

# EMENTA

## *OPERAÇÕES UNITÁRIAS IV*

**Professora: Sandra Cristina Dantas**  
[sandra.dantas@uftm.edu.br](mailto:sandra.dantas@uftm.edu.br)  
[sandraenq@gmail.com](mailto:sandraenq@gmail.com)

**Universidade Federal do Triângulo Mineiro**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**Disciplina: Operações Unitárias IV – Carga**  
**horária: 4 hs/semana**

# OBJETIVOS GERAIS DA DISCIPLINA

- Descrição e compreensão qualitativa e quantitativa dos processos de separação em estágios que são regidas pelo equilíbrio termodinâmico.
- Revisão de conceitos de termodinâmica e transferência de calor e massa, que serão empregados no projeto dos equipamentos de separação.
- Apresentação de diferentes configurações de equipamentos que promovem um eficiente contato entre fases e que, portanto, facilitam a separação, bem como suas aplicações nos processos industriais.

# DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

## **Capítulo 1 – Operações de Equilíbrio em Estágios**

- Introdução
- Princípios dos processos em estágios
- Equipamento típico de: destilação, absorção gasosa, lixiviação, extração líquido-líquido, adsorção.

# *Descrição do programa*

## **Capítulo 2 – Processos de separação líquido-vapor: Destilação**

Destilação Flash

Destilação contínua com refluxo (retificação):

Balanços materiais em colunas de pratos/ estágios

Número ideal de estágios (método de McCabe-Thiele)

Razão de refluxo: total, mínima e ótima

Balanços entálpicos para colunas de fracionamento

Projeto de uma coluna de pratos perfurados

Eficiência de pratos/ estágios

Altura, diâmetro e queda de pressão em colunas (estágios e recheadas)

Destilação Batelada

Introdução à destilação multicomponente

# *Descrição do programa*

## **Capítulo 3 – Processos de separação gás-líquido: Absorção gasosa**

- Projeto de uma coluna de recheio para absorção
- Contato entre o líquido e o gás
- Princípios de absorção
- Taxa de absorção
- Absorção em coluna de estágios/ pratos
- Absorção multicomponente e absorção de misturas concentradas em colunas recheadas

## **Capítulo 4 – Processos de Separação Sólido-Líquido (lixiviação)**

- Equipamento de lixiviação
- Princípios da lixiviação contínua com fluxos contracorrente
- Cálculo do número ideal de estágios para taxa de solução constante e variável
- Método de modelagem - Geankoplis

## **Capítulo 5 – Processos de Separação Líquido-Líquido (extração)**

- Princípios de extração
- Diagrama ternário
- Extração líquido-líquido em estágio com fluxos contracorrentes
  
- Extração com fluido supercrítico

## **Capítulo 6 – Adsorção**

- Introdução; Equipamentos de Adsorção.
- Equilíbrio: isotermas de adsorção.
- Princípios da adsorção.
- Projeto de adsorvedor.

# BIBLIOGRAFIA

McCABE W. L. SMITH, J. C. and HARRIOT P. Unit Operation of Chemical Engineering, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, seventh edition, october 2004 (USA). ISBN: 0 072 848235

Foust

GEANKOPLIS, C. J. Transport Process and Unit Operations (Includes Unit Operations), Prentice Hall, 4th edition, 2003 (USA)  
ISBN: 0 13 101367-X

HENLEY E. J. and SEADER, J. D. Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc. second edition, 2005 (USA) ISBN: 0 471 46480-5

# SISTEMA DE AVALIAÇÃO

## **Forma de Avaliação:**

- 3 provas (80%)
- Exercícios/ atividade em sala (10%)
- Seminários (10%)

**- Datas: P1 – 07/12**

**P2 – 16/01**

**P3 – 08/02**

**- Exame final: 27/02**

# Sistema de avaliação

- **Considerações gerais:** [sandra.dantas@uftm.edu.br](mailto:sandra.dantas@uftm.edu.br)
- O aluno que for surpreendido “colando” ou auxiliando os colegas a partir de “dúvidas-respostas” nas avaliações, a sua prova será recolhida e ficará com zero.
- A presença do discente será observada diariamente.
- Controle de faltas é responsabilidade do aluno.
- Para atendimento com horário marcado, enviar e-mail para combinarmos.
- Respeito mútuo.

# SEMINÁRIOS

## **Grupos de 4 a 5 alunos:**

Grupo 1: Colunas de pratos e recheios para destilação/absorção – Esquema

Grupo 2: Projeto de colunas de pratos – Equacionamento Queda de pressão (vapor); Diâmetro da coluna e Altura da coluna.

Grupo 3: Projeto de colunas de pratos – Exemplificação

Grupo 4: Tipos de eficiências em colunas

Grupo 5: Destilação batelada flash

Grupo 6: Destilação batelada com coluna de retificação – taxa de refluxo constante

Grupo 7: Destilação batelada com coluna de retificação – composição do destilado constante

Grupo 8: Introdução a destilação multicomponente

Grupo 9: Equipamentos de Adsorção

Grupo 10: Equipamentos de lixiviação

Grupo 11: Equipamentos de extração líquido-líquido

Grupo 12: Introdução a absorção multicomponente



- Lista
- Livro texto
- Monitoria
- Horário de dúvidas

## CAPÍTULO 1

# OPERAÇÕES EM ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

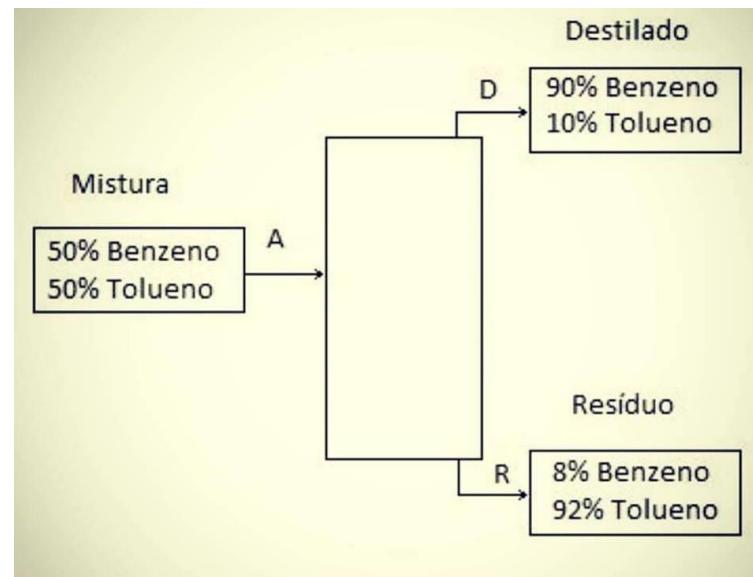
**Professora:** Sandra Cristina Dantas  
[sandra.dantas@uftm.edu.br](mailto:sandra.dantas@uftm.edu.br)

*Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro  
Departamento de Engenharia  
Química  
Disciplina: Operações  
Unitárias IV*

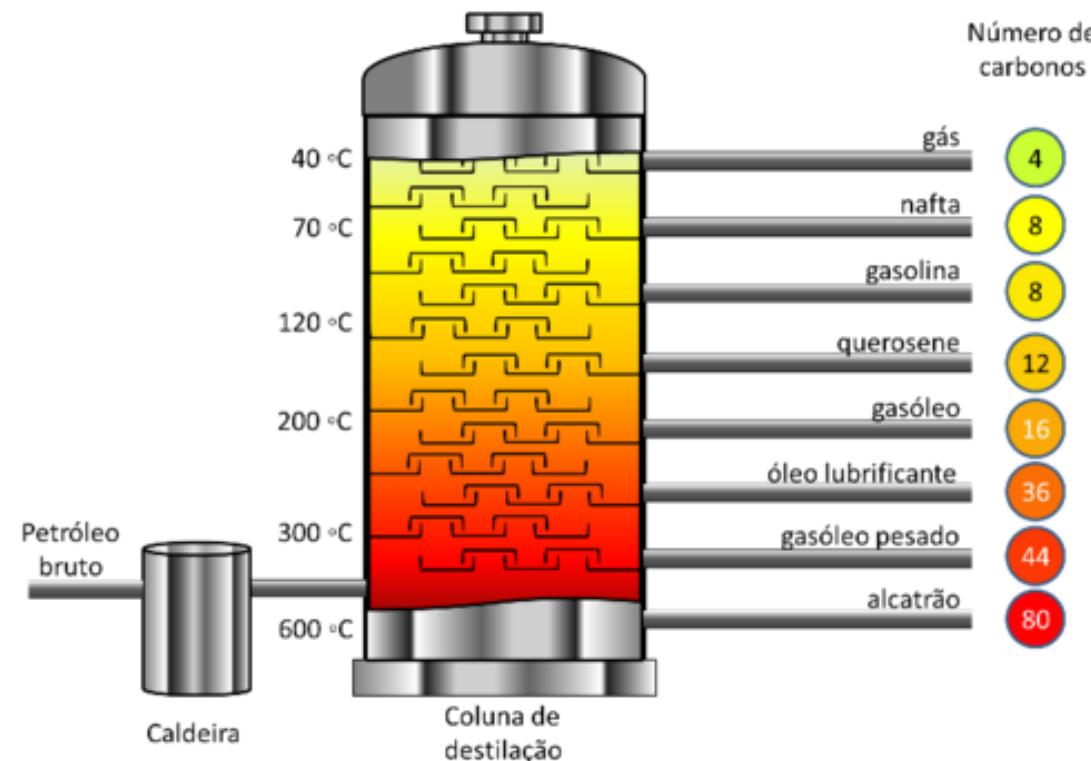
# OPERAÇÕES ESTUDADAS EM OP4



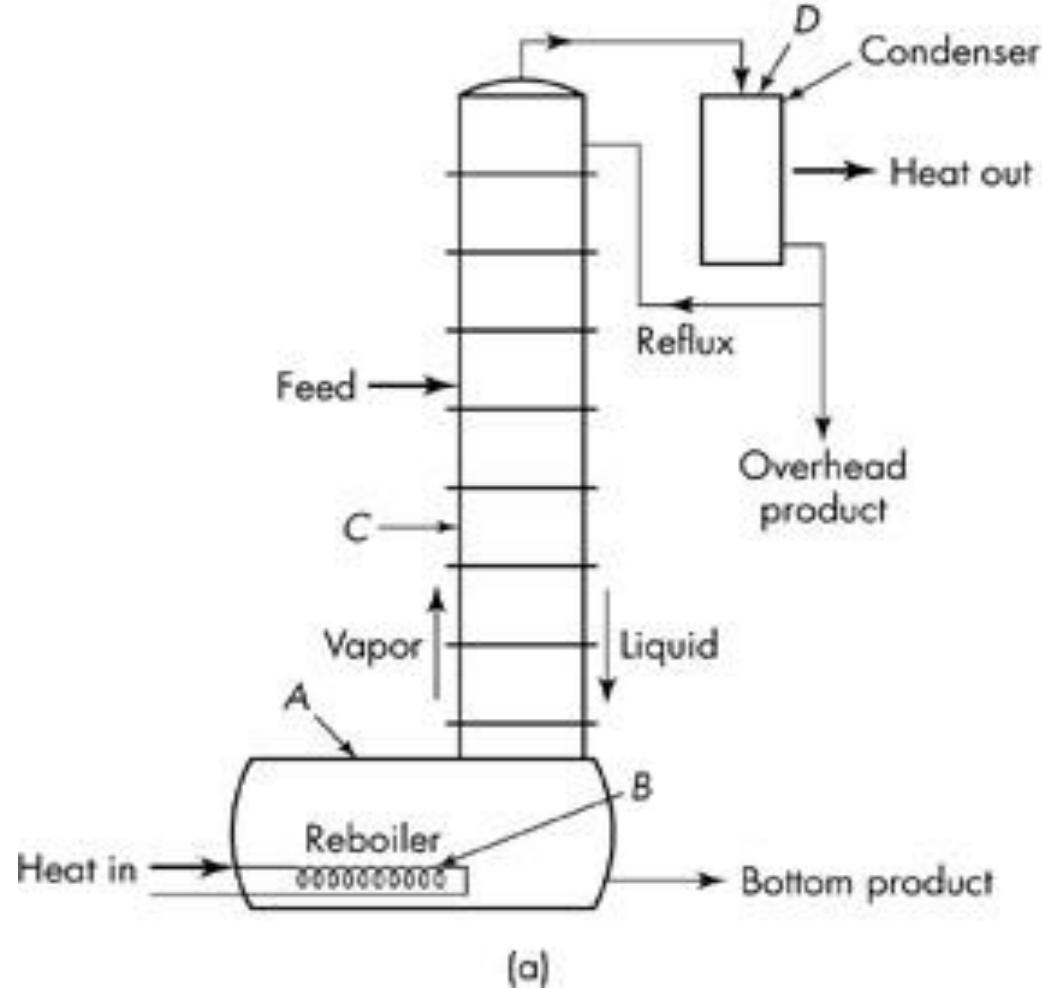
# PARECE TÃO SIMPLES!



# ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

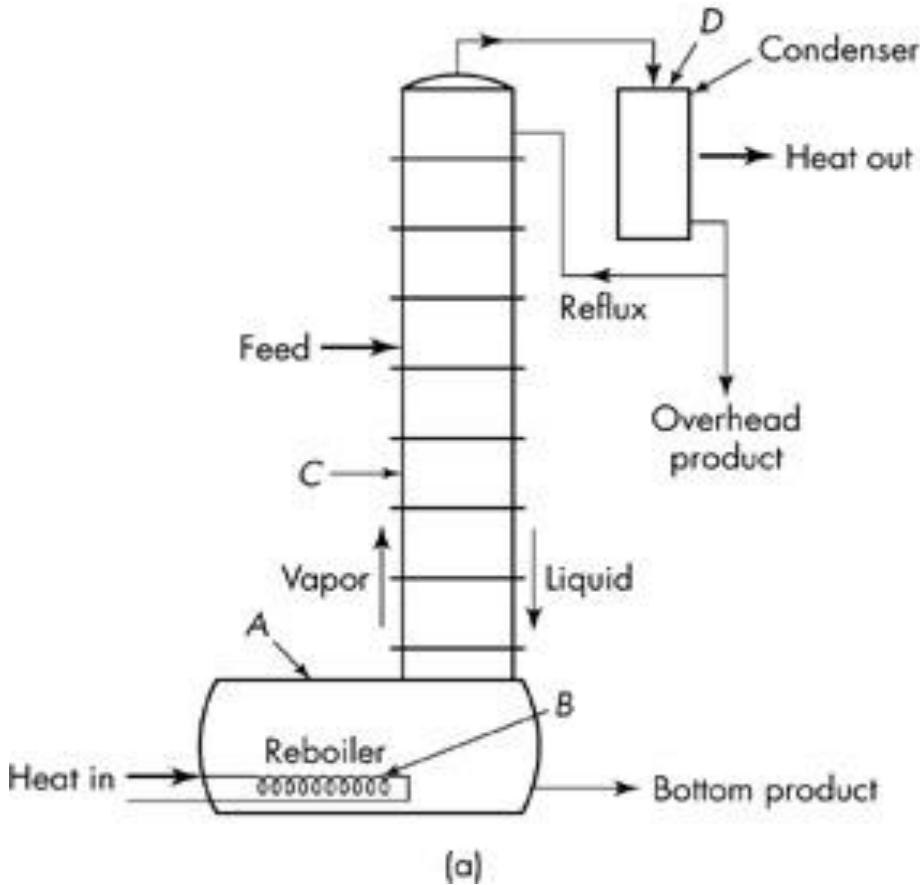


# EQUIPAMENTOS COM ESTÁGIOS DE CONTATO



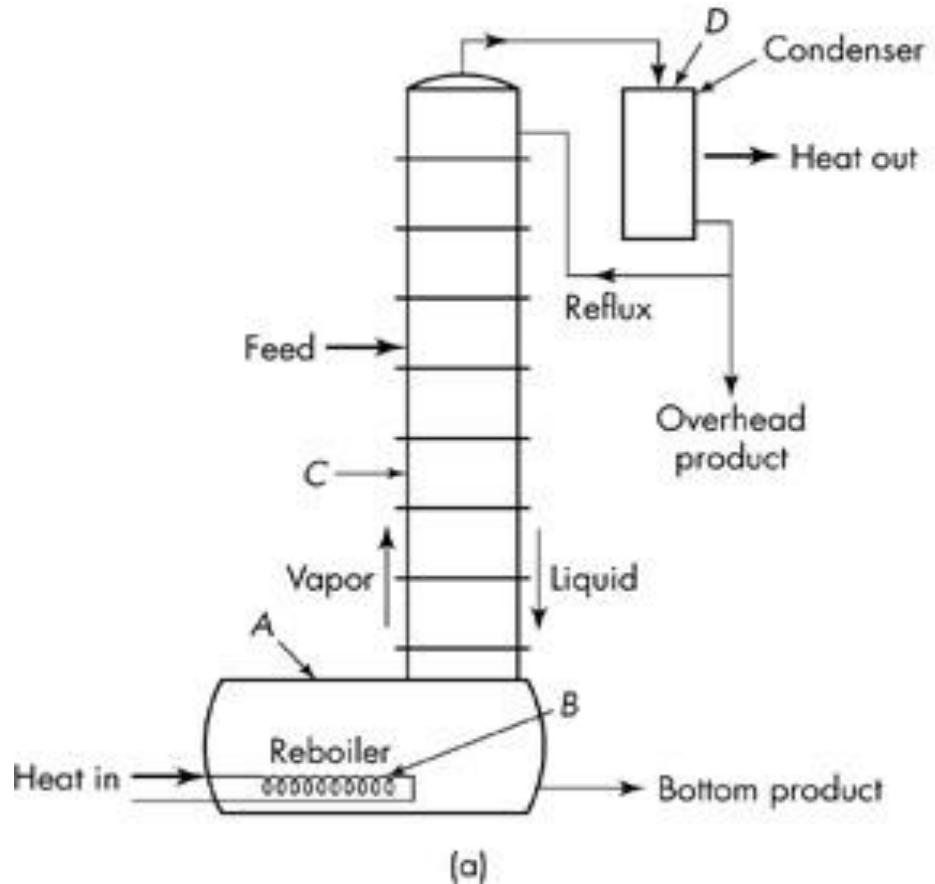
Coluna de fracionamento/destilação com *reboiler*: **(A)** *reboiler*; **(B)** superfície de aquecimento; **(C)** coluna de fracionamento e **(D)** condensador total.

# EQUIPAMENTOS COM ESTÁGIOS DE CONTATO



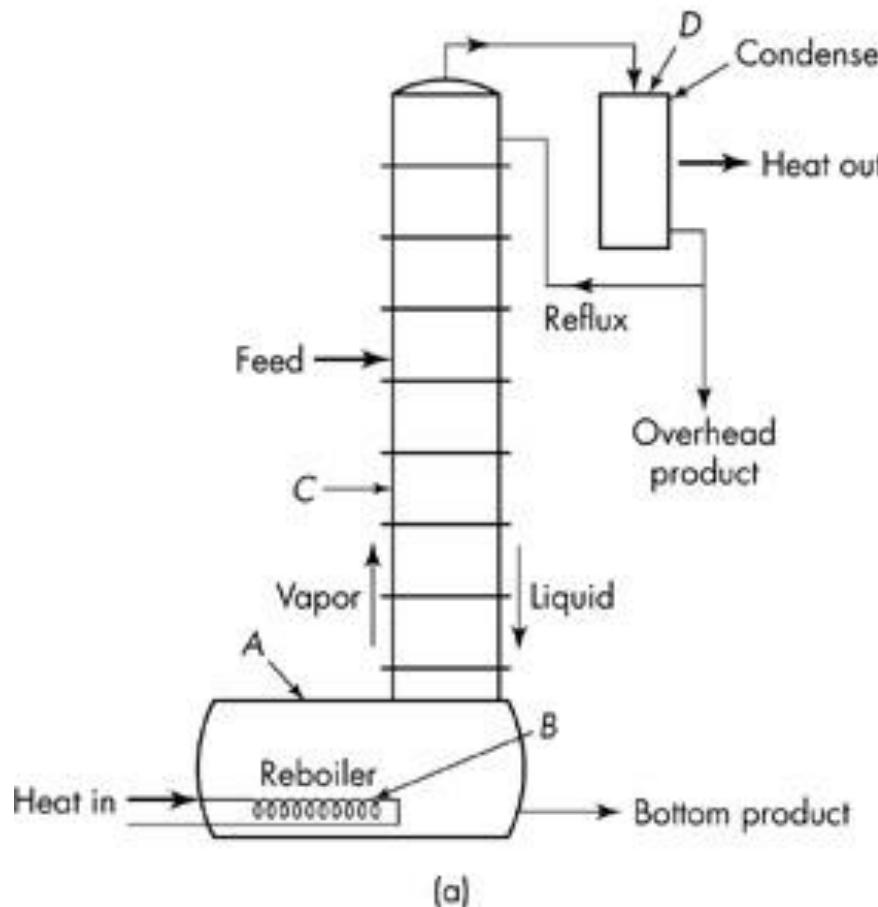
- **Reboiler** (item A) ou refervedor: parte inferior da coluna – trocador de calor (item B).
- Alimentação contínua (**feed**) com a mistura a ser destilada ocorre numa posição intermediária da coluna.
- No refervedor o líquido é parcialmente convertido em vapor através do calor fornecido pelo item B.
- O vapor formado no refervedor é mais rico no componente mais volátil que o líquido residual que não vaporizou (**Bottom product**)
- Os dois componentes apresentam diferentes pontos de ebulação (separação baseada na diferença de volatilidade).

# EQUIPAMENTOS COM ESTÁGIOS DE CONTATO

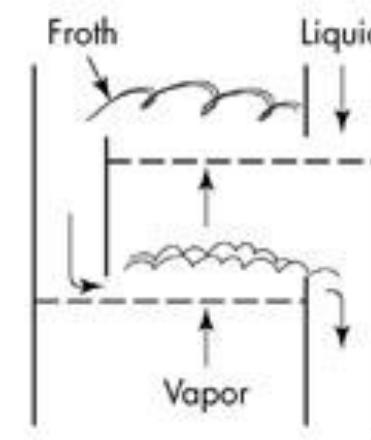


- ↑ concentração do componente + volátil, no vapor gerado no **Reboiler**. vapor é colocado em contato com líquido saturado descendente no interior da coluna.
- Líquido descendente (**Reflux**) é + rico no componente + volátil que o vapor ascendente → transferência de massa da fase líquida para a gasosa, em cada estágio da coluna.
- O líquido descendente rico no componente + volátil é proveniente da alimentação (parcela de líquido saturado) e também da condensação do vapor (**Condenser**) no topo da coluna e o retorno de parte desse líquido.
- O retorno desse líquido é chamado de REFLUXO → aumenta a pureza do produto de topo, entretanto acarreta uma elevação nos custos ou consumo de vapor de água no *reboiler*.

# EQUIPAMENTOS COM ESTÁGIOS DE CONTATO



(a)

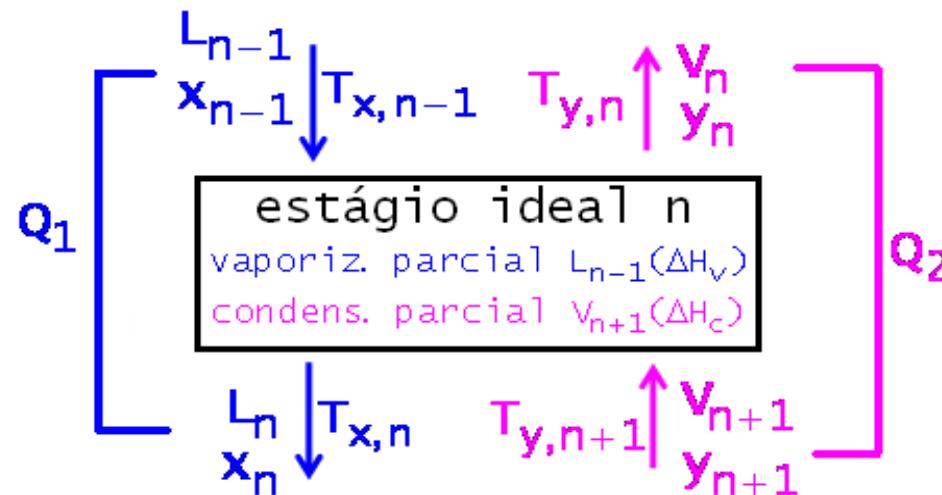
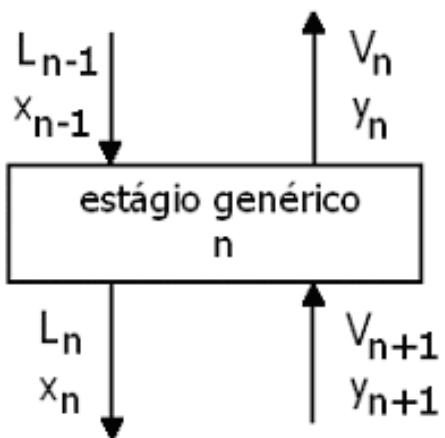


(b)

Estágio de contato: prato perfurado com vertedouro.

Os estágios da coluna de destilação podem ser constituídos de pratos perfurados (modelos mais antigo e mais conhecidos) com furos de  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{2}$  in com vertedouro como mostra a Figura 1.b.

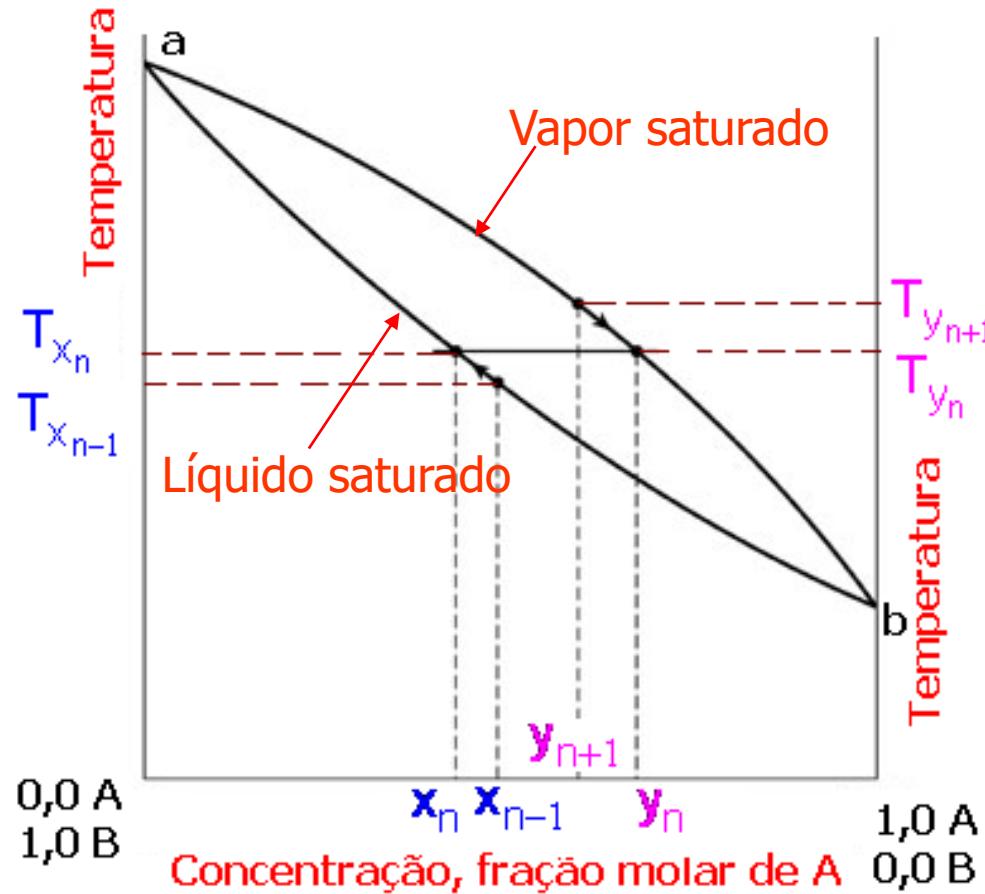
## O que acontece em todos os estágios da coluna de destilação?



$$\begin{aligned}T_{y,n+1} &> T_{x,n-1} \\T_{y,n+1} &> T_{y,n} \\T_{x,n-1} &< T_{x,n} \\T_{y,n} &= T_{x,n}\end{aligned}$$

**Operação adiabática:** calor fornecido para vaporizar, em cada estágio, uma parcela do líquido descendente ( $\Delta H_v = Q_1$ ) e simultaneamente o calor cedido na condensação do vapor ascendente ( $\Delta H_c = Q_2$ ).

## Diagrama de equilíbrio (solução binária ideal: A + B, do tipo Temperatura versus composição)



**a = temperatura de ebulação do componente B (menos volátil)**  
**b = temperatura de ebulação do componente A (mais volátil)**

Para soluções ou misturas ideais; constituídas de componentes “similares” pode-se utilizar a aproximação:

$$L_n \approx L_{n-1} - \text{fração}(L_{n-1})_{\text{vapor.}} + \text{fração}(V_{n+1})_{\text{cond.}} \approx L_{n-1}$$

consequência dessa consideração: as taxas molares de líquido (**L**) e vapor (**V**) podem ser consideradas constantes nas seções da coluna (**Constant Molal Overflow**):

$$Q_1 \equiv \Delta H_V \approx \Delta H_C \equiv Q_2$$

$$L_n \approx L_{n-1} \quad \text{e} \quad V_n \approx V_{n+1}$$

Qual a definição de uma solução IDEAL?? segue a Lei de Raoult ou seja:

$$p_A \approx x_A P_A^V$$

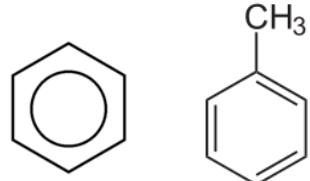
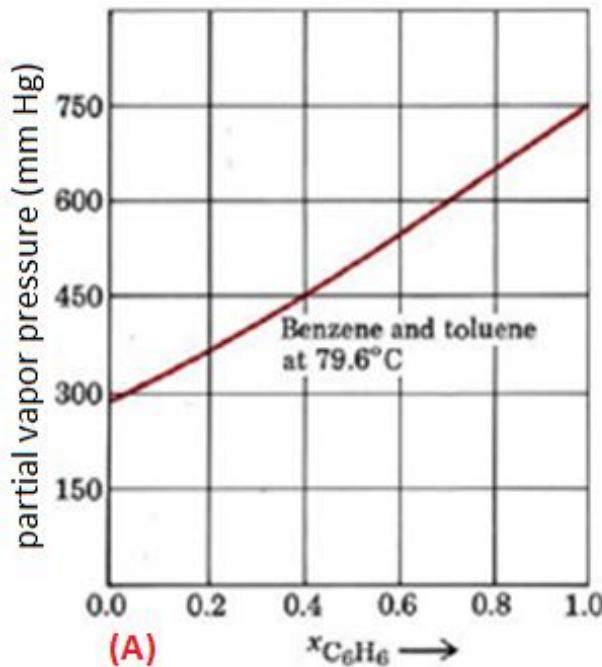
Solução ideal: entalpia de solução é zero

Exemplo típico : mistura benzeno e tolueno (ver próximo slide)

Essa foi a grande contribuição de McCabe e Thiele: fato que facilita bastante a descrição matemática da destilação binária.

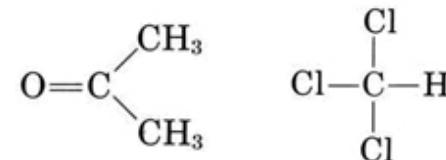
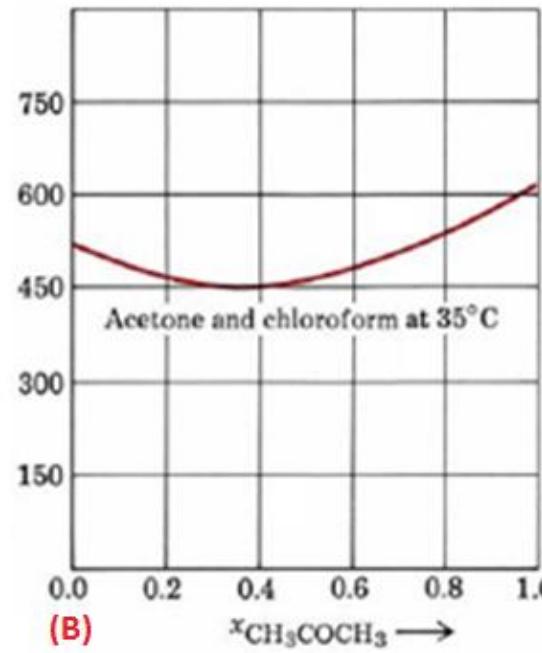
Na realidade poucas misturas líquidas obedecem rigorosamente a lei de Raoult

### Solução IDEAL



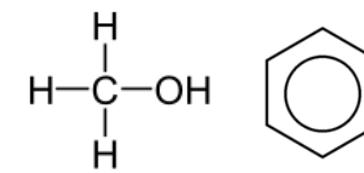
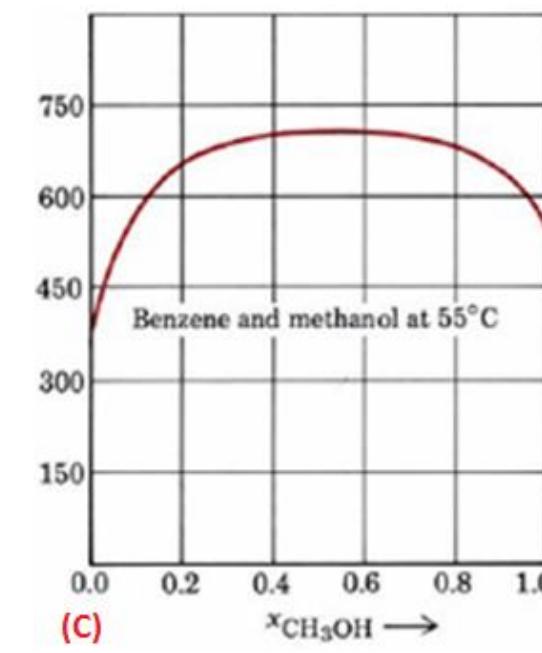
Todas as forças  
intermoleculares são iguais,  
para moléculas semelhantes  
ou não.

### Desvio negativo Lei Raoult



Mistura promove contração  
das moléculas (ponte hidrogênio)

### Desvio positivo Lei Raoult



Mistura promove expansão  
das moléculas

$$p_A = x_A P_A^V \quad (1)$$

$$p_B = x_B P_B^V \quad (2)$$

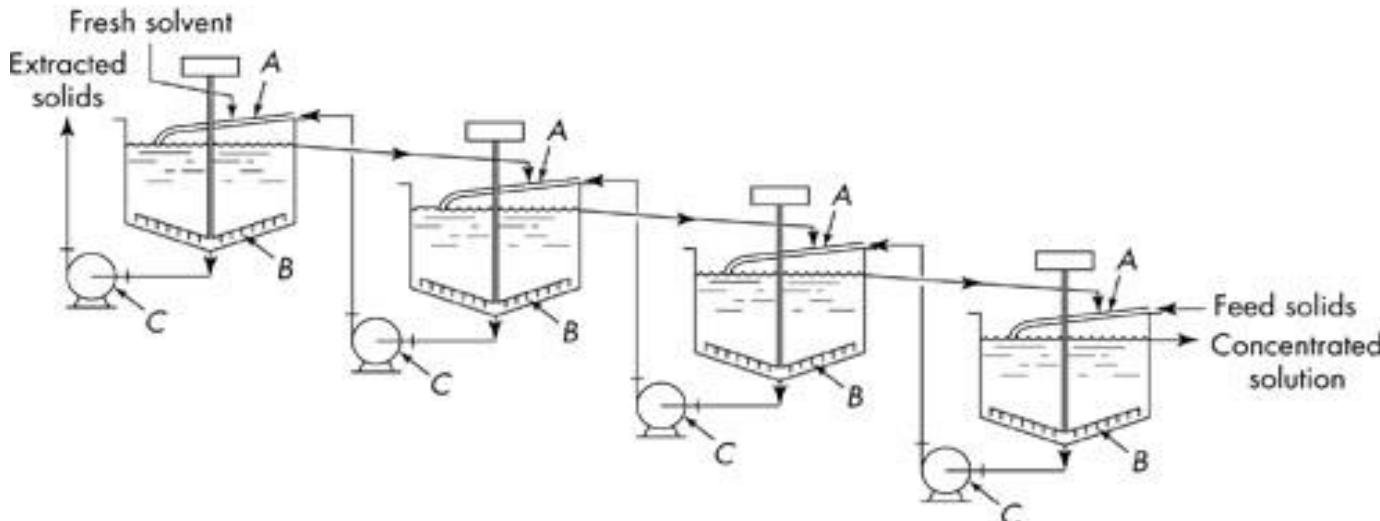
$$p_A + p_B = P = x_A P_A^V + x_B P_B^V \quad (3)$$

Dividindo a Eq. (1) por  $P_A^V$ , lembrando que a pressão de vapor de líquidos é dependente da temperatura (segundo a equação de Antoine, por exemplo), então:

$$x_A = \frac{1}{P_A^V} p_A = k_A(T) p_A \quad (4)$$

Estabelecida a temperatura  $P_A^V$  ou  $k_A$  está definido; então a relação entre  $x_A$  e  $p_A$  é **LINEAR** (Mistura **IDEAL**). Se a relação, mencionada anteriormente, não for **LINEAR**; então a mistura é **NÃO IDEAL**.

