MAIOR a solubilidade do soluto no solvente MELHOR)
- > Temperatura de operação (o AUMENTO da temperatura reduz a viscosidade da solução AUMENTANDO a taxa de extração e facilita a drenagem)
- Tamanho das partículas:

- 1) Quando MENOR as partículas MAIOR a área específica e MAIOR a taxa de extração
- Partículas MUITO pequenas AUMENTA o tempo de sedimentação ou de processamento (somandose a isso a possibilidade de arraste de finos)

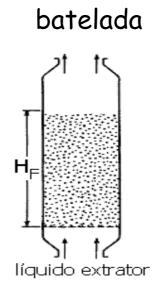
Etapas preliminares relevantes na operação de lixiviação:

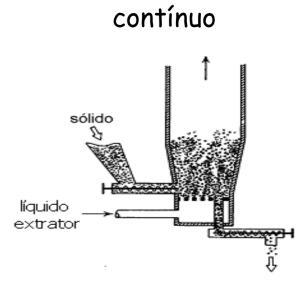


- > Preparação do sólido (moagem, corte em lâminas, etc)
- Escolha do solvente ou solução extratora (seletividade, toxicidade, operações posteriores de recuperação e reciclo da solução)



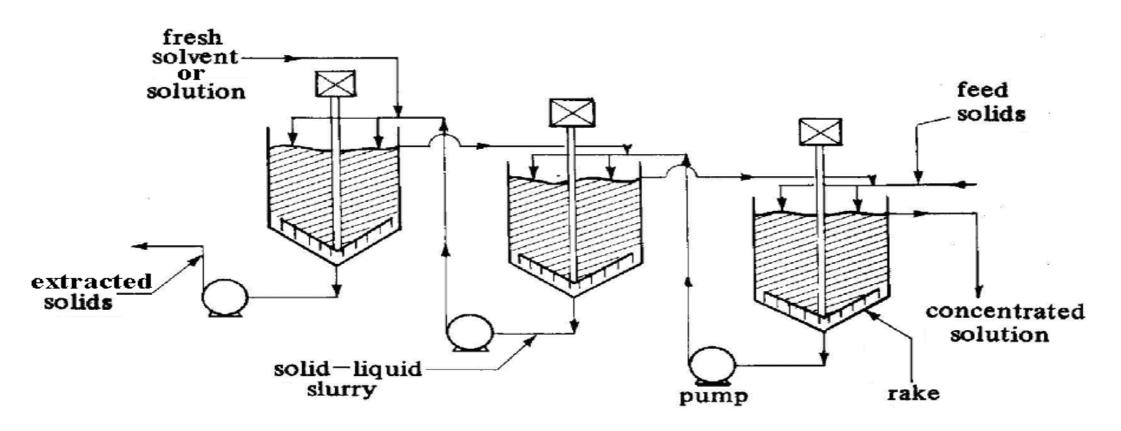
Lixiviação com a percolação do solvente ou solução extratora no leito fixo





Lixiviação multiestágios contracorrente empregando espessadores



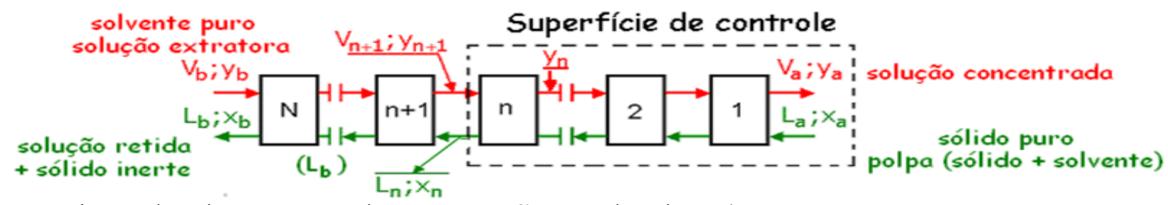


utilizando espessadores (thickeners)

Lixiviação contínua em estágios com fluxos contracorrentes

(Capítulo 20 - McCabe, Smith and Harriot fifth Edition, 1993)

Os estágios são numerados no sentido do fluxo de sólidos, como ilustra a figura a seguir. Usualmente, assume-se que o sólido inerte (sólido isento do soluto) é insolúvel no solvente extrator e que a taxa de sólido inerte é constante ao longo dos estágios. Como o sólido é preparado (usualmente submetido à moagem), o mesmo retém uma determinada quantidade de líquido/solução na etapa de sedimentação. Essa solução retida que vai sendo transferida de um estágio para outro pode ser constante ou variável com a concentração de soluto na solução.



V = taxa mássica de solução sobrenadante ou overflow [kg de solução/tempo]

L = taxa de solução retida no sólido sedimentado [kg de solução/tempo]

Obs: opcionalmente pode-se trabalhar com taxas mássicas de solvente:

V' e L' = taxa mássica solvente na solução sobrenadante e retida, respectivamente [kg solvente/tempo].

 y_a fração mássica de soluto na solução concentrada ou overflow que sai da bateria de extratores (em V_a)

 y_b fração mássica de soluto na solução extratora à entrada da bateria de extratores (em V_b)

 x_a fração mássica de soluto na solução retida com o sólido à entrada da bateria de extratores (em L_a)

 x_b fração mássica de soluto na solução retida ou underflow no sólido esgotado que sai da bateria de extratores (em L_b)

Solids with solvent Fresh solvent CONTACTING SEPARATION Raffinate Extract

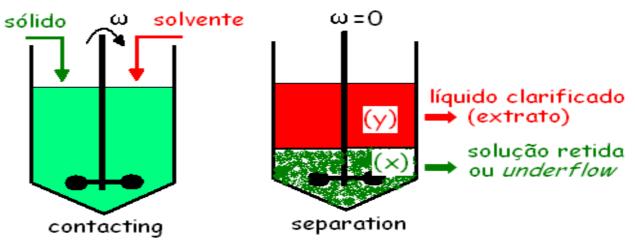
Obs: Em base isenta:

$$X = \frac{X}{1-X}$$
 $Y = \frac{Y}{1-Y}$

Nomenclatura internacional

Raffinate ou refinado: Solução retida na matriz porosa, solução underflow ou ainda L

Extract ou extrato: Solução sobrenadante, solução overflow ou ainda V



Linha de Operação para LIXIVIAÇÃO em estágios com fluxos contracorrentes

Balanço material global para a solução, na superfície de controle:

$$V_{n+1} + L_a = V_a + L_n$$

Balanço material global para o soluto, na superfície de controle:

$$V_{n+1} y_{n+1} + L_a x_a = V_a y_a + L_n y_n$$

Explicitando $\frac{y_{n+1}}{1}$ da equação anterior, teremos:

$$y_{n+1} = \left(\frac{L_n}{V_{n+1}}\right) x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}}$$

Linha de operação para extração sólidolíquido em estágios

Pontos terminais da Linha de Operação:

$$(x_a, y_a) e (x_b, y_b)$$

Considerando que as taxas de solução (retida e sobrenadante), ao longo dos estágios, são constantes, então:

$$L_n \cong L_a \cong L_b \equiv L$$
 e $V_n \cong V_a \cong V_b \equiv V$

o que vale dize que

Cálculo do Número Ideal de estágios (N) para taxa de solução retida na matriz porosa ou solução underflow constante

a) Linha de Operação:

A quantidade de solução retida na matriz porosa é independente da concentração de soluto na solução, assim L, é constante. Linha de Operação é LINEAR.

b) Linha de Equilíbrio:

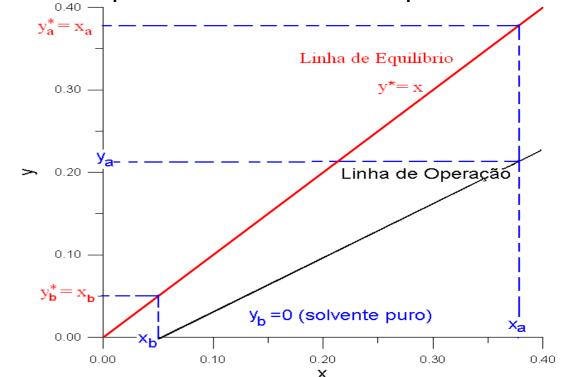
Como y e \times é a fração mássica de soluto na solução overflow e retida ou underflow, respectivamente e, como o estágio é de equilíbrio. Linha de Equilíbrio é LINEAR do tipo:

$$y^* = x$$
 (solubilidade "infinita")

Constatações relevantes :
$$y_a^* = x_a$$
 e $y_b^* = x_b$

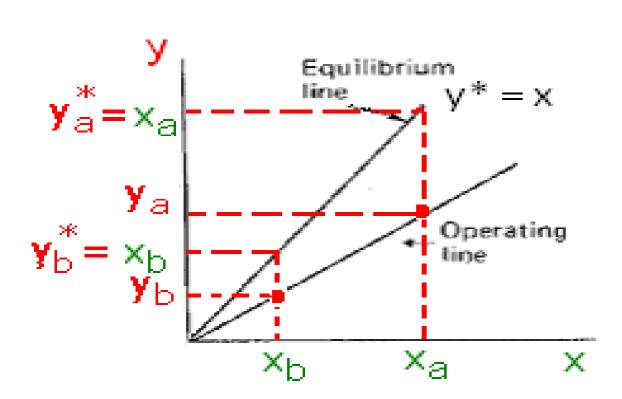
Podemos empregar as expressões de Kremser???

Resposta: SIM



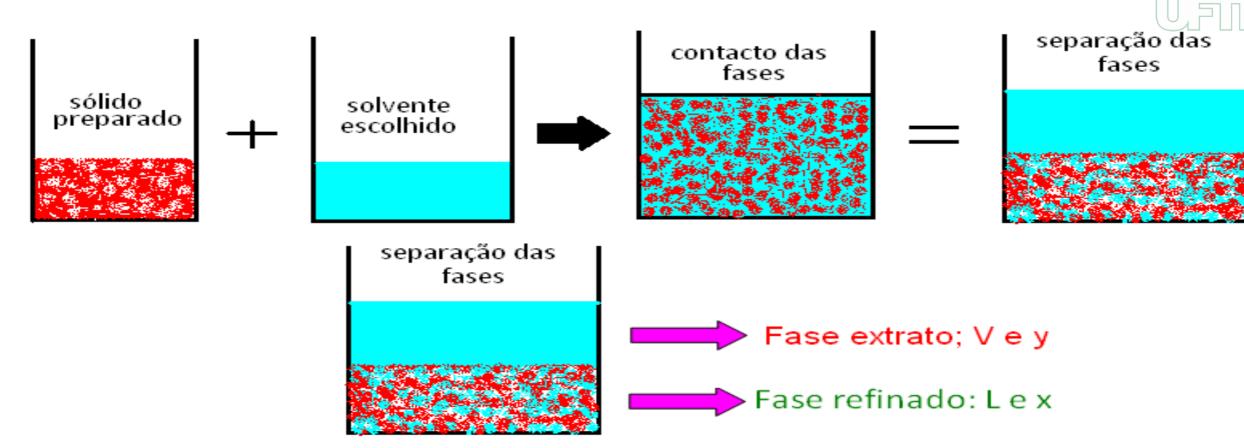
Força motriz (driving force) na lixiviação para a transferência de massa, é similar à destilação, ou seja (soluto se concentra no extrato):

Para LO e LE divergentes como na figura ao lado, por exemplo:



$$N = \frac{\ln \left[\frac{\left(y_b^* - y_b \right)}{\left(y_a^* - y_a \right)} \right]}{\ln \left[\frac{\left(y_a - y_b \right)}{\left(y_a^* - y_b^* \right)} \right]}$$

Nessas condições a constante de equilíbrio será sempre igual a 1, ou seja: m= 1 (solubilidade elevada ou "infinita")



Exemplo 1: Extração de parafina/cera de fibra de celulose com querosene. Duas (2) toneladas por dia de fibra de celulose (para a produção de papel fino) contendo parafina deve sen lixiviadas com querosene numa unidade de extração de estágios com fluxos contracorrentes. Calcular o número ideal de estágios (N) necessários, considerando que a mistura ou polpa a ser tratada contém 75% (peso) de fibra de celulose e 25% (peso) de parafina. O solvente extrator contém 0,05 lbm de parafina/100 lbm de querosene. A polpa de fibra de celulose, após a extração é encaminhada a um evaporador para a remoção de querosene. O evaporador foi projetado para operar com uma mistura contendo no máximo 0,2 lbm de parafina/100 lbm de fibra de celulose pura. A solução overflow esgotada (no primeiro estágio) tem 5 lbm de parafina/100 lbm de querosene. Dados experimentais realizados em laboratório indicam que a fibra de celulose retém uma quantidade constante de solução (parafina + querosene), independentemente da concentração de soluto (parafina) presente na solução. Os dados de laboratório indicam que a quantidade retida (constante) de solvente puro é 2,0 lbm de querosene/lbm de fibra de celulose.

Solução:

soluto: parafina

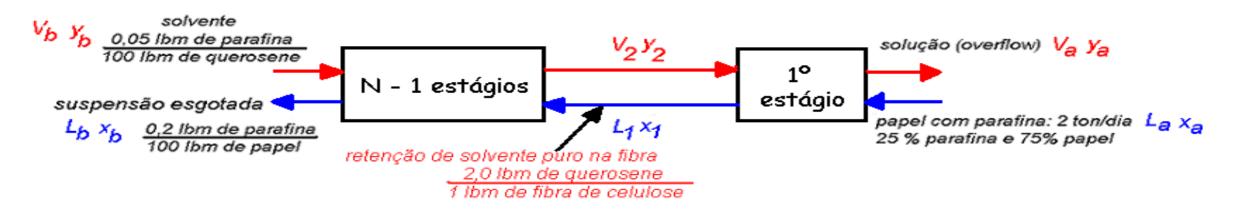
solvente: querosene

UFIM UFIM

inerte sólido: fibra de celulose/papel

Consideração sobre o 1° estágio:

A solução retida no sólido inerte permanece constante, depois do primeiro estágio, o que vale dizer que L_a (soluto puro) $\neq L_1$ (solução retida). Como conclusão dessa constatação: **PODEMOS** aplicar a relação de Kremser para N - 1 estágios



Como o objetivo é aplicar a correlação de Kremser para N - 1 estágios; devemos calcular as frações mássicas:

$$x_b$$
 e y_b e sabe-se que $y_b^* \equiv x_b$; x_1 e y_2 e sabe-se que $y_2^* \equiv x_1$
Porque a relação de equilíbrio é do tipo $y^* = x$

Cálculo das frações mássicas nas extremidades de N - 1 de estágios:

$$Y_b = \frac{\text{Ibm de parafina}}{\text{Ibm de querosene}} = \frac{0.05}{100} = 0.0005$$

Cálculo de Ya: (base isenta de soluto)

$$Y_a \equiv X_1 = \frac{\text{Ibm de parafina}}{\text{Ibm de querosene}} = \frac{5}{100} = 0.05$$

Obs: optou-se para trabalhar, nesse caso com base isenta de soluto por conveniência

(1° estágio é de equilíbrio)

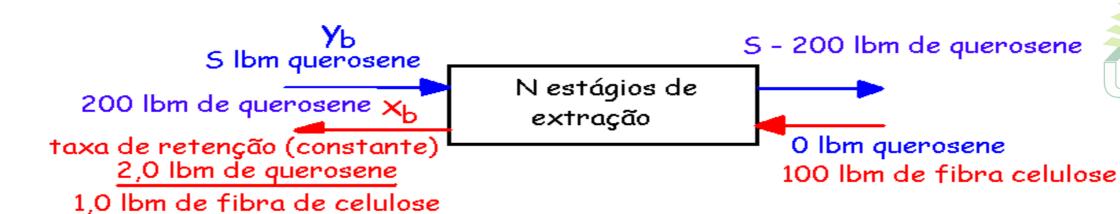
Para calcular X_b , precisamos conhecer a quantidade de querosene em L_b Um procedimento interessante para calcular X_b

a) Balanço material global para o solvente/querosene (em N estágios):

Base de cálculo: 100 lbm fibra de celulose pura (inerte) e assumindo que 5 é a quantidade em lbm de querosene puro entra na solução extratora.

Porque a base de cálculo de 100 lbm de fibra de celulose pura ??? Porque a capacidade do evaporador determina a quantidade máxima de parafina em L_b : 0,2 lbm de parafina/100 lbm de fibra de celulose pura.

26



Cálculo de X_b : (base isenta de soluto)

$$X_b \equiv Y_b^* = \frac{\text{Ibm de parafina em } L_b}{\text{Ibm de querosene em } L_b} = \frac{0.20}{200} = 0.001$$

Para calcular Y_2 precisamos conhecer a quantidade de querosene e parafina em V_2

b) Balanço de massa para a parafina (N estágios):

Parafina entra com o fibra:
$$100 \text{ lbm fibra} \times \frac{25 \text{ lbm parafina}}{75 \text{ lbm fibra}} = 33,33 \text{ lbm}$$

Parafina entra com o querosene: 0,0005
$$\times$$
 5

0,05 | Ibm de parafina \rightarrow 100 | Ibm de querosene
$$(0,05/100) \times 5 \leftarrow 5 | Ibm de querosene$$

$$0,0005 \times 5$$



Parafina que saí com a suspensão esgotada: 0,2 lbm/100 lbm de fibra

Parafina que saí com solução overflow:

$$0.05 \times S - 10$$

5,0 lbm de parafina \rightarrow 100 lbm de querosene

$$(5 - 200) \times \frac{5}{100} = 0.05 \times 5 - 10$$
 \leftarrow $(5 - 200)$

Total de parafina que saí:

$$0.05 \times S - 10 + 0.2 = 0.05 \times S - 9.80$$

Balanço material global para a parafina:

$$\underbrace{33,3+0,0005\times S}_{\text{entrada}} = \underbrace{0,05\times S-9,80}_{\text{saida}}$$

ou S = 871 lbm de querosene

Cálculo de Y2: (base isenta de soluto)

Precisamos calcular a taxa solução *overflow* que deixa o segundo estágio ()

$$X_1 = Y_a = \frac{\text{lbm de parafina em } L_1}{200} = 0.05$$

quantidade de parafina em L_1 : = 10 lbm

$$Y_a = \frac{\text{Ibm de parafina em } V_a}{671} = 0.05$$
 28



$$Y_2 = \frac{10,22}{871} = 0,0117$$

Correlação de Kremser:

O Ibm querosene

671x0,05 = 33,55 lbm parafinal

🗕 33,33 lbm de parafina

100 lbm de fibra celulose

$$A = \frac{mV'}{L'} = \frac{1 \times V_2'}{L_1'} = \frac{871}{200} \cong 4,3553$$

A força motriz localiza-se na fase V, similarmente a absorção gasosa entretanto, a LE encontra-se acima da LO, o que vale dizer que a força motriz nas extremidades é: $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$

$$X_1 = Y_2^* = 0.05$$
 $Y_2 = 0.0117$
 $X_b = Y_b^* = 0.001$
 $Y_b = 0.0005$

$$N-1 = \frac{\ln\left[\frac{\left(Y_{2}^{*} - Y_{2}\right)}{\left(Y_{b}^{*} - Y_{b}\right)}\right]}{\ln\left[\frac{\left(Y_{2}^{*} - Y_{b}^{*}\right)}{\left(Y_{2}^{*} - Y_{b}^{*}\right)}\right]} = \frac{\ln\left[\frac{\left(0,05 - 0,0117\right)}{\left(0,001 - 0,0005\right)}\right]}{\ln\left[\frac{\left(0,05 - 0,001\right)}{\left(0,0117 - 0,0005\right)}\right]} \approx 3,0 \quad \text{ou N = 4,0}$$

Absorção gasosa e separação sólido-líquido:

similaridades para aplicação das expressões de KREMSER



Semelhança: driving force localiza-se na fase V

Absorção gasosa: V é a fase gasosa que estamos retirando o soluto

Separação sólido-líquido: V é a solução overflow ou sobrenadante que estamos concentrando em

soluto $V_{n+1}(y_{n+1})$ ¼ (_‰) estágio genérico n Separação sólido-Absorção gasosa: _ዜ (_%) líquido 니-1 (사-1) operação У equilíbrio Driving force: У Yn+1 Ϋ́n equilíbrio operação Υ'n Yn+1 Driving force: Υ'n ×'n × ×

Cálculo do número ideal de estágios para taxa de solução retida underflow variável



- Quando a taxa de solução retida no underflow varia de estágio em estágio, a linha de operação para a lixiviação deixa de ser linear.
- Para localizar corretamente a LO no diagrama y versus x, devemos obter alguns pontos intermediários.
- Com os pontos intermediários e as extremidades da LO, pode-se encontrar graficamente o número ideal de estágios segundo o procedimento de McCabe-Thiele.
- Os pontos intermediários da LO devem ser obtidos por balanços materiais.

Exercício para casa: Extração de óleo de cereal com benzeno. Óleo de cozinha deve ser extraído de sementes de cereais numa unidade contínua de extração com fluxos contracorrentes. A planta deve produzir 1000kg/h de farelo ou torta de sementes pura. O sólido devidamente preparado para a extração contém 400kg/h de óleo e 25 kg/h de benzeno. O solvente extrator "fresco" contém 10 kg/hora de óleo e 655 kg/hora de benzeno. A polpa sólida esgotada no último estágio tem 60 kg de óleo não extraído. Experimentos conduzidos numa unidade de laboratório indicam que a taxa de solução retida no farelo depende da concentração de óleo na solução como mostra a Tabela 1 a seguir. Encontrar:

- i) Concentração da solução concentrada ou overflow?
- ii) Concentração da solução retida no sólido esgotado no 1° e último estágios?
- iii) A taxa mássica de solução underflow, retida ou refinado que deixa a unidade com o sólido esgotado?
- iv) A taxa mássica de solução overflow ou extrato?
- v) Número de estágios ideias requeridos na separação?

Concentração Kg óleo/kg solução	Solução retida Kg/kg de sólido	Concentração Kg óleo/kg solução	Solução retida Kg/kg de sólido
0,00	0,500	0,40	0,550
0,10	0,505	0,50	0,571
0,20	0,515	0,60	0,595
0,30	0,530	0,70	0,620

LIXIVIAÇÃO





Definições preliminares:

A = soluto
$$N = \frac{kg B}{kg A + kg C} = \frac{kg solido}{kg solução} = \frac{lb solução}{lb solução}$$

líquido overflow/sobrenadante líquido na slurry underflow

$$x_A = \frac{kg A}{kg A + kg C} = \frac{kg \text{ soluto}}{kg \text{ solução}}$$
 $y_A = \frac{kg A}{kg A + kg C} = \frac{kg \text{ soluto}}{kg \text{ solução}}$

$$y_A = \frac{kg A}{kg A + kg C} = \frac{kg \text{ soluto}}{kg \text{ solução}}$$

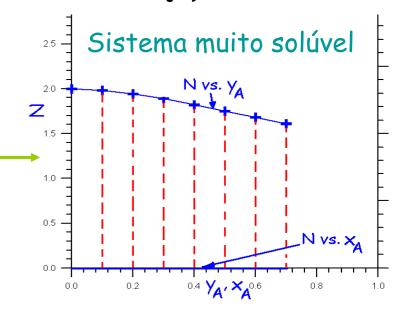
Dados experimentais de sedimentação em laboratório (estufa e balança)

N	УА	
2,0	0	
1,98	0,10	
1,94	0,2	
1,89	0,3	
1,82	0,4	
1,75	0,5	
1,68	0,6	
1,61	0,7	

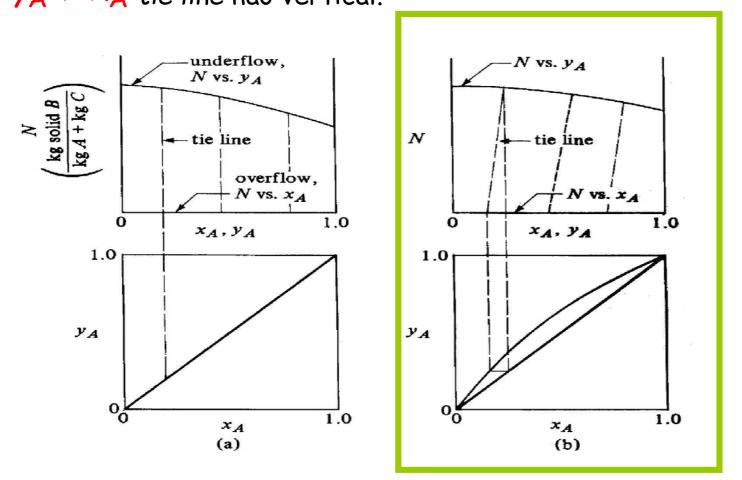
Solução retida é dependente da concentração de soluto na solução

Linha de amarração (tie line ou equilíbrio) verticais então:

$$x_A = y_A$$



Diagramas típicos para a lixiviação. (a) linhas de amarração (tie line) verticais $y_A = x_A$ e (b); $y_A \neq x_A$ tie line não vertical.