## EQUIPAMENTO TÍPICO DE EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO MULTIESTÁGIOS COM FLUXOS CONTRACORRENTES



Planta de lixiviação com fluxos contracorrentes: **A**, distribuidor de sólidos/lamas (*launder*); **B**, raspador (*rake*); **C**, bomba de lama (*slurry pump*).

- Solvente extrator → dissolve um material solúvel (sóluto) que se encontra misturado com um inerte sólido.
- Lama no fundo do extrator é bombeada para o próximo extrator, enquanto o líquido sobrenadante é encaminhado (gravidade) para o extrato anterior
- sólido será misturado com o líquido, e assim sucessivamente, até o sólido esgotado (*extract solids*) ser retirado no estágio onde ocorre a alimentação do solvente (*fresh solvent*) puro ou não.

## PRINCÍPIOS DAS OPERAÇÕES EM ESTÁGIOS

A figura mostra unidades, estágios ou pratos (*plates*) de contato para a transferência de massa. A coluna com  $N$  estágios opera com fluxos contracorrentes e os estágios são numerados do topo para a base da coluna (escolha mais usual).

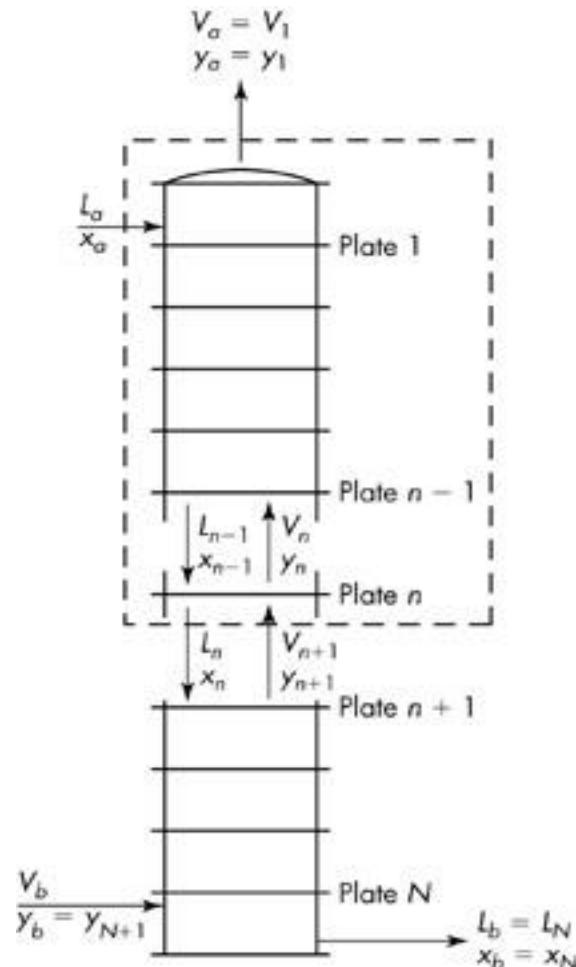


Diagrama para ilustrar os balanços materiais numa coluna de pratos.

## BALANÇOS MATERIAIS

Na coluna anterior, considera-se que  $L$  e  $V$  são taxas molares (kmol/h ou lb mol/s) e  $x$  e  $y$  são as frações molares de um determinado componente nas fases  $L$  e  $V$ , respectivamente.

Se a operação for de destilação, por exemplo,  $x$  e  $y$ , são as frações molares do componente mais volátil no líquido ( $L$ ) e no vapor ( $V$ ).

Se, por outro lado, a operação for a absorção gasosa,  $x$  e  $y$  são as frações molares do soluto no líquido ( $L$ ) e no gás ( $V$ ), respectivamente.

a) Balanço material global no volume de controle (linha pontilhada) da figura. Esse volume de controle envolve o topo da coluna e o prato genérico  $n$ :

$$L_a + V_{n+1} = L_n + V_a \quad (1)$$

b) Balanço material para o componente A no volume de controle (que pode ser o componente mais volátil na destilação ou soluto no caso da absorção gasosa).

$$L_a x_a + V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + V_a y_a \quad (2)$$

## BALANÇOS MATERIAIS

O balanço material também pode ser escrito para o componente B, de uma mistura binária A+B, entretanto essa equação não seria independente das Eq. (1) e (2), uma vez que subtraindo a Eq. (2) da Eq. (1), teremos exatamente o balanço material para o componente B ( $x_B = 1 - x_A$  ).

c) Balanço material global na coluna:

$$L_a + V_b = L_b + V_a \quad (3)$$

d) Balanço material global na coluna para o componente A:

$$L_a x_a + V_b y_b = L_b x_b + V_a y_a \quad (4)$$

## BALANÇOS ENTÁLPICOS/ENERGIA

Em muitas operações de transferência de massa o balanço geral de energia pode ser simplificado, negligenciando as variações de energia potencial e cinética dos componentes da mistura. Considerando-se ainda que os processos são adiabáticos e sem a realização e trabalho, um balanço simples de entalpia pode ser aplicado.

- a) Então o balanço de energia para os  $n$  primeiros estágios da coluna, para uma mistura binária, é:

$$L_a H_{L,a} + V_{n+1} H_{V,n+1} = L_n H_{L,n} + V_a H_{V,a} \quad (5)$$

onde  $H_L$  e  $H_V$  são as entalpias molares das fases L e V, respectivamente.  
Para misturas ideais: **Entalpia = f (temperatura e composição)**.

- b) Balanço entálpico global na coluna:

$$L_a H_{L,a} + V_b H_{V,b} = L_b H_{L,b} + V_a H_{V,a} \quad (6)$$

## MÉTODO GRÁFICO PARA SISTEMAS BINÁRIOS

Para sistemas contendo apenas dois componentes é possível resolver muitos problemas de transferência de massa graficamente.

Esses métodos baseiam-se em balanços materiais e na relação de equilíbrio; e alguns um pouco mais complexos requerem também os balanços de energia ou entálpicos. Os métodos mais complexos serão discutidos posteriormente.

### a) Linha de operação

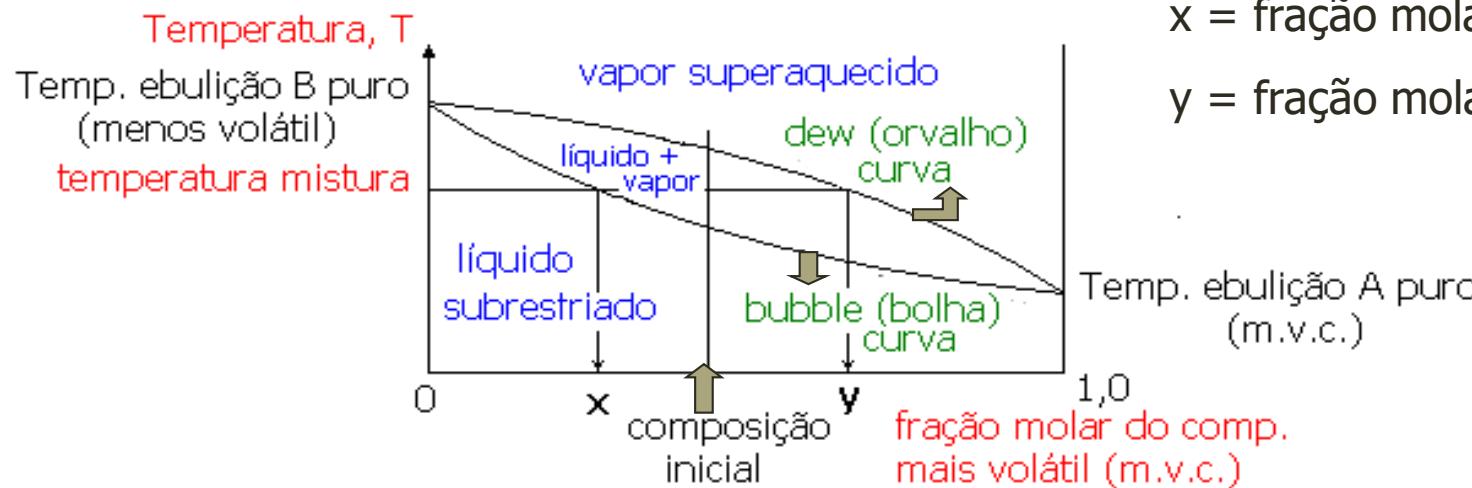
Para sistemas binários, a composição das duas fases para uma operação em estágios com fluxos contracorrentes pode ser representada num diagrama ou gráfico onde a abscissa é x e a ordenada é y. Explicitando  $y_{n+1}$  da Eq. 2 (balanço material entre o topo e o prato genérico n) teremos:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}} \quad (7)$$

**Obs:**

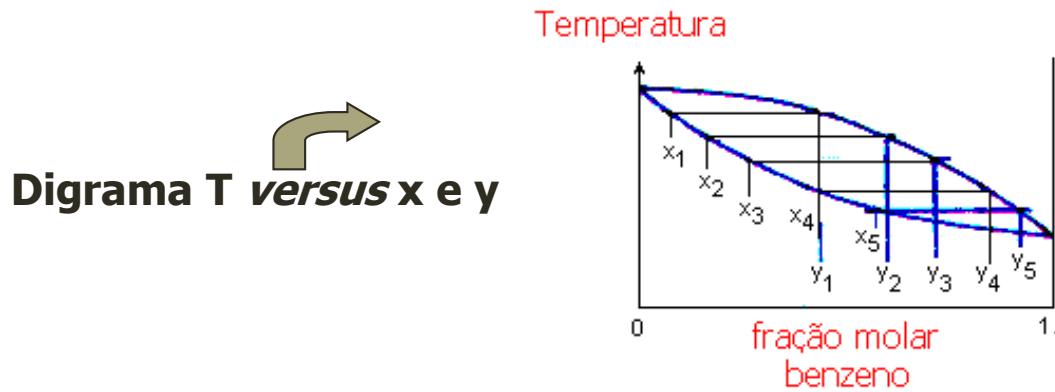
No procedimento gráfico deve-se representar no diagrama y versus x, a **Linha de Operação** (Eq. 7) e a **relação de equilíbrio** do sistema.

## Dados equilíbrio líquido-vapor (misturas binárias)



x = fração molar (m.v.c.) no líquido

y = fração molar (m.v.c.) no vapor

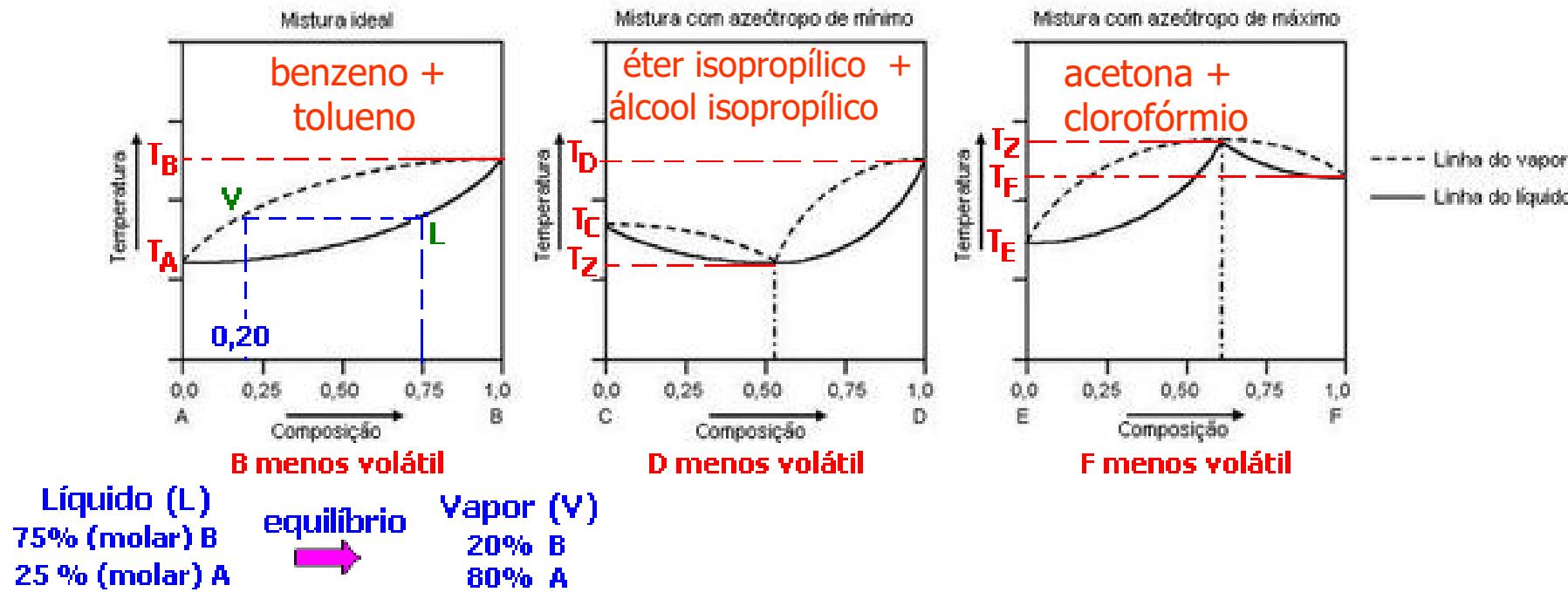


Digrama y versus x



# Dados equilíbrio líquido-vapor (misturas binárias)

**Diagrama Temperatura *versus* composição à pressão constante:  
alguns tipos**



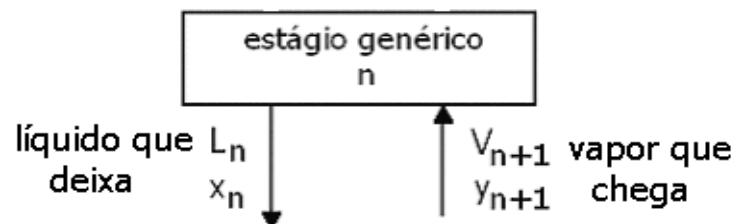
A **Eq. (7)**, relaciona a composição do vapor/gás que chega ao estágio  $n$  ( $y_{n+1}$ ), com a composição do líquido que deixa ( $x_n$ ) o mesmo estágio  $n$ , como mostra a figura a seguir.

A **Eq. (7)** é denominada de **LINHA DE OPERAÇÃO** para a coluna com  $N$  estágios em cascata (contracorrentes), ou seja, se plotarmos os pontos  $y_{n+1}$  em função de  $x_n$  teremos no diagrama  $y$  vs.  $x$  a linha de operação.

Notar que se  $L_n$  e  $V_{n+1}$  forem constantes ao longo da coluna ( $L_n \approx L_a = \text{constante} \equiv L$  e  $V_{n+1} \approx V_a = \text{constante} \equiv V$ ) então, a **Eq. (7)** é uma linha RETA com as seguintes características:

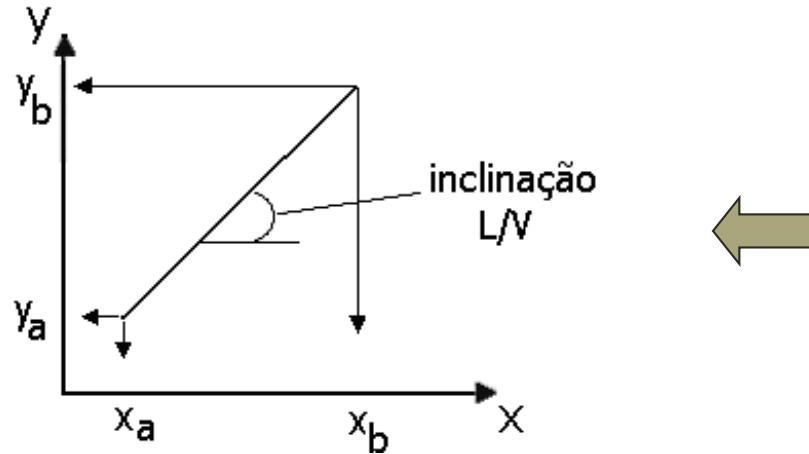
$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{V y_a - L x_a}{V} = \frac{L}{V}x_n + y_a - \frac{L}{V}x_a \quad (8)$$

- inclinação da Linha de Operação:  $L/V$
- a Linha de Operação intercepta o eixo  $y$  ( $x_n=0$ ) em  $y_a - (L/V)x_a$



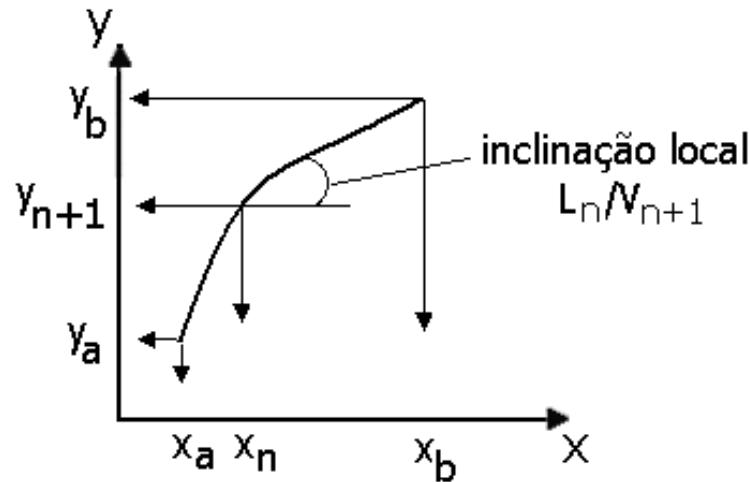
Representação da composição do vapor/gás que chega com o líquido que deixa o estágio  $n$ .

Para o caso de L e V constantes (sistemas diluídos) ao longo da coluna, a **Linha e Operação** pode ser traçada, conhecendo-se apenas as composições terminais da coluna ( $x_a, y_a$ ) e ( $x_b, y_b$ ), o que seria equivalente a estender o balanço material para os N estágios da coluna e não apenas para o n primeiros estágios.



Linha de operação conhecendo as composições terminais (topo e base) e a razão entre as taxas de líquido e gás L/V (constante)

**Importante:** Quando os fluxos molares não forem constantes ao longo da coluna (sistemas reais e/ou concentrados) então, a LINHA DE OPERAÇÃO **não será LINEAR**. Nesse caso, as composições terminais podem ser utilizadas para estabelecer as extremidades da LINHA DE OPERAÇÃO, e para obter os pontos intermediários DEVE-SE desenvolver balanços materiais em posições intermediárias da coluna.



Linha de operação conhecendo as composições terminais e L/V variável.

A posição relativa das linhas de operação e equilíbrio estabelece o sentido da transferência de massa e também o número de estágios necessários para uma determinada separação.

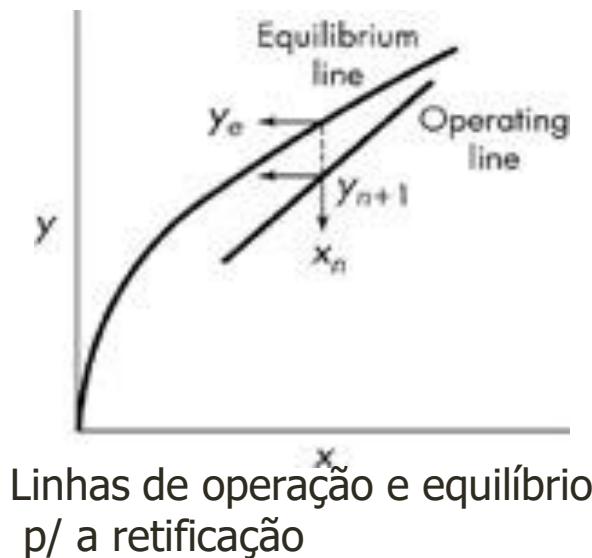
Os dados de equilíbrio podem obtidos das seguintes formas:

- experimentalmente (infraestrutura sofisticada)
- calculados por relações termodinâmicas
- obtidos em publicações/periódicos

Posição relativas das **LINHAS DE OPERAÇÃO** e **EQUILÍBRIO** para algumas operações de transferência de massa:

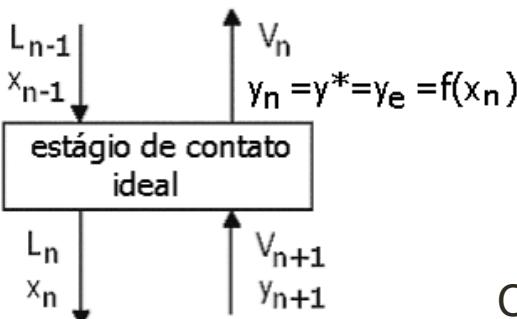
### a) Para uma coluna de destilação do tipo retificação (alimentação no *reboiler*):

Neste caso a linha de operação encontra-se abaixo da linha de equilíbrio como ilustra a figura a seguir



$$y^* \equiv y_e = f_1(x) \rightarrow \text{Equilíbrio}$$

$y_{n+1} = f_2(x_n)$  → Operação (coluna estágios de contato com fluxos contracorrentes)



**Coluna de destilação**  
Enriquecimento do vapor ascendente, ou seja:  $y_n > y_{n+1}$

**O que vale dizer:**  
Curva Equilíbrio **acima** da Linha de Operação

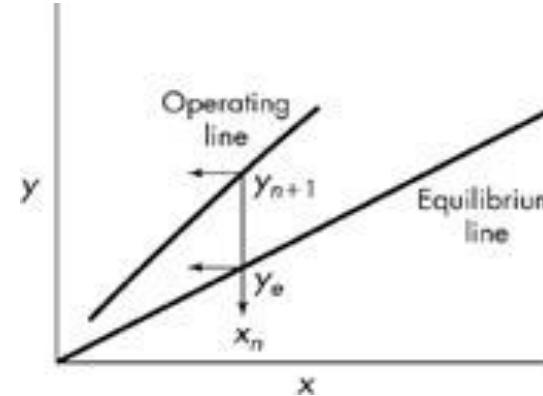
*Driving force* ou força motriz p/ TM é:  $y_e - y_{n+1}$

$L_n$  e  $V_n$  em equilíbrio (estágio ideal)

## b) Para absorção gasosa:

Neste caso o componente (sólido) é transferido da fase V para a fase L, assim a linha de operação encontra-se acima da linha de equilíbrio, como mostra a figura abaixo. O *driving force*, neste caso, é:

*Driving force* ou força motriz p/ TM é:  $y_{n+1} - y_e$



Linhos de operação e equilíbrio para a absorção gasosa.

Obs.: Nos **processos reais** (concentrados) na absorção gasosa a taxa molar de gás ascendente (V) diminui enquanto a de líquido descendente (L) aumenta.

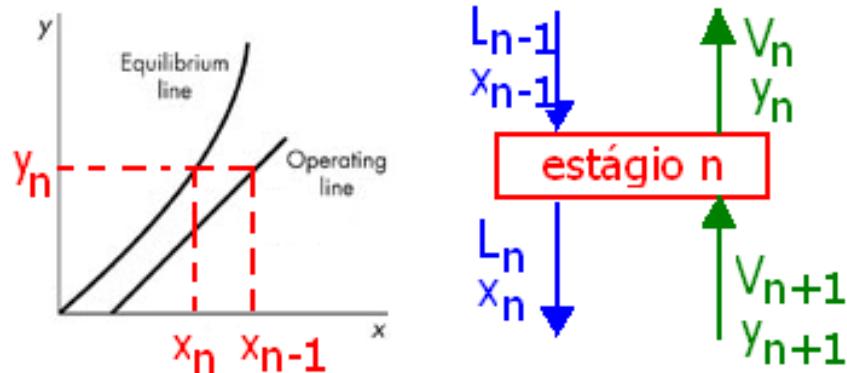
### c) Desorption

Na operação inversa da absorção, isto é, na dessorção gasosa ou *stripping* ou ainda esgotamento, o soluto é transferido da fase líquida para a fase gasosa. Pode-se aplicar a dessorção para recuperar o solvente da operação de absorção gasosa. Na dessorção, a linha de operação encontra-se abaixo da linha de equilíbrio, como mostra a figura abaixo. Pode-se alterar a pressão e a temperatura de operação na coluna para tornar a curvatura da linha de equilíbrio mais pronunciada que a absorção.

Força motriz na **fase líquida (L)**

$$x_{n-1} - x_n$$

**Linha Operação:**  $x_{n-1} = f_3(y_n)$

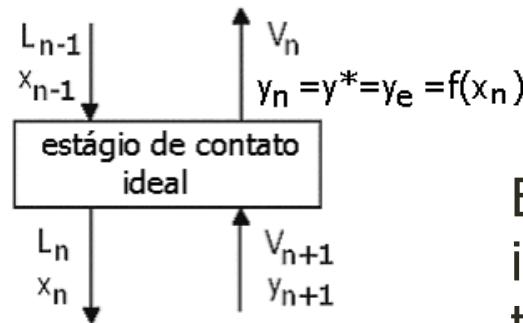


Linhos de operação e equilíbrio para a dessorção.

## ESTÁGIO DE CONTATO IDEAL

O estágio de contato é considerado **IDEAL**, quando as correntes que deixam o estágio ( $L_n$  e  $V_n$ ) encontram-se em **EQUILÍBRIO**, o que vale dizer que a relação entre  $y_n$  e  $x_n$  é uma relação de equilíbrio, como ilustra a figura:

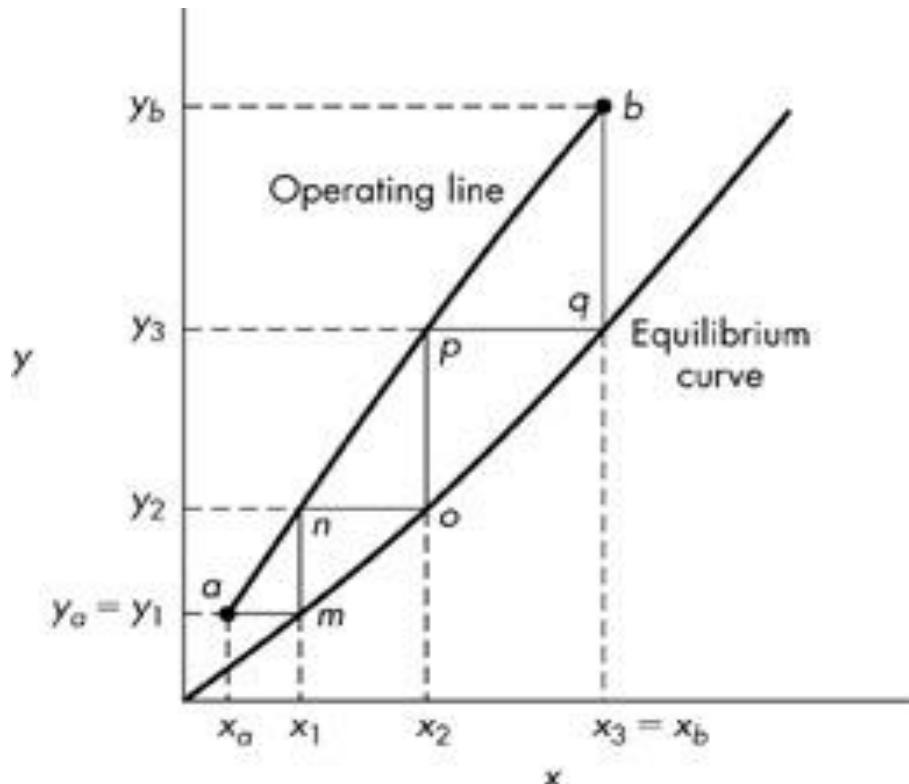
$L_n$  e  $V_n$  em equilíbrio



Esquema de um estágio ideal e contato para transferência de massa

## COMO DETERMINAR O NÚMERO IDEAL DE ESTÁGIOS

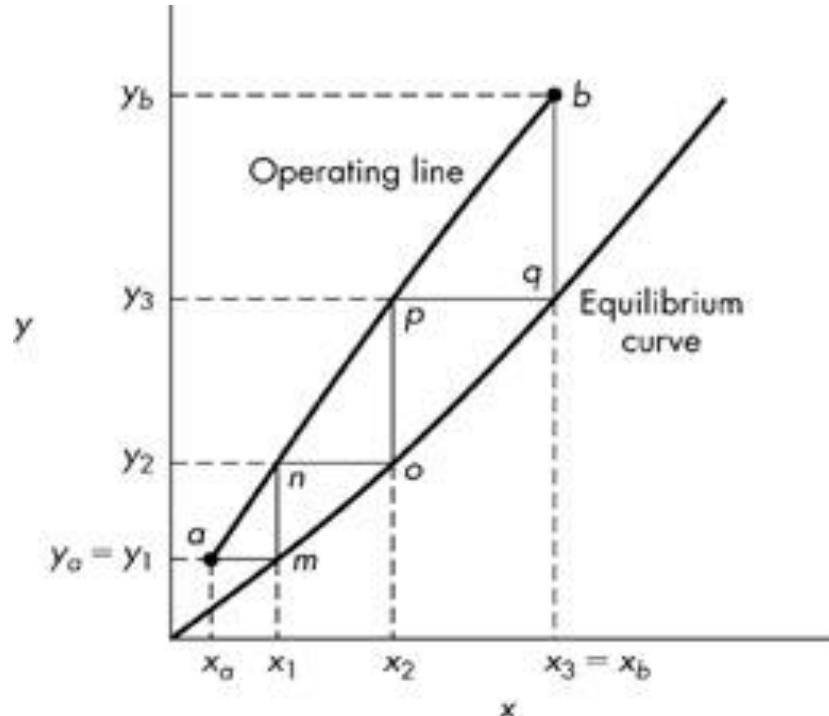
Um problema genérico importante é encontrar o número ideal de estágios necessários, numa operação de estágios em cascata com fluxos contracorrentes. **Para uma mistura binária, pode-se obter graficamente o número N, necessário para alterar as concentrações das correntes de  $x_a$  para  $x_b$  ou  $y_a$  para  $y_b$ .** A figura ilustra esse procedimento gráfico para a operação de absorção.



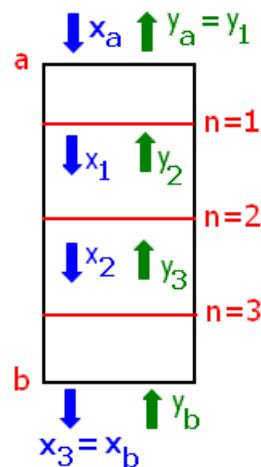
Estágios ideais ou de equilíbrio para a absorção gasosa

- Coordenadas dos pontos extremos da Linha de Operação: ponto **a**:  $(x_a, y_a)$  e ponto **b**:  $(x_b, y_b)$
- Concentração do gás que deixa o **estágio 1**:  **$y_a$**  ou  **$y_1$**
- Se o estágio 1 é ideal ou de equilíbrio então, o líquido que deixa o estágio 1 encontra-se em equilíbrio com o gás; assim o ponto  **$(x_1, y_1)$**  é um ponto da linha de equilíbrio, que determina o ponto **m** na figura. O ponto **m** é obtido traçando-se uma linha horizontal pelo ponto **a** até a curva de equilíbrio.

# COMO DETERMINAR O NÚMERO IDEAL DE ESTÁGIOS



- O ponto **m** é obtido traçando-se uma linha horizontal pelo ponto **a** até a curva de equilíbrio.
- Agora utilizando a Linha de Operação, cujas coordenadas são sempre  $(x_n, y_{n+1})$ . Assim, traçando-se uma linha vertical por **m** até a LO tem-se o ponto **n**, com coordenadas são  $(x_1, y_2)$ .



**Coluna de absorção  
com 3 estágios**

Como calcular **x**: Linha de Equilíbrio

$$x_n = f_1(y_n^*)$$

Como calcular **y**: Linha de Operação

$$y_{n+1} = f_2(x_n)$$

**Primeiro estágio ideal da coluna:** o estágio ou a figura formada pelos pontos **amn**

O segundo estágio da coluna é obtido graficamente no diagrama ( $x$  vs.  $y$ ) repetindo o mesmo procedimento, ou seja, linha horizontal por **n** e encontrando o ponto **o** e vertical por **o** obtendo o ponto **p**.

**Segundo estágio ideal da coluna:** o estágio ou a figura formada pelos pontos **nop**.

**Terceiro estágio ideal da coluna:** o estágio ou a figura formada pelos pontos **pqb**

Para a situação ilustrada na figura anterior; são necessários três estágios ideais, numa operação de absorção gasosa, para reduzir a concentração de soluto no gás de  **$y_b$**  para  **$y_a$**  ou aumentar a concentração de soluto no líquido de  **$x_a$**  para  **$x_b$** .

O procedimento gráfico de construir ***step-by-step***, utilizando alternativamente, a linha de operação e a curva de equilíbrio, para obter o número ideal de estágios, foi aplicado pela primeira vez para coluna de retificação, e é conhecido como **método de McCabe-Thiele**.

**Exemplo 1: Coluna de pratos para absorção de acetona.** Um óleo não volátil é utilizado para absorver a acetona presente numa mistura com ar. O gás à entrada ou a base da coluna contém 30% (molar) de acetona e o óleo no topo da coluna encontra-se isento de acetona. Deve-se absorver 97% da acetona e a fração molar do líquido (óleo+acetona) à saída da coluna é de 10%. A relação de equilíbrio nas condições de operação da coluna pode ser representada por:  $y^* = y_e = 1,9x$ .

Plotar a linha de operação e determinar o número ideal de estágios necessários para a separação?