Caso mais genérico:

Taxa de solução retida no sólido é VARIÁVEL com a fração de soluto na solução ou

 $y_A \neq x_A$

A figura α ilustra o caso do soluto A infinitamente solúvel no solvente C (óleo de soja + farelo + solvente).

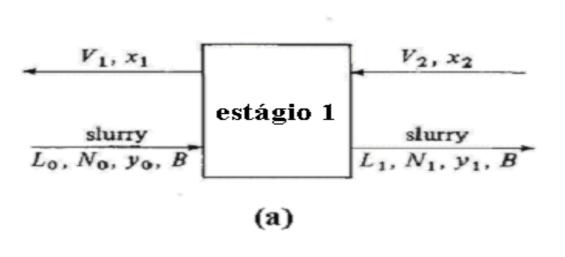
A figura b mostra o caso que $Y_A > X_A$, indicando que a ocorrência dos seguintes efeitos: tempo de contato não foi suficiente e todo soluto não foi dissolvido; ou o soluto encontra-se fortemente adsorvido no sólido etc.

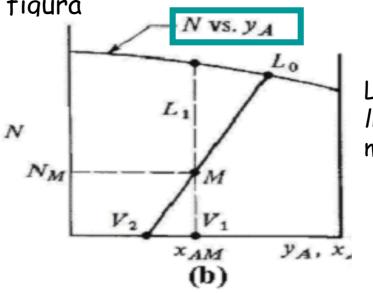
a) Estágio Simples

Balanços materiais no esquema da figura



35





Linhas de amarração (tie line) verticais: soluto muito solúvel

Global:
$$L_0 + V_2 = L_1 + V_1 = M$$

Soluto:
$$L_0 y_{A0} + V_2 x_{A2} = L_1 y_{A1} + V_1 x_{A1} = M x_{AM}$$

Inerte:
$$B = N_0 \left(\frac{kg \ s\'olido}{kg \ A + C} \right) L_0 \left(\frac{kg \ A + C}{h} \right) + 0 = N_1 L_1 + 0 = N_M M$$

$$\mathbf{M} \equiv \left(\frac{\mathbf{kg} \ \mathbf{A} + \mathbf{C}}{\mathbf{h}}\right) \text{ (taxa total da solução no estágio)}$$

 \times_{AM} e N_M são as coordenadas do ponto M no diagrama de equilíbrio do tipo N vs. Y_A ou \times_A (figura b).

O balanço material para o componente C (solvente) NÃO É ÚTIL. A equação oriunda desse balanço NÃO é INDEPENDENTE, considerando que:

$$x_A + x_C = 1.0$$
 e $y_A + y_C = 1.0$

$$L_0 + V_2 = M$$

Reta que passa por M

$$L_1 + V_1 = M$$

 $L_1 + V_1 = M$ Reta que passa por M tie line é VERTICAL

Exemplo 1: Estágio simples para extração de óleo de flocos de soja. Numa unidade simples de extração 100 kg de flocos de soja com 20 %(peso) de óleo são lixiviados com 100 kg de hexano puro. Para N constante, independente da concentração de óleo na solução, igual 1,5 kg de sólido/kg de solução localizar o ponto M no diagrama do tipo N vs. y_A e x_A .

Solução

Dados: $V_2 = 100 \text{ kg}$ (solvente puro) $x_{A2} = 0$ $x_{C2} = 1.0$ B = 80 kg (inerte)

$$x_{A2} = 0$$
 $x_{C2} = 1,0$ B = 80 kg(inerte)

$$L_0 = 20 \text{ kg}$$
 $N_0 = \frac{80}{20} = 4.0 \frac{\text{kg s\'olido}}{\text{kg soluç\'ao}}$



A curva de equilíbrio para o sistema (óleo de soja + farelo + hexano) na forma N $vs. y_A$, x_A foi fornecida e 🕝 para esse sistema, nessas condições 📥 🔀 🗀 🔀

Substituindo os dados nas equações de balanço, teremos:

Global:
$$L_0 + V_2 = 20$$
 óleo com flocos

$$L_0 + V_2 = 20 + 100 = 120 \text{ kg} = M$$
 (1)

Para o soluto:
$$L_0 y_{A0} + V_2 x_{A2} = M x_{AM}$$
 ou $20(1) + 100(0) = 120(x_{AM})$ (2)

Da Equação (2) teremos:
$$x_{AM} = \frac{20}{120} = 0.167$$

Para o inerte:
$$B = N_0 L_0 = 4.0(20) = 80 = N_M M = N_M (120)$$
 (3)

$$N_{\rm M} = \frac{80}{120} = 0.667$$

Coordenadas do ponto M:

$$x_{AM} = 0.167$$
 $N_{M} = 0.667 \frac{\text{kg solido}}{\text{kg solução}}$

Linha de amarração (tie line) $L_1 + V_1 = M = 120$

$$L_1 + V_1 = M = 120$$

liga $(V_1 e L_1)$ é vertical $x_{A1} = y_{A1} = 0.167$

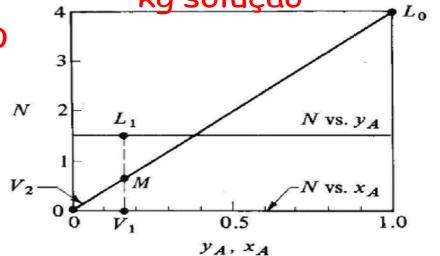
$$x_{A1} = y_{A1} = 0.167$$

e passa pelo ponto M com mostra a figura

$$N_0 = 4.0 \frac{\text{kg solido}}{\text{kg solução}}$$
 $N_1 = 1.5 \frac{\text{kg solido}}{\text{kg solução}}$ $N_M = 0.667 \frac{\text{kg solido}}{\text{kg solução}}$ $y_{AO} = 1.0$ $y_{AO} = 0$

$$N_1 = 1.5 \frac{\text{kg s\'olido}}{\text{kg soluç\'ao}}$$

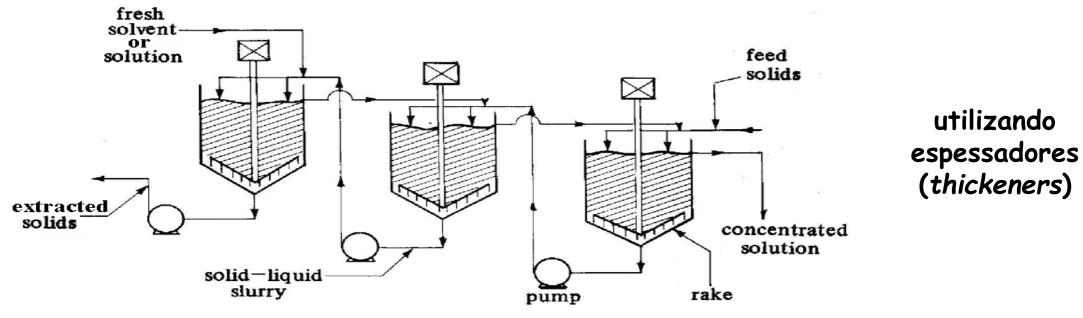
$$y_{A0} = 1.0$$
 $x_{A2} = 0$



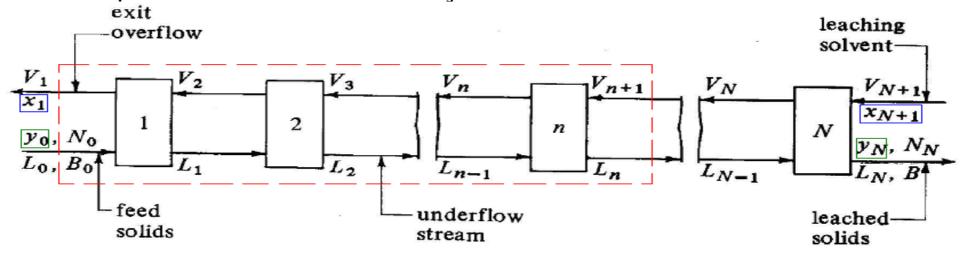
Lixiviação múltiplos estágios com fluxos contracorrentes

Uma unidade de extração com fluxos contracorrentes é esquematizada:





Esquema da unidade de extração com fluxos contracorrentes



Efetuando o balanço material na unidade com N extratores

Global em n extratores:
$$V_{n+1} + L_0 = V_1 + L_n$$
 (4)

(5)

Soluto em n extratores
$$V_{n+1} \times_{n+1} + L_0 y_0 = V_1 \times_1 + L_n y_n$$

Linha de operação; explicitando \times_{n+1} da Eq. (5), teremos:

Os pontos terminais da LO no diagrama N vs. y ou y são: $(x_1; y_0)$ $(x_{N+1}; y_N)$

Global em N extratores:
$$L_0 + V_{N+1} + = L_N + V_1 = M$$
 (7)

Soluto em N extratores:
$$L_0 y_{A0} + V_{N+1} \times_{AN+1} = L_N y_{AN} + V_1 \times_{A1} = M \times_{AM}$$
 (8)

Inerte B em N extratores:
$$B = N_0 L_0 = N_N L_N = N_M M$$
 (9)

M = taxa mássica <u>TOTAL</u> da solução nos N extratores

$$N_{M} \times_{AM}$$
 coordenadas do ponto M no diagrama N vs. x ou y

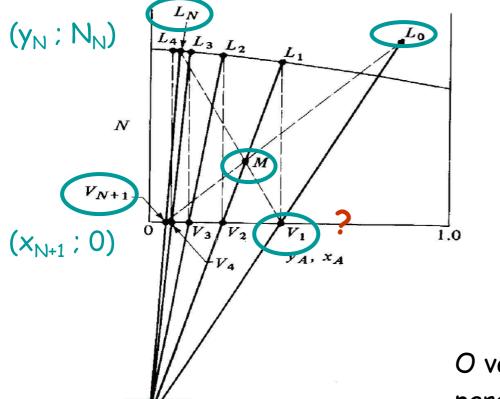
A Eq. (7) mostra que
$$L_0 M V_{N+1}$$
 é LINHA RETA

Para um sistema de extração múltiplos estágios, p/ uma dada recuperação usualmente conhecemos:

- taxas mássicas de entrada: 6
 W+1
- \bullet as frações mássicas dessas correntes: $YAO \times_{AN+1}$
- uma corrente de saída: $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ ou $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{1}$ As coordenadas do ponto M podem ser calculadas: $\frac{1}{1}$ $\frac{1}$

Assim, o ponto M pode ser localizado no diagrama N vs. y ou x:

Para localizar V_1 e L_N precisamos localizar o Ponto de Operação (Δ)





Balanço global para o estágio 1:

$$L_0 + V_2 = L_1 + V_1$$
 (10)

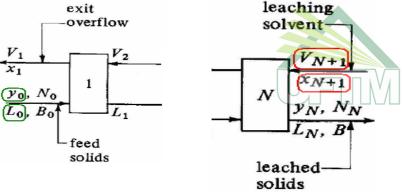
Balanço global para o estágio n

$$L_{n-1} + V_{n+1} = L_n + V_n$$
 (11)

Rearranjando a Eq. (10), pode-se obter a diferença de taxas $\Delta(kg/h)$

$$L_0 - V_1 = L_1 - V_2 = \Delta$$
 (12)

O valor desse parâmetro Δ é constante é pode ser aplicado para todos os estágios:



40

$$\Delta = L_0 - V_1 = L_n - V_{n+1} = L_N - V_{N+1} = \cdots$$
 (13)