**Dados:**

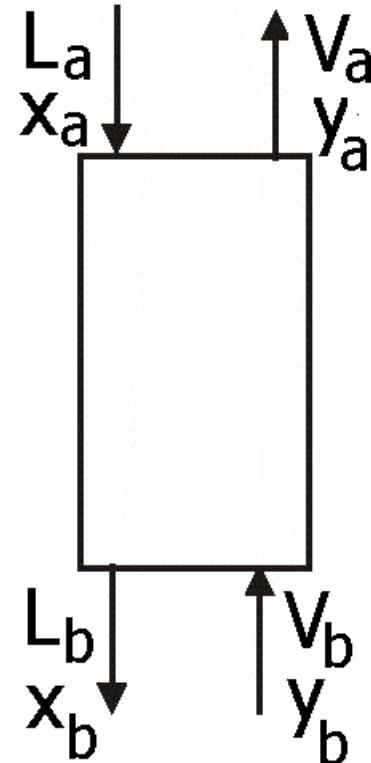
$$y_b = 0,30$$

$$x_b = 0,10$$

$$x_a = 0 \text{ (óleo puro)}$$

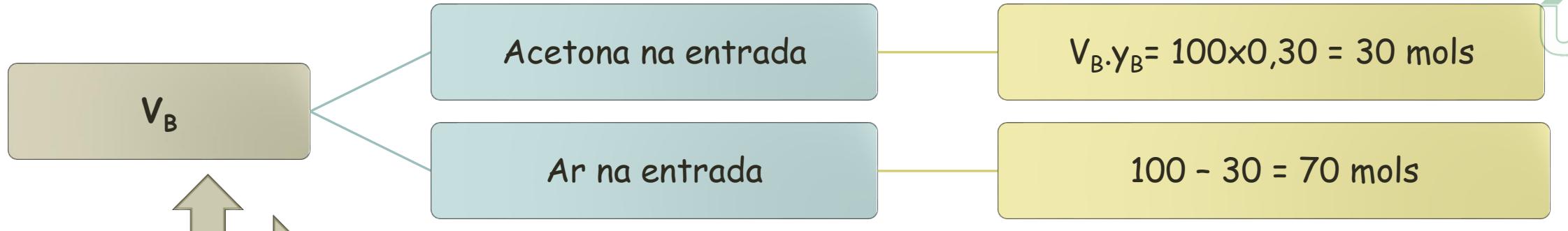
$$y^* = 1,9x$$

Recuperação = 97%

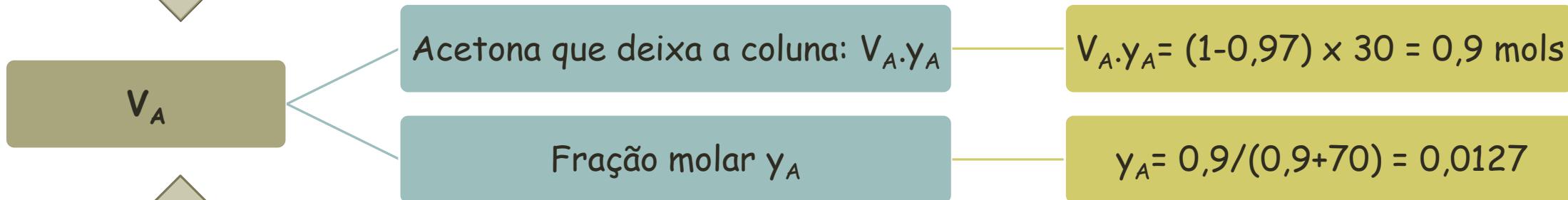


## Solução:

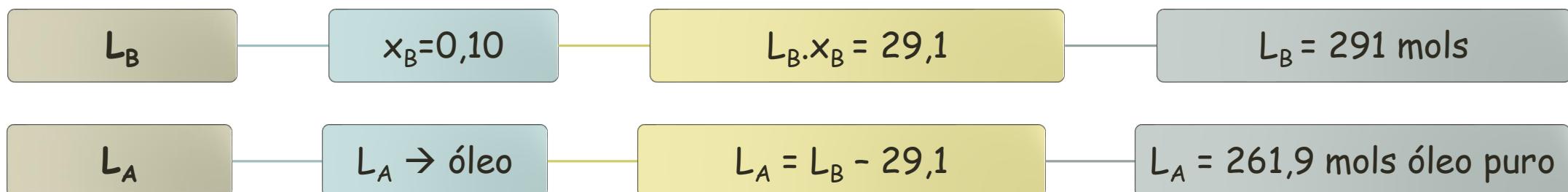
- Base de cálculo:  $V_B = 100 \text{ mols}$



➤ Absorver 97% da acetona (recuperação)



➤ Acetona absorvida:  $30 - 0,9 = 29,1 \text{ mols}$



- Pontos intermediários da L.O.:  $0,9 \leq V_{n+1}y_{n+1} \leq 30$

- 1<sup>a</sup> suposição:  $V_{n+1} \cdot y_{n+1} = 10$

$$y_{n+1} = \frac{10}{10 + 70} = 0,125$$

Pelo balanço:  $L_n \cdot x_n = 10 - 0,9 = 9,1$

$$x_n = \frac{9,1}{261,9 + 9,1} = 0,0336$$

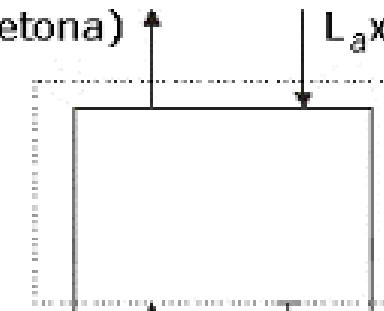
- 2<sup>a</sup> suposição:  $V_{n+1} \cdot y_{n+1} = 20$

$$y_{n+1} = \frac{20}{20 + 70} = 0,222$$

Pelo balanço:  $L_n \cdot x_n = 20 - 0,9 = 19,1$

$$x_n = \frac{19,1}{261,9 + 19,1} = 0,068$$

$$V_a y_a = 0,9 \text{ moles (acetona)}$$



$$V_{n+1} y_{n+1} = 10$$

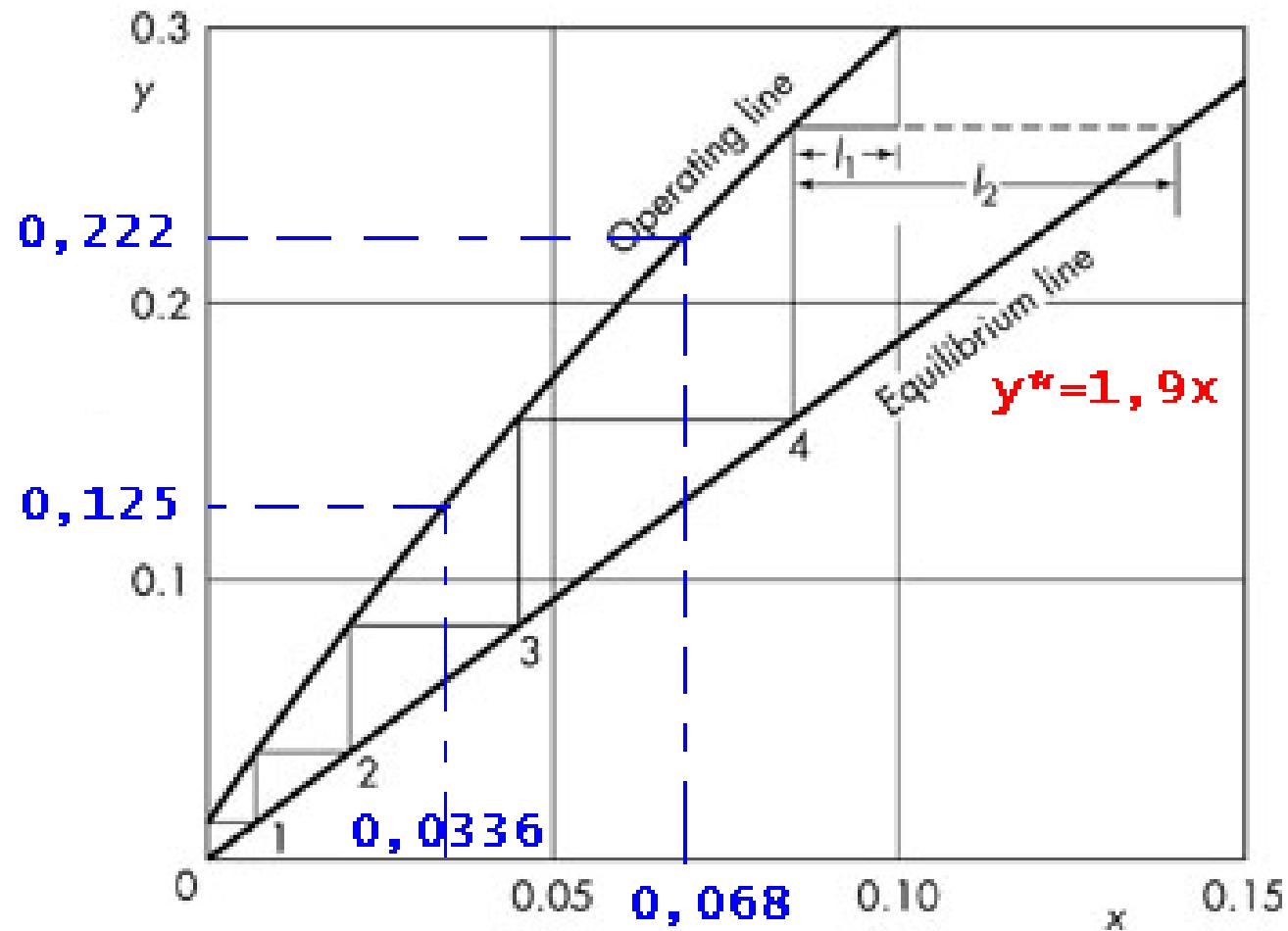
$$L_n x_n = 10 - 0,9$$

$$V_b y_b = 30 \text{ moles (acetona)}$$

$$L_b x_b = 29,1 \text{ (acetona)}$$

- Outra forma de obter pontos intermediários:
- Arbitrar  $x_n \rightarrow L_n$
- Por balanço global  $\rightarrow$  obter  $y_{n+1}$

## Solução exemplo 1:



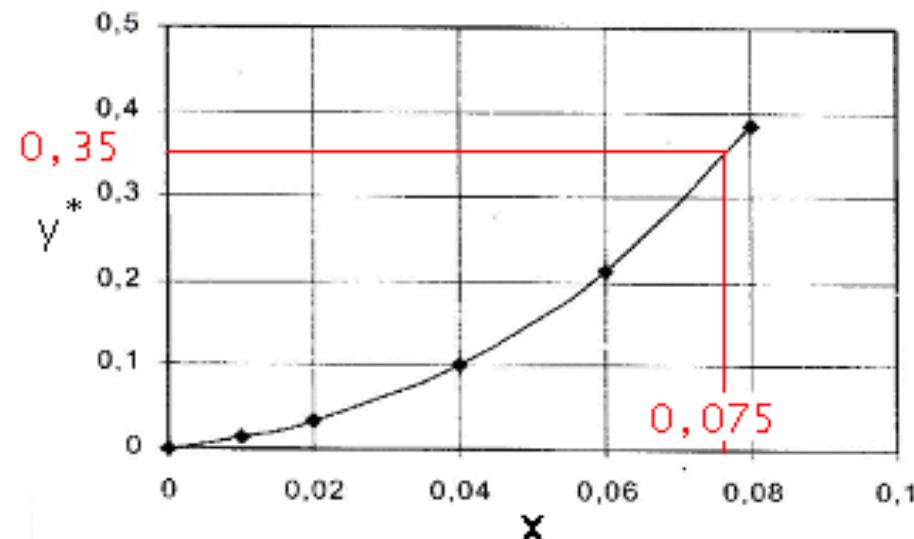
$$N = 4 + \frac{l_1}{l_2} \approx 4,3$$

## Exemplo 2: Coluna para absorção de NH<sub>3</sub>

Razões econômicas e ambientais indicam a necessidade de recuperar uma corrente de gás contendo 35% (molar) de amônia e 65% (molar) de ar. Para tal, um engenheiro químico pretende utilizar uma torre de absorção que opera em contracorrente com água limpa, a uma pressão de 1,0 bar. Considerando os dados da figura a seguir, calcule o número mínimo de moles de água necessário, para cada 100 moles de gás de entrada, para recuperar 99% da amônia.

Dados da questão:  $y_b = 0,35$        $V_b = 100 \text{ moles}$  e  $x_a = 0$  (água pura)

Conceito importante cobrado na questão: CONDIÇÃO LIMITE DE OPERAÇÃO EM COLUNA DE ABSORÇÃO GASOSA



Fração molar de amônia para a mistura NH<sub>3</sub> - ar,  $y^*$ , em função da fração molar da fase líquida,  $x$

- Balanço material global para o soluto (amônia):

$$V_b \cdot y_b + L_a \cdot x_a = V_a \cdot y_a + L_b \cdot x_b$$

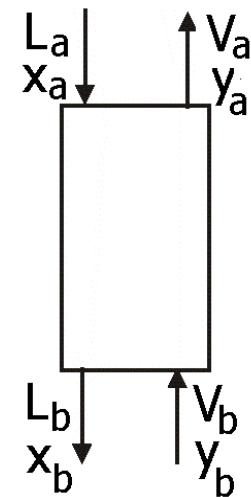
- Importante:** condição de operação limite ou a menor quantidade de líquido absorvedor para um dado valor de  $V_b$ ; é a menor quantidade de líquido necessária para reduzir a fração molar de soluto no gás, deve reduzir de  $y_b$  para  $y_a$ .

- $L_a = (L_a)_{\min} \rightarrow x_b = x_b^*$  (em equilíbrio com  $y_b$  ou o líquido está saturado à saída)

$$V_b y_b + (L_a)_{\min} x_a = V_a y_a + L_b x_b^* \quad (1)$$

- Da curva de equilíbrio:  $y_b = 0,35 \rightarrow x_b^* = 0,075$

- 100 mols de gás na entrada: 35 mols de  $\text{NH}_3$  e 65 mols de ar
  - Para recuperação de 99% de amônia:  
 $0,99 \times 35 = 34,65$  mols de  $\text{NH}_3$  são removidos  
 $35 - 34,65 = 0,35$  mols de  $\text{NH}_3$  não são removidos



- Para recuperação de 99% de amônia:  
 $0,99 \times 35 = 34,65$  mols de  $\text{NH}_3$  são removidos  
 $35 - 34,65 = 0,35$  mols de  $\text{NH}_3$  não são removidos
- $V_a.y_a = 0,35$  mols de  $\text{NH}_3$
- $(L_b)_{\min} = (L_a)_{\min} + 34,65$

**Grande variação de L e V → L.O. não linear**

- Do balanço global para amônia (condição limite):

$$100 \times 0,35 + 0 = 0,35 + [(L_a)_{\min} + 34,65] \times 0,075 \quad \therefore$$

$(L_a)_{\min} = 427$  moles de agua pura para cada 100 moles de gás que entra na coluna

## Método analítico (fator de absorção) para o cálculo do número ideal de estágios

- Procedimento para o cálculo do número ideal de estágios ( $N$ ) quando as linhas de operação e equilíbrio são retas.
- Na suposição de Linha de Operação linear/reta, então podemos dizer que:  $L_{n+1} \equiv L_a \equiv L \equiv \text{constante}$  e  $V_{n+1} \equiv V_n \equiv V \equiv \text{constante}$ .
- Se as linhas de operação e equilíbrio forem retas no intervalo  $x_a$  e  $x_b$ , então o número ideal de estágios pode ser calculado analiticamente, sendo desnecessário o procedimento gráfico que seria bastante impreciso, sobretudo se as retas forem próximas (pequena força motriz).
- Admitindo que a relação de equilíbrio pode ser definida como sendo (para  $m$  e  $B$  constantes):  $y^* \equiv y_e = mx_e + B$  (9)
- Se o estágio genérico  $n$  for ideal (relação de equilíbrio), então:

$$y_n = mx_n + B \quad \text{ou} \quad x_n = \frac{y_n - B}{m} \quad (10)$$

- A reta de operação para um sistema multiestágios com fluxos contracorrentes para a absorção é dada por:

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + y_a - \frac{Lx_a}{V} \quad (11)$$

- Substituindo a Eq. 10 na Eq. 11, teremos:

$$y_{n+1} = \frac{L(y_n - B)}{mV} + y_a - \frac{Lx_a}{V} \quad (12)$$

- Definindo de forma conveniente o fator de Absorção (A), como sendo a razão entre as inclinações da reta de operação ( $L/V$ ) e da reta de equilíbrio ( $m$ ), então:  $A = \frac{L}{mV}$  (13)

- Observar que quando  $A = 1$  as duas retas (Operação e Equilíbrio) serão paralelas.

- Substituindo a Eq. 13 na Eq. 12, teremos:

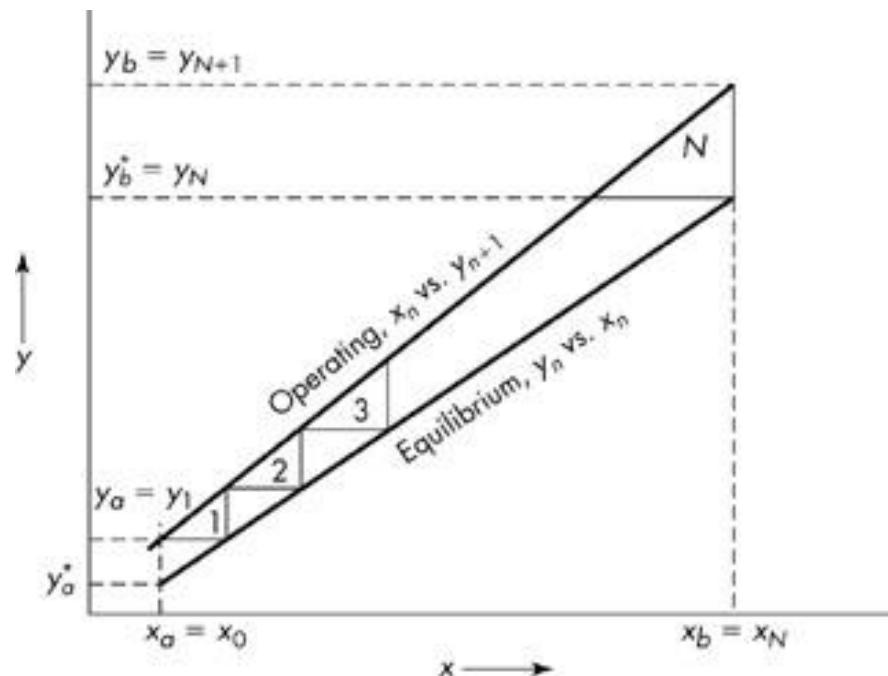
$$y_{n+1} = A(y_n - B) + y_a - Amx_a$$

$$y_{n+1} = Ay_n - \underbrace{A(mx_a + B)}_{y_a^*} + y_a \quad (14)$$

- Na Eq. 14, a quantidade  $y_a^* = m \cdot x_a + B$ , de acordo com a Eq. (9), é a fração molar de vapor que se encontra em equilíbrio com o líquido (L) na entrada da coluna cuja composição é  $x_a$ . Assim, a representação  $y^*$  denota a fração molar da fase vapor (V) em equilíbrio com a fase líquida (L):

$$y_{n+1} = Ay_n - Ay_a^* + y_a \quad (15)$$

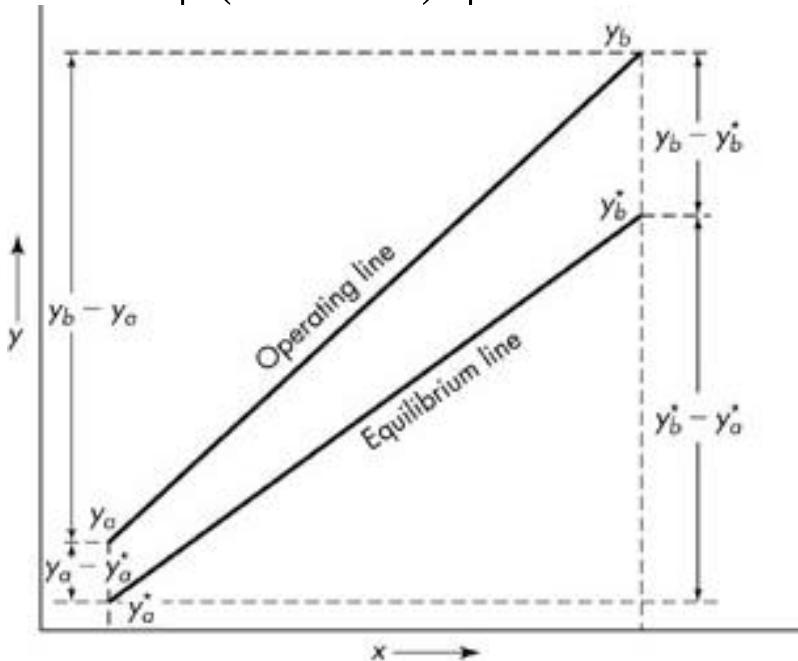
- A Eq. (15) pode ser aplicada passo a passo calculando o valor de  $y_{n+1}$  para cada estágio partindo do 1º estágio. Este método pode ser representado esquematicamente através da figura abaixo.



Estágios para absorção quando CE e LO são lineares.

- A partir das equações anteriores, chega-se na expressão que descreve o número teórico total de estágios ( $N$ ) para uma operação de absorção quando as Linhas de Operação e de Equilíbrio são retas (linhas divergentes; ou para  $A > 1,0$ ):

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



Diferença de concentrações da equação acima

- Quando as linhas de operação e equilíbrio são paralelas:

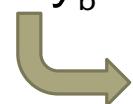
$$A = \frac{L}{V} \frac{1}{m} = 1$$

- $\ln A = \ln 1 = 0$  e  $N$  é **indeterminado** ? Como calcular o número de pratos ??



Variação global de fração/composição da fase gasosa

$$N = \frac{y_b - y_a}{y_a - y_a^*} = \frac{y_b - y_a}{y_b - y_b^*}$$



*Driving force (força motriz)* para a TM

- Quando  $A < 1$ , deve-se inverter (numerador e denominador) resultando na seguinte expressão:

$$N = \frac{\ln \left[ \frac{(y_a - y_a^*)}{(y_b - y_b^*)} \right]}{\ln \left( \frac{1}{A} \right)} = \frac{\ln \left[ \frac{(y_a - y_a^*)}{(y_b - y_b^*)} \right]}{\ln \left[ \frac{(y_b^* - y_a^*)}{(y_b - y_a)} \right]} \quad (16)$$

## Considerações sobre **ABSORÇÃO GASOSA**:

- A força motriz para a transferência de massa localiza-se na fase gasosa (V).
- No projeto de absorvedores, usualmente, ajusta-se a taxa molar de líquido (L) para fazer com que a inclinação da LO seja MAIOR que LE, ou de outro modo,  $A > 1,0$ .
- Valores de  $A < 1,0$  são utilizados quando a coluna é projetada para remover mais de um (2, 3 ou mais) soluto presente no gás.

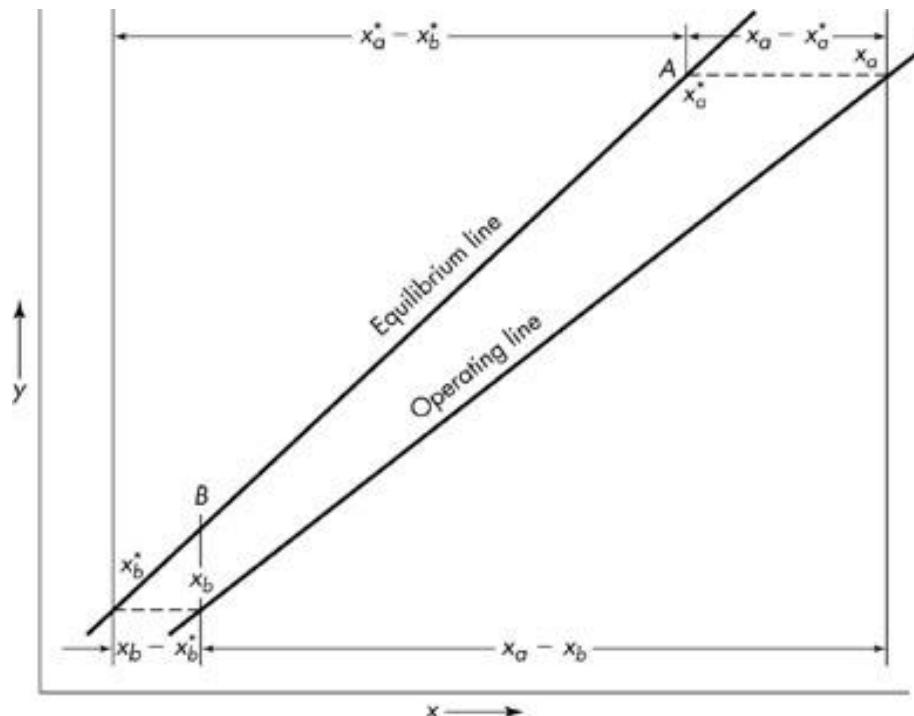
## Forma da eq. anterior ( $A < 1,0$ ) para a fase L

- Na operação de stripping (inversa da absorção) quando efetuamos a limpeza de uma corrente líquida utilizando um gás de arraste, a força motriz para transferência de massa localiza-se na fase líquida (L).
- Assim, a Eq. (16) pode ser adaptada para calcular o número teórico de estágios para a operação de STRIPPING, quando as LO e CE são RETAS. Basta substituir  $y$  por  $x$  na Eq. (16).
- Devemos lembrar que o sentido do fluxo de líquido na coluna é INVERSO do fluxo de gás. O que vale dizer que o maior gradiente de fração molar de soluto no líquido encontra-se no TOPO da coluna.

- Similarmente, definindo de forma conveniente o fator de *stripping* ( $S$ ), como sendo a razão entre as inclinações CE (m) e a LO (L/V), então:

$$S \equiv \frac{1}{A} = \frac{mV}{L} = \frac{x_a - x_b}{x_a^* - x_b^*} \quad \text{para } S > 1,0$$

- Usualmente, as condições operacionais são ajustadas ou escolhidas para fazer  $S > 1,0$ .



**Exemplo 3: Coluna de dessorção ou stripping para remoção de NH<sub>3</sub>.** Amônia é stripped de uma solução aquosa diluída em contato com ar numa coluna de dessorção que contém 7 pratos/estágios. A relação de equilíbrio, nas condições de operação da coluna é  $y_e = 0,8 \cdot x$ . Quando a taxa molar de ar é 1,5 vezes a taxa molar da solução (água+NH<sub>3</sub>) no interior da coluna, 90% da amônia é absorvida.

a) Quantos estágios ideais (N) são necessários para a separação e qual a eficiência da coluna?

b) Qual a porcentagem de remoção de NH<sub>3</sub> que seria obtida se a taxa molar de ar no interior da coluna aumentar para 2,0 vezes a taxa molar da solução?

**Solução:** V / L = 1,5 e a coluna tem 7 estágios (nº real de pratos)

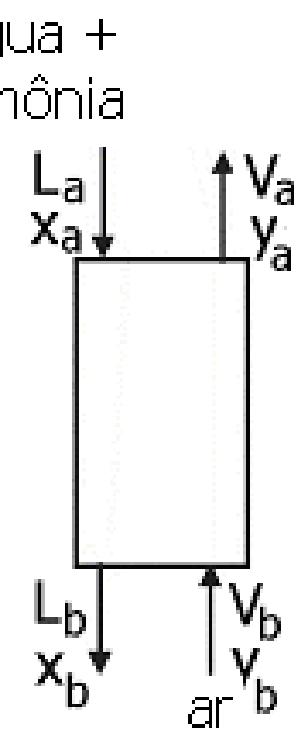
$$y_e = 0,8 \cdot x$$

Solução diluída  $\rightarrow$  L.O. é linear  $\rightarrow$  Kremser

Cálculo do fator de dessorção S:  $S = \frac{m \cdot V}{L} = 0,8 \times 1,5 = 1,2$

Como  $S > 1,0$  (L.O. e C.E. são divergentes):

$$N = \frac{\ln \left[ \frac{(x_a - x_a^*)}{(x_b - x_b^*)} \right]}{\ln S} \quad (1)$$



Como não conhecemos  $x_a$  (solução diluída), expressar todas as frações em função de  $x_a$   
(concentração de  $\text{NH}_3$  na solução aquosa na entrada da coluna)

Para sistema diluído:  $L_a \approx L_b \approx L$  e  $V_a \approx V_b \approx V$

$$\text{Ar puro: } y_b = 0 \rightarrow x_b^* = 0 \quad (2)$$

$$\text{Balanço material global na coluna para } \text{NH}_3: V(y_a - y_b) = L(x_a - x_b) \quad (3)$$

Como 90% de  $\text{NH}_3$  deve ser dessorvida:

$$R_{\text{ec}} = 0,90 = \frac{x_a - x_b}{x_a} \text{ ou } x_b = (1 - 0,90)x_a \text{ ou } x_b = 0,1x_a \quad (4) \quad \text{em (3)}$$

$$V(y_a - 0) = L(x_a - 0,1x_a) \quad \rightarrow \quad y_a = \frac{L}{V}(0,9x_a) = \frac{0,9}{1,5}x_a = 0,6x_a$$

$$\text{Da relação de equilíbrio: } x_a^* = y_a/m = 0,6 \cdot x_a / 0,8 \quad (5)$$

De 3, 4 e 5 em 1:

$$N = \frac{\ln \left[ \left( \frac{x_a - 0,75x_a}{0,1x_a - 0} \right) \right]}{\ln(1,2)} = \frac{\ln(0,25x_a / 0,1x_a)}{\ln(1,2)} = 5,02$$

Para efetuar a separação, necessitamos de 5,02 estágios IDEAIS

$N_{REAL} = 7,0$  estágios, então: Eficiência global da coluna

$$\eta_o (\%) = \frac{N(\text{ideal})}{N_{REAL}} \times 100 = \frac{5,02}{7} \times 100 = 72\%$$

Obs: Os cálculos foram feitos sem o conhecimento de  $x_a$  e  $x_b$  .(sistema diluído)

b) Se V/L aumentar para 2,0 e o número ideal de estágios (N) não mudar, então:

$$S = \frac{m}{L/V} = \frac{0,8}{0,5} = \frac{0,8}{0,5} = 1,6$$

$$N = 5,02 = \frac{\ln \left[ \frac{(x_a - x_a^*)}{(x_b - x_b^*)} \right]}{\ln(1,6)} \quad \text{ou} \quad 5,02 \times \ln(1,6) = \ln \left[ \frac{(x_a - x_a^*)}{(x_b)} \right] = 2,36$$

Ou ainda,  $\frac{x_a - x_a^*}{x_b} = \exp(2,36) = 10,59 \quad \text{Eq. (6)}$

**Como resolver a Eq. (6) ?**

Definição adequada, neste caso (recuperação p/stripping)

$f$  = fração de  $\text{NH}_3$  removida da água pelo ar

$1 - f$  = fração de  $\text{NH}_3$  não removida da água pelo ar

Então, similarmente a Eq. (4),  $x_b = (1-f)x_a \quad \text{Eq. (7)}$

Balanço material global para  $\text{NH}_3$ :  $y_a = \frac{L}{V}(x_a - x_b) = \frac{1}{2}[x_a - (1-f)x_a] = \frac{1}{2}fx_a$

Da relação de equilíbrio:  $x_a^* = \frac{y_a}{m} = \frac{0,5f x_a}{0,8} = 0,625f x_a$

Então:  $x_a - x_a^* = x_a - 0,625f x_a = x_a(1 - 0,625f)$  Eq. (8)

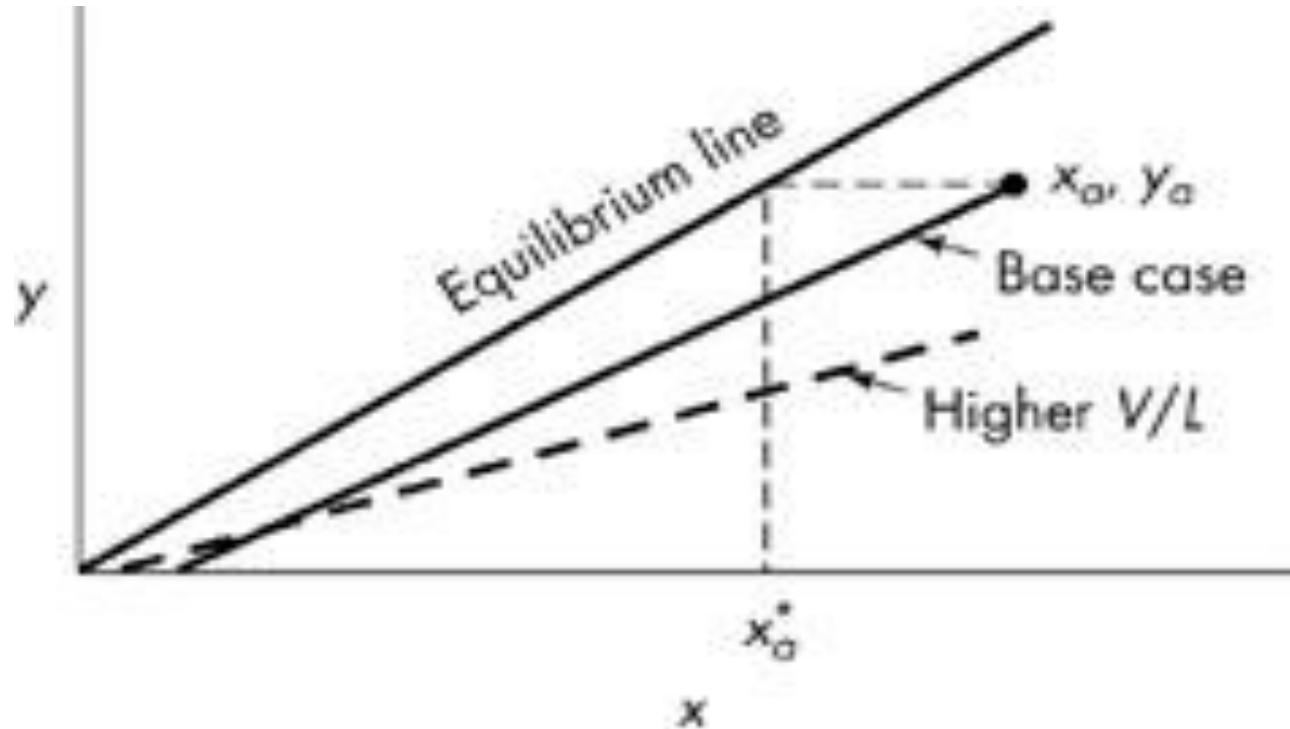
Substituindo as Eqs. (7) e (8) na Eq. (6), teremos:

$$\frac{x_a - x_a^*}{x_b} = 10,59 = \frac{x_a(1 - 0,625f)}{(1 - f)x_a} \quad \therefore f = 0,962$$

o que vale dizer que 96,2% da  $\text{NH}_3$  é removida da água (ou seja, aumentando a relação **V/L** de **1,5** para **2,0** a recuperação aumentou de 90 para 96,2%).

### Solução exemplo 3:

A condição original e a nova condição operacional encontram-se esquematizadas no gráfico abaixo:



# CAPÍTULO 2

# DESTILAÇÃO

*Universidade Federal do Triângulo Mineiro*  
*Departamento de Engenharia Química*  
*Disciplina: Operações Unitárias IV*

**Professora: Sandra Cristina Dantas**  
**sandra.dantas@uftm.edu.br**

## 1- Introdução

Na prática a destilação pode se conduzida segundo dois procedimentos principais.

O primeiro método baseia-se na produção de vapor a partir de uma mistura líquida em ebulição, esse vapor formado, após condensação, não retorna para o interior da coluna e nesse caso não teremos o refluxo.

No segundo procedimento, tem-se o reciclo, refluxo ou retorno de parte do líquido concentrado para assegurar o contato íntimo do vapor ascendente com o líquido em qualquer região da coluna.

Os dois métodos podem ser desenvolvidos em equipamentos contínuos ou batelada.

## Porque o reciclo ou refluxo aumenta a pureza do produto de topo?

Para  $\uparrow$  a concentração do c.m.v. no vapor ascendente, proveniente do *reboiler* (rico no componente menos volátil) essa corrente de vapor deve ser colocada em contato contracorrente e íntimo com uma corrente de líquido saturado.