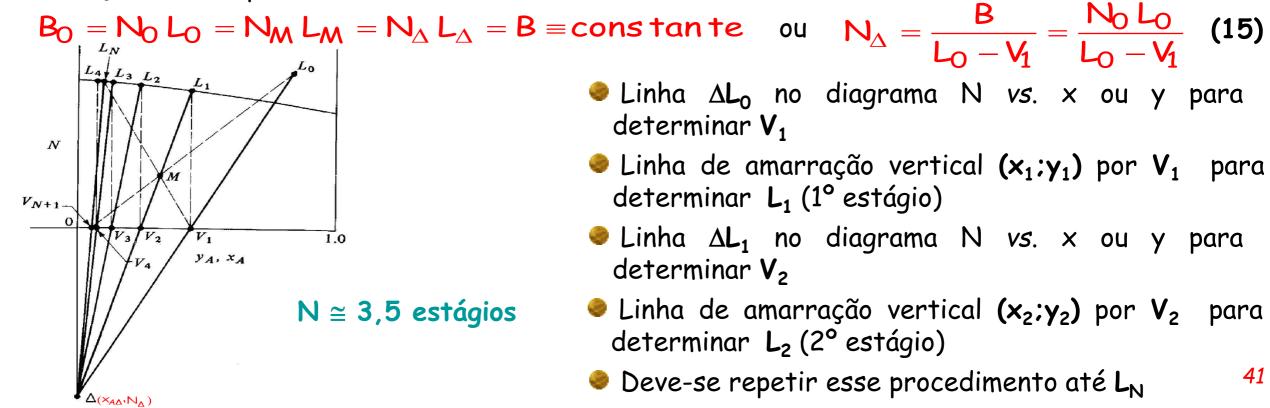


Coordenadas do ponto de operação Δ : $(\times_{A} : \mathbb{N}_{\wedge})$

Balanço material para o soluto A na Eq. (13):

Obs: temos informações sobre uma corrente de saída: L_N ou V_1

Balanço material para o inerte B:

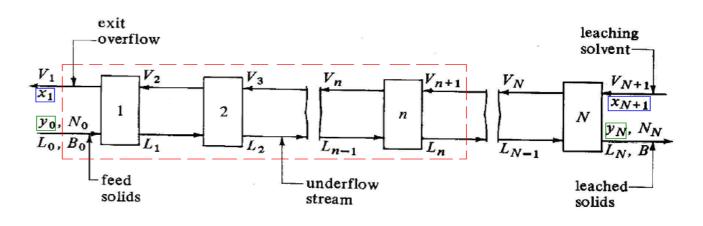


constante ou
$$N_{\Delta} = \frac{1}{L_0 - V_1} = \frac{140 L_0}{L_0 - V_1}$$
 (15)

- \bullet Linha ΔL_0 no diagrama N vs. \times ou y para determinar V₁
- Linha de amarração vertical (x₁;y₁) por V₁ para determinar L_1 (1° estágio)
- \bullet Linha ΔL_1 no diagrama N vs. \times ou y para determinar V₂
- Linha de amarração vertical (x2; y2) por V2 para determinar L_2 (2° estágio)
- Deve-se repetir esse procedimento até L_N

Exemplo 2: Bateria para extração de óleo de cozinha. Uma unidade multiestágios com fluxos contracorrentes é utilizada para extração de óleo utilizando benzeno (B3) como solvente. A unidade deve processar 2000 kg/h de inerte puro, contendo 800 kg de óleo (A) e 50 kg de benzeno (C). A solução extratora contém 1310 kg de benzeno e 20 kg de óleo. O sólido inerte esgotado contém 120 kg de óleo não extraído. Ensaios experimentais de sedimentação, conduzidos num extrator de bancada, mostraram que a quantidade de solução retida no inerte é dependente da concentração de soluto na solução. Os dados de N (kg de sólido inerte/kg de solução) e y_A (kg de óleo/kg solução) são mostrados na tabela a seguir:

N	YA
2,0	0
1,98	0,10
1,94	0,2
1,89	0,3
1,82	0,4
1,75	0,5
1,68	0,6
1,61	0,7



Calcular as quantidades ($L_N \in V_1$) as concentrações ($y_{AN} \in x_{A1}$) das correntes de saída da bateria de extratores e o número ideal de estágios (N) necessários para a separação

Solução:

Dados:
$$L_0 = 800 + 50 = 850 \frac{kg}{h}$$
 $y_{A0} = \frac{800}{850} = 0,941$



$$B = 2000 \frac{kg}{h} \quad B = N_0 L_0 \qquad N_0 = \frac{2000}{850} = 2,36 (kg s\'olido/kg solução)$$

$$V_{N+1} = 1310 + 20 = 1330 \frac{kg}{h} \qquad x_{AN+1} = \frac{20}{1330} = 0,015$$

Pode-se locar $(V_{N+1}; L_0)$ os pontos no diagrama N vs. y e x

Coordenadas do ponto M:

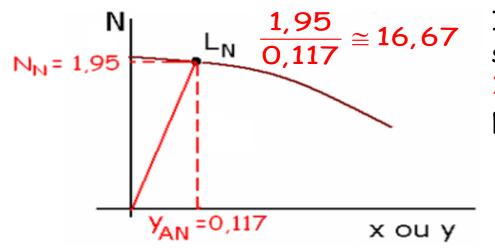
$$\begin{split} L_0 + V_{N+1} &= 850 + 1330 = 2180 = M \\ L_0 \, y_{A0} + V_{N+1} \, x_{AN+1} &= M \, x_{AM} = 850 \times 0,941 + 1330 \times 0,015 = 2180 \, x_{AM} \\ \text{ou } x_{AM} &= 0,376 \qquad B = N_M \, M = 2000 = N_M \, (2180) \qquad N_M = \frac{2000}{2180} = 0,918 \end{split}$$

Localização do ponto M: $(\times_{AM} = 0.376 N_M = 0.918)$

Como localizar L_N (taxa de solução com o sólido esgotado) ????

120 kg de óleo não extraído saí com o sólido esgotado (Dica Geankoplis)

$$\frac{N_N}{y_{AN}} = \frac{kg \text{ s\'olido/kg solu\~{c\'ao}}}{kg \text{ \'oleo/kg solu\~{c\'ao}}} = \frac{2000}{120} = 16,67$$



Inicialmente deve-se traçar uma reta por, $(N=0 e y_{A}=0)$, ou seja a origem do diagrama N vs. x ou y, com inclinação de 16,67. A intersecção reta com a curva N vs. y, teremos o ponto L_N , cujas coordenadas são:

$$N_N = 1.95 \quad y_{AN} = 0.117$$

Benzeno em $L_N = 1011,02 - 120 = 891,02$ Benzeno em $V_{A1} = 1310 + 50 - 891,02 = 468,98$

Global:
$$L_N + V_1 = M = 2180$$

| Global:
$$L_N + V_1 = M = 2180$$
 | Benzeno em $V_{A1} = 1310 + 50 - 891,02 = 200$ | Soluto: $L_N y_{AN} + V_1 x_{A1} = M x_{AM} = L_N (0,117) + V_1 (0,60) = 2180 (0,376)$

Resolvendo simultaneamente o sistema anterior, tememos:

$$L_N = 1011,02 \text{ kg/h}$$
 $V_1 = 1168,98 \text{ kg/h}$

Interseção das projeções das Linhas ou
$$\times_{A1} = \frac{(800 + 20) - 120}{1168,98} = 0,60$$

Linha de amarração vertical por L_0V_1 e L_NV_{N+1} para obter (1° estágio)

Linha ΔL_1 no diagrama N vs. x ou y para determinar V_2

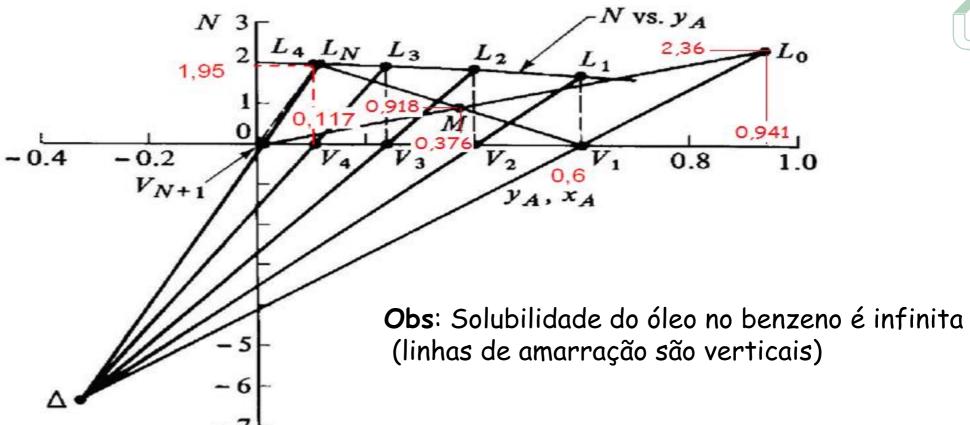
Linha de amarração vertical por para determinar (2º estágio)

Deve-se repetir esse procedimento até L_N

 $L_{NI}M$ e eixo x

De acordo com a figura abaixo (N = 3.9 estágios ideais)





EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Introdução

Quando a separação por destilação é ineficiente ou muito difícil, a extração líquida é uma das principais alternativas a ser considerada.

Para separar misturas líquidas cujos componentes apresentam volatilidade relativa **próxima de 1,0** ou **substâncias sensíveis termicamente**, pode-se aplicar a extração em substituição à destilação a vácuo, por exemplo.

Na extração utiliza-se a diferença de solubilidade dos componentes em substituição a diferença de pressão de vapor (destilação).

Algumas aplicações da extração líquido-líquido

Recuperação de ácido acético de soluções aquosas diluídas (algumas propriedades físicas na tabela abaixo)

Ácido acético: soluto (A)

Éter isopropílico: solvente (5)

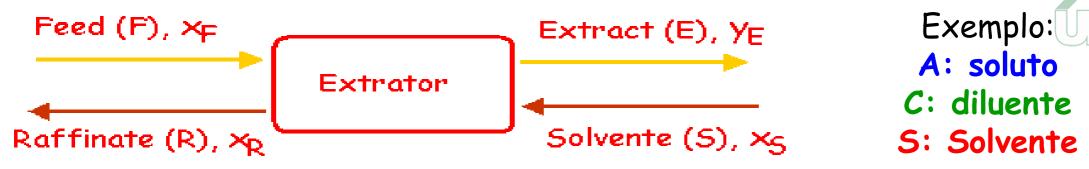
Agua: diluente ou carrier (C)

Componente	Temp. Ebulição (℃)	
Ácido acético	118	
Água	100	
Éter isopropílico	69	

Obs: Água (C) e Éter isopropílico (S) são parcialmente miscíveis e Água (C) e Ácido acético (A); Ácido acético (A) e Éter isopropílico (S) são completamente miscíveis.

46

Unidade simples de extração com fluxos contracorrentes

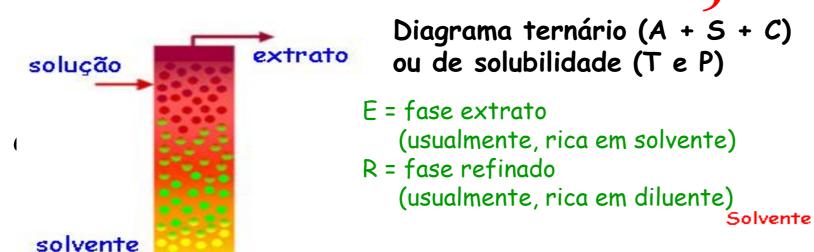


F, S, E e R: taxas mássicas ou massas das correntes

 x_F , x_S , y_E e x_R : frações mássicas de soluto nas correntes: Alimentação (Feed), Solvente, Extrato (Extract) e Refinado (Raffinate).

Extrato (E): mistura ternária (A + C + S)Refinado (R): mistura ternária (A + C + S)

"Duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio"



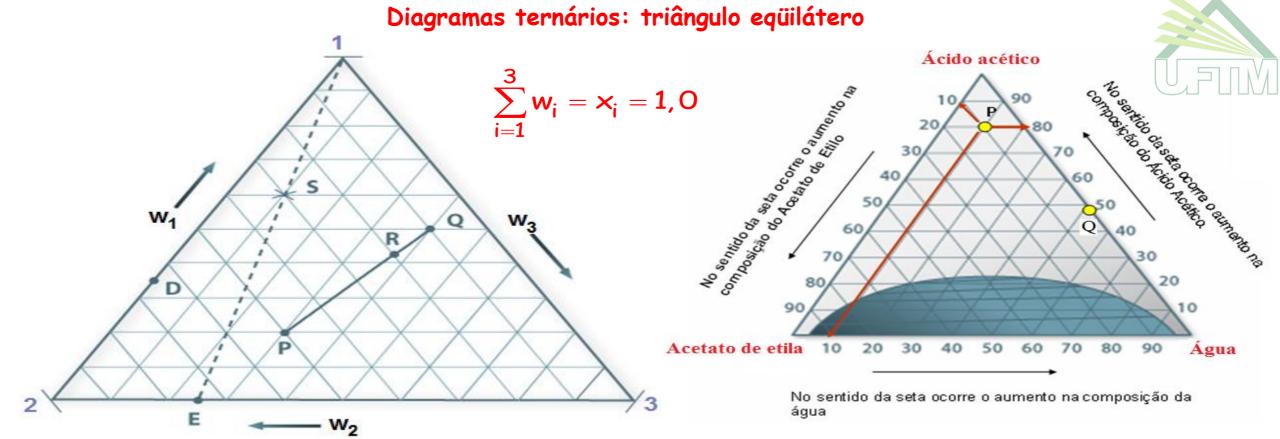
Região nonofásica

Linha de amarração tie line

Região bifásica

Diluente

Mistura binária C + S



Representação da composição de um sistema ternário. Os w_i ou x_i são as frações mássicas dos componentes. Os vértices 1, 2 e 3 representam os componentes puros; D representa uma mistura binária dos componentes 1 e 2; E é uma mistura binária de 2 e 3; os pontos P, Q, R e S representam misturas dos três componentes (1, 2 e 3).