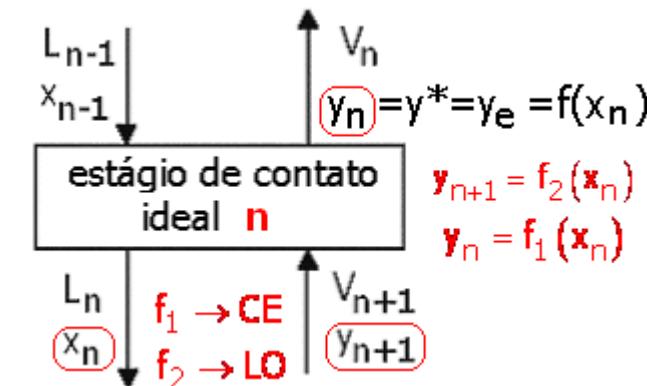
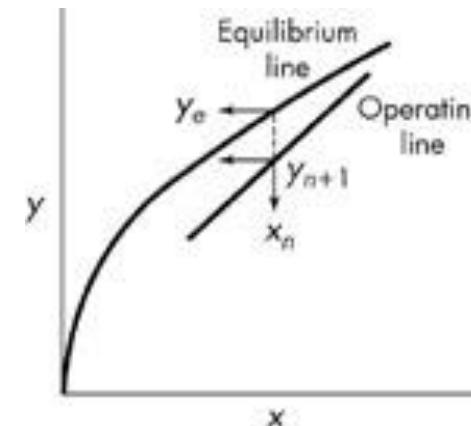
Se nessa corrente de líquido descendente estiver concentrada no c.m.v., como ocorre no reciclo então, haverá transferência de massa do componente A (+ volátil) do líquido para o vapor.

Fluxo/taxa de TM na interface:  $K_y(y_n^* - y_{n+1})$ ,

para incrementar o fluxo de TM do componente mais volátil deve-se maximizar o driving force.

Isso pode ser feito e,  $\uparrow y_n^*$ , como  $y_n^* = f(x_n)$ , aumentando  $x_n$  (líquido), incrementa-se  $y_n^*$  e  $\downarrow y_{n+1}$

o que vale dizer vapor mais pobre no componente mais volátil, proveniente do *reboiler*.



## 2- Destilação Flash

Consiste na vaporização definitiva de uma fração de uma mistura líquida de tal forma que, o vapor encontra-se em equilíbrio com o líquido residual.

O vapor produzido é enviado para um condensador, como mostra a Figura 1.

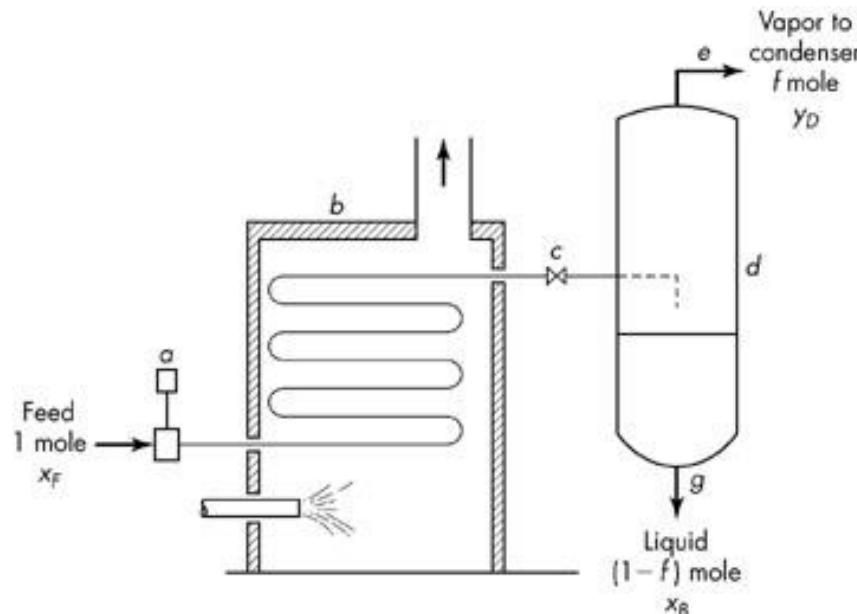


Figura 1

### Nomenclatura:

- a:** bomba deslocamento positivo (aumentar pressão da alimentação)
- b:** fornalha de aquecimento do líquido
- c:** válvula redutora de pressão
- d:** coluna de separação de fases
- e:** corrente de vapor que deixa o topo da coluna
- g:** corrente de líquido que deixa o fundo da coluna

## 2.1- Destilação Flash de uma mistura binária:

Considerando que 1,0 mol da mistura binária alimenta continuamente o equipamento ilustrado na Figura 1. Definições das variáveis da Figura 1:

$x_F$  = fração molar do componente mais volátil na alimentação (1,0 mol);

$y_D$  = fração molar do componente mais volátil no vapor produzido;

$x_B$  = fração molar do componente mais volátil no líquido residual;

$f$  = nº de moles de vapor produzido;

$(1 - f)$  = nº de moles de líquido residual.

Balanço material, para o componente mais volátil, para uma alimentação é constituída de 1,0 mol e considerando ainda, que toda a alimentação deixa a coluna nas duas correntes de saída:

$$(1,0)x_F = fy_D + (1 - f)x_B \quad (1)$$

Na Eq. (1), normalmente são conhecidos os valores de  $x_F$  e  $f$  (ajustando o calor fornecido na fornalha e também a redução de pressão na válvula).

As duas frações  $y_D$  e  $x_B$  da Eq. (1) são desconhecidas, entretanto sabemos que as correntes efluentes (que saem) do tambor Flash encontram-se em equilíbrio, o que vale dizer  $(x_B, y_D)$  são pontos da CE (curva de equilíbrio do sistema). Reescrevendo genericamente a Eq. (1), teremos:

$$x_F = fy + (1-f)x \text{ ou } y = -\frac{1-f}{f}x + \frac{x_F}{f} \quad (2)$$

Na Eq. (2) a relação entre  $y$  e  $x$ , é uma relação de equilíbrio [  $y^* = f(x)$  ] e, a fração vaporizada  $f$  depende da entalpia do líquido quente à entrada do separador e também da entalpia do vapor que deixa o tambor flash. Para uma dada condição de alimentação, pode-se incrementar  $f$  reduzindo a pressão na válvula **(c)**.

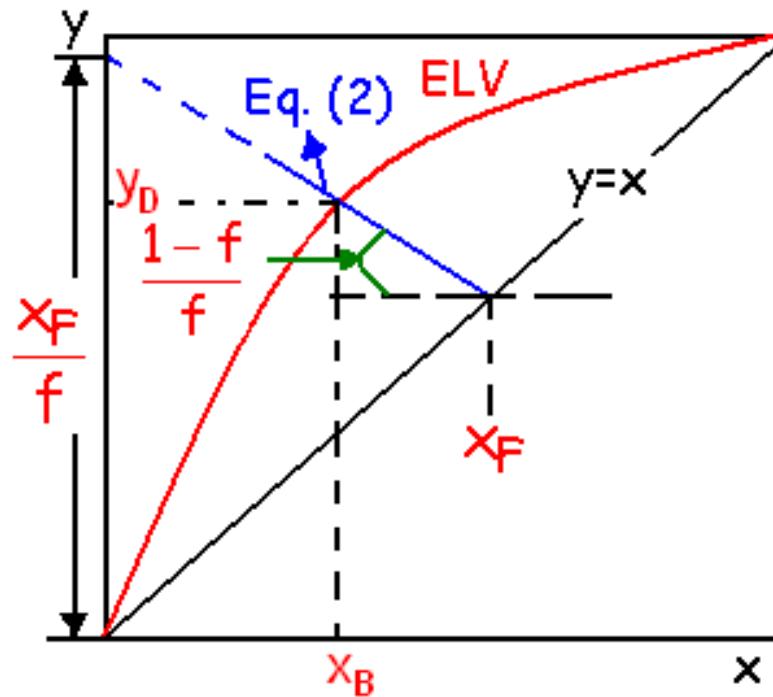
A Eq. (2) é a equação de uma linha reta com as seguintes características:

inclinação:  $-\frac{1-f}{f}$

para  $x = x_F \rightarrow y = -\frac{x_F}{f} + x_F + \frac{x_F}{f} = x_F = x$

ou seja, quando  $x = x_F \rightarrow y = x$ . O que vale dizer que a Eq. (2) intercepta a reta  $y = x$  em  $x = x_F$ .

A fração vaporizada ( $f$ ) da Eq. (1) não é ajustada ou fixada diretamente, mas depende da entalpia do líquido quente à entrada do tanque de separação flash (adiabático) e também das entalpias do vapor e líquido que deixam do tambor de separação.



$$H_F = f H_y + (1 - f) H_x \quad (3)$$

onde:  $H_F$ ,  $H_y$  e  $H_x$  são entalpias molares da alimentação líquida (feed), vapor e líquido no tambor flash, respectivamente.

**Exemplo 01:** Destilação flash de uma mistura benzeno-tolueno (Parte 1). Uma mistura com 50% (molar) de benzeno e 50% molar de tolueno é submetida a uma destilação flash numa coluna à pressão de 1,0 atm. A curva de ELV é representada na Figura a a seguir e o diagrama da temperatura de ebulição é mostrada na Figura b. Plotar as seguintes quantidades em função da fração vaporizada f:

- a temperatura no interior do separador,
- a composição da corrente líquida que deixa o separador,
- a composição da corrente de vapor que deixa o separador.

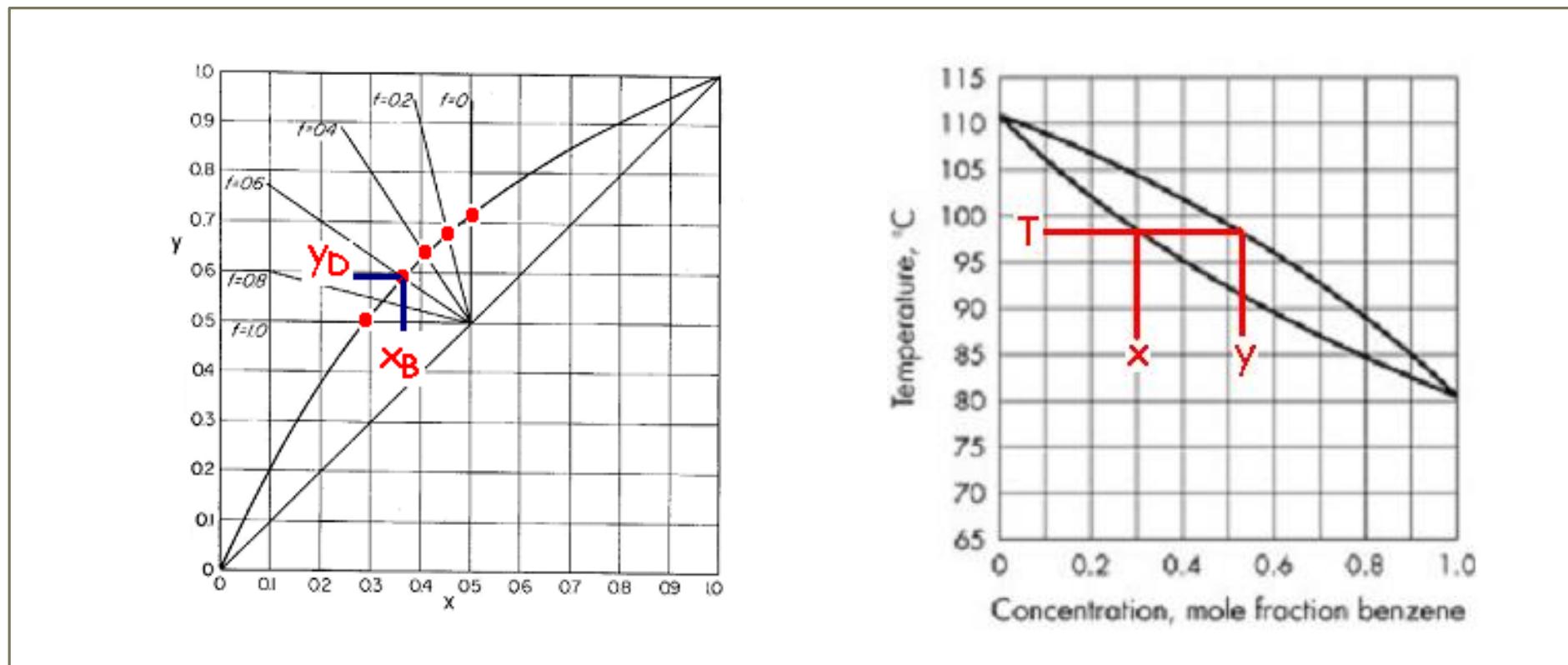
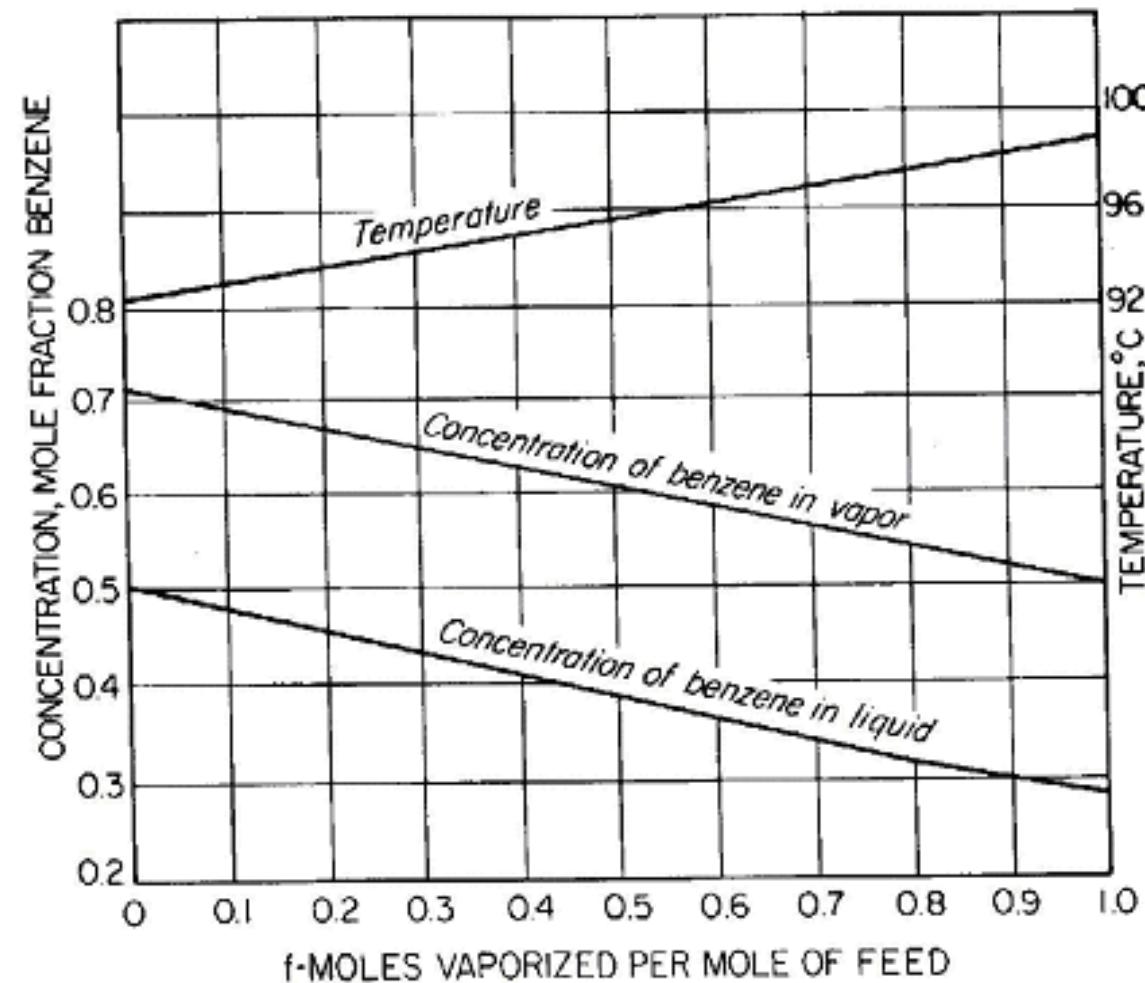


figura c



## Volatilidade relativa para uma mistura binária (A + B):

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A e / x_A e}{y_B e / x_B e} \quad (4)$$

Para misturas binárias ideais a volatilidade relativa é igual a razão entre as pressões de vapor dos componentes, quando a Lei de Raoult puder ser aplicada e também quando a volatilidade relativa for considerada constante numa faixa de temperatura.

$$p_A = P_A x_A \quad \text{e} \quad y_A = p_A / P \quad (5)$$

$$p_B = P_B x_B \quad \text{e} \quad y_B = p_B / P \quad (6)$$

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B} = \frac{P_A / P}{P_B / P} = \frac{P_A(T)}{P_B(T)} \quad (7)$$

Nas equações anteriores:

$p$  ≡ pressão parcial do componente no fase vapor (V)

$P$  ≡ pressão total da mistura

$P(T)$  ≡ pressão de vapor do componente puro na fase líquida (L), propriedade que é dependente da temperatura (T)

Trabalhando algebraicamente a Eq. (4), teremos:

$$\bar{\alpha}_{AB} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)} \quad \text{ou} \quad \bar{\alpha} = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad (8)$$

Rearranjando a Eq. (8), teremos:  $y = \frac{\bar{\alpha}x}{1 + (\bar{\alpha}-1)x}$  ou  $x = \frac{y}{\bar{\alpha} - (\bar{\alpha}-1)y}$  (9)

Conhecendo-se o valor de  $\alpha$  e variando  $x$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ) tem-se o diagrama de ELV similar ao da figura a. Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais fácil é separar a mistura por vaporização.

**Exemplo 02:** Destilação flash de uma mistura benzeno-tolueno (parte 2). Uma mistura equimolar ( 50% molar de benzeno e 50% molar de tolueno) é submetida à destilação num separador que opera à 1,0 atm. Num esquema similar ao da Figura 1, o líquido que será “flasheado” é aquecido na fornalha de tal forma que 40% da alimentação vaporiza no tanque de separação. Calcular:

- Qual a composição do vapor e do líquido que deixa a câmara/tanque de separação?
- Qual a temperatura do líquido à saída da caldeira/fornalha?

Dados de equilíbrio fornecido: Diagrama Temp. vs. Composição para o sistema à 1,0 atm.

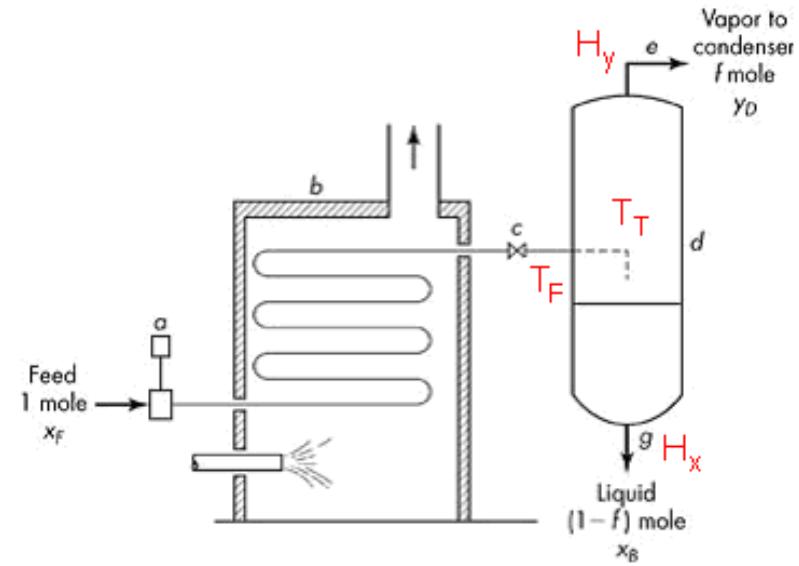
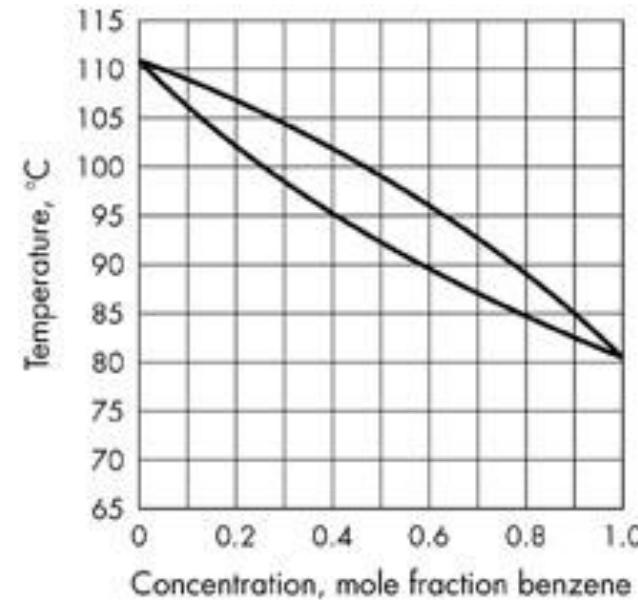


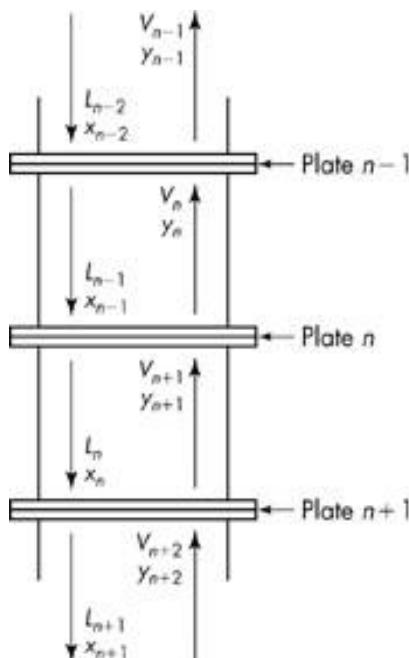
Figura 1

Dados adicionais: i) calores latentes molares dos componentes: benzeno = 7360 cal/gmol; tolueno = 7960 cal/gmol  
ii) Calores específicos molares dos componentes (líquido) à P constante: benzeno = 33 cal/mol.°C; tolueno = 40 cal/mol.°C

## Destilação Contínua com Refluxo (retificação)

A Destilação Flash não é eficiente para a separação de componentes com volatilidades menores, uma vez que o condensado de vapor e o líquido residual estarão “longe” de substâncias puras. Pode-se, submeter as correntes efluentes (que saem) do tambor Flash a operações sucessivas de “flashamento” até obter a separação desejada, mas isso é industrialmente ineficiente por razões econômicas. Os métodos atuais, usados em laboratórios e plantas industriais aplicam o princípio de retificação do vapor que será descrito nesta seção.

### Retificação em um prato/estágio ideal



Definições:

$L_{n-1}$  = taxa molar da corrente L (líquido saturado) que entra no estágio n (mol/h)

$L_n$  = taxa molar da corrente L que deixa o estágio n (mol/h)

$V_n$  = taxa molar da corrente V (vapor saturado) que deixa o estágio n (mol/h)

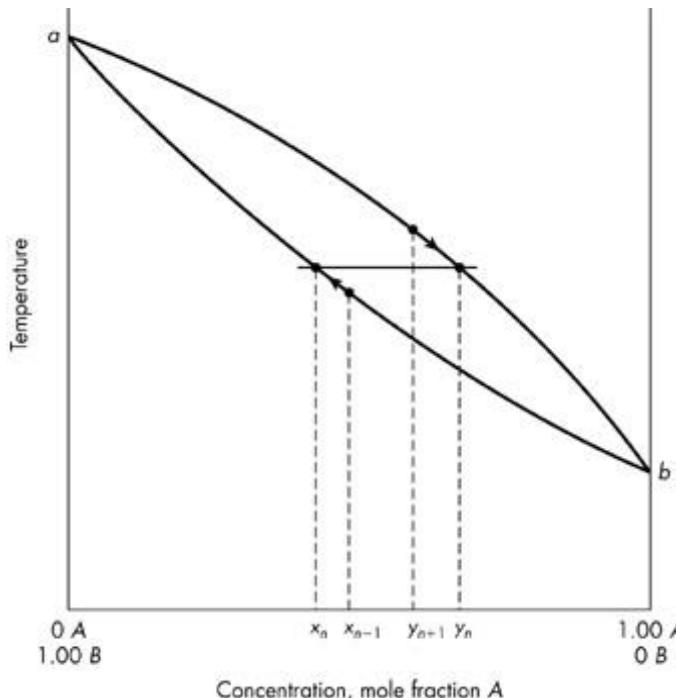
$V_{n+1}$  = taxa molar da corrente L que entra no estágio n (mol/h)

$x_{n-1}$  = fração molar do componente + volátil no líquido saturado que entra no estágio n

$x_n$  = fração molar do componente + volátil no líquido saturado que deixa o estágio n

$y_{n+1}$  = fração molar do componente + volátil no vapor saturado que entra no estágio n

$y_n$  = fração molar do componente + volátil no vapor saturado que deixa o estágio n



- Estágio é IDEAL → vapor e líquido que deixam o estágio n estão em equilíbrio
- fração molar do c.m.v. (A) aumenta com a altura da coluna → redução da temperatura dos estágios da base para ao topo da coluna

$$x_{n-1} > x_n \text{ e } y_n > y_{n+1} \text{ e também}$$

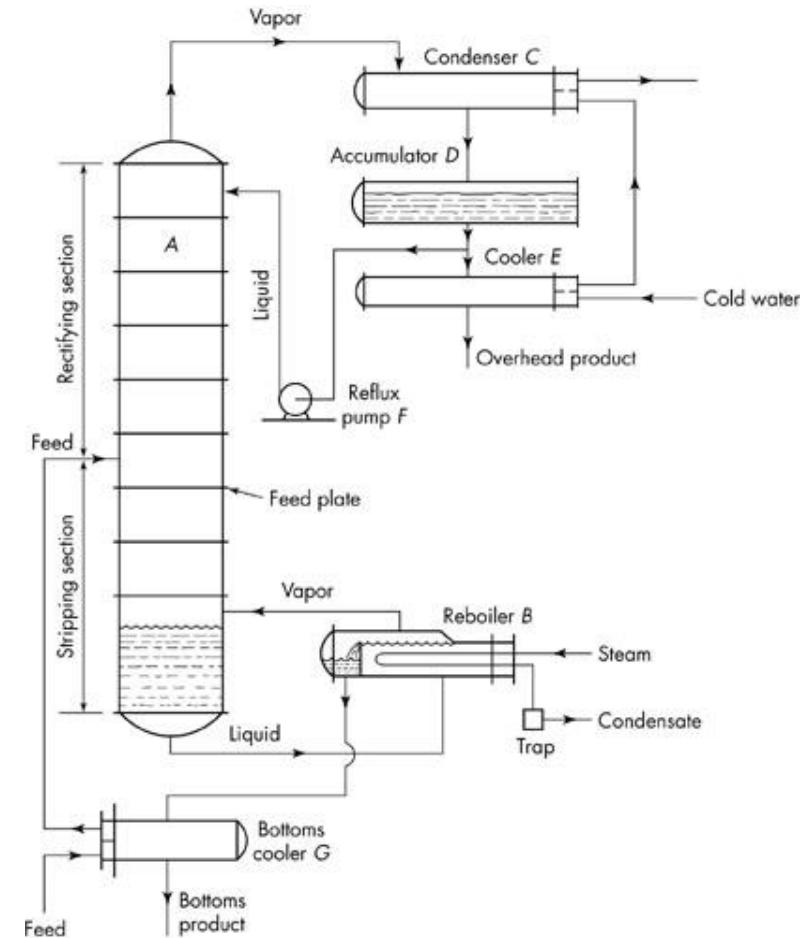
$$(T)_{L_n} > (T)_{L_{n-1}}$$

$$(T)_{V_{n+1}} > (T)_{V_n}$$

- Correntes L e V encontram-se saturadas → o vapor (V) no ponto de orvalho e o líquido (L) no ponto de bolha
- Num processo adiabático, a calor liberado na condensação parcial do vapor ascendente é utilizado na vaporização de uma parte do líquido descendente.
- Essa consideração (McCabe) é a base proposição de sua metodologia gráfica para analisar desempenho e projetar coluna de destilação.
- Essa aproximação, aplicada à misturas binárias de componentes similares → consideração de taxas molares constantes nas seções da coluna destilação

## Retificação e esgotamento numa coluna

- Alimentação no *reboiler* (fundo da coluna) → não conseguem produzir um produto quase puro no fundo, porque o líquido ainda não foi submetido a um processo de esgotamento.
- Restrição superada → alimentação numa posição intermediária da coluna.
- O empobrecimento do líquido descendente na secção inferior a coluna é denominado de *stripping* ou esgotamento, porque o líquido residual que deixa o *reboiler* encontra-se praticamente isento do componente A (+ volátil); quase componente B puro.
- Figura: unidade contínua de fracionamento, com alguns equipamentos auxiliares, com as secções de retificação e esgotamento



- A taxa ou razão de refluxo, uma das principais variáveis controladas numa unidade industrial, pode ser ajustada através de uma válvula especial denominada de *reflux splitter*.
- Se a mistura vaporizada não apresentar a formação de azeótropo então, pode-se obter produtos de elevada pureza no topo e fundo da coluna ajustando adequadamente o **REFLUXO**.
- Pode-se simplificar a planta da figura anterior, no caso de pequenas instalações, substituindo o *reboiler* por uma serpentina de aquecimento (instalado no fundo da coluna). O acumulador e o *cooler* (E) podem ser suprimidos, instalando o condensador total (C) no topo da coluna, e o retornar o refluxo por gravidade para o prato de topo (top plate).

## Balanços materiais numa coluna de pratos

**Balanços materiais para sistemas binários.** Balanço material numa planta típica de destilação contínua.

(a) Balanço material global:

$$F = D + B \quad (10)$$

(b) Balanço material global para o componente A:

$$Fx_F = Dx_D + Bx_B \quad (11)$$

Eliminando a taxa molar B, nas Equações (10) e (11):

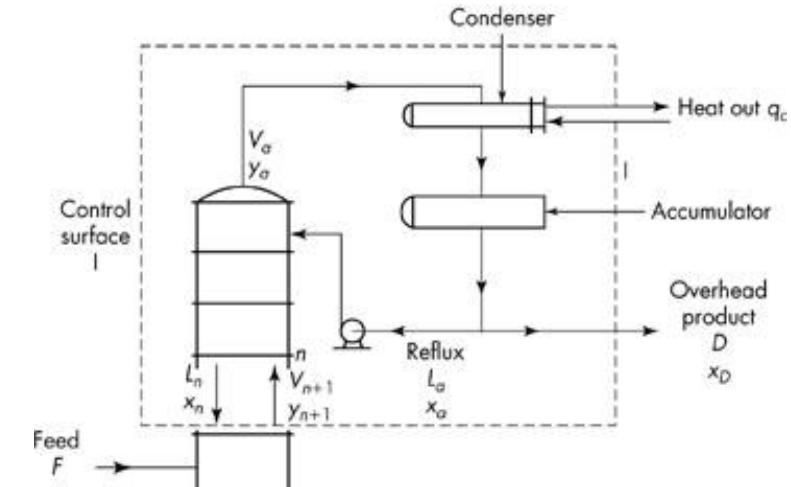
$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} \quad (12)$$

Eliminando a taxa molar D, nas Equações (10) e (11):

$$\frac{B}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_B} \quad (13)$$

A taxa molar D (destilado) pode ser obtida, fazendo o balanço material global na superfície de controle envolvendo o condensador e acumulador da figura acima:

$$D = V_a - L_a \quad (14)$$



A mesma taxa molar D também pode ser obtida, fazendo o balanço topo da coluna ou superfície *Control surface I* da figura anterior:

$$D = V_{n+1} - L_n \quad (15)$$

As Eqs. (14) e (15) podem ser reescritas para o componente A:

$$Dx_D = V_a y_a - L_a x_a = V_{n+1} y_{n+1} - L_n x_n \quad (16)$$

Similarmente, a taxa molar B (produto de fundo) pode ser obtida, fazendo o balanço material global no reboiler e na superfície *Control surface II* da figura,

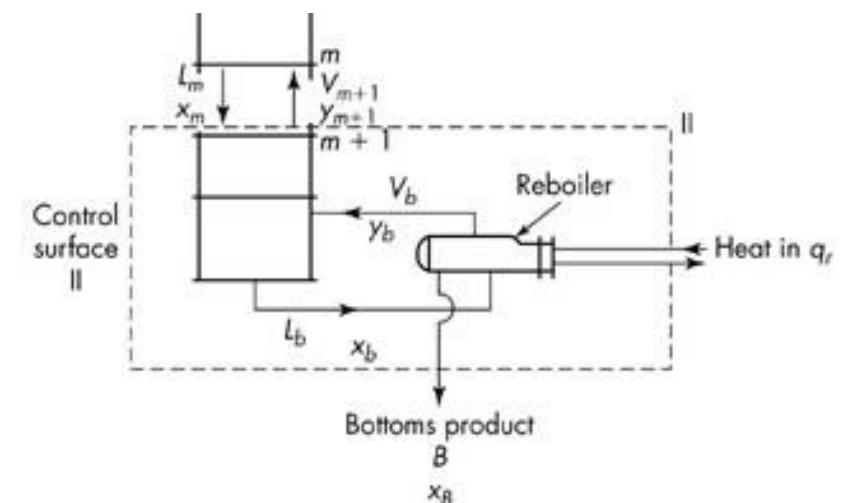
$$B = L_b - V_b = L_m - V_{m+1} \quad (17)$$

Aplicando a equação anterior para o componente A, teremos:

$$Bx_B = L_b x_b - V_b y_b = L_m x_m - V_{m+1} y_{m+1} \quad (18)$$

O subscrito **n** denota: prato na secção de enriquecimento

O subscrito **m** denota: prato na secção de esgotamento



**Linhas de Operação.** Como a coluna de destilação tem duas secções, então teremos duas linhas de operação: uma na secção de esgotamento e outra na secção de enriquecimento. Consideraremos, inicialmente, a secção de retificação e ou enriquecimento, como visto no Capítulo 1 (Equação 7), a linha de operação para essa parte da coluna é:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}} \quad (19)$$

Substituindo  $V_a y_a - L_a x_a = D x_D$  da Eq. (16) na equação anterior:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{D x_D}{V_{n+1}} \quad (20)$$

A inclinação da Eq. (20) é a relação entre as taxas molares de líquido e vapor na secção superior da coluna. A Eq. (20) pode ser reescrita, considerando a Eq. (15):

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + D} x_n + \frac{D x_D}{L_n + D} \quad (21)$$

Reescrevendo a Eq. (18), teremos,

$$V_{m+1} y_{m+1} = L_m x_m - B x_B \quad (22)$$

$$V_{m+1}y_{m+1} = L_m x_m - B x_B \quad (22)$$

Explicitando  $y_{m+1}$  da equação anterior teremos:

$$y_{m+1} = \frac{L_m}{V_{m+1}} x_m - \frac{B}{V_{m+1}} x_B \quad (23)$$

Levando a Eq. (17) na equação anterior, teremos:

$$y_{m+1} = \frac{L_m}{L_m - B} x_m - \frac{B}{L_m - B} x_B \quad (24)$$

**Número ideal de estágios: Método de McCabe-Thiele.** Quando as linhas de operação (Eqs. 21 e 24) são plotadas no diagrama da curva de ELV do tipo  $x$  vs.  $y$ , o método de McCabe-Thiele pode ser utilizado para obter o número ideal e estágios para as secções de esgotamento e retificação.

Taxas molares constantes nas secções da coluna (*Constant molar overflow*).

Para muitas situações na destilação, as taxas molares de vapor e líquido são aproximadamente constantes nas secções da coluna (esse conceito já foi apresentado no Capítulo 1). A consequência desse fato, as linhas de operações são LINEARES.

$$L_{n-1} \approx L_n \approx L_a \equiv L \text{ e } V_n \approx V_{n+1} \approx V_a \equiv V \text{ [taxas molares (L e V) no topo da coluna]}$$

$$L_{m-1} \approx L_m \approx L_b \equiv \bar{L} \text{ e } V_m \approx V_{m+1} \approx V_b \equiv \bar{V} \text{ [taxas molares (\bar{L} e \bar{V}) no fundo da coluna]}$$

**Razão de refluxo.** A análise de desempenho e projeto de colunas e fracionamento fica facilitada com a definição da variável denominada de razão de refluxo. Duas quantidades podem ser definidas, ambas na secção de retificação da coluna:

$$R_D = \frac{L_a}{D} = \frac{L}{D} = \frac{V - D}{D} \quad \text{e} \quad R_V = \frac{L}{V} = \frac{L}{L + D} \quad (25)$$

Neste Capítulo utilizaremos apenas a variável  $R_D$ .

Levando a consideração de taxas molares constantes na coluna na Eq. (21), teremos:

$$y_{n+1} = \frac{L}{L+D}x_n + \frac{Dx_D}{L+D} = \frac{L/D}{L/D+1}x_n + \frac{x_D}{L/D+1} \quad \text{ou} \quad y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D+1}x_n + \frac{x_D}{R_D+1} \quad (26)$$

A Eq. (26) é a Linha de Operação da secção de enriquecimento. A Eq. (26) apresenta as seguintes características:

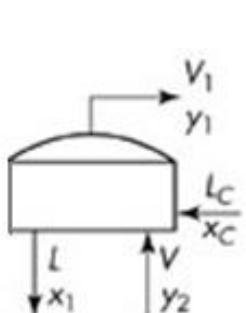
Intercepta o eixo y do diagrama de ELV: em  $x_n = 0 \rightarrow$  o que vale dizer em  $\frac{x_D}{R_D+1}$

$$\text{Quando } x_n = x_D \rightarrow y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D+1}x_D + \frac{x_D}{R_D+1} = \frac{x_D(R_D+1)}{R_D+1} = x_D$$

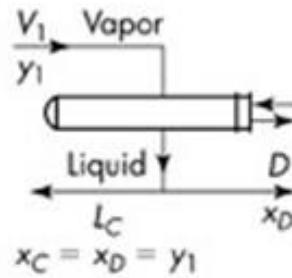
O que vale dizer que a Eq. (26) intercepta a diagonal (linha  $y=x$ ) do diagrama de ELV no ponto  $(x_D, x_D)$ .

Importante:  $x_D$  (usualmente) especificada no projeto e a razão de refluxo  $R_D$  é ajustada ou controlada para fornecer uma determinada quantidade de produto de topo (D) com o menor consumo de vapor no reboiler.

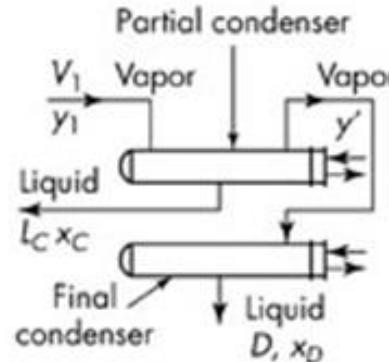
**Condensador e prato de topo (top plate).** A construção gráfica proposta por McCabe-Thiele para o prato de topo depende da ação do condensador



(a)



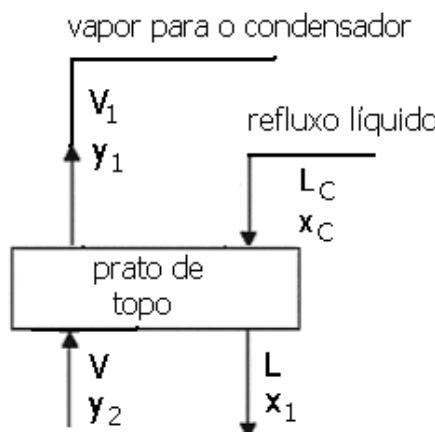
(b)



(a) Prato de topo

(b) Condensador total

(c) Condensador parcial

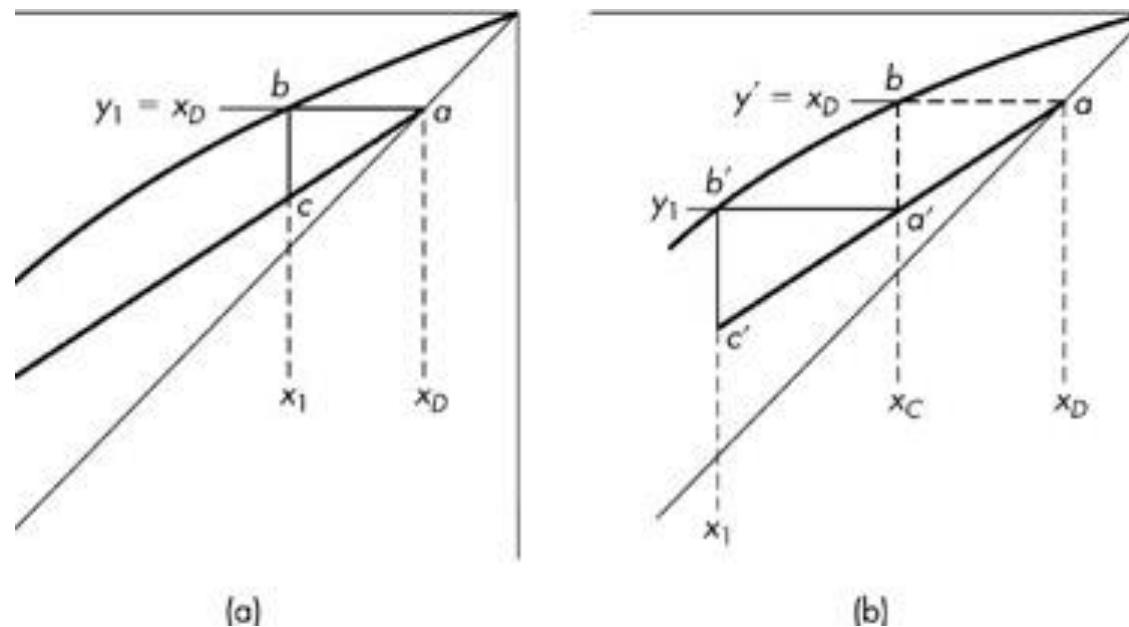


Os pontos com coordenadas  $(x_C, y_1)$  e  $(x_1, y_2)$  são pontos da Linha de Operação da seção de enriquecimento da coluna

Para a condensação total, teremos  $x_C = x_D = y_1$

assim a extremidade da LO (linha de Operação) é dada por  $(x_D, x_D)$

Construção gráfica do prato de topo: (a) usando condensador total; (b) usando condensador parcial



(a)

(b)

prato de topo (cond. total):  
triângulo **abc**  
prato de topo (cond. parcial):  
triângulo **a'b'c'**  
condensador parcial:  
triângulo **aba'**

## Condição térmica do refluxo:

Refluxo saturado à  $T_c$  (temperatura do ponto bolha):  $V = V_1$  (Figura -Slide 28)

Refluxo à  $T_c$  "frio" (temperatura abaixo do ponto de bolha):  $V_1 < V$  e  $L > L_c$

Para o refluxo frio, uma determinada quantidade de vapor é condensada ( $\Delta L$ ) e adicionada ao prato de topo:

$$\Delta L = \frac{L_c c_{pc} (T_1 - T_c)}{\lambda_c} \quad (27)$$

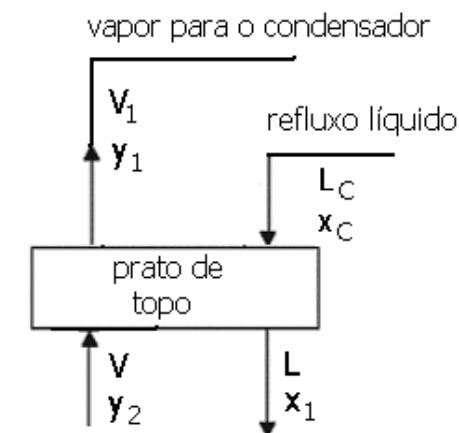
onde,  $c_{pc}$  = calor específico do condensado

$\lambda_c$  = calor latente de vaporização do condensado

$T_1$  = temperatura do líquido no prato de topo

Para refluxo frio a razão de **refluxo real** na coluna é:

$$R_D = \frac{L}{D} = \frac{L_c + \Delta L}{D} = \frac{L_c \left[ 1 + \frac{c_{pc}(T_1 - T_c)}{\lambda_c} \right]}{D} \quad (28)$$



**Reveredor e prato de fundo ("bottom plate").** A ação do fundo da coluna é análoga ao que acontece no topo. Reescrevendo a LO para secção inferior da coluna, Eq. 23, para fluxos molares constantes, ou seja  $\bar{L}$  e  $\bar{V}$ , denotam as taxas molares nessa parte da coluna, assim:

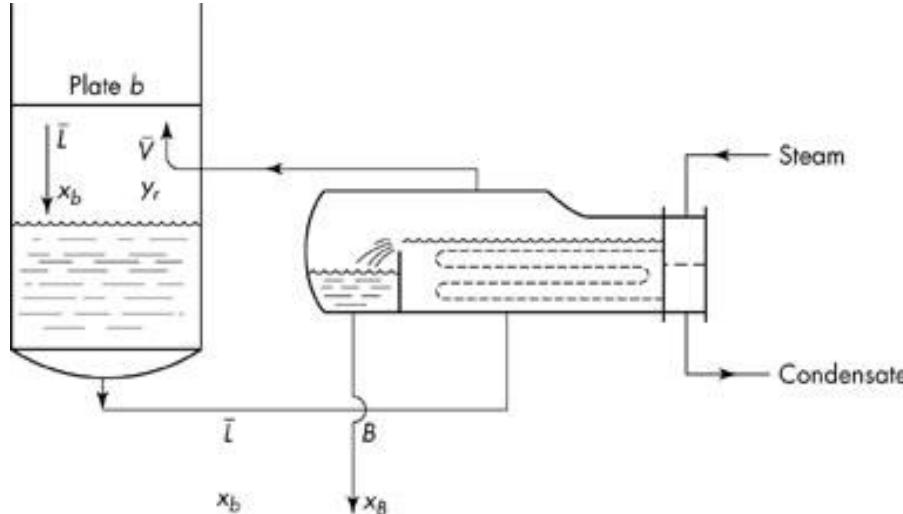
$$y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{L}-B} x_m - \frac{Bx_B}{\bar{L}-B} \quad (29)$$

A Eq. (29), LO da secção da coluna próxima ao *reboiler*, para fluxos molares constantes, apresenta as seguintes características:

Intercepta o eixo y do digrama de ELV: em  $x_m = 0 \rightarrow$  o que vale dizer em  $-\frac{Bx_B}{\bar{L}-B}$

Quando  $x_m = x_B \rightarrow y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{L}-B} x_B - \frac{B}{\bar{L}-B} x_B = \frac{x_B(\bar{L}-B)}{\bar{L}-B} = x_B$

O que vale dizer que a Eq. (29) intercepta a diagonal (linha  $y=x$ ) do digrama de ELV no ponto ( $y_{m+1}=x_B$ ). O digrama para o prato de fundo e o reboiler pode ser visto na Figura a seguir:



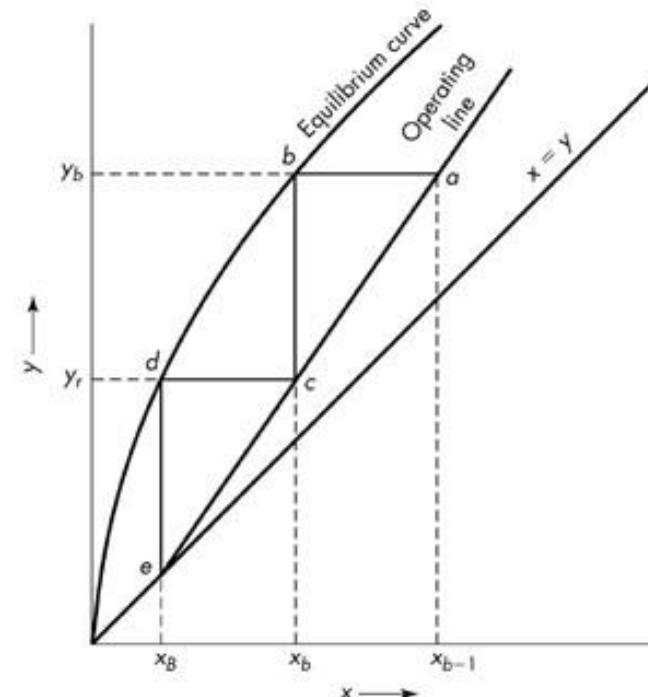
reboiler: triângulo **cde**

prato de fundo (Plate b): triângulo **abc**

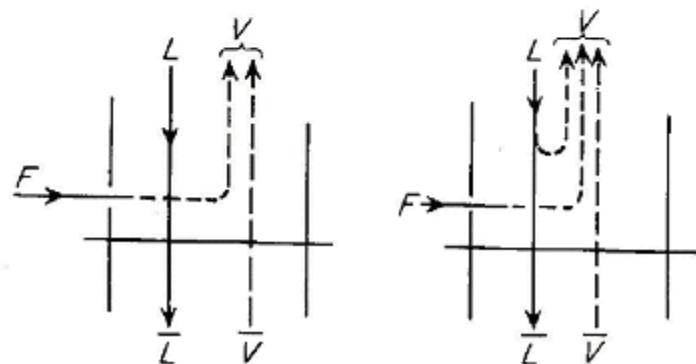
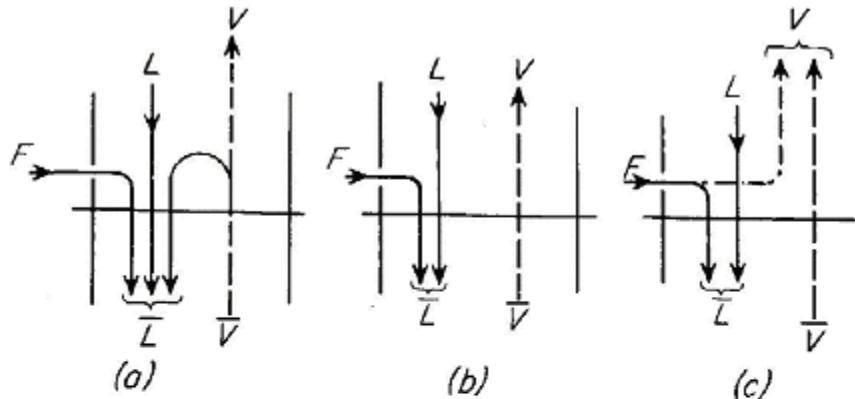
ponto com coordenadas  $(x_B, y_r)$  → linha de equilíbrio

ponto com coordenadas  $(x_B, y_r)$  → linha de operação

O procedimento gráfico para plotar o *reboiler* e o prato de fundo encontra-se na figura abaixo.



**Prato de alimentação ("feed plate"):** É o prato da coluna onde é feita a alimentação da mistura. As taxas de vapor e líquido saturado modificam, dependendo da condição térmica da alimentação. A figura abaixo ilustra as possibilidades da corrente de alimentação.



- (a) Líquido sub-resfriado
- (b) Líquido saturado ou na temperatura do ponto de bolha (*bubble point*)
- (c) Mistura líquido + vapor
- (d) Vapor saturado ou na temperatura do ponto de orvalho (*dew point*)
- (e) Vapor super aquecido

- Líquido sub-resfriado,  $q > 1,0$
- Líquido saturado,  $q = 1,0$
- Mistura líquido + vapor,  $0 < q < 1,0$
- Vapor saturado,  $q = 0$
- Vapor super-aquecido,  $q < 0$

**Parâmetro  $q$ :** O parâmetro  $q$  é definido como o número de moles de líquido saturado adicionado na secção de esgotamento resultante da introdução de cada mol de alimentação.

O valor do parâmetro  $q$  para:

Líquido sub-resfriado:  $q = 1 + \frac{c_{pL}(T_b - T_F)}{\lambda}$  (30)

Vapor super aquecido:  $q = -\frac{c_{pV}(T_F - T_d)}{\lambda}$  (31)

onde:

$c_{pL}$  e  $c_{pV}$  = calores específicos de líquido e vapor saturado, respectivamente

$T_F$  = temperatura da corrente de alimentação

$T_b$  e  $T_d$  = temperatura do ponto de bolha e orvalho da mistura, respectivamente

$\lambda$  = calor latente de vaporização da mistura  $\lambda = [\text{temp. e composição}]$

Alimentação é vapor superaquecido e para cada 5 moles de alimentação 1 mol de líquido é vaporizado no prato de alimentação: Qual o valor do parâmetro  $q$ ?

**Linha de alimentação ("feed line")** O parâmetro  $q$  pode ser utilizado para localizar a intersecção das linhas de operação. Sabemos que a contribuição da corrente de alimentação na taxa molar de líquido saturado na inferior da coluna é  $qF$ , então a taxa da líquido na secção de esgotamento é:

$$\bar{L} = L + qF \quad \text{ou} \quad L - \bar{L} = -qF \quad (32)$$

Similarmente, a contribuição da corrente de alimentação na taxa interna de vapor é  $F(1-q)$ , então a taxa de vapor na secção de enriquecimento é:

$$V = \bar{V} + (1-q)F \quad \text{ou} \quad V - \bar{V} = (1-q)F \quad (33)$$

Para taxas molares constantes nas seções, os seguintes balanços materiais nas seções da coluna podem ser descritos [considerando as Eqs (16) e (22)]:

$$\text{topo} \quad V y_{n+1} = L x_n + D x_D \quad (34)$$

$$\text{fundo} \quad \bar{V} y_{m+1} = \bar{L} x_m - B x_B \quad (35)$$

Na intersecção das Linhas de Operação;  $y_{n+1} = y_{m+1} \equiv y$  e  $x_n = x_m \equiv x$

subtraindo a Eq. (34) da Eq. (35), teremos:

$$y(V - \bar{V}) = (L - \bar{L})x + D x_D + B x_B \quad \text{ou} \quad y = \left( \frac{L - \bar{L}}{V - \bar{V}} \right)x + \underbrace{\frac{D x_D + B x_B}{V - \bar{V}}}_{F x_F (\text{Eq. 11})} \quad (36)$$

Substituindo as Equações (32) e (33) na Equação (36), teremos:

$$y = -\frac{q}{1-q}x + \frac{x_F}{1-q} \quad (37)$$

A Eq. (37) é denominada de **Linha de Alimentação**, e para a sua representação no diagrama de equilíbrio (ELV) precisamos do conhecimento de  $x_F$  e do parâmetro  $q$ . A Eq. (37) apresenta as seguintes características:

Intercepta o eixo y do diagrama de ELV: em  $x = 0 \rightarrow$  o que vale dizer em  $\frac{x_F}{1-q}$

$$\text{Quando } x = x_F \rightarrow y = -\frac{q}{1-q}x_F + \frac{x_F}{1-q} = \frac{x_F(1-q)}{1-q} = x_F$$

O que vale dizer que a Eq. (37) intercepta a diagonal (linha  $y=x$ ) do diagrama de ELV no ponto  $(x_F, x_F)$ .

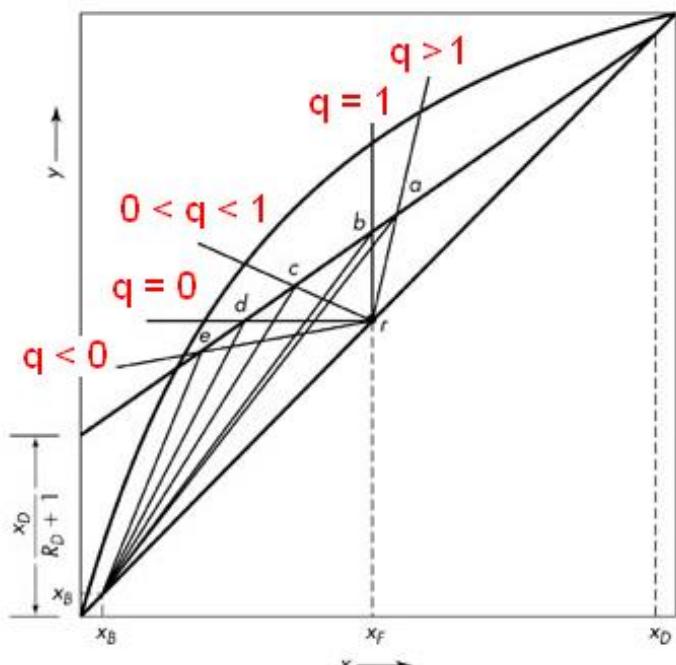
## Construção das linhas de operação

Retificação ou enriquecimento:  $(x_D, x_D)$ ,  $\frac{x_D}{R_D + 1}$  ou inclinação:  $\frac{R_D}{R_D + 1}$

Alimentação:  $(x_F, x_F)$ , parâmetro  $q$  ou  $\frac{x_F}{1-q}$

Esgotamento ou stripping:  $(x_B, x_B)$  e intersecção com as linhas de Retificação e alimentação.

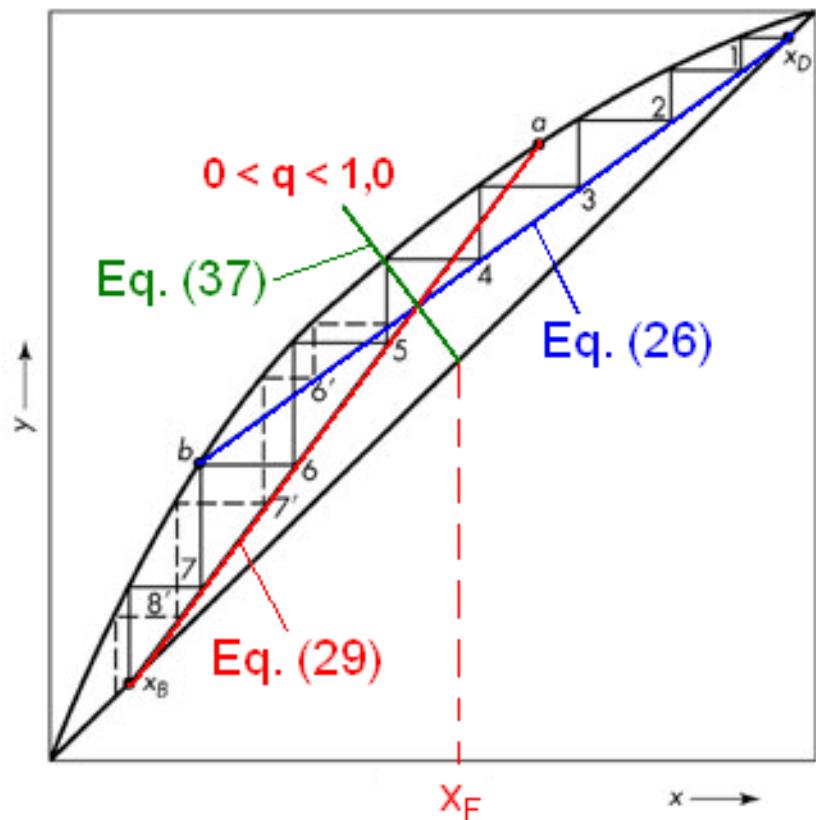
A Figura a seguir mostra o efeito da condição térmica de alimentação na interseção das Linhas de Operação das seções da coluna de destilação completa.



Efeito da condição térmica da alimentação na linha de alimentação: **ra** líquido frio, **rb** líquido saturado, **rc** mistura líquido + vapor, **rd** vapor saturado, **re** vapor superaquecido.

# Localização do prato de alimentação

A Figura a seguir mostra o procedimento para localização do prato de alimentação. Em tese o prato de alimentação poderia encontrar-se entre os pontos **a** e **b**. A localização "ótima" do prato de alimentação é aquela que minimiza o número teórico de estágios ( $N$ ).



Se optarmos por uma alimentação no **quinto estágio** (5), numeração a partir do topo, precisamos de oito (8) estágios entre  $x_D$  e  $x_B$ . Para uma alimentação no **sétimo estágio** (7) seriam necessários um número de estágio maior que oito (8) entre  $x_D$  e  $x_B$ . Prato "ótimo" de alimentação é o quinto estágio.

## Consumo de vapor de água e água de refrigeração na coluna de destilação

Se vapor de água saturado é utilizado no processo de vaporização parcial, então o consumo de vapor de água no *reboiler* é:

$$\dot{m}_s = \frac{\bar{V}\lambda}{\lambda_s} \quad (38)$$

onde:

$\dot{m}_s$  = consumo de vapor de água (kg/hora, ton/hora ou lb/s)

$\bar{V}$  = taxa de vaporização da mistura no *reboiler*

$\lambda_s$  = calor latente molar/mássico do vapor de água (*steam*)

$\lambda$  = calor latente molar/mássico da mistura

Consumo de água de refrigeração no condensador total (sem sub-resfriamento do reciclo):

$$\dot{m}_w = \frac{V\lambda}{(T_2 - T_1)c_{pw}} \quad (39)$$

$\dot{m}_w$  = consumo de água de refrigeração (kg/hora, ton/hora ou lb/hora)

$T_2 - T_1$  = diferença de temperatura da água de refrigeração

$V$  = taxa molar de vapor da mistura no prato de topo

$\lambda$  = calor latente molar/mássico da mistura [Obs:  $\lambda$  da Eq. 38  $\neq$   $\lambda$  da Eq. 39]

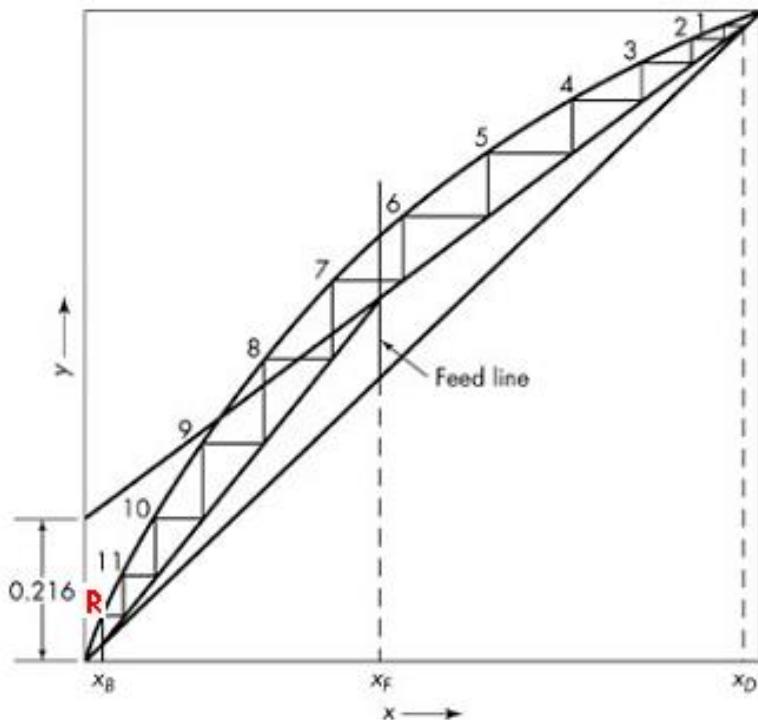
$c_{pw}$  = calor específico molar/mássico médio da água de refrigeração

**Exemplo 3:** Uma coluna de fracionamento completa é projetada para separar 30000 kg/h de uma mistura com 40% de benzeno e 60% de tolueno. A separação é para produzir um produto de topo com 97% de benzeno e produto de fundo 98% de tolueno. Todas essas porcentagens são em peso. Razão de refluxo é de 3,5 moles para 1,0 mol de produto de topo. Os calores molares latentes do benzeno e tolueno são, 7360 e 7960 cal/g mol, respectivamente. Benzeno e tolueno formam uma mistura ideal com volatilidade relativa média de 2,5; a curva de equilíbrio é mostrada na figura a seguir. A temperatura do ponto de bolha mistura na alimentação é de 95°C a pressão de 1,0 atm (abs).

- (a) Calcular as taxas dos produtos de topo e fundo da coluna,
- (b) Determinar o número ideal de estágios (N) e a localização do prato de alimentação
  - i) a alimentação é constituída de líquido saturado (ou na T de ponto de bolha)
  - ii) a alimentação é líquido frio à 20 °C (calor específico = 0,44 cal/g °C)
  - iii) se a alimentação é uma mistura (2/3 de vapor e 1/3 de líquido)
- (c) se vapor de água saturado (20 lbf/in<sup>2</sup> ou 1,36 atm efetiva) é utilizado como fluido de aquecimento, calcular o consumo de vapor de água no revededor para os três casos o item b, negligenciado as perdas de calor e que o refluxo é saturado.
- (d) calcular o consumo de água de refrigeração no topo das coluna, se a temperatura de entrada e saída da água é, 25 °C e 40°C, respectivamente, é empregada na condensação total do vapor no topo da coluna.

Os pesos moleculares do benzeno tolueno são: 78 e 92, respectivamente.

O procedimento gráfico (McCabe-Thiele) para obter N e a localização do prato de alimentação encontram-se representado na figura a seguir.



i)

Número ideal e estágios:  $N = 11 + \text{refervedor parcial}$   
Posição do prato de alimentação: entre o sexto e o sétimo estágio; numerados a partir do topo.

ii) a alimentação é líquido "frio" à 20 °C [calor específico ( $c_{pL}$ )= 0,44 cal/g°C]

parâmetro  $q$  para líquido sub-resfriado:  $q = 1 + \frac{c_{pL}(T_b - T_f)}{\lambda}$

calor latente (mássico) de vaporização da mistura na alimentação:

$$\lambda = \frac{7696 \text{ cal/gmol}}{85,8 \text{ g/gmol}} = 89,7 \text{ cal/g} \quad \text{assim, } q = 1 + \frac{0,44 \text{ cal/g°C}(95-20)^\circ\text{C}}{89,7 \text{ cal/g}} = 1,37$$

Linha de Operação (LO) da secção de enriquecimento:

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D \quad \text{ou} \quad y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D + 1}x_n + \frac{x_D}{R_D + 1}$$

**Obs:** Como a razão de refluxo foi mantida constante, então  $V$  (vapor saturado na parte superior da coluna) não modifica. A variação do parâmetro  $q$  (condição térmica da alimentação) promove modificações na taxa  $\bar{V}$  (secção esgotamento).

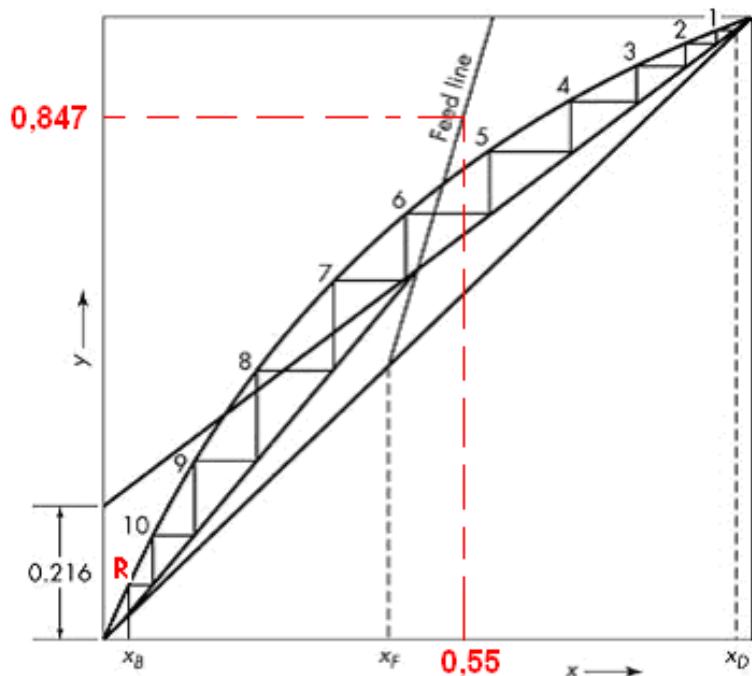
Linha de Alimentação (LA):      inclinação:  $= -\frac{q}{(1-q)} = -\frac{1,37}{(1-1,37)} = 3,70$

e intercepta o eixo y:  $y = \frac{x_F}{(1-q)} = \frac{0,44}{(1-1,37)} \approx -1,19$

Outra forma de localizar LA:

$$\begin{aligned} p / x_F &= 0,44; q = 1,37 \quad \text{e} \\ x &= 0,55(\text{exemplo}) \end{aligned} \quad y = -\frac{1,37}{1-1,37} 0,55 + \frac{0,44}{1-1,37} = 0,847$$

LO da secção de esgotamento da coluna:  $(x_B; x_B)$  e intersecção com LA e LO da secção de enriquecimento. O procedimento gráfico (McCabe-Thiele) para obter N e a localização do prato de alimentação encontram-se representado na figura a seguir:



ii)

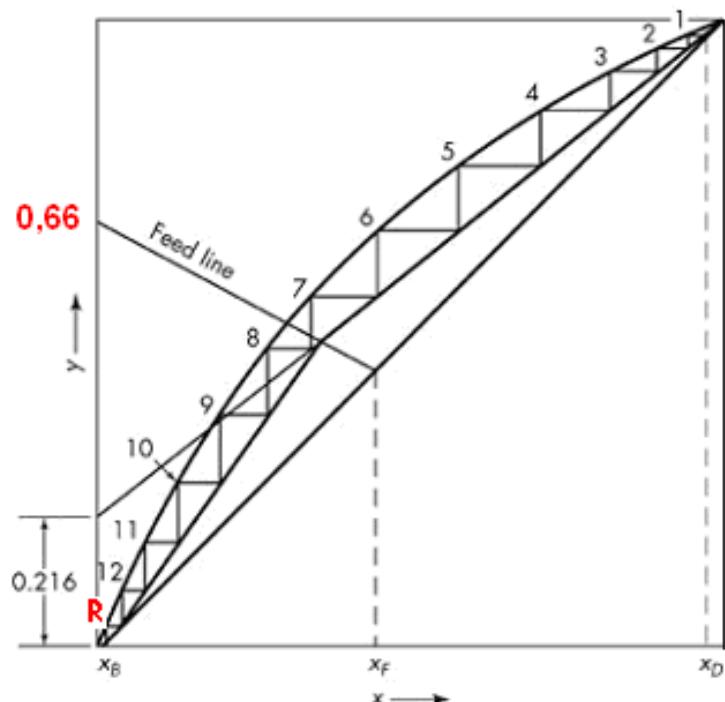
Número ideal de estágios:  $N = 10 + \text{refervedor parcial}$  (arredondando para cima)  
 Posição do prato de alimentação: entre o quinto e o sexto estágio numerados a partir do topo.

iii) se a alimentação é constituída de uma mistura (2/3 de vapor e 1/3 de líquido)

definição do parâmetro  $q$ : fração da alimentação que passa a compor o líquido saturado descendente ou seja,  $\bar{L} = L + qF$ ; neste caso:  $q=1/3$ . Características da Linha de Alimentação:

$$\text{inclinação} = -\frac{q}{(1-q)} = -\frac{1/3}{(1-1/3)} = -0,5 \quad \text{e para } x=0 \quad y = \frac{x_F}{(1-q)} = \frac{0,44}{(1-1/3)} = 0,66$$

O procedimento gráfico (McCabe-Thiele) para obter N e a localização do prato de alimentação encontram-se representado na figura a seguir.



iii)

Número ideal e estágios:  $N = 12 + \text{refervedor parcial}$  (arredondando para cima)

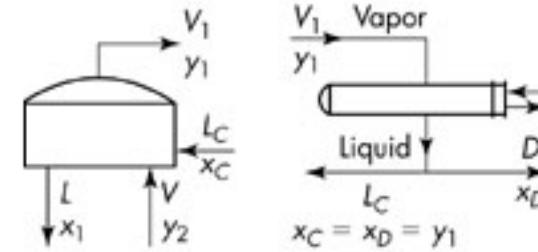
Posição do prato de alimentação: entre o sexto e o sétimo estágio a partir do topo.

c) Cálculo do consumo de vapor de água no reboiler ( $\dot{m}_s$ ) para os três casos do item b

Balanço material no topo da coluna (condensador total):

$$V_1 = L_C + D \text{ ou } V = L + D = 3,5D + D$$

$$\text{então } V = 4,5D = 4,5 \times 153,4 = 690 \text{ kmol/h}$$



definição do parâmetro  $q$ : fração da alimentação que passa a compor o líquido saturado descendente ou seja,

$$V = \bar{V} + (1-q)F \quad \text{ou} \quad \bar{V} = V - (1-q)F = 690 - 350 \times (1-q)$$

Consumo de vapor saturado de água é:  $\dot{m}_s = \frac{\lambda \bar{V}}{\lambda_s}$  [Apêndice 7 ( $P = 20 \text{ lbf/in}^2$  ou  $1,36 \text{ atm efetiva}$ )]

$$\lambda_s = 939 \text{ btu/lbm} \quad \text{ou} \quad 939 \frac{\text{btu}}{\text{lbm}} \times \frac{\text{lbm/btu}}{1,8\text{g/cal}} = 522 \text{ cal/g}$$

$\lambda$  = latente molar de vaporização da mistura no fundo da coluna  $x_B=0,0235$ . Assumido que o líquido que entra no revedor é praticamente tolueno puro; assim:  $\lambda = 7960 \text{ cal/g mol}$ . Dessa forma:

$$\dot{m}_s = \frac{7960 \text{ kcal/kmol}}{522 \text{ kcal/kg}} \bar{V} \left( \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right) = 15,25 \times [690 - 350(1-q)] \text{ em } \left[ \frac{\text{kg}}{\text{h}} \right]$$

Caso	q	Consumo de vapor no reboiler (kg/h)	Número ideal de estágios (N)	
			Solução gráfica	Solução Analítica*
(i)	1,0	10520	11	10,59
(ii)	1,37	12500	10	10,17
(iii)	0,333	6960	12	11,85

\*Para calcular N analiticamente deve-se empregar a seguinte expressão para volatilidade relativa (benzeno-tolueno):  $\alpha = 2,34 + 0,27x$  (para x fração molar de benzeno no líquido). (Exercício para casa). Utilizando líquido "frio" à 20 °C (q = 1,37), tem-se o MENOR número ideal de estágios, entretanto o MAIOR consumo de vapor no reboiler.

d) consumo de água de refrigeração no condensador total ( $\dot{m}_w$ ):

Calor latente molar do destilado:  $\lambda \approx 7360 \frac{\text{kcal}}{\text{kmoles}}$  (benzeno puro)

$$\dot{m}_w = \frac{V\lambda}{(T_2 - T_1)c_{pw}} = \frac{690 \frac{\text{kmoles}}{\text{h}} \times 7360 \frac{\text{k cal}}{\text{kmoles}}}{1,0 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}} (40 - 25)^\circ\text{C}} = 338.560 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

**Obs:** O consumo de água de refrigeração é o mesmo para todos os casos. A taxa molar de vapor saturado na seção superior da coluna depende APENAS da RAZÃO DE REFLUXO e não da condição térmica de alimentação (parâmetro q).