Mistura ternária monofásica

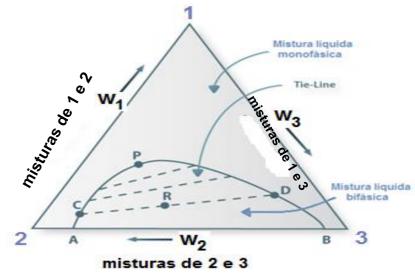
Composição P 80% Ácido acético 10% Água 10% Acetato Etila

Mistura binária monofásica

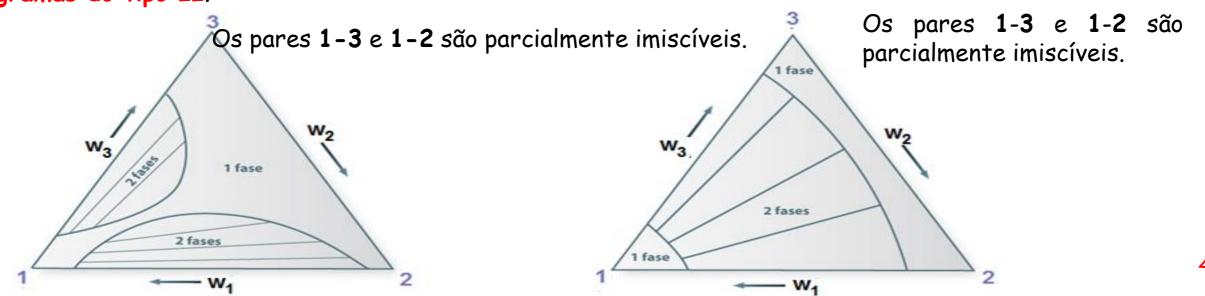
Composição Q 50% Ácido acético 50% Água

Tipos de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL)

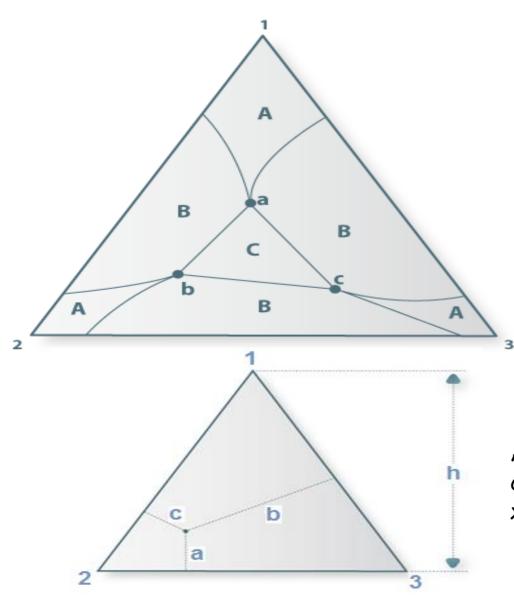
Se dois dos componentes forem parcialmente miscíveis, o diagrama representativo das diversas composições apresentará o aspecto ilustrado na figura abaixo (para uma temperatura). É um diagrama do tipo I.



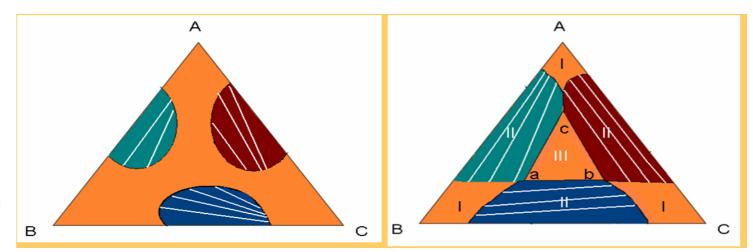
Em alguns casos, dentre os três líquidos há dois pares (e não um só) que são parcialmente imiscíveis. São os diagramas do tipo II.



Quando os três líquidos forem parcialmente imiscíveis dois a dois e se as suas áreas de imiscibilidade parcial se interseptarem o diagrama triangular respectivo toma o aspecto reportado na figura a seguir. São geralmente designados por diagramas do tipo III.



As regiões A ou I são monofásicas, as áreas B ou II são bifásicas e o interior do triângulo C ou III corresponde à coexistência de três fases (cujas composições são dadas pelos pontos a, b e c).



A altura h é dada por: h = a + b + c, então as concentrações dos componentes são:

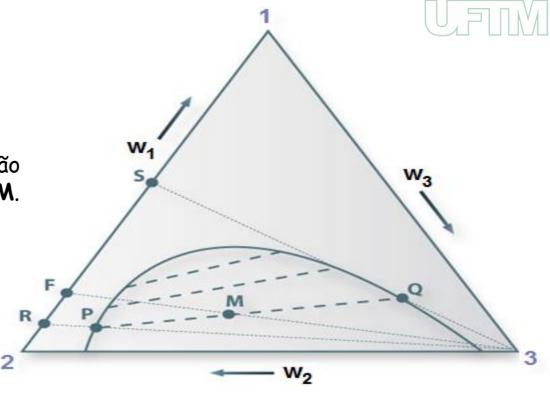
 $x_1(ou w_1) = a/h$, $x_2(ou w_2) = b/h e x_3(ou w_3) = c/h$.

Diagrama ternário a temperatura constante. As linhas tracejadas são tie-lines.

Objetivo: separar as substâncias líquidas 1 e 2 existentes numa mistura (binária) inicial representada pelo ponto F. Adicionando quantidades crescentes de componente 3 (solvente) à mistura F a composição global do sistema mover-se-á ao longo da reta [FM3].

Por adição de quantidade adequada do componente 3, a composição global do sistema (ternário) passa a ser representada pelo ponto **M**.

A fase Q tem uma composição mais rica no solvente (componente 3). Esta fase, na terminologia mais usual de extração líquido-líquido, é denominada fase extrato (ou fase solvente/orgânica). A fase P, que tem baixo conteúdo de solvente, chama-se fase refinado (ou fase resíduo/inorgânica).



Eliminando progressivamente o solvente (componente 3) da fase extrato (Q), por destilação ou outra operação, obtém-se um extrato livre de solvente cuja composição é representada pelo ponto 5 da figura.

Da mesma forma, o refinado R, é obtido da fase P por eliminação do solvente.

Avaliação final: Comparando a mistura inicial (F) a mistura S tem uma composição mais elevada no componente 1 e a mistura R contém uma menor fração deste componente.

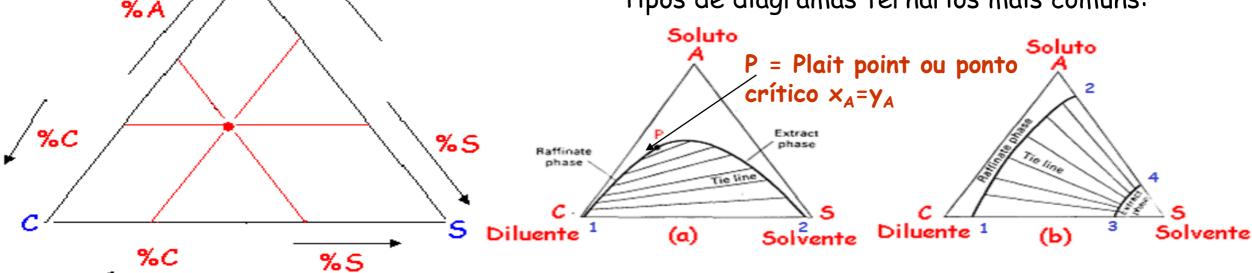
51



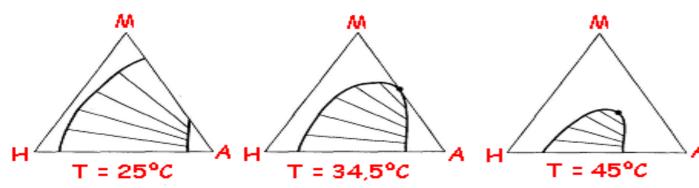
Vértices do triângulo: componentes puros Lados do triângulo: misturas binárias

Interior do triângulo: misturas ternárias

Tipos de diagramas ternários mais comuns:



- a) Um par (C-S) parcialmente miscível (+ comum) (ex: etileno glicol + furfural + H_2O)
- b) Dois pares (C-S e A-S) parcialmente miscíveis (ex: anilina + etilbenzeno + H_2O)



Efeito da temperatura na solubilidade ou shape da curva binodal:

H = n-hexano

M = metilciclopentano

A = anilina

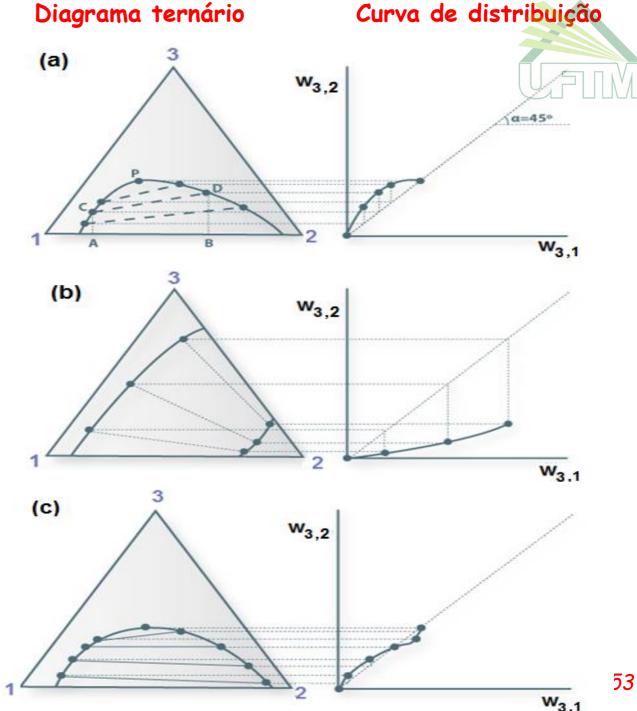
Obs: O incremento da temperatura reduz a região bifásica

As curvas de distribuição são construídas a partir dos diagramas triangulares, representando a concentração do componente que é solúvel nas duas fases.

Por exemplo, se os componentes 1 e 2 forem parcialmente imiscíveis, e o componente 3 for completamente miscível quer no componente 1 como no componente 2, designando por $w_{3,1}$ a concentração (fração mássica) do componente 3 na fase mais rica no componente 1 e por $w_{3,2}$ a concentração do componente 3 na fase mais rica no componente 2 obtém-se do diagrama triangular a curva de distribuição respectiva como se ilustra na figura (a).

No diagrama (b) não há ponto intersecção com linha y=x

No diagrama (c) é de um sistema solutrópico: a inclinação das tie-lines diverge, passando de positiva a negativa.



Efeito da composição da alimentação na faixa de solubilidade



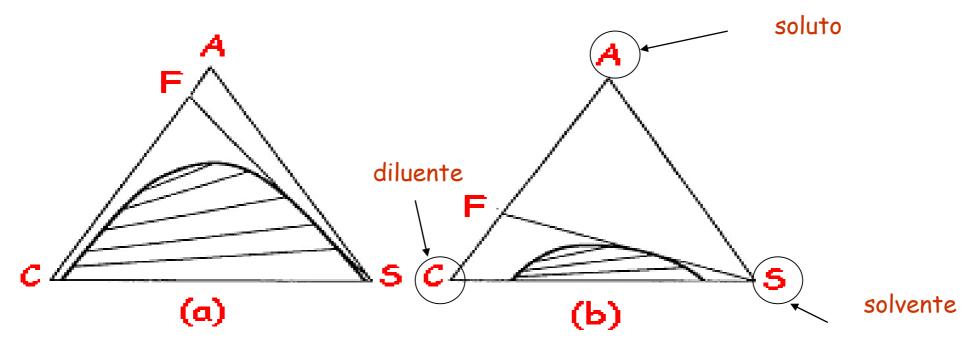
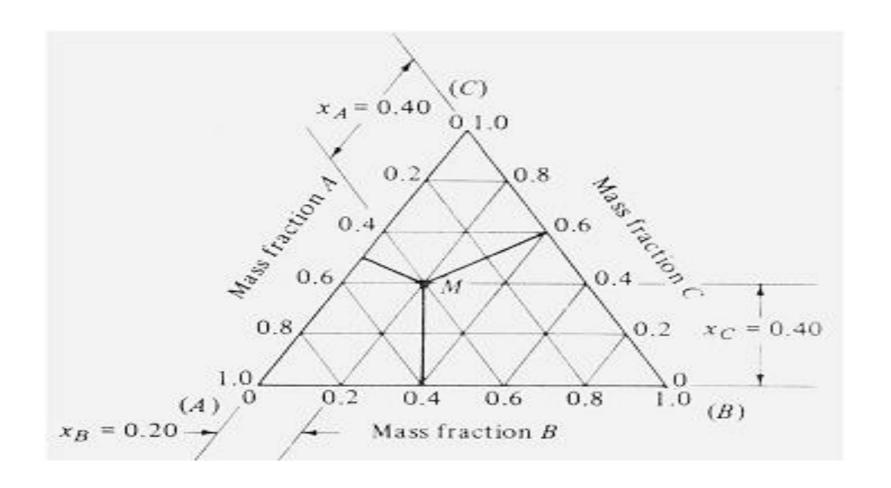


Figura (a): maior a concentração de soluto (A) na alimentação (A+C)

Localização das fases líquidas em equilíbrio em múltiplos estágios

Como fazer leituras no diagrama Ternário?

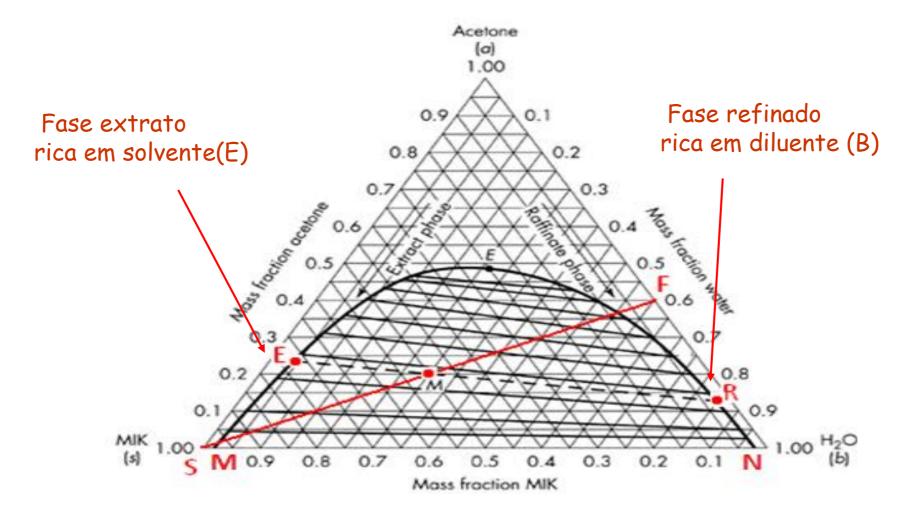




$$x_c = 0.40$$

$$x_B = 0.20$$





M e N: Acetona infinitamente diluída em MIK e Água

Curva do limite de solubilidade (% peso)			
TCE	Água	Acetona	
94,73	0,26	5,01	
79,58	0,76	19,66	
67,52	1,44	31,04	
54,88	2,98	42,14	
38,31	6,84	54,85	
24,04	15,37	60,59	
15,39	26,28	58,33	
6,77	41,35	51,88	
1,72	61,11	37,17	
0,92	74,54	24,54	
0,65	87,63	11,72	
0,44	99,56	0,00	

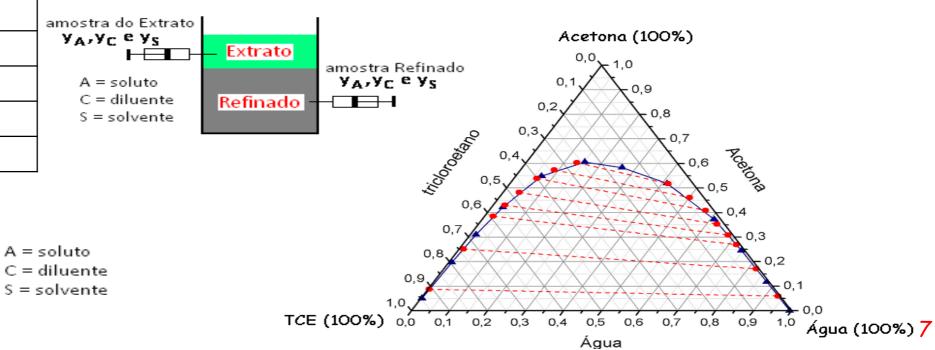
Extrato

Refinado

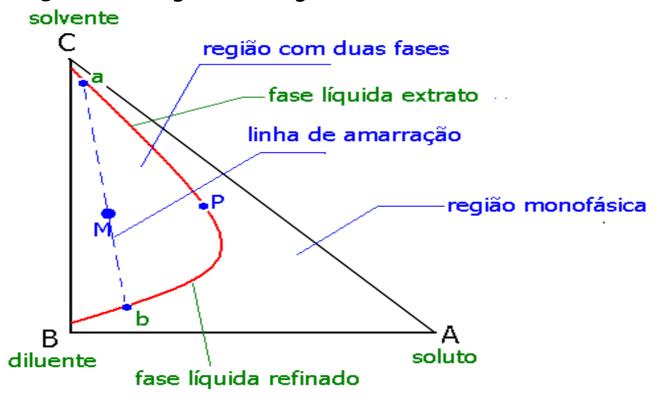
amostra do Extrato

y_A,y_C e y_S

Linhas de amarração					
% peso fase rica em água		% peso fase rica em tricloroetano			
TCE	Água	Acetona	TCE	Água	Acetona 🗆
0,52	93,52	5,96	90,93	0,32	8,75
0,73	82,23	17,04	73,76	1,10	25,14
1,02	72,06	26,92	59,21	2,27	38,52
1,17	67,95	30,88	53,92	3,11	42,97
1,60	62,67	35,73	47,53	4,26	48,21
2,10	57,00	40,90	40,00	6,05	53,95
3,75	50,20	46,05	33,70	8,90	57,40
6,52	41,70	51,78	26,26	13,40	60,34



Triângulo retângulo: (ver Figura 5 a seguir)





Características da Figura 5:

a: composição da fase extrato (rica em C) em equilíbrio com b
b: composição da fase refinado (rica em B) em equilíbrio com a
aMb: linha de equilíbrio ou amarração que passa por M
ponto P: plait point igualdade das composições de soluto nas fases extrato e refinado



Outros solventes para o ácido acético

Solvente	Coeficiente de distribuição, 20 °C	Miscibilildade na H ₂ O, % peso, 20 °C	
n-butanol	1,6	>10	
etil acetato	0,9	10	
MIBK	0,7	2,0	
tolueno	0,07	0,05	
n-hexano	0,01	0,015	

MIBK:
Methyl
IsoButyl
Ketone
Coeficiente
distribuição ou
partição:

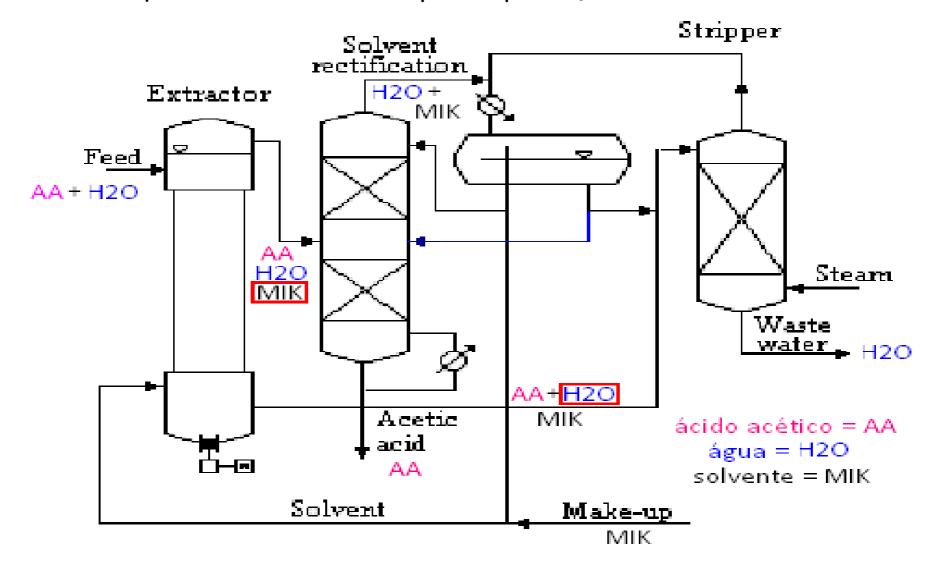
 $K = \frac{Y_{AE}}{x_{AR}} = 1,6$

Fatores importantes na escolha do solvente para a extração

- Seletividade pode ser definida como a capacidade ou habilidade do solvente em dissolver preferencialmente o soluto e ser praticamente insolúvel no diluente ou carrier.
- © O coeficiente de distribuição ou de partição para um componente A é definido como a razão entre a concentração de A (soluto) na fase de extrato (fase orgânica) e na fase de refinado (fase aquosa). $K \uparrow \implies OK$
- Outros fatores: toxicidade, estabilidade (inerte e estável), densidade (separação fases), viscosidade, pressão de vapor e tensão superficial (baixos valores facilita o escoamento e estocagem), corrosividade, inflamabilidade, operações posteriores de separação e reciclo do solvente, custos etc.

Características desejáveis para o solvente extrator: ELEVADO coeficiente de distribuição, BOA seletividade e NENHUMA ou PEQUENA miscibilidade com a solução/diluente alimentada.

Esquema de uma unidade para a produção de ácido acético



Algumas aplicações da extração líquido-líquido

UFIM

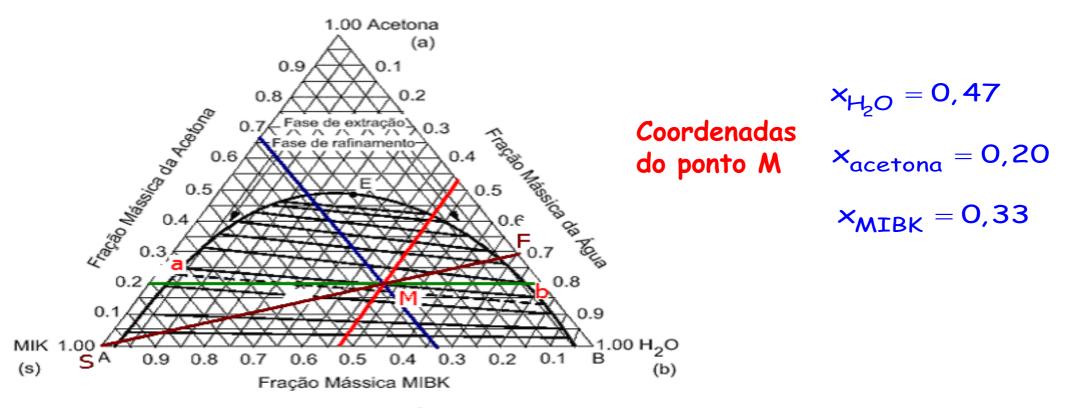
- Compostos aromáticos de parafinas com dietileno glicol, furfural e SO₂
- Ácido benzoíco de água com benzeno
- Butadieno de 1-Buteno com acetate de cuprammonium
- > Formaldeido de água com eter isopropílico
- > Fenol de água com benzeno ou clorobenzeno
- > Naftalenos e aromáticos de óleos destilados com fenol ou nitrobenzeno
- > Ácido fórmico de água com tetrahidrofurano
- Vitamina E de óleo de vegetais com propano
- Vitamina A de óleo de fígado de peixes com n-propano
- > Pinicilina do caldo de fermentação com acetato de butil

Exercício Provão MEC 2003

De modo a evitar danos ao meio ambiente, um efluente contendo inicialmente 30% em massa de acetona e 70% de água é submetido a um processo de extração com metil isobutil acetona (MIBK). A mistura produzida apresenta 20% de acetona, 47% de água e 33% de MIBK.