## Número mínimo de pratos

Linha de Operação da seção de enriquecimento:

$$V y_{n+1} = L x_n + D x_D \quad (40)$$

ou  $y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D + 1} x_n + \frac{x_D}{R_D + 1}$  (41)

A inclinação da LO:  $\frac{R_D}{R_D + 1}$ ,

aumentando o refluxo até no caso limite de refluxo total o que vale dizer  $D = 0$ , o de outra forma,  $R_D = \frac{L}{D} \rightarrow \infty$ ; consequência desse fato na inclinação da linha:

$$L = V \text{ ou } \frac{R_D}{R_D + 1} \cong \frac{\infty}{\infty + 1} \cong 1 \text{ o que vale dizer: } y_{n+1} \cong x_n$$

Essa condição é denominada de **Refluxo Total**, quando a Linha de Operação da seção de enriquecimento coincide com a linha  $y=x$ .

Associado ao Refluxo Total tem-se o maior distanciamento possível entre as Linhas de Operação e a curva de ELV, o que vale dizer maior driving force e consequentemente o Número Mínimo de Estágios ( $N_{min}$ ).

Relação de equilíbrio para uma mistura binária (A+B), onde o componente A é o + volátil, para volatilidade relativa média  $\bar{\alpha}_{AB}$  constante, temos:

$$\bar{\alpha}_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)} \quad \text{ou} \quad \frac{y}{(1-y)} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x}{(1-x)} \quad (42)$$

Reescrevendo a relação anterior, Eq. (42), para o estágio/prato  $n+1$ , teremos:

$$\frac{y_{n+1}}{1-y_{n+1}} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_{n+1}}{1-x_{n+1}} \quad (43)$$

Para a condição de Refluxo Total ( $D=0$  e  $L=V$ ) ou, a Eq. (41) temos que:

$$y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D}{V} x_D \quad ; \text{ então} \quad y_{n+1} = x_n \quad (44)$$

Substituindo a Eq. (44) na Eq. (43), teremos:

$$\frac{x_n}{1-x_n} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_{n+1}}{1-x_{n+1}} \quad (45)$$

No topo da coluna ( $n=0$ ), se o condensador é total,  $y_1 = x_D$

$$\frac{x_D}{1-x_D} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_1}{1-x_1} \quad (46)$$

Reescrevendo a Eq. (45), para  $n$  pratos consecutivos:

para  $n = 1$  (prato de topo)  $\frac{x_1}{1-x_1} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_2}{1-x_2}$  (47)

para  $n = 2$   $\frac{x_2}{1-x_2} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_3}{1-x_3}$  (47)

para  $n = n-1$   $\frac{x_{n-1}}{1-x_{n-1}} = \bar{\alpha}_{AB} \frac{x_n}{1-x_n}$  (excluindo o revedor parcial)

Fazendo substituições sucessivas de  $n=0$  até  $n$  (prato de fundo ou *plate b*), os termos intermediários são cancelados, resultando em:

$$\frac{x_D}{1-x_D} = (\bar{\alpha}_{AB})^n \frac{x_n}{1-x_n} \quad (48)$$

Uma coluna com  $D = 0$  (refluxo TOTAL)  $n = N = N_{\min}$ :

$$\frac{x_D}{1-x_D} = (\bar{\alpha}_{AB})^{N_{\min}} \frac{x_b}{1-x_b} \quad (49)$$

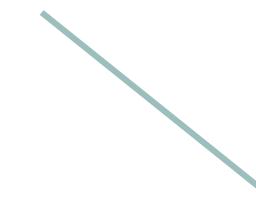
Para inserir a composição do produto de fundo ( $x_B$ ) na Eq. (49), são necessários  $N_{\min}$  estágios + o revedor parcial (estágios de equilíbrio):

$$\frac{x_D}{1-x_D} = (\bar{\alpha}_{AB})^{N_{\min}+1} \frac{x_B}{1-x_B} \quad (50)$$

Explicitando  $N_{\min}$  na equação anterior teremos:

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[ \frac{x_D(1-x_B)}{x_B(1-x_D)} \right]}{\ln(\bar{\alpha}_{AB})} - 1 \quad (51)$$

A Eq. (51) é denominada de Equação de Fenske e pode ser aplicada para misturas binárias quando  $\bar{\alpha}_{AB} \rightarrow$  constante. Se  $\alpha_{AB}(\text{topo}) \neq \alpha_{AB}(\text{base})$ ; então pode-se trabalhar um valor médio de  $\bar{\alpha}_{AB} \rightarrow$  (média geométrica).



$$\bar{\alpha}_{AB} = \left[ (\alpha_{AB})_{\text{topo}} \times (\alpha_{AB})_{\text{base}} \right]^{1/2}$$

## REFLUXO MÍNIMO

Qualquer refluxo ( $R_D$ ) menor que o TOTAL, o número de estágios necessários para a separação é **MAIOR** que o número mínimo ( $N_{min}$ ) e o número ideal de estágios (N) aumenta continuamente à medida que o refluxo diminui, ou seja:

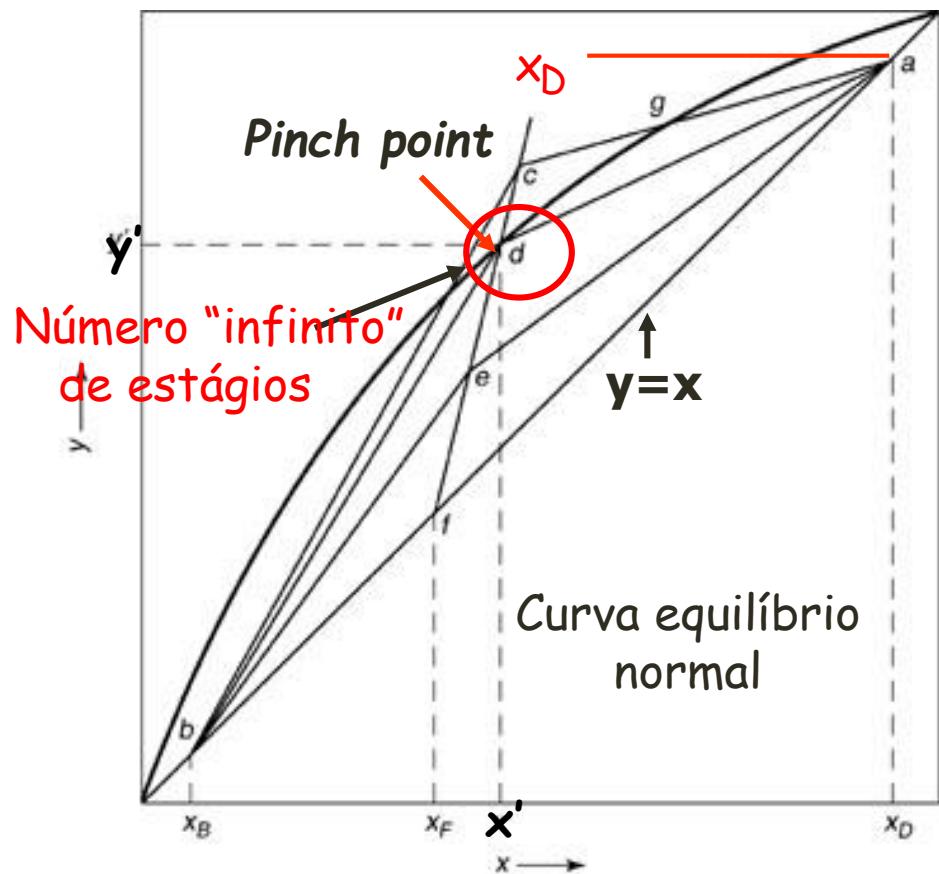
$N \uparrow \alpha R_D \downarrow$  (diminuição de  $R_D$  tem como consequência um incremento no valor de N)

O refluxo que torna valor de N muito grande, ou "infinito", é denominado e **RAZÃO DE REFLUXO MÍNIMO**.

Nas colunas reais, projetadas para produzir quantidades finitas no topo a base, devem operar com uma razão de refluxo intermediária:

$$\underbrace{\left(\frac{L_a}{D}\right)_{min}}_{N \rightarrow \text{"infinito"}} < \left(\frac{L_a}{D}\right)_{op} < \infty$$
$$N_{min}$$

A razão de refluxo mínima ( $R_D$ )<sub>min</sub> pode ser obtida movimentando-se as linhas de operação através da redução da razão de refluxo, como ilustra a figura a seguir:



Coordenadas do pinch point:  
 $(x';y')$

## Características da figura

- Linhas de operação coincidem com a diagonal ( $y=x$ ), ou seja, linha  $afb$  → Refluxo total
- Problema real: Linhas  $ae$  e  $be$  são linhas de operação típicas para uma determinada condição térmica de alimentação
- Para uma curva de equilíbrio típica, com a concavidade para baixo sem inflexão, o Razão de Refluxo Mínima ( $R_D$ )<sub>min</sub> é obtida através intersecção de todas as linhas (Linhas de operação, linha de alimentação e curva de ELV, ou seja,  $ad$  e  $db$ ).
- Para um refluxo menor que o mínimo a intersecção das linhas de operação, alimentação ocorre "fora" da curva de ELV (**fisicamente ???**), como mostra as linhas  $agc$  e  $cb$ .

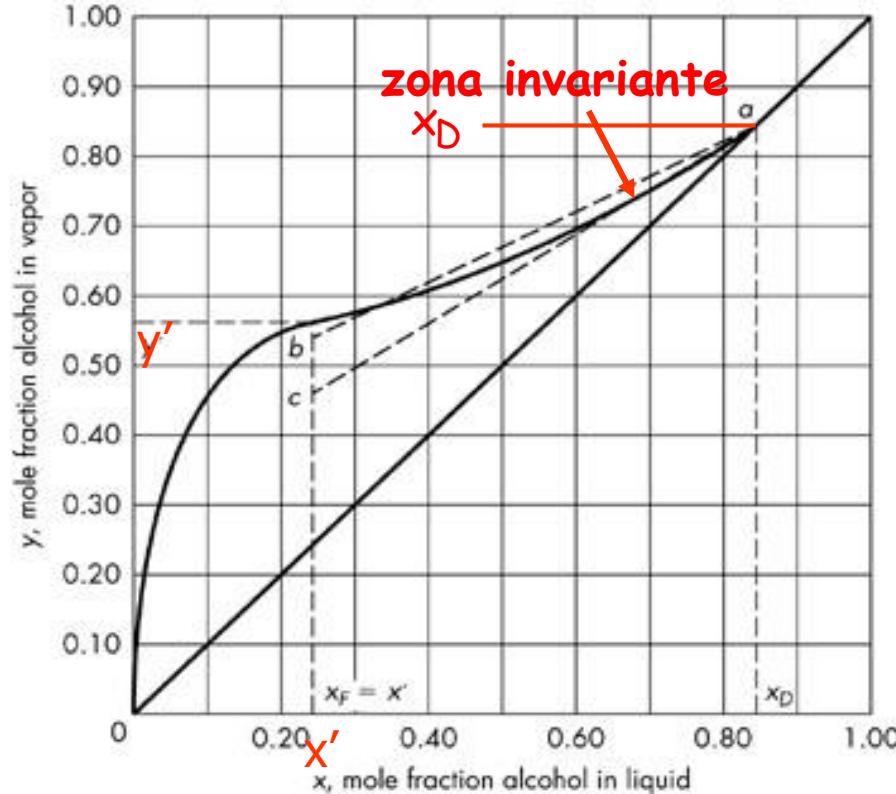
O cálculo da **Razão Mínima de Refluxo** pode ser feito a partir da inclinação da linha de operação (secção de enriquecimento):

$$\frac{(R_D)_{\min}}{(R_D)_{\min} + 1} = \frac{y_D \equiv x_D - y'}{x_D - x'} \quad \text{ou} \quad (R_D)_{\min} = \frac{x_D - y'}{y' - x'}$$

Nesse caso: as coordenadas do *pinch point* ( $x';y'$ ) ou  $(R_D)_{\min}$  é dependente do parâmetro  $q$ .

### Como determinar a Zona Invariante (ou Pinch Point)

Na condição de razão mínima de refluxo, um ângulo agudo é formado na **interseção da linha de operação e equilíbrio**, como mostra o ponto **d** da figura anterior (parte inferior da retificação **(L/V)** e superior do esgotamento **(L̄/V̄)** , ou o ponto de tangencia da figura a seguir:



Curva de equilíbrio com inflexão

**Sistema: etanol + água**

Linha ac: OK

Linha ab: ERRADO! (inversão da driving force)

Nesse caso a zona invariante localiza-se próximo ao prato de topo.

O valor de  $(R_D)_{\min}$  é obtido pela tangente da LO da secção de enriquecimento com a curva de ELV, que neste caso apresenta uma inflexão (ELV não convencional) p/ valores de x próximo ao ponto de azeótropo, da figura anterior,

Na zona invariante ou *pinch point*: em função da proximidade das Linhas de Equilíbrio e Operação, os estágios ou pratos praticamente não alteram as composições das correntes, ou seja,

$$x_{n-1} \approx x_n \text{ e } y_{n+1} \approx y_n$$

## Razão de refluxo ótima ( $R_D$ )<sub>optimum</sub>

Custos fixos (Fixed charges):  $C_F$  = projeto, aquisição e instalação da unidade de destilação

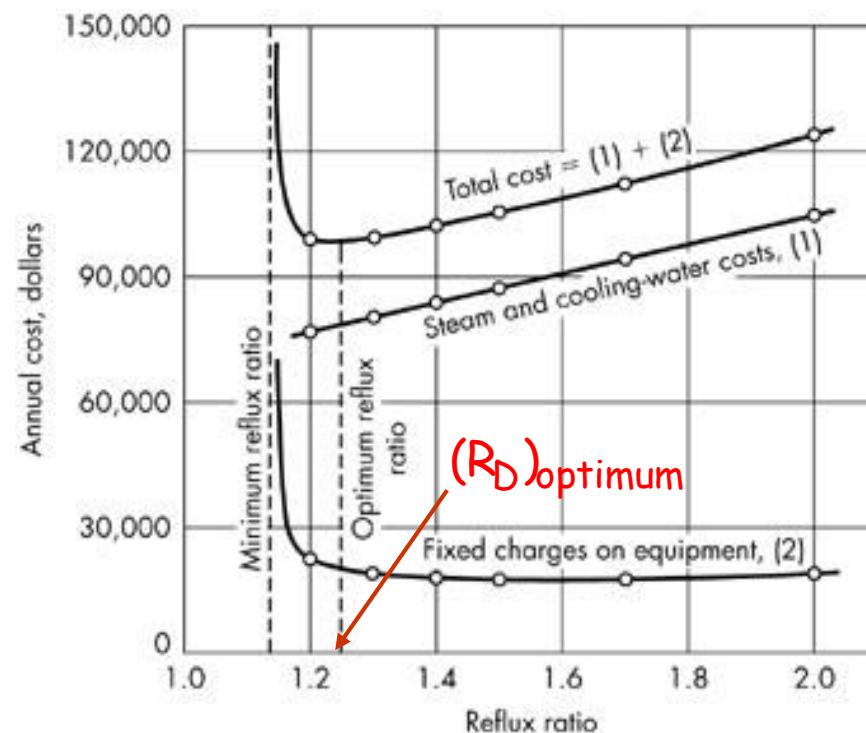
Custos variáveis:  $C_V$  = alimentação da mistura, manutenção, energia elétrica, consumo de vapor e água de refrigeração

Custo total (Total Costs):  $C_T = C_F + C_V$

↓  $C_F$  α ↑  $R_D$  (L e V aumentam com o incremento do reciclo e número estágios diminui)

↓  $C_V$  α ↓  $R_D$  (L e V diminuem com a redução do reciclo e número estágios aumenta)

O refluxo ótimo é obtido através da minimização da função Custo Total ( $C_T$ ), como ilustra a figura abaixo:



Dica: Usualmente (dado empírico)  
 $(R_D)_{\text{opt.}} \approx (1,1 \text{ e } 1,5) \times (R_D)_{\text{min}}$

A razão de refluxo ótima DEPENDE do custo da energia.

**Exemplo 4:** Calcular a razão mínima de refluxo e o número ideal mínimo de estágios ( $N_{min}$ ) para os casos b(i), b(ii) e b(iii) do Exemplo 3.

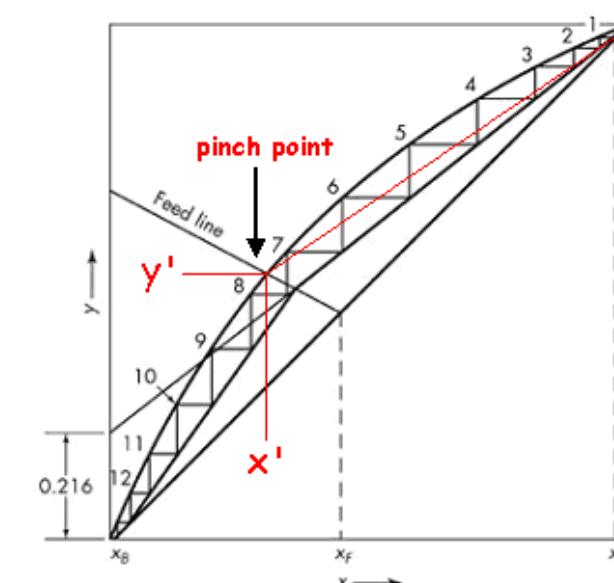
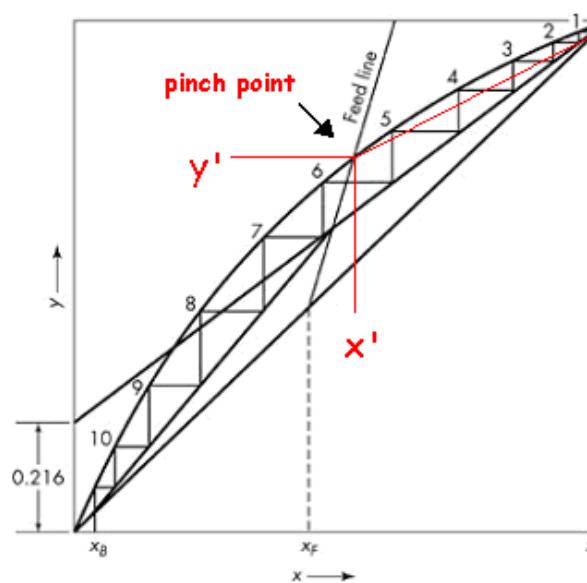
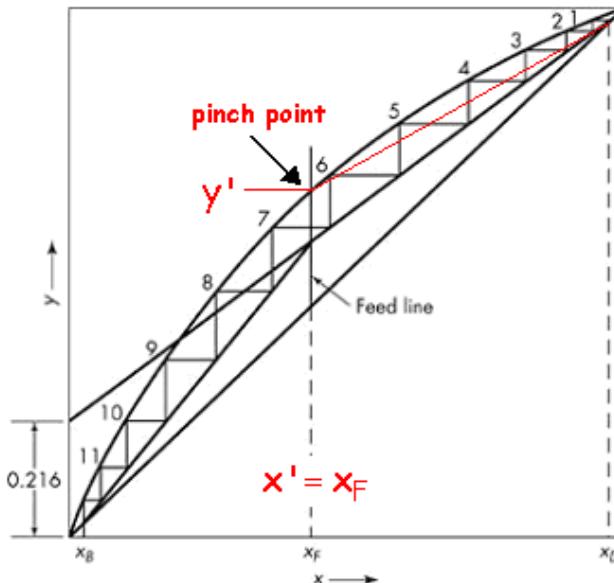
### Solução:

Cálculo de  $(R_D)_{min}$   $x_D = 0,974$   $(R_D)_{min} = \frac{x_D - y'}{y' - x'}$

A posição da Linha de alimentação modifica com alteração do parâmetro  $q$  (condição térmica da alimentação), então as coordenadas do *pinch point* também.

Os valores de  $(R_D)_{min}$  encontram-se na tabela abaixo

Caso	$x'$	$y'$	$(R_D)_{min}$
b(i)	0,44	0,66	1,44
b(ii)	0,52	0,73	1,16
b(iii)	0,30	0,51	2,16



O número mínimo de estágios  $N_{\min}$  é calculado para condição de refluxo total, como ilustra a figura a seguir. Para utilizar a correlação de Fenske, aplicaremos a expressão: (essa relação apenas se aplica para benzeno e tolueno à  $P = 1,10$  atm).

Topo da coluna:  $x = 0,974 \rightarrow \alpha = 2,60$

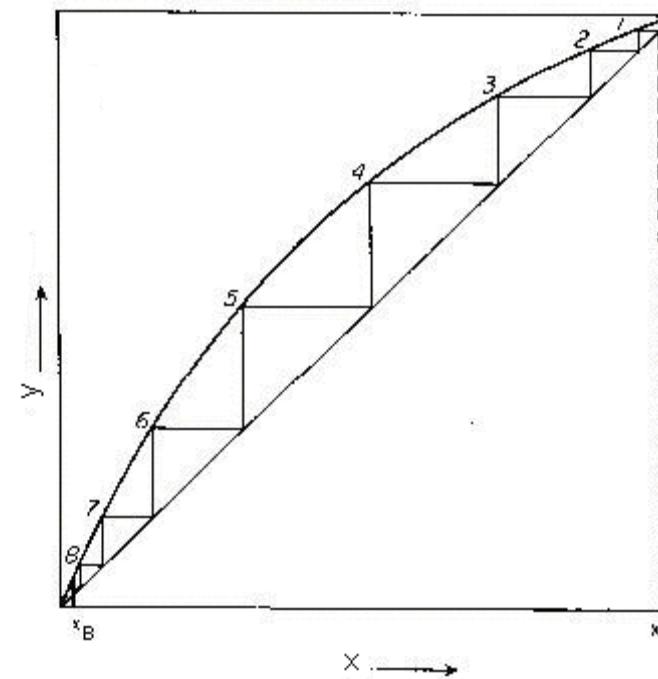
Base da coluna:  $x = 0,0235 \rightarrow \alpha = 2,35$

Média geométrica:  $\bar{\alpha}_{AB} = \sqrt{2,35 \times 2,60} = 2,47$

### Correlação de Fenske

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[ \frac{x_D(1-x_B)}{x_B(1-x_D)} \right]}{\ln(\bar{\alpha}_{AB})} - 1$$

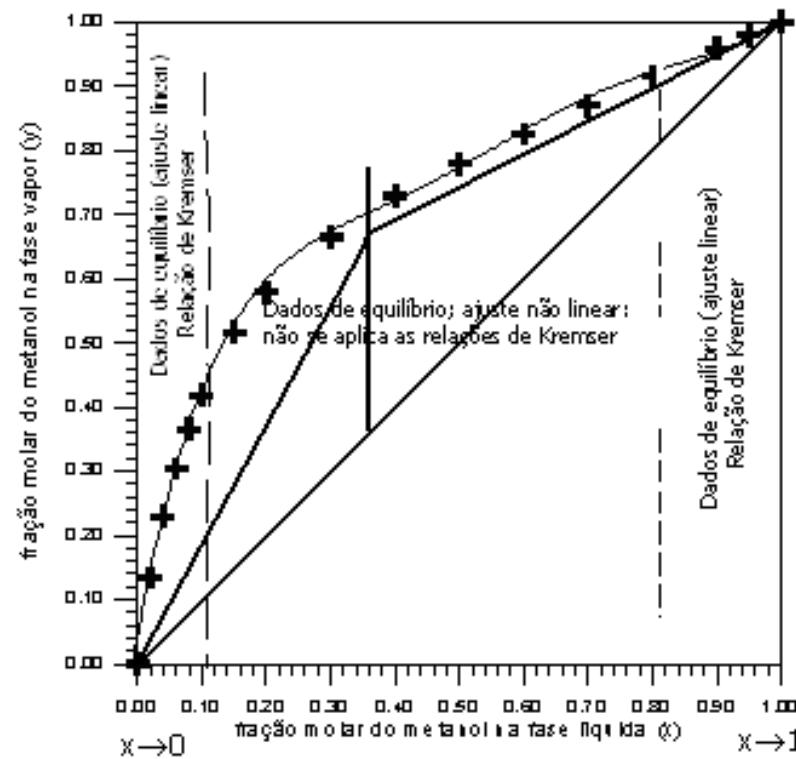
$$N_{\min} = \frac{\ln \left[ \frac{0,974(1-0,0235)}{0,0235(1-0,974)} \right]}{\ln(2,47)} - 1 = 7,1 + 1 = 8,10$$



Procedimento gráfico:  
 $N_{\min} = 8$  estágios ideais + reboiler  
 (arredondando para cima)

## Produtos de elevadas purezas (Nearly pure products)

Quando se deseja produtos de topo e fundo com elevada pureza, torna-se praticamente impossível a construção gráfica (imprecisão) dos estágios nas extremidades do diagrama y versus x. Alternativamente, pode-se empregar expressões analíticas nas regiões onde o procedimento gráfico é bastante impreciso, como ilustra a figura a seguir:



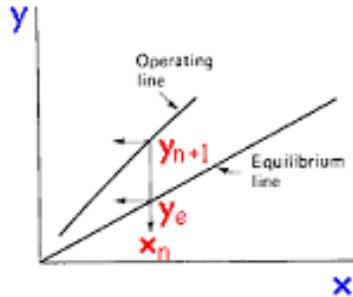
Alternativa para calcular N, nas extremidades do diagrama y versus x: Admitir ajuste linear dos dados de equilíbrio (ELV) nessas regiões e empregar as expressões analíticas (bastante razoável). Na destilação, por exemplo, à posição relativa da LO e curva de ELV é similar ao caso de *stripping*. Entretanto a força motriz para transferência de massa, localiza-se na fase gasosa como na operação de Absorção como ilustra a figura esquemática a seguir.

Figura -Utilização de expressões analíticas para cálculo de N nas extremidades do diagrama y versus x.

**Absorção gasosa:**

*Driving force:*

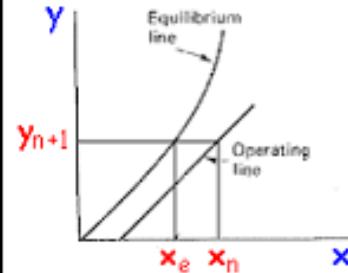
$$Y_{n+1} - Y_e$$



**Stripping:**

*Driving force:*

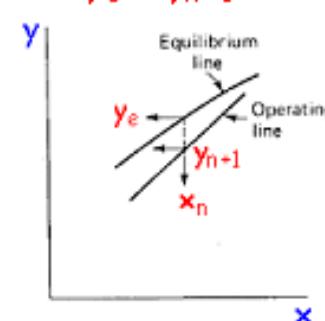
$$X_n - X_e$$



**Destilação:**

*Driving force:*

$$Y_e - Y_{n+1}$$



Força motriz na absorção gasosa:

$$Y_{n+1} - Y_e$$

Força motriz na destilação:

$$Y_e - Y_{n+1}$$

$$N = \frac{\ln \left[ \left( Y_b - Y_b^* \right) / \left( Y_a - Y_a^* \right) \right]}{\ln \left[ \left( Y_b - Y_a \right) / \left( Y_b^* - Y_a^* \right) \right]} = \frac{\ln \left[ \left( Y_b^* - Y_b \right) / \left( Y_a^* - Y_a \right) \right]}{\ln \left[ \left( Y_a - Y_b \right) / \left( Y_a^* - Y_b^* \right) \right]}$$

*Absorção*   *Destilação*

para  $A > 1,0$  e  $D < 1,0$  (p/  $D = 1/A$ )

Consequência dessas observações: pode-se empregar as correlações de Kremser, desenvolvidas originalmente para a Absorção para calcular N para a Destilação Binária.

LO e ELV divergentes,  $D_f = \frac{\bar{V}m_f}{\bar{L}} > 1$ , com incremento de  $x$ , No fundo da coluna:

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

(Kremser para destilação)

ELV do tipo  $y^* = m_f x$

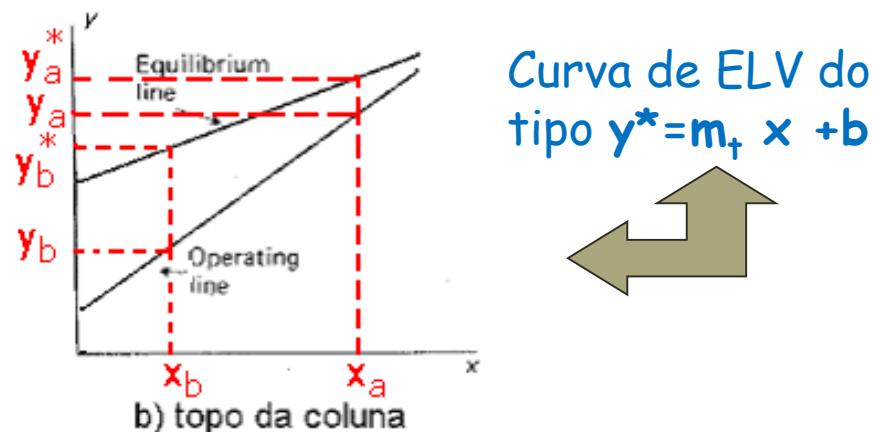
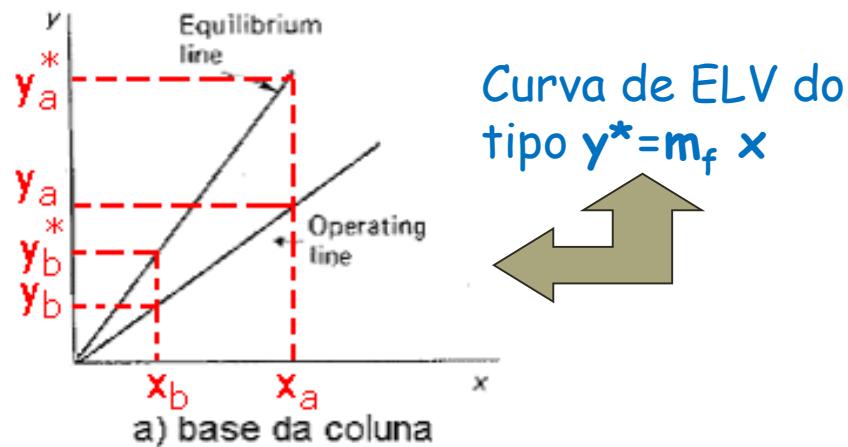
$$\frac{\bar{V}m_f}{\bar{L}} = \frac{(y_a^* - y_b^*)}{(y_a - y_b)}$$

LO e ELV convergentes,  $D_t = \frac{V m_t}{L} < 1$ , com o incremento de  $x$ , No topo da coluna:

$$N_t = \frac{\ln \left[ \left( y_b^* - y_b \right) / \left( y_a^* - y_a \right) \right]}{\ln \left( \frac{1}{D_t} \right)}$$

(Kremser para destilação)

Posição relativa da LO e curva de ELV para a destilação



# Projeto de colunas de pratos perfurados para destilação (sieves-plates)

## Seminários

Objetivo principal do prato ou bandejas promover o contato íntimo do vapor ascendente com o líquido descendente e aumentar o tempo de residência do líquido e do vapor na coluna visando a maximização dos processos de transferência.

Nessa etapa temos que definir/calcular os seguintes dados operacionais:

- Queda de pressão (vapor)
- Diâmetro da coluna
- Altura da coluna
- Eficiência de estágios e/ou coluna

**Faixa de dados mais usuais:**

**Diâmetro:** 1 ft (0,3 m) à 40 ft (12 m)

**Altura:** 10 ft (3 m) a 200 ft (60 m)

**Número de pratos:** < 100 (com furos de 5 a 12 mm ou de 3/16 a  $\frac{1}{2}$  in e arranjo triangular)

**Espaçamento dos pratos:** 6 in a 3 ft (36 in)

**Pressão de operação:** 50 mm Hg a 3000 lb/in<sup>2</sup>

**Temperatura:** -180 a 370 °C



Prato de uma coluna de destilação



Foto enviada por ex-aluna



# Capítulo 3

# **ABSORÇÃO GASOSA**

---

PROFESSORA: SANDRA CRISTINA DANTAS  
[SANDRA.DANTAS@UFTM.EDU.BR](mailto:SANDRA.DANTAS@UFTM.EDU.BR)

# 1 - Introdução

As colunas de recheio ou empacotadas são usadas com frequência para remover os contaminantes presentes num fluxo gasoso (por absorção; operação em que a transferência de massa ocorre da fase gasosa para a fase líquida).

Porém, elas também são aplicadas na remoção de componentes voláteis de um fluxo líquido, por contato com um gás inerte com escoamento contracorrente (por stripping, ou seja, a operação inversa da anterior, onde a transferência de matéria é da fase líquida para a gasosa).

Além disso, as torres recheadas, também são utilizadas na destilação.

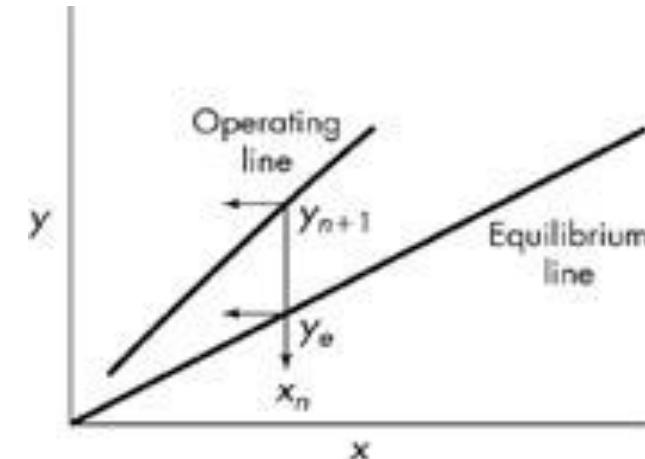
Neste capítulo estudaremos a operação de transferência de massa denominada de **ABSORÇÃO GASOSA**.