- a) Calcule a fração de acetona recuperada no extrato, considerando-se um único estágio de equilíbrio.
- b) O que você recomenda para reduzir o teor de acetona no refinado?

Solução: Localização do ponto M no diagrama ternário:



linha de amarração que ponto M (linha contínua não precisa interpolar) e localiza os pontos a e b:



composição do ponto a (extrato): 0,25 de acetona; 0,71 de MIK e 0,04 de água composição do ponto b (refinado): 0,15 de acetona; 0,03 de MIK e 0,82 de água

- a) fração de acetona no extrato: 25% (pequena recuperação)
- b) algumas recomendações para reduzir a concentração de acetona no refinado a relação entre as quantidades de Solvente puro (S) e solução F (30% de acetona 70% de água) pode ser obtida pela regra da alavanca:

Para reduzir o teor de acetona no refinado, o ponto M deve "descer" um pouco na linha de amarração (se aproximar de S ou A da figura do slide anterior) ou devemos aumentar a quantidade de solvente extrator na mistura. Outra possibilidade que envolveria investimento é aumentar o número de estágios.

$$\frac{S}{F} = \frac{seg(MF)}{seg(SM)} = \frac{2.9}{5.8} = 0.5$$
 Ex: $\frac{S}{F} = 1.0$ (iguais quantidades de S e F)

Como funciona essa Regra da Alavanca (arm rule)

Balanços materiais no extrator simples:

Global:
$$V + L = M$$
 (a)

Componente A:
$$Vy_A + Lx_A = Mx_{AM}$$
 (b)

Componente C:
$$\forall y_C + L \times_C = M \times_{CM}$$
 (c)

Combinando as Eqs. (a) e (b), teremos:

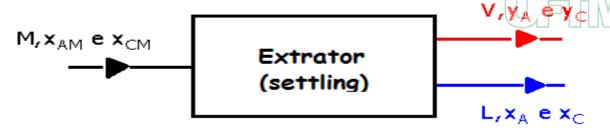
$$\frac{L}{V} = \frac{y_A - x_{AM}}{x_{AM} - x_A}$$
 (d)

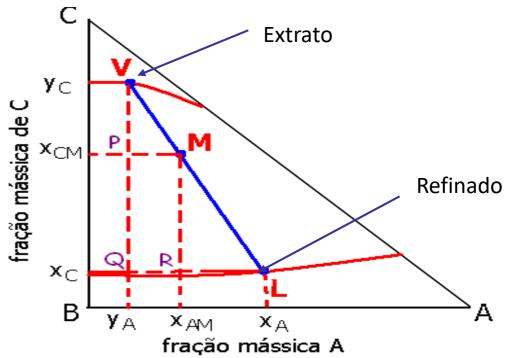
Combinando as Eqs. (a) e (c), teremos:

$$\frac{L}{V} = \frac{y_C - x_{CM}}{x_{CM} - x_C}$$
 (f)

Igualando as Eqs. (f) e (d), teremos:

$$\frac{L}{V} = \frac{y_C - x_{CM}}{x_{CM} - x_C} = \frac{y_A - x_{AM}}{x_{AM} - x_A}$$
 (g)





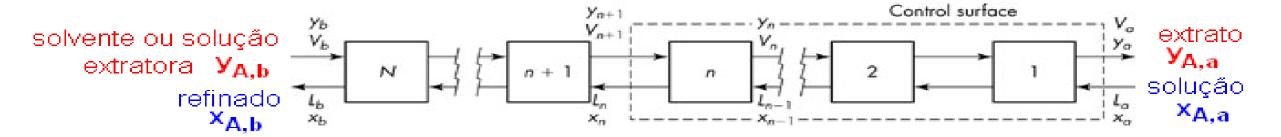
Assim, L, V e M estão alinhados numa LINHA RETA. Utilizando propriedades de semelhança de triângulos retângulos, teremos:

$$\frac{L(kg)}{V(kg)} = \frac{seg(VM)}{seg(LM)}$$

Extração líquido-líquido em estágios com fluxos contracorrentes



Considerando N extratores com fluxos contracorrentes como ilustra a figura a seguir:



Definições preliminares relevantes:

V = taxa mássica ou volumétrica de extrato (soluto+diluente+solvente)

L = taxa mássica ou volumétrica de refinado (soluto+diluente+solvente)

YA = fração mássica ou volumétrica de soluto (A) no extrato

 \times_A = fração mássica ou volumétrica de soluto (A) no refinado

A Linha de Operação para a bateria de extratores é obtida de forma clássica, balanço material nos n primeiros estágios de equilíbrio:

I) global:
$$V_{n+1} + L_a = V_a + L_n$$

Linha de Operação

II) para o soluto:
$$y_{A,n+1} = \left(\frac{L_n}{V_{n+1}}\right) x_{A,n} + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}}$$



Na extração líquido-líquido:

$$L_b \le L_n \le L_a$$
 e $V_b \le V_{n+1} \le V_a$

$$V_b \leq V_{n+1} \leq V_a$$

Procedimento de McCabe-Thiele para obter o número Ideal (N) de estágios: Do diagrama ternário de equilíbrio: Acetona + metil isobutil cetona (MIK) + água à 25 °C

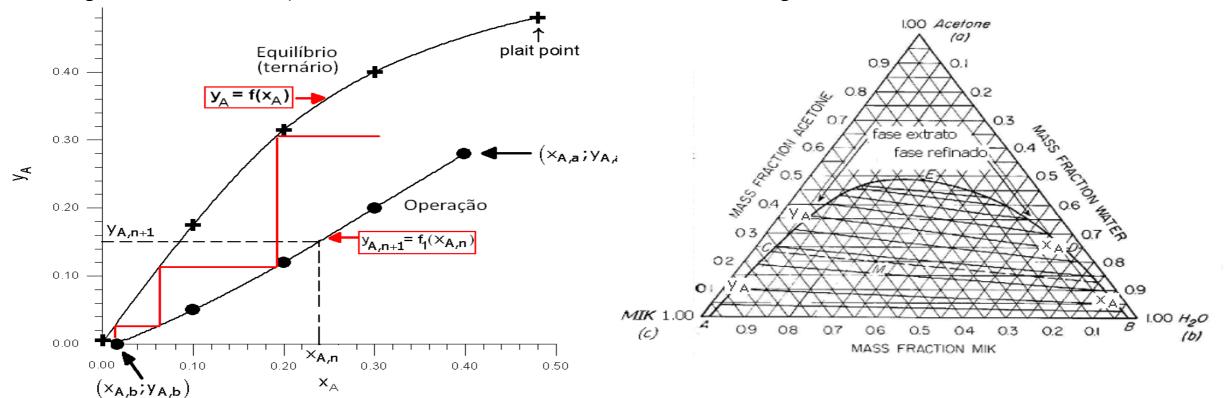


Diagrama McCabe-Thiele para a extração líquido-líquido.

Exemplo: Planta com fluxos contracorrentes para extração: A acetona (A) deve ser extraída de uma solução aquosa utilizando metil isobutil cetona (MIK) como solvente extrator à 25 °C. A alimentação é constituída de uma mistura com 40% de acetona e 60% de água. Solvente puro com quantidade igual ao da solução é utilizada como solvente extrator. Calcular a número ideal de estágios necessários para remover 99% da acetona presente na alimentação? Qual a composição final do extrato?

Solução:

Base de cálculo: 100 umidades de massa de MIK por unidade de tempo (V_b)

 $L_a = 100$ unidades de massa da mistura por unidade de tempo com 40% de acetona (A) ou

$$L_a = 100 = 40A + 60H_2O$$

Sabe-se que as correntes de refinado (L_b) e extrato (V_a) são misturas ternárias.

Definições preliminares importantes:

$$n = taxa mássica de H2O no extrato (Va); assim: $y_{H_2O,a} = \frac{n}{V_a}$$$

m = taxa mássica de MIK no refinado (
$$L_b$$
); assim:
$$x_{MIK,b} = \frac{m}{L_b}$$

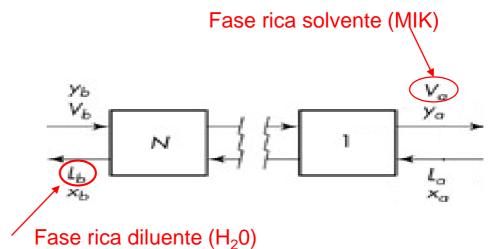
A recuperação deve ser de 99% (valor considerado elevado); então:

$$0,99 \times 40 = 39,6A$$

no extrato (V_a)

$$0.01 \times 40 = 0.4A$$

no refinado (Lb)



$$V_a = 39,6A + nH_2O + (100 - m)MIK = 139,6 + n - m$$
 (1)

$$L_b = 0,4A + (60 - n)H_2O + mMIK = 60,4 + m - n$$
 (2)

Duas Equações (1) e (2) e quatro incógnitas: n, m, V_a e $L_b \rightarrow Procedimento iterativo$

1º estimativa: n e m DEVEM ser valores pequenos, em virtude da elevada recuperação (99%) e como consequência n e m podem-se anular nas Equações (1) e (2). Assim:

$$y_{A,a} \cong \frac{A \text{ em } V_a}{V_a} = \frac{39,6}{140} = 0,283$$

$$x_{A,b} \cong \frac{A \text{ em } L_b}{L_b} = \frac{0.4}{60} = 0.0067$$



Atenção: Essas estimativas iniciais <u>serão corrigidas</u> após o cálculo de n e m.

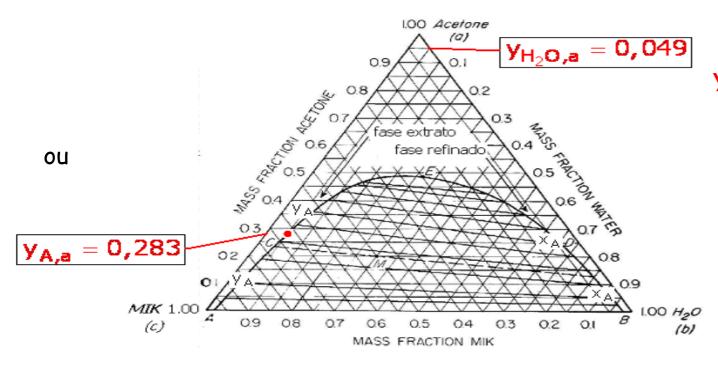
Como fazer as correções de n e m?



Do diagrama ternário: para

$$y_{A,a} = 0,283$$

então: $y_{H_2O,a} = 0,049$



$$y_{H_2O,a} = 0,049 = \frac{n}{V_a} = \frac{n}{(139,6+n-m)}$$

$$n = \frac{0,049}{1 - 0.049} (139,6 - m)$$
 (3)

Do diagrama ternário: para

$$x_{A,b} \cong 0,007$$
 então:

$$x_{MIK,b} = 0.02$$

$$x_{MIK,b} = 0,02 = \frac{m}{L_b} = \frac{m}{\left(60,4+m-n\right)} \qquad \text{, ou ainda} \qquad m = \frac{0,02}{1-0,02} \left(60,4-n\right)$$

$$m = \frac{0.02}{1 - 0.02} (60, 4 - n)$$
 (4)

0.9 0.1 0.1 0.2 0.2 0.5 fase extrato fase refinado 0.4 0.5 de constitución o cons

Substituindo a Eq. (4) na (3), teremos os valores de n e m corrigidos:

$$m = 1,087$$

$$n = \frac{0,049}{1 - 0,049} (139,6 - 1,087) = 7,1368$$

$$X_{A,b} \equiv 0,007$$
 $X_{A,b} \equiv 0,007$
 $X_{A,b} \equiv 0,007$

Recalculando os valores das taxas de extrato V_a e refinado L_b :

$$V_a = 139,6 + n - m = 139,6 + 7,1368 - 1,087 = 145,65$$

$$L_b = 60, 4 + m - n = 60, 4 + 1,087 - 7,1368 = 54,35$$

Pontos terminais da LO: $(x_{A,b}; y_{A,b}) \in (x_{A,a}; y_{A,a})$ ou $(0,0074; 0) \in (0,40; 0,272)$

$$y_{A,a} = \frac{39,6}{145,65} \cong 0,272$$
 $x_{A,b} = \frac{0,4}{54,35} \cong 0,0074$

Como calcular pontos intermediários da LO?