Em termos de aplicações industriais, pode-se citar diversos exemplos de absorção, tais como a purificação de gases de combustão, a remoção de  $\text{CO}_2$  na fabricação da amônia, a absorção de cloreto de hidrogênio na água para a produção de ácido clorídrico, entre outras.

## a) Para absorção gasosa:

Neste caso o componente (sólido) é transferido da fase V para a fase L, assim a linha de operação encontra-se acima da linha de equilíbrio, como mostra a figura abaixo. O driving force, neste caso, é:

Driving force ou força motriz p/ TM é:  $y_{n+1} - y_e$

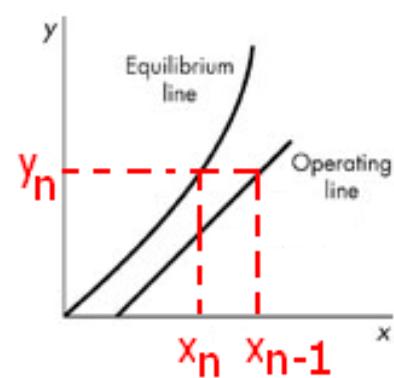


Linhas de operação e equilíbrio para a absorção gasosa.

Obs.: Nos processos reais (concentrados) na absorção gasosa a taxa molar de gás ascendente (V) diminui enquanto a de líquido descendente (L) aumenta.

## b) Desorption

Na operação inversa da absorção, isto é, na dessorção gasosa ou *stripping* ou ainda esgotamento, o soluto é transferido da fase líquida para a fase gasosa. Pode-se aplicar a dessorção para recuperar o solvente da operação de absorção gasosa. Na dessorção, a linha de operação encontra-se abaixo da linha de equilíbrio, como mostra a figura abaixo. Pode-se alterar a pressão e a temperatura de operação na coluna para tornar a curvatura da linha de equilíbrio mais pronunciada que a absorção.



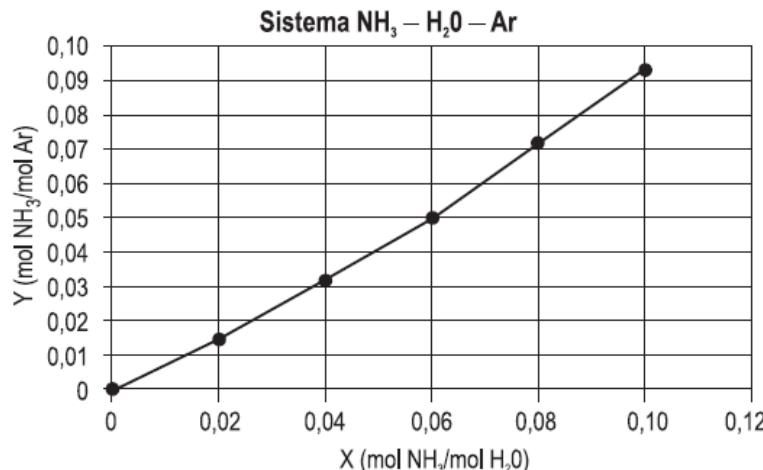
Força motriz na **fase líquida (L)**  
 $x_{n-1} - x_n$

**Linha Operação:**  $x_{n-1} = f_3(y_n)$

Linhas de operação e equilíbrio para a dessorção.

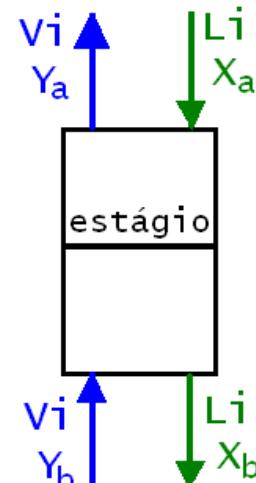
Para separar o amoníaco presente em uma **mistura gasosa amoníaco - ar**, com 8% molar de  $\text{NH}_3$ , lava-se essa mistura, em um estágio único, com água reciclada a 293 K contendo uma quantidade de amoníaco 0,01 mol  $\text{NH}_3$ /mol de  $\text{H}_2\text{O}$ . A composição do  $\text{NH}_3$  no produto gasoso é 0,032 mol de  $\text{NH}_3$ /mol de ar. A razão entre a vazão molar de solvente e ar é:

- (A) 1,0
- (B) 1,5
- (C) 1,6
- (D) 1,8**
- (E) 2,0



Dado: Curva de Equilíbrio do Sistema Amoníaco –  $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$  a 293 K e 101.325 Pa.

**Solução:**



**Obs:** O enunciado não diz que o estágio é ideal ou de equilíbrio

**Dados:**  $Y_a = 0,032$      $X_a = 0,01$      **$Y_b = 0,08$**

Relação de equilíbrio na forma gráfica (sistema ar +  $\text{NH}_3$  +  $\text{H}_2\text{O}$  à 293 K e 101.325 Pa)

Como converter  $y(\text{mol } \text{NH}_3/\text{moles (ar+NH}_3)$  em  $Y (\text{mol } \text{NH}_3/\text{mol ar})$  ???

$$Y_b = \frac{y_b}{1 - y_b} = \frac{0,08}{1 - 0,08} = 0,086$$

## IMPORTANTE:

Mais usual: utilizar as definições do McCabe ou seja:  $x = \frac{\text{moles NH}_3 \text{ no líquido}}{\text{moles de (NH}_3 + \text{H}_2\text{O)}}$        $y = \frac{\text{moles NH}_3 \text{ no gás}}{\text{moles de (NH}_3 + \text{ar)}}$

Como no denominador aparece o nº de moles da mistura então:  $L$  e  $V$  são as taxas molares das misturas (gasosa e líquida) ao longo da coluna.

Alternativamente pode-se trabalhar ou descrever a absorção gasosa, utilizando outras definições que denominamos de base isenta (pouco empregada pelo McCabe). Nesse caso:

$$x = \frac{\text{moles NH}_3 \text{ no líquido}}{\text{moles de H}_2\text{O}}$$

$$y = \frac{\text{moles NH}_3 \text{ no ar}}{\text{moles de ar}}$$

Como no denominador aparece o nº de moles dos inertes ( $H_2O$  ou ar) e não das misturas então:  $L_i$  e  $V_i$  devem ser as taxas molares desses inertes puros ao longo da coluna. Vantagem desse tipo de abordagem:  $L_i$  e  $V_i$  são rigorosamente constantes, ou de outra forma, a Linha de Operação **SERA SEMPRE LINEAR** independente se o sistema for diluído ou concentrado (Absorção Gasosa).

Qual o impacto dessa consideração na Linha de Operação:  $Y_{n+1} = \frac{L_i}{V_i} X_n + Y_a - \frac{L_i}{V_i} X_a$

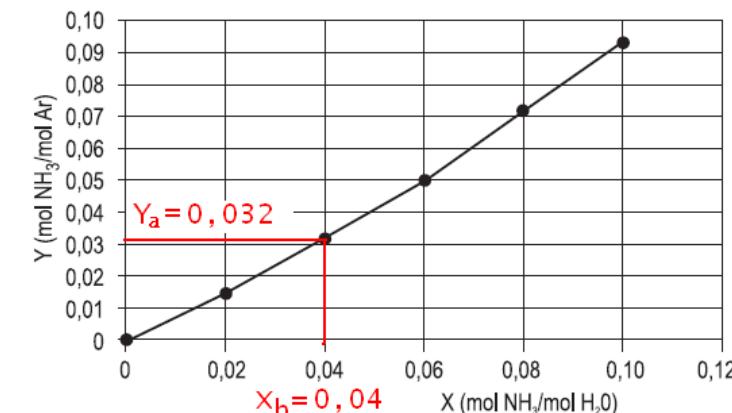
Admitindo que o estágio de absorção é ideal, então:

**Balanço material global na coluna:**

$$v_i(Y_b - Y_a) = L_i(X_b - X_a) \quad \text{ou}$$

$$\frac{L_i}{V_i} = \frac{(Y_b - Y_a)}{(X_b - X_a)} = \frac{(0,086 - 0,032)}{(0,04 - 0,01)} = \frac{0,054}{0,03} = 1,8$$

Resposta: **alternativa D**



Em muitos casos de absorção de gás, há a absorção de um soluto misturado com um gás inerte, por um líquido que é relativamente pouco volátil e que não é absorvido.

A razão pela qual o soluto sai do gás e passa para a fase líquida é a existência de uma diferença (força motriz) entre a concentração do soluto na fase gasosa e a concentração de soluto no gás em equilíbrio com o líquido (interface das duas fases).

Em qualquer processo de separação ou troca, há de se conhecer o limite termodinâmico.

Por exemplo, num trocador de calor, se a temperatura do fluido quente se iguala à do fluido frio (atingiu-se o limite ou equilíbrio térmico), cessa a possibilidade de troca térmica.

No nosso caso, o limite é dado pelo equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, isto é, se a concentração de soluto no gás entra em equilíbrio com a do líquido.

Existem basicamente dois tipos de equipamentos para a absorção que são as torre de pratos e torre de recheio:

- **Torre de pratos:** a transferência de massa de um prato realiza-se através das gotas ou bolhas formadas pela passagem do vapor dentro da fase líquida. Este contato começa quando o líquido chega ao prato através de um downcomer. Ao chegar ao prato, o líquido encontra com o vapor que está passando através dos furos (ou válvulas) existentes na bandeja, formando assim uma espuma. Esta espuma percorre o prato, vertendo ao final deste novo downcomer. Neste downcomer, a espuma será desfeita e somente o líquido desaerado será passado ao prato inferior. Acima da bandeja a espuma coalece em gotas, e o vapor, praticamente sem líquido continua para o prato superior.
- **Torre de recheio:** nas torres de recheio, a fase líquida é dispersa no topo através da ação de um distribuidor de líquido, escoando na forma de um filme líquido na superfície dos elementos de recheio. A seção transversal da torre é completamente ocupada por estes elementos, formando um leito poroso através do qual o líquido e o gás escoam em contracorrente. O contato líquido-gás é feito de maneira continua. O recheio cumpre a função de sustentar o filme da fase líquida da mesma forma que permite um adequado contato entre as fases.

Obs.: Deve-se optar por **coluna de pratos** nas seguintes situações:

1. Quando a carga é superior aquela que pode ser tratada numa coluna de recheio de cerca de  $3(1/2)$  ft de diâmetro;
2. Quando há probabilidade de deposição de sólidos que rapidamente entupiriam o recheio;
3. São também uteis quando o caudal de líquido é suficiente para inundar uma torre com enchimento.

No **projeto ou avaliação de torres de pratos ou de recheios**, uma sequencia lógica deve ser executada, tendo como finalidade o equipamento ou obter as condições de operações mais econômicas:

- I. Escolha do solvente;
- II. Estimativa das condições de operação;
- III. Determinação ou avaliação do diâmetro da torre e da queda de pressão;
- IV. Determinação da altura da torre.

## Escolha do solvente:

A solubilidade do soluto no solvente deve ser a mais alta possível, de modo a não se manusear em quantidades excessivas de solventes.

A escolha do solvente é especificada pela natureza do produto.

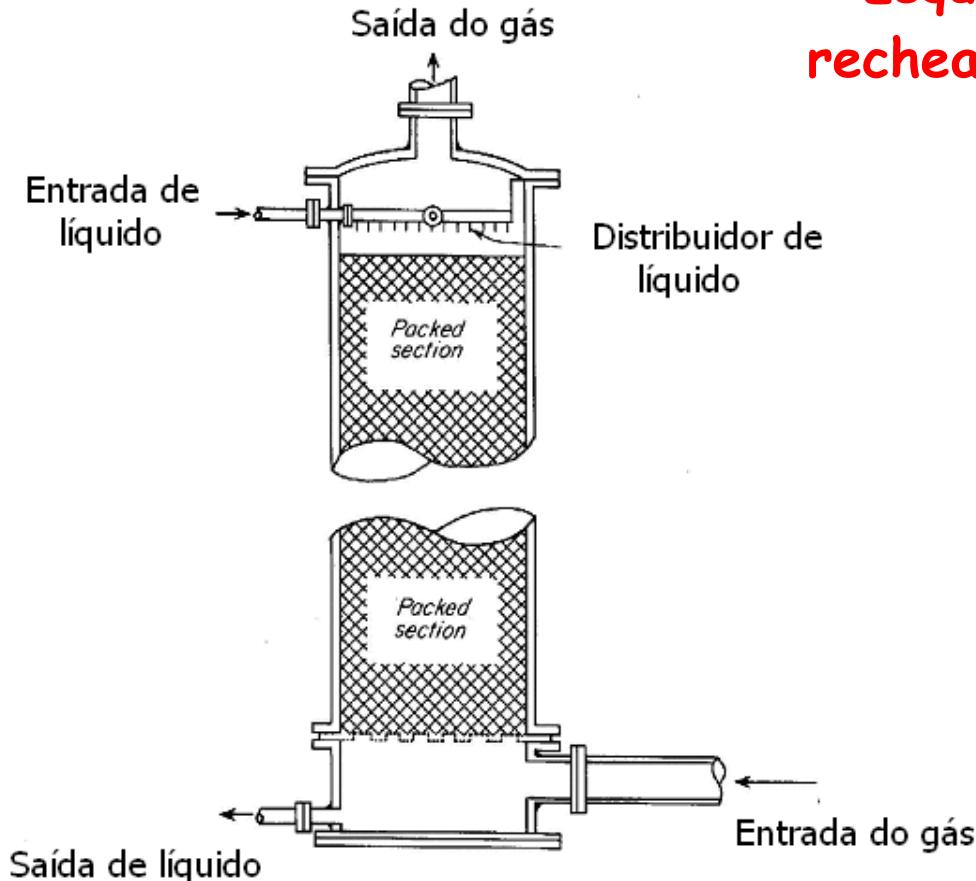
A água é evidentemente o solvente mais barato e mais abundante.

### \* Propriedades - solvente:

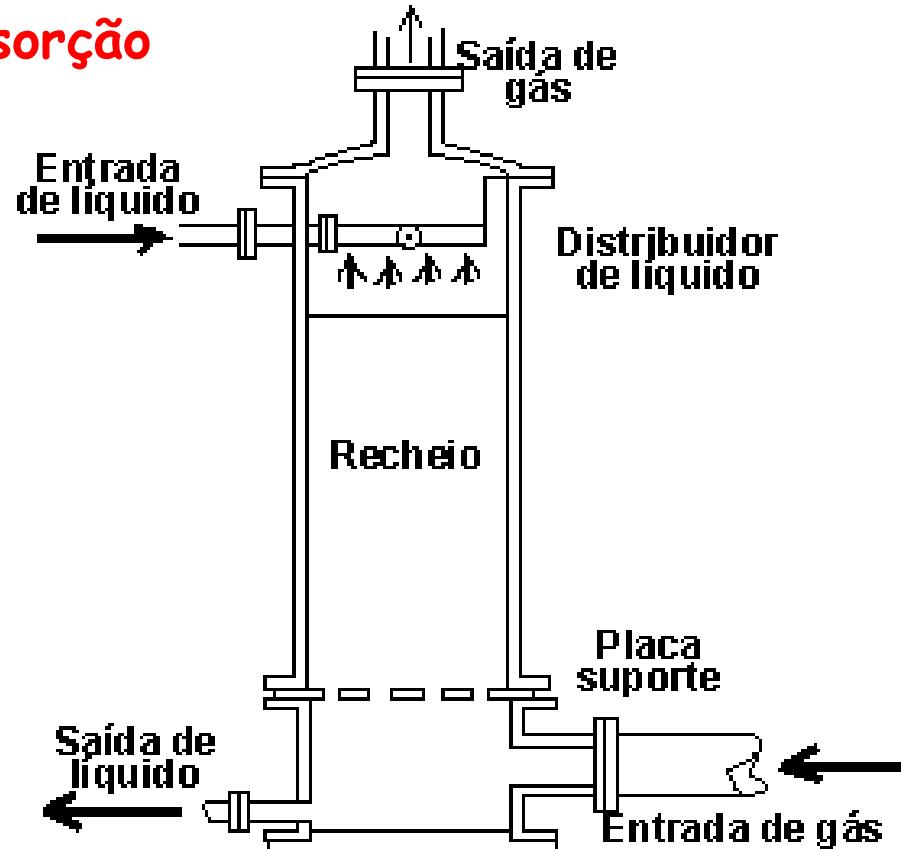
- a espécie a ser absorvida tenha uma solubilidade alta.
- baixa pressão de vapor, tendo em vista que o gás que deixa o equipamento de absorção é comumente saturado com o solvente, acarretando perdas.
- não interaja quimicamente com os componentes do equipamento do processo.
- menor custo possível, garantidos os requisitos do projeto.
- baixa viscosidade → maior difusão → maior taxa de transferência de massa. Menor viscosidade → menor perda de carga, portanto, um menor consumo de energia para promover o escoamento.
- Outras propriedades como: não ser tóxico, não ser inflamável, ser quimicamente estável e possuir baixo ponto de congelamento.

## Projeto de uma coluna de recheio

Um equipamento muito utilizado para a absorção gasosa é a coluna de recheio, como mostra esquematicamente a figura a seguir. Para a limpeza de um gás "sujo" pode-se empregar também uma coluna de estágios (Cap. 1).



Esquemas de colunas  
recheadas para absorção



Deve-se tomar alguns cuidados operacionais: o contato gás-líquido DEVE ocorrer em TODAS as regiões da coluna daí a importância de um projeto adequado dos distribuidores de gás (fundo) e líquido (topo) da coluna.

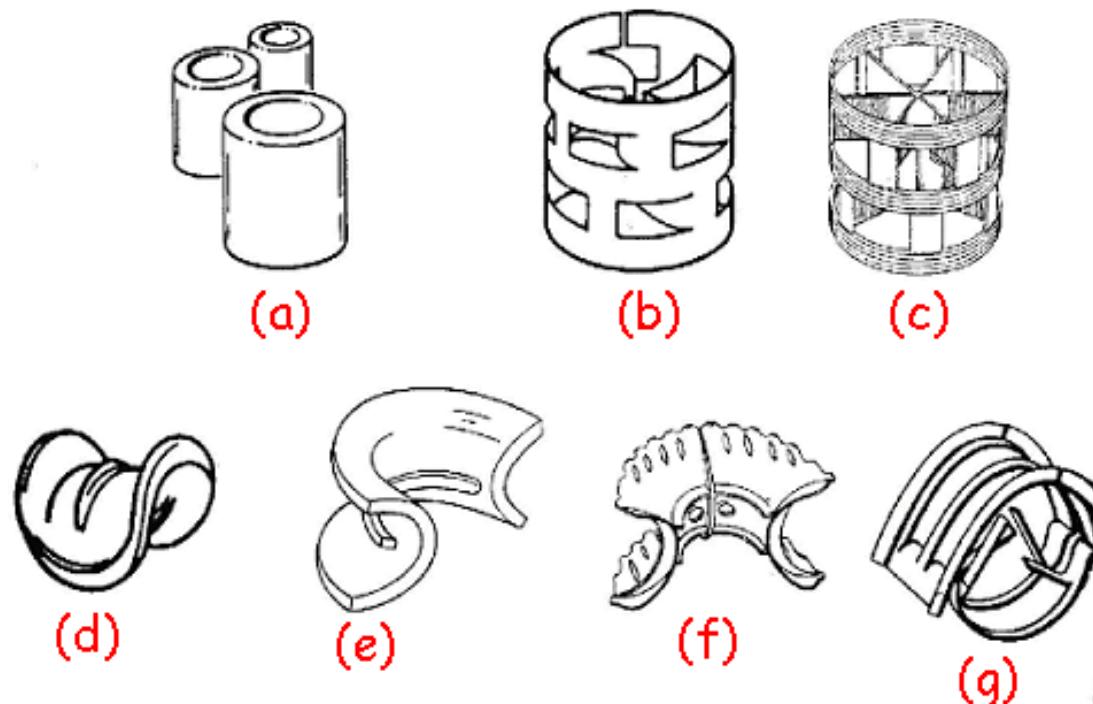


## Tipos de recheios

Os recheios para a coluna podem ser randômicos (aleatórios) ou estruturados (ordenado). Não existem regras claras que orientem a escolha entre o empacotamento ao acaso ou randômico e o estruturado. A experiência, adquirida na prática (empirismo), certamente é o melhor guia na escolha.

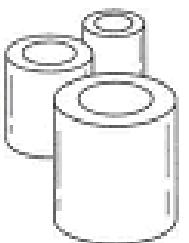
Algumas características dos recheios randômicos:

- Faixa de tamanho mais usual: entre 6 e 75 mm ou (1/4 a 3 in)
- Os recheios são fabricados com materiais mais baratos e inertes tais como: plásticos, cerâmicos e em alguns casos os recheios são feitos de com chapas finas de alumínio, aço e outras ligas especiais.

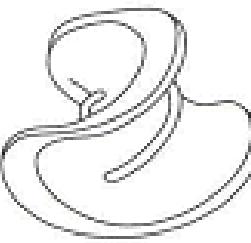


Alguns tipos de recheios randômicos ou aleatórios: (a) Anéis de Raschig; (b) Anel de Pall metálico; (c) Anel de Pall plástico; (d) Selas de Berl; (e) Selas Intalox® cerâmica; (f) sela Super Intalox® plástico; (g) sela Intalox® metálica.

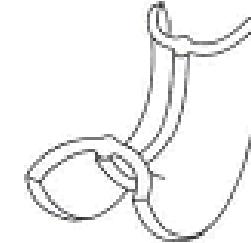
## Alguns tipos de recheios randômicos ou aleatórios (continuação)



Ceramic Raschig rings



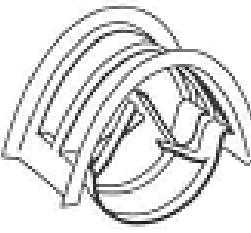
Ceramic Berl saddle



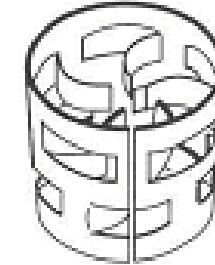
Ceramic Intalox saddle



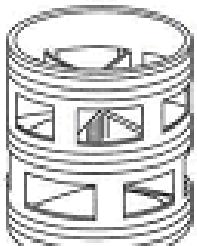
Plastic super  
Intalox saddle



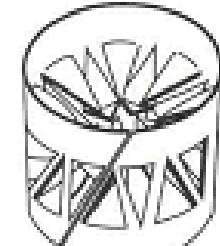
Metal Intalox IMTP



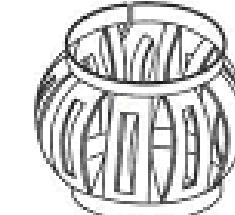
Metal Pall ring



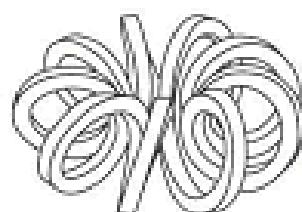
Plastic Flexiring



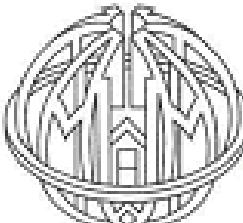
Metal Bialecki ring



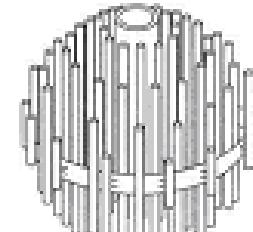
Metal Top-pak



Plastic Tellerette



Plastic Hackett



Plastic Igel

Alguns tipos de recheio randômico de alto desempenho (*High performance Random Packing*) podem se fabricados em aço carbono, aço inoxidável, cobre, alumínio, titânio, zircônio e outras ligas sob consulta. Oferecem elevadas áreas específicas ( $m^2/m^3$ ) para a transferência de massa e baixa perda de carga.

**IMTP** e **Hy-Pak** fabricado pela NORTON (Colunas com recheio de alto desempenho são mais eficientes que as colunas de estágios)

IMTP



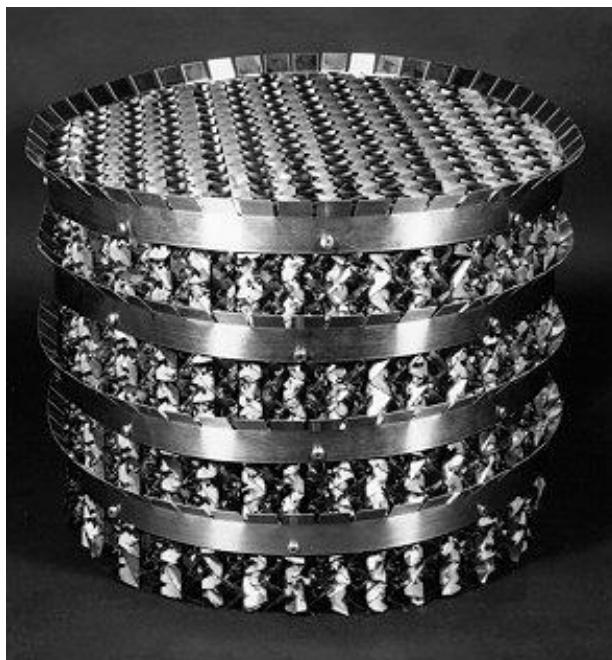
Hy-Pak



Norton Chemical Process  
Products Corporation



## Recheios estruturados



*Rechelo Intalox® Estruturado*



## Características de alguns tipos de recheios randômicos

$F_p$ : fator para a perda de carga e  $f_p$  coeficiente relacionado à transferência de massa (sistema NH<sub>3</sub>-água)

Tipo	Material	Tamanho nominal, in	Densidade Bulk, lb/ft <sup>3</sup>	Área específica, ft <sup>2</sup> /ft <sup>3</sup>	Porosidade	Fator de epacotamento $F_p$	f <sub>p</sub>
Anéis Raschig	Cerâmico	$\frac{1}{2}$	55	112	0,64	580	1,52
		1	42	58	0,74	155	1,36
		$1\frac{1}{2}$	43	37	0,73	95	1,0
		2	41	28	0,74	65	0,92
Anéis Pall	Metal	1	30	63	0,94	56	1,54
		$1\frac{1}{2}$	24	39	0,95	40	1,36
	Plástico	2	22	31	0,96	27	1,09
		1	5,5	63	0,90	55	1,36
		$1\frac{1}{2}$	4,8	39	0,91	40	1,18
Selas Berl	Cerâmica	$\frac{1}{2}$	54	142	0,62	240	1,58
		1	45	76	0,68	110	1,36
		$1\frac{1}{2}$	40	46	0,71	65	1,07
Selas Intalox®	Cerâmica	$\frac{1}{2}$	46	190	0,71	200	2,27
		1	42	78	0,73	92	1,54
		$1\frac{1}{2}$	39	59	0,76	52	1,18
		2	38	36	0,76	40	1,0
		3	36	28	0,79	22	0,64
Super Intalox®	Cerâmica	1	—	—	—	60	1,54
		2	—	—	—	30	1,0
IMTP®	Metal	1	—	—	0,97	41	1,74
		$1\frac{1}{2}$	—	—	0,98	24	1,37
		2	—	—	0,98	18	1,19
Hy-Pak	Metal	1	19	54	0,96	45	1,54
		$1\frac{1}{2}$	—	—	—	29	1,36
		2	14	29	0,97	26	1,09

## Packing Factors for Column Packings

$F_p$



Packing Type	Material	Nominal Packing Size, in										
		1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	1	1 1/4	1 1/2	2	3	3 1/2
Hy-Pak	Metal						43			18		15
Super Intalox Saddles	Ceramic						60			30		
Super Intalox Saddles	Plastic						33			21		16
Pall Rings	Plastic				97		52		40	24	22	16
Pall Rings	Metal				70		48		33	20	37	16
Intalox Saddles	Ceramic	725	330	200		145	92		52	40		
Raschig Rings	Ceramic	1600	1000	580	380	255	155	125	95	65	32	
Raschig Rings	Metal, 1/32 in	700	390	300	170	155	115					
Raschig Rings	Metal, 1/16 in				410	290	220	137	110	83	57	
Berl Saddles	Ceramic	900			240		170	110		65	45	
Tellerettes	Plastic						38			19		
Mas Pac	Plastic									32	20	
Quartz Rock											160	
Cross Partition	Ceramic										80	
Flexipac	Metal						33			22		16
Interlox	Metal						41			27		18
Chempak	Metal						29					

## Contato entre o gás e o líquido na coluna de recheio:

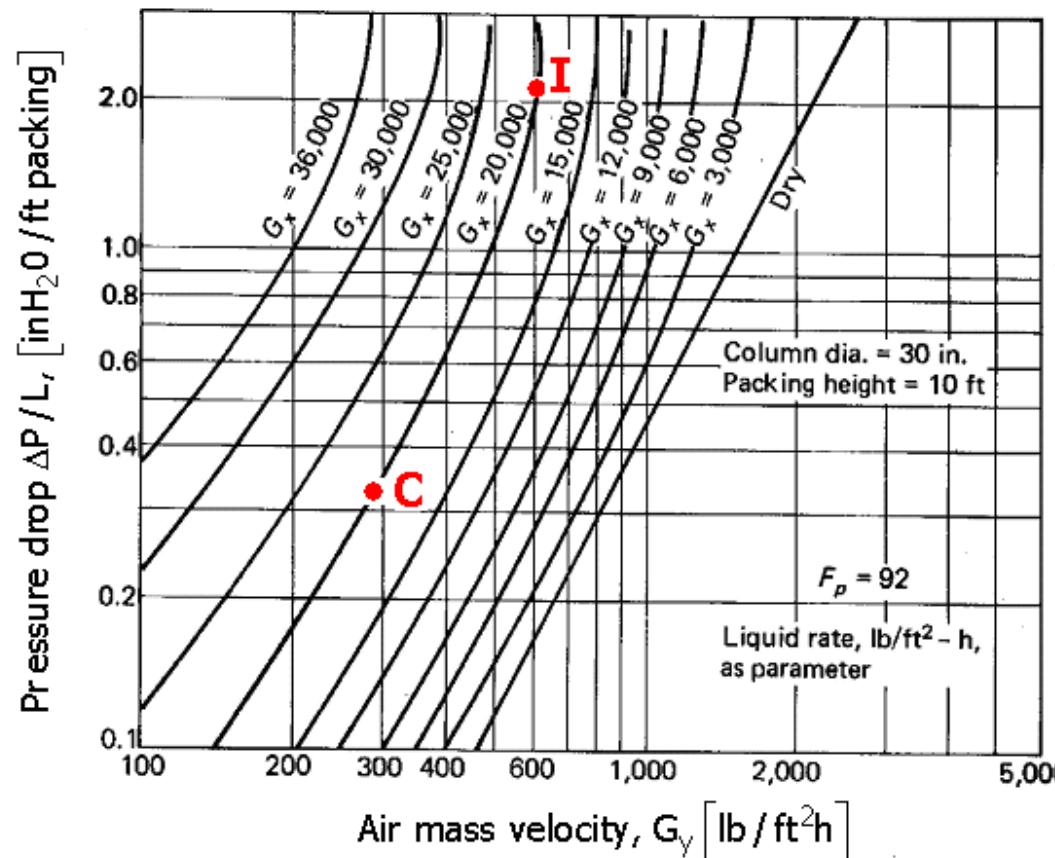
Definições preliminares:

$G_x$  = fluxo mássico de líquido na coluna ( $\text{lb}/\text{ft}^2 \text{ h}$ )

$G_y$  = fluxo mássico de gás na coluna ( $\text{lb}/\text{ft}^2 \text{ h}$ )

A figura a seguir mostra dados experimentais típicos de queda de pressão em função do fluxo de ar numa coluna de recheio.

$\log \frac{\Delta P}{L}$  versus  $\log(G_y)$  para valores de  $G_x$  para um tipo de recheio



Queda de pressão na coluna de recheio (selas Intalox de 1 in) para o sistema ar-água.

## a) Recheio seco (Dry) ou $G_x=0$ :

$\log \frac{\Delta P}{L}$  vs.  $\log(G_y)$ : linha reta

Eq. de ERGUN (OP): 
$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu u_0}{\varepsilon^2 \phi^2 (d_p)^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho_y(u_0)^2}{\varepsilon^3 \phi d_p}$$

Para:  $u_0$ = velocidade superficial do gás e  $\rho_y$ = densidade média do gás

## b) Recheio irrigado ou $G_x \neq 0$ :

i) A queda de pressão aumenta em relação ao recheio seco, para um mesmo valor de  $G_y$ , porque o líquido no interior da torre ocupa um determinado espaço destinado ao fluxo de gás;

ii) Para um certo fluxo de líquido  $G_x$  e valores moderados de  $G_y$  não se observa retenção de líquido na coluna, e a relação  $\log \frac{\Delta P}{L}$  vs.  $\log(G_y)$  é LINEAR e paralela a linha de recheio seco;

iii) Para um certo fluxo de líquido e valores maiores de  $G_y$ , começa a se observar a certa retenção de líquido na coluna, nesse caso a relação

$\log \frac{\Delta P}{L}$  vs.  $\log(G_y)$  deixa de ser LINEAR.

Exatamente no ponto do diagrama onde a relação deixa de ser linear é denominado de **PONTO DE CARGA** (*loading point*) ponto **C** (condição operacional desejável);

iv) Para incrementos de fluxo de gás  $G_y$  (após o loading point) a queda de pressão aumenta rapidamente e as linhas de  $\log \frac{\Delta P}{L}$  vs.  $\log(G_y)$

são praticamente verticais (queda de pressão do gás; maior ou igual a 2 in de H<sub>2</sub>O/ft de recheio);

v) Aumentando um pouco mais  $G_y$ , a quantidade de líquido acumulada no interior da coluna é tal que impede a passagem de gás e essa condição limite INDESEJÁVEL é denominada de velocidade de INUNDAÇÃO (*flooding point*), ponto **I** da figura;

## Considerações gerais sobre o contato gás-líquido em colunas de recheio:

Não é FÁCIL a identificação do diagrama  $\log \frac{\Delta P}{L}$  vs.  $\log(G_y)$  os pontos de carga (**C**) e de inundação (**I**). Mais o engenheiro tem que saber prever, a partir de diagramas ou correlações empíricas, as condições de INUNDAÇÃO da coluna.

A figura a seguir mostra um diagrama experimental para a determinação do fluxo de inundação da coluna.