Estima-se um valor para

$$0 < y_{A,n+1} < 0,272$$
 Por exemplo, para $y_{A,n+1} = 0,12$ $y_{A,n+1} = 0,12$, temos: $y_{H_20,n+1} = 0,03$ e $y_{MIK,n+1}$

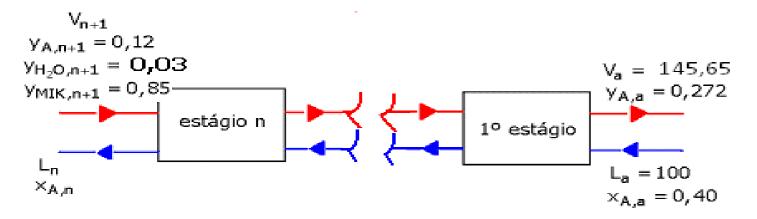
Diagrama ternário: p/

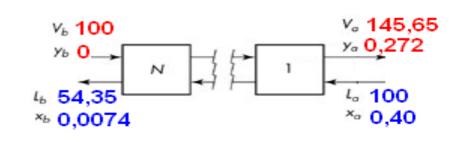
$$y_{A,n+1} = 0,12$$

$$y_{H_20,n+1} = 0.03$$

$$e y_{MIK,n+1}$$

Balanços materiais nos n primeiros estágios na bateria de extratores:





OU

Global:
$$V_{n+1} + 100 = 145,65 + L_n$$

Para o soluto:
$$V_{n+1}(y_{A,n+1}) + 100(x_{A,a}) = 145,65(y_{A,a}) + L_n(x_{A,n})$$

$$V_{n+1} \times 0,12 + 100 \times 0,4 = 145,65 \times 0,272 + L_n X_{A,n}$$

(6)

Analisando as Eqs. (5) e (6), temos: 02 equações e 03 incógnitas: Procedimento Iterativo

Estimativa de V_{n+1} por exemplo.

1° Estimativa:
$$V_{n+1} = 117$$
, considerando que

$$100 < V_{n+1} < 145,65$$



Da Eq. (5),
$$L_n = 117 + 100 - 145,65 = 71,35$$

Da Eq. (6),
$$71,35 \left(x_{A,n} \right) = 117 \times 0,12 + 100 \times 0,4 - 145,65 \times 0,272 \qquad \text{ou}$$

$$x_{A,n} = \frac{14,4232}{71,35} = 0,202$$

Como saber se o valor de XA,n está correto?

Os valores de L_n ; $V_{n+1} \in X_{A,n}$ podem ser recalculados fazendo o balanço para outro componente, como MIK, por exemplo.

Para
$$x_{A,n} = 0,202$$
 do diagrama ternário $x_{MIK,n} \approx 0,03$

Fazendo o balanço material para o MIK para os n primeiros estágios da bateria:

Do diagrama ternário, extrato para
$$y_{A,a} = 0,272 \rightarrow y_{MIK,a} = 0,68$$

$$V_{n+1}\left(y_{MIK,n+1}\right) + 0 = L_n\left(x_{MIK,n}\right) + V_a\left(y_{MIK,a}\right) \qquad \text{ou}$$



$$V_{n+1}(0,85) = 71,35 \times 0,03 + 145,65 \times 0,68$$

$$V_{n+1} = \frac{101,18}{0,85} = 119,0$$
 (revisado)

Balanço material n extratores:

$$V_{n+1} + 100 = 145,65 + L_n$$
 ou

$$L_n = 119,0 + 100 = 145,65 = 73,35$$

Balanço material para o soluto n extratores:

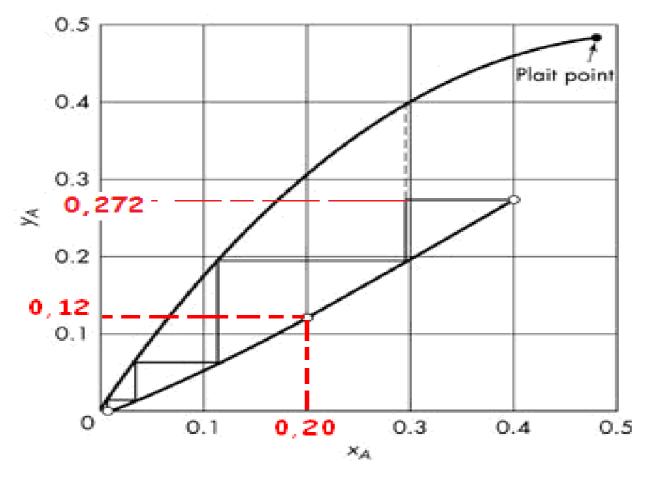
$$V_{n+1}y_{A,n+1} + 100x_{A,a} = 145,65y_{A,a} + L_nx_{A,n}$$

$$119 \times 0,12 + 100 \times 0,40 = 145,65 \times 0,272 + 73,35 x_{A,n} \rightarrow x_{A,n} \cong 0,20$$
 OK

Ponto intermediário da LO:
$$(x_{A,n}; y_{A,n+1})$$
 ou $(0,20; 0,12)$

O procedimento de McCabe-Thiele para determinação do número ideal de estágios de extração (N), ver figura abaixo:



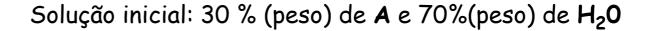


McCabe-Thiele para o exemplo de extração em estágios: N = 3,4 estágios ideais

Considerações sobre o Exercício Provão 2003 (já resolvido)

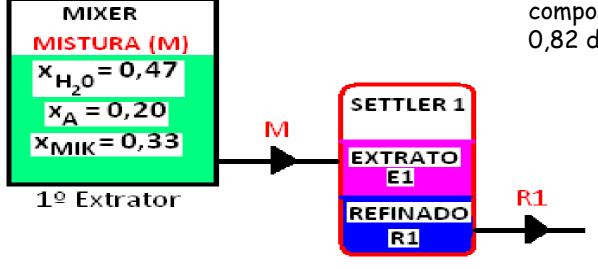


Item b: O que você recomenda para reduzir o teor de acetona no refinado?



composição do extrato E1: **0,25 de acetona**; 0,71 de MIK e 0,04 de água

composição do refinado R1: 0,15 de acetona; 0,04 de MIK e 0,82 de água



Regra da alavanca: $S = 0, 5 \times F$

Fração mássica e acetona no refinado (R1) com apenas 1 estágio:

$$x_{A,R1} = 0,15$$

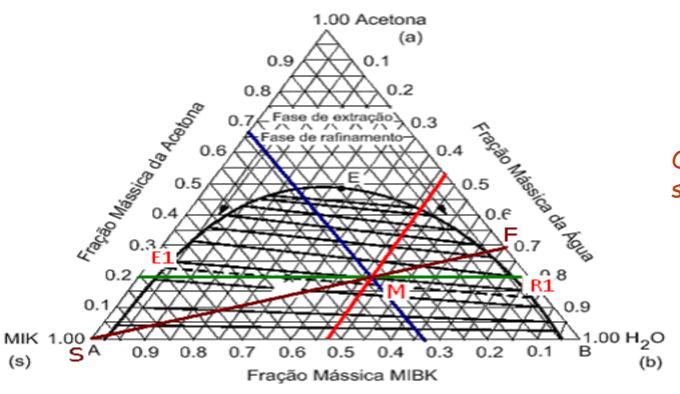
Análise: valor ainda muito alto.

Alternativa para reduzir a concentração de soluto no refinado:

UFIM

Instalar outro extrator (o segundo) e fazer o seguinte procedimento: No primeiro extrator: alimentação mais a metade do solvente ou F + S/2

No segundo extrator o refinado do primeiro mais a metade do solvente ou R1 + 5/2

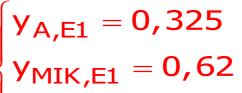


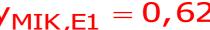
Composição da mistura M1 no 1º Extrator (1,0 Kg de F + 0,25 kg de S):

Obs: Investimento "apenas" na compra do segundo extrator

$$\begin{cases} x_{A,M1} = 0,24 \\ x_{MIK,M1} = 0,20 \\ x_{H_2O,M1} = 0,56 \end{cases}$$

Composição da extrato E1 saída do 1º Extrator:



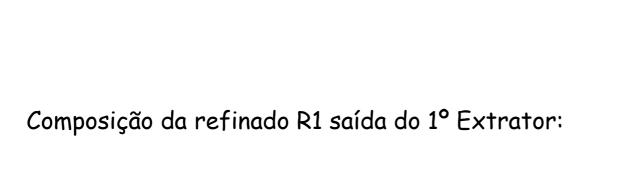


$$y_{H_2O,E1} = 0,055$$

$$x_{A,R1} = 0,22$$

$$x_{MIK,R1} = 0,035$$

$$x_{H_2O,R1} = 0,745$$



1.00 Acetone

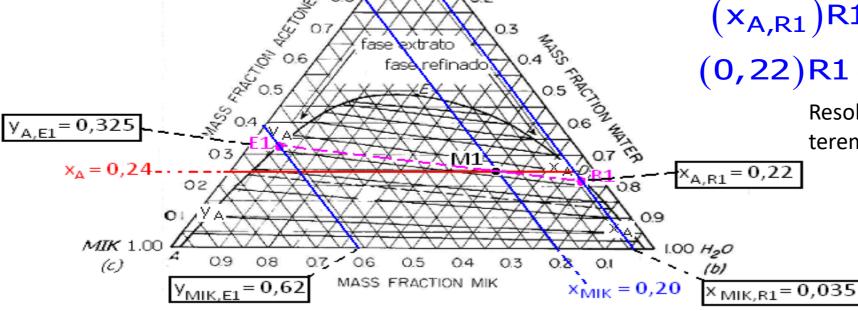
Determinação das quantidades E1 e R1:

$$R1 + E1 = 1,25$$

$$(x_{A,R1})R1 + (y_{A,E1})E1 = 0,30$$
 ou

$$(0,22)R1 + (0,325)E1 = 0,30$$
 (b)

Resolvendo simultaneamente as Eqs. (a) e (b), teremos:

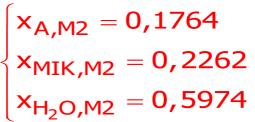


R1 = 1,012 Kg e

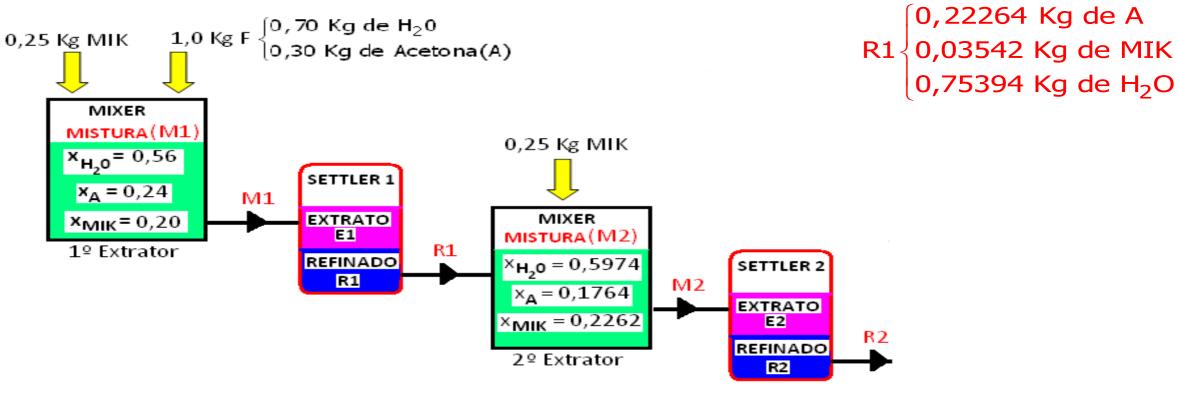
E1 = 0.238 Kg

No segundo extrator o refinado do primeiro mais a metade do solvente ou R1 + 5/2

Composição da mistura M2 no 2° Extrator (1,012 Kg de R1 + 0,25 kg de S):







Composição do refinado R2: 0,16 de acetona (gráfico no próximo slide)

Avaliação final: instalação do segundo extrator não foi útil para reduzir a concentração de acetona no refinado e certamente útil para melhorar a recuperação de soluto no extrato (E2)