Um diagrama largamente utilizado para determinar a queda e pressão em coluna recheada para absorção é mostrada na próxima figura. Nessa figura os adimensionais característicos da absorção gasosa são:

Abscissa:

$$\frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}}$$

Ordenada:

$$\frac{(G_y)^2 F_p (\mu_x)^{0,1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y}$$

As variáveis dos adimensionais devem (necessariamente) serem expressas em:

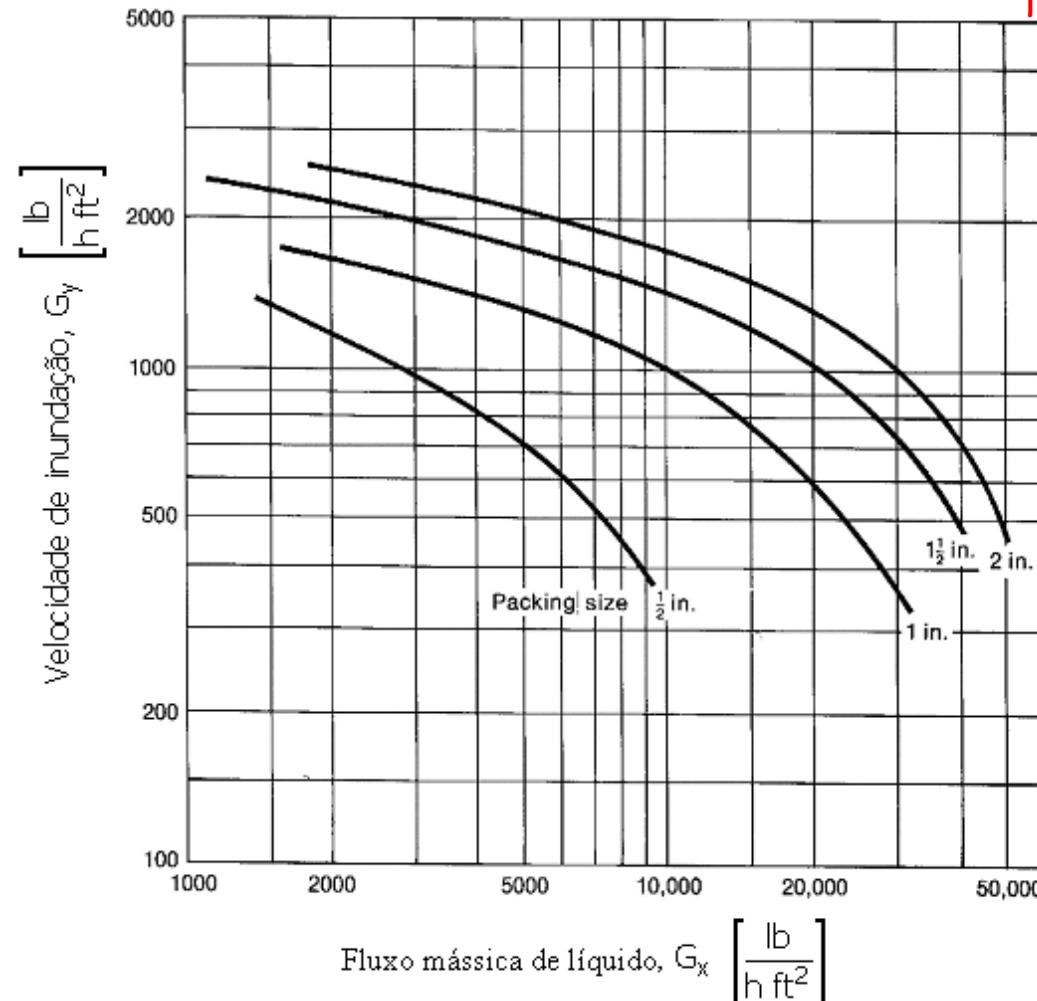
$G_x$  e  $G_y$ : fluxos de líquido e gás em  $\text{lb}/\text{ft}^2\text{s}$

$\mu_x$ : viscosidade do líquido em centiPoise

$\rho_x$  e  $\rho_y$ : densidades do líquido e gás em  $\text{lb}/\text{ft}^3$

$$g_c = 32,174 \frac{\text{lbf ft}}{\text{lbf s}^2}$$

Para quedas de pressão ( $\Delta P / L$ ) maiores 1,5 in e H<sub>2</sub>O/ft de recheio a coluna DEVE estar da iminência ou muito próxima da condição de inundação. Pode-se utilizar também uma correlação empírica para calcular a queda de pressão na condição de inundação:



$$\Delta P_{\text{flood.}} = 0,115(F_p)^{0,7} \quad \left[ \frac{\text{in H}_2\text{O}}{\text{ft recheio}} \right]$$

p /  $10 \leq F_p \leq 60$

Para  $F_p > 60$ :

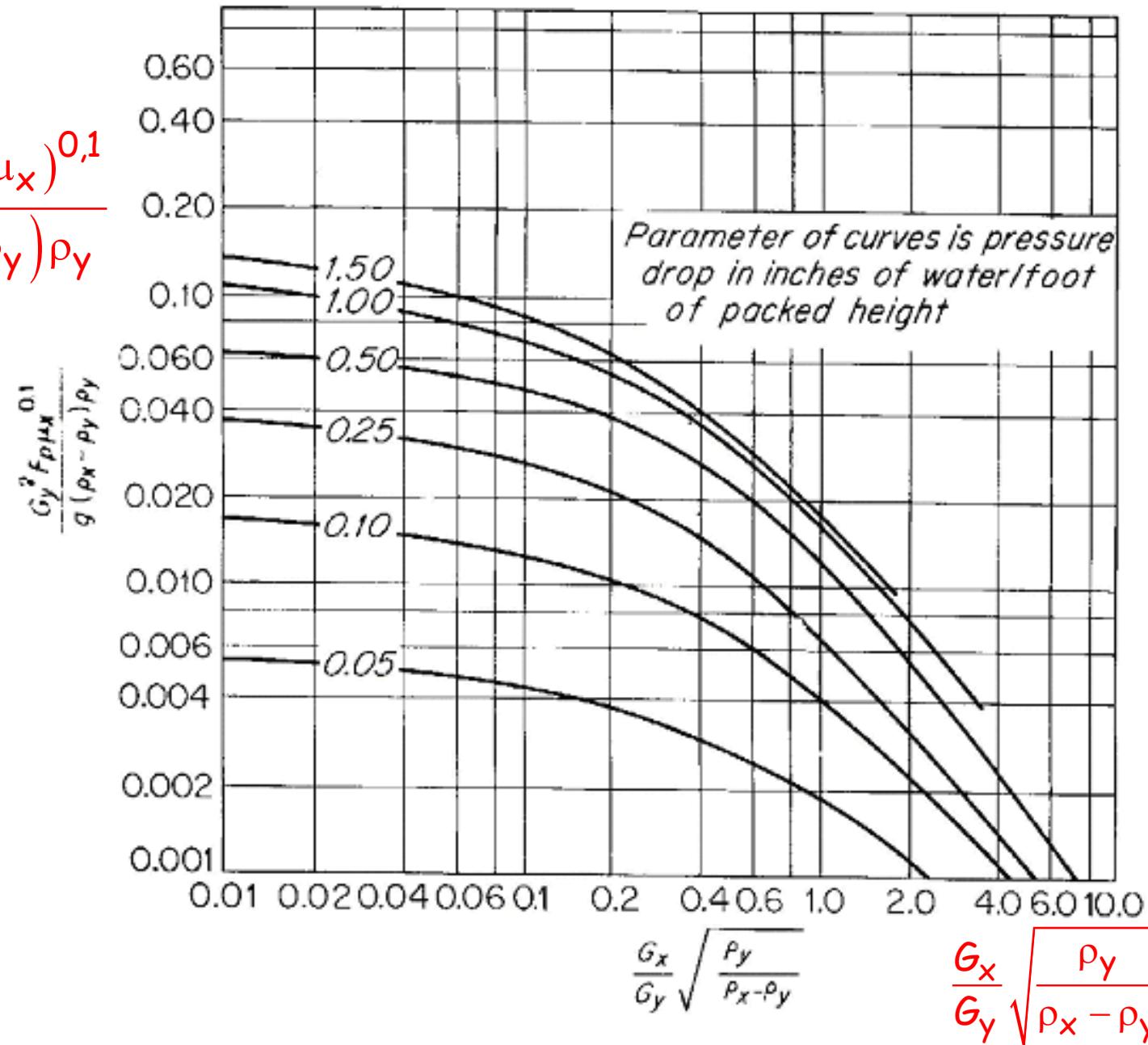
$$\frac{\Delta P}{L} = 2,0 \frac{\text{in H}_2\text{O}}{\text{ft recheio}}$$

coluna inundada

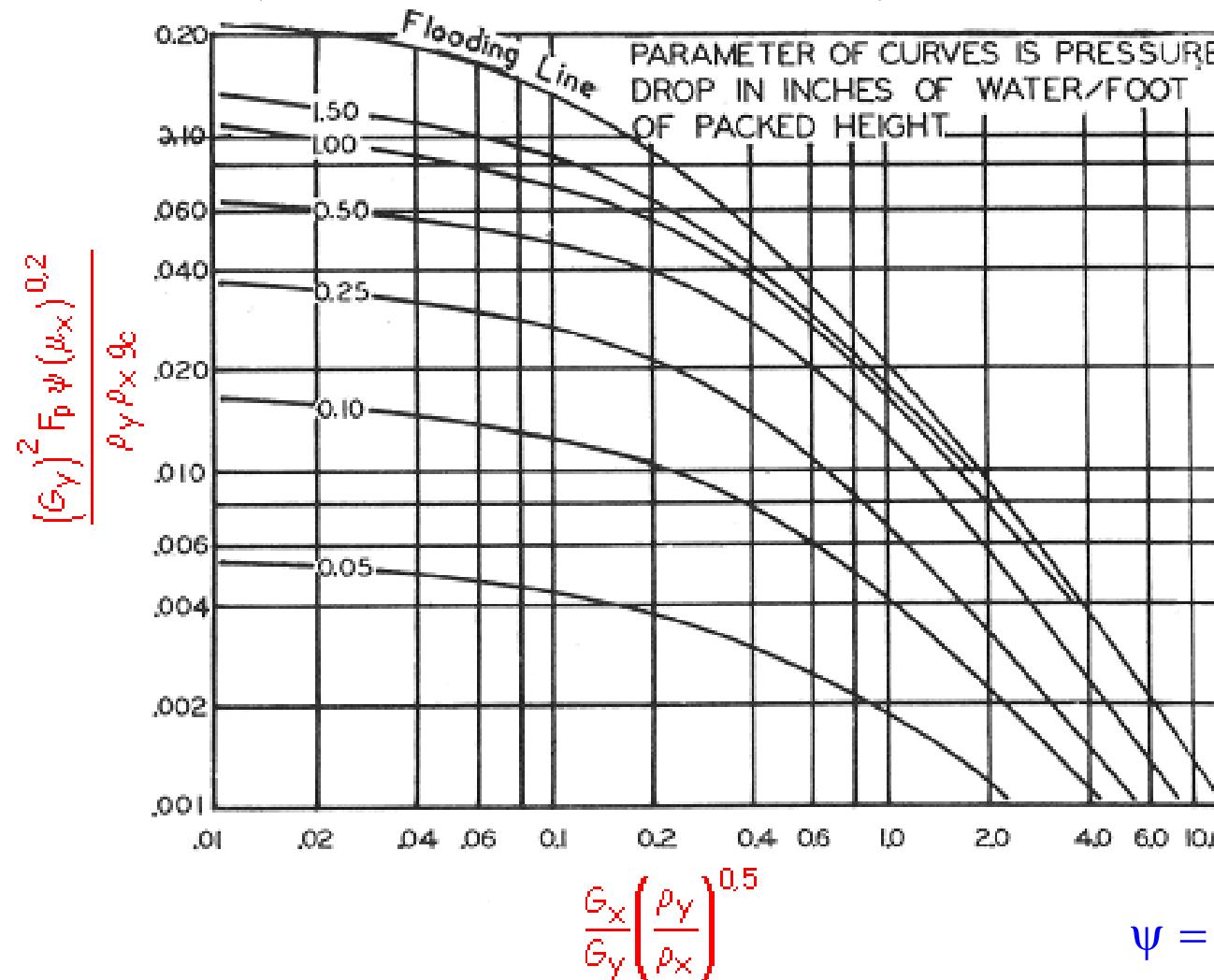
Fluxo de gás de inundação para selas Intalox© cerâmicas ( sistema ar-água).

# Diagrama genérico para o cálculo da queda de pressão em colunas recheadas.

$$\frac{(G_y)^2 F_p (\mu_x)^{0,1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y}$$



## Diagrama genérico para o cálculo da queda de pressão em colunas recheadas.



$$\frac{G_x}{G_y} \left( \frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0.5}$$

$$\psi = \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_x}$$

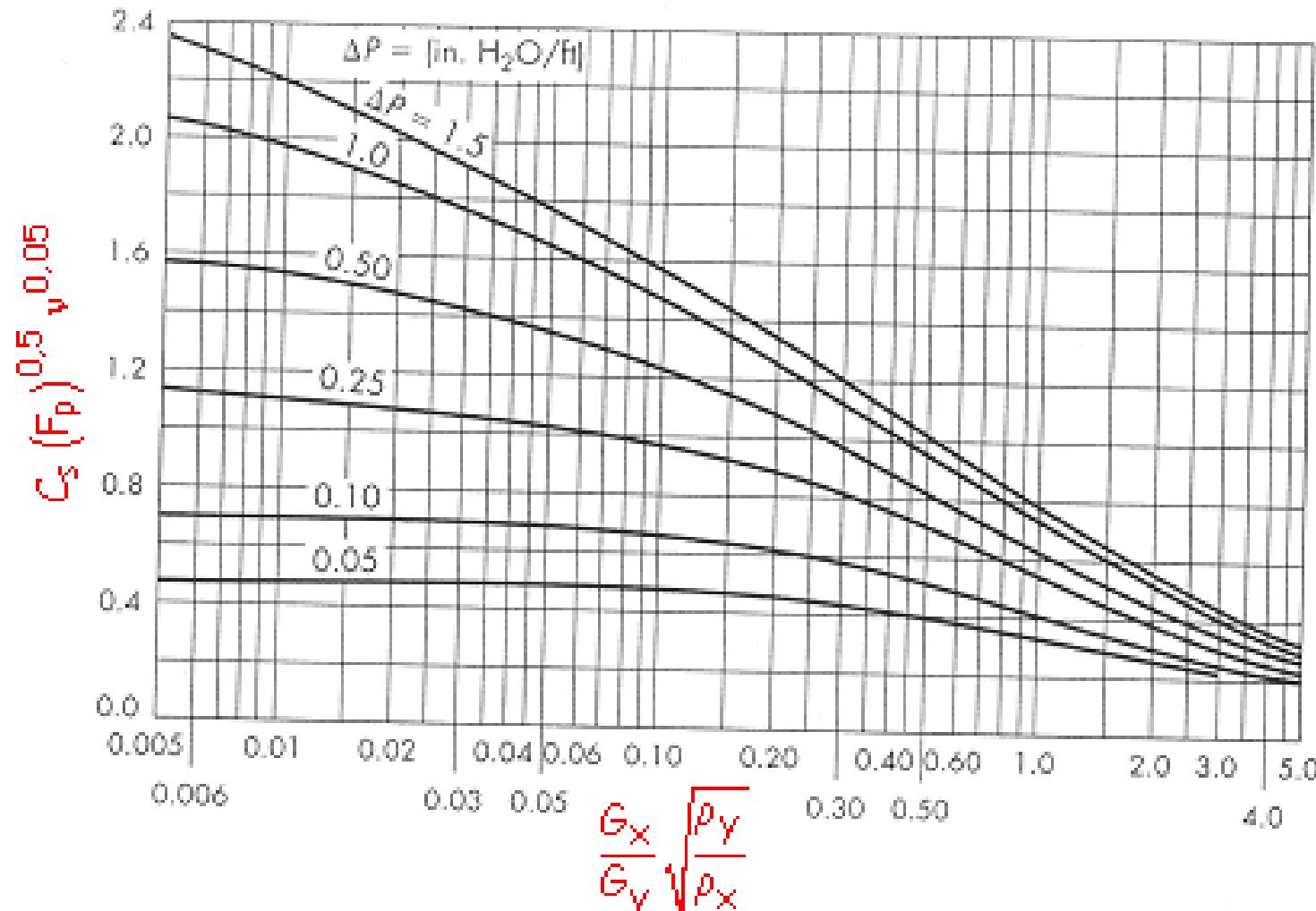
$G_x$  e  $G_y$  : fluxos de líquido e gás em  $\text{lb}/\text{ft}^2\text{s}$

$\mu_x$  : viscosidade do líquido em centiPoise

$\rho_x$  e  $\rho_y$  : densidades do líquido e gás em  $\text{lb}/\text{ft}^3$

$$g_c = 32,174 \frac{\text{lbf} \times \text{ft}}{\text{lb} \times \text{s}^2}$$

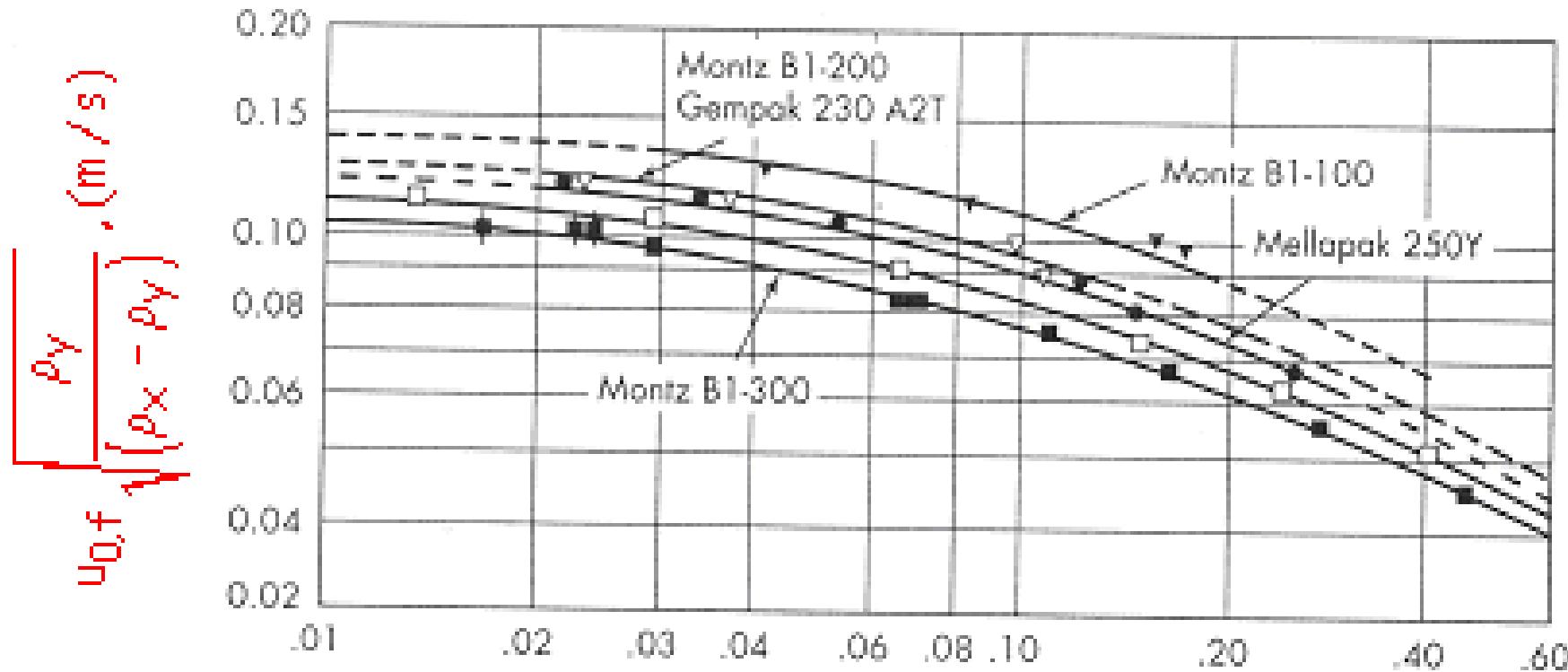
## Diagrama alternativo para o cálculo da queda de pressão em colunas recheadas (proposto por Strigle)



Factor Capacity :  $C_s = u_0 \sqrt{\frac{\rho_y}{(\rho_x - \rho_y)}}$

$u_0$  = velocidade superficial do gás em ft/seg.

# Velocidade de inundação para coluna com recheio estruturado



$u_{0,f}$  = velocidade de inundação em m/s

**Montz B1 MONTZ**



$$\frac{G_x}{G_y} \left( \frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0.5}$$

**Gempak KOCK-GLITSCH**



**Mellapak SULZER**



## Cálculo do diâmetro da coluna de recheio para Absorção ( $D_T$ )

O diagrama da Figura 7 também pode ser utilizado para calcular o diâmetro da coluna ( $D_T$ ) de recheio da seguinte forma:

$$\text{Área da seção transversal da coluna: } A_T = \frac{\pi(D_T)^2}{4}$$

$$G_x = \frac{G'_x}{A_T} \quad \text{e} \quad G_y = \frac{G'_y}{A_T} \quad \text{assim,} \quad \frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}} = \frac{G'_x}{G'_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}}$$

$$\text{com } \frac{G'_x}{G'_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}} \text{ e a queda de pressão } \frac{\Delta P}{L} \text{ obtém-se a ordenada} \quad \frac{(G_y)^2 F_p(\mu_x)^{0,1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y}$$

com as condições operacionais ( $F_p$ ,  $\mu_x$ ,  $\rho_x$  e  $\rho_y$ ) pode-se calcular  $G_y$  e depois:

$$A_T = \frac{G'_y}{G_y} = \frac{\pi(D_T)^2}{4} \quad \text{então: (diâmetro da coluna de recheio)} \quad D_T = \sqrt{\frac{4G'_y}{\pi G_y}}$$

## **Exemplo 1:** Cálculo do diâmetro e queda de pressão para a coluna de absorção.

Uma torre de absorção com recheio constituído de selas Intalox<sup>©</sup> de 1 polegada (25,4 mm) é empregada para "limpar" 25000 ft<sup>3</sup> (708 m<sup>3</sup>) de gás por hora. O gás à entrada da coluna, à temperatura e 68°F (20°C) e a 1,0 atm, contém 2,0% (volume) de amônia. Água pura é utilizada como solvente absorvedor. A razão entre as taxas de gás e água é de 1,0 lb de gás para 1,0 lb de líquido. Calcular:

- O diâmetro da coluna, para um fluxo de gás igual à metade da condição de inundação,
- Qual a queda de pressão na coluna se o recheio tem 20 ft (6,1m) de altura.

**Solução:**

Cálculo do peso molecular médio do gás à entrada da coluna (98% de ar e 2% de NH<sub>3</sub>):  $PM_y = 29 \times 0,98 + 17 \times 0,02 = 28,76 \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}}$

Constante dos gases ideais:  $R = 0,7302 \frac{\text{ft}^3 \times \text{atm}}{\text{lb mol} \times {}^\circ\text{R}}$

então, a densidade media do gás é

$$\rho_y = \frac{PM_y \times P}{R \times T} = \frac{28,76 \frac{\text{lb}}{\text{lb mol}} \times 1,0 \text{ atm}}{0,7302 \frac{\text{ft}^3 \times \text{atm}}{\text{lb mol} \times {}^\circ\text{R}} (528) {}^\circ\text{R}} = 0,0746 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

(a) Utilizando a Figura 6 (selas Intalox® de 1 in), para  $\frac{G_x}{G_y} = \frac{G_x'}{G_y'} = 1$  temos:

$$(G_y)_{\text{flood}} \approx 1700 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ h}} \quad (\text{inundação}) \quad \text{ou} \quad (G_y)_{\text{flood}} \approx 0,472 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ s}}$$

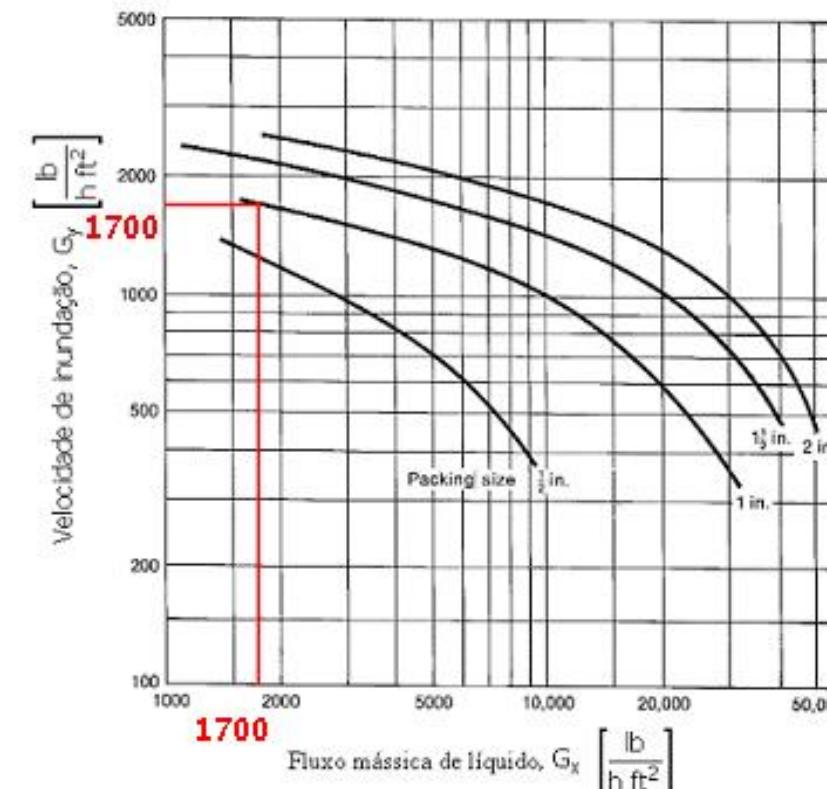
A coluna deve operar com:  $(G_y)_{\text{op}} = \frac{(G_y)_{\text{flood}}}{2} = \frac{0,472}{2} = 0,236 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ s}}$

A taxa mássica total de gás é:  $G_y' = 25000 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}} \times \frac{1}{3600} \frac{\text{h}}{\text{s}} \times 0,0746 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} = 0,518 \frac{\text{lb}}{\text{s}}$

$$\text{Área} = \frac{G_y'}{G_y} = \frac{0,518 \frac{\text{lb}}{\text{s}}}{0,236 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{ s}}} = \frac{\pi (D_T)^2}{4} = 2,19 \text{ ft}^2$$



$$D_T = 1,67 \text{ ft (509 mm)}$$



(b) Cálculo de  $\frac{\Delta P}{L}$ , sabe-se que:

$$(G_y)_{op} = \frac{(G_y)_{flood}}{2} = \frac{1700}{2} = 850 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^2 \text{h}} = G_x$$

Propriedades físicas adicionais (água):

$$\frac{G_x}{G_y} = 1,0 \quad g_c = 32,174 \frac{\text{ft} \times \text{lb}}{\text{lbf} \times \text{s}^2}$$

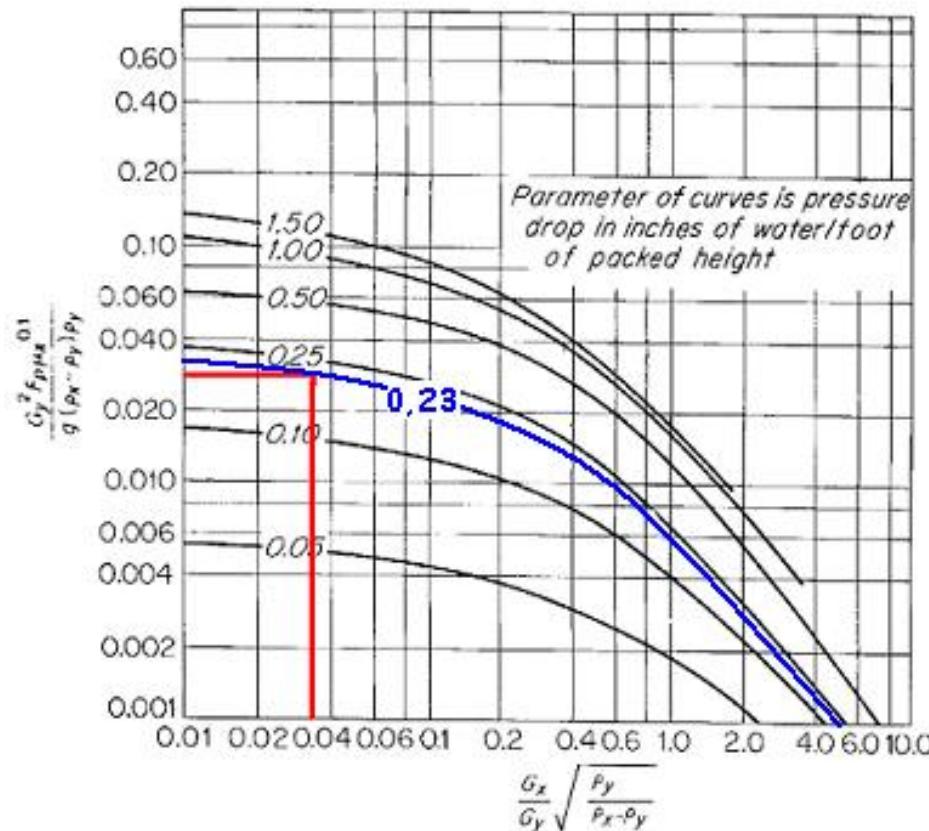
$$\rho_x = 62,3 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \quad \mu_x = 1 \text{ cPoise}$$

Abscissa:  $\frac{G_x}{G_y} \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x - \rho_y}} = 1 \times \sqrt{\frac{0,07465}{62,3 - 0,0746}} = 0,0346$

Ordenada:  $\frac{(G_y)^2 F_p(\mu_x)^{0,1}}{g_c (\rho_x - \rho_y) \rho_y} = \frac{(0,236)^2 \times 92 \times 1^{0,1}}{32,174 \times (62,3 - 0,0746) \times 0,0746} = 0,0343$

Intersecção do gráfico da Figura 7:  $\frac{\Delta P}{L} = 0,23 \frac{\text{in H}_2\text{O}}{\text{ft de recheio}}$  (interpolação)

Queda pressão coluna:  $\Delta P = 0,23 \frac{\text{in H}_2\text{O}}{\text{ft de recheio}} \times 20 \text{ ft de recheio} = 4,6 \text{ in H}_2\text{O}$



(valor utilizado para o cálculo da potência do soprador)  $P(CV) = \frac{Q(m^3/s)\Delta P(mm H_2O)}{75\eta}$

onde  $\eta$  = eficiência do conjunto motor-soprador

$$\text{para } \eta = 70\% \text{ e } \Delta P = 4,6 \text{ in } H_2O \text{ então: } P(CV) = \frac{\left(708 \frac{m^3}{h} \times \frac{1h}{3600s}\right) \left(4,6 \text{ in} \times \frac{25,4 \text{ mm}}{\text{in}}\right)}{75 \times 0,70}$$

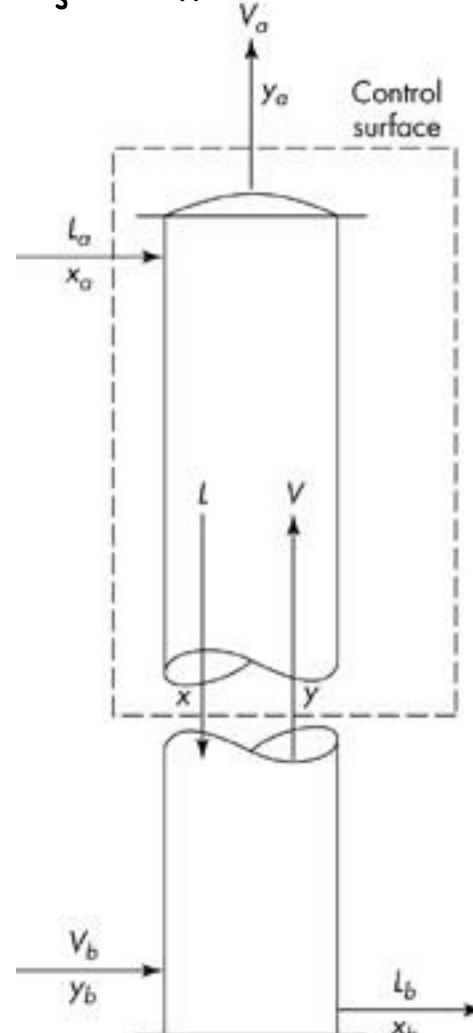
ou  $P(CV) = 0,43 \text{ CV}$  ou soprador de  $\frac{1}{2} \text{ CV}$ .

## Princípios da Absorção

Definições preliminares:

$V$  e  $L$ : taxas molares de gás e líquido num determinado ponto (mesma posição) no interior da coluna, respectivamente.

$y$  e  $x$ : frações molares de soluto ( $A$ ) no gás e líquido no mesmo ponto citado anteriormente.



Balanço material global no volume de controle:

$$L_a + V = L + V_a \quad (1)$$

Balanço material global para o componente  $A$  (sólido) no volume de controle:

$$L_a x_a + V y = L x + V_a y_a \quad (2)$$

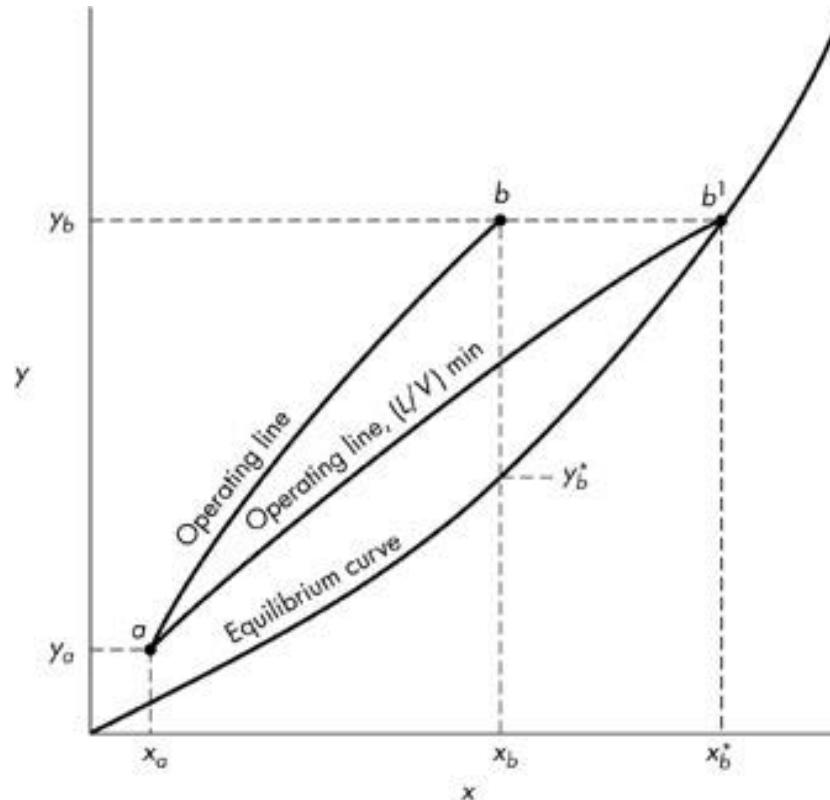
Explicitando  $y$  na Eq. (2), temos a Linha de Operação para absorção em coluna de recheio:

$$y = \frac{L}{V} x + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V} \quad (3)$$

Na Eq. (3)  $x$  e  $y$  representam a composição *bulk* das fases em contato. Naturalmente, em problemas reais tem-se que rigorosamente:  $V$ ,  $L$ ,  $x$  e  $y$  depende da posição no interior da coluna.

Condição limite para razão gás-líquido na coluna de recheio:  $L_{\min}$ .

Para a determinada taxa de gás à entrada ( $V_b$ ), qual a menor taxa molar de líquido à entrada da coluna ( $L_a$ ).



Para sistema diluídos:  
de Operação LINEAR

$\frac{L}{V} \approx \text{constante}$ , ou Linha

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{op.}} = \frac{y_b - y_a}{x_b - x_a} \quad (4)$$

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min.} = \frac{y_b - y_a}{x_b^* - x_a} \quad \text{ou} \quad L_{\min.} = V \left( \frac{y_b - y_a}{x_b^* - x_a} \right) \quad (5)$$

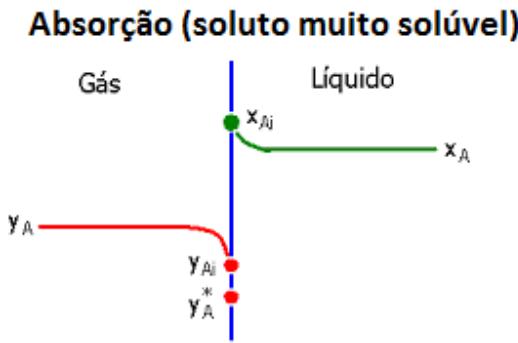
Na condição de taxa MÍNIMA de líquido na coluna de absorção, o líquido absorvedor encontra-se saturado (equilíbrio com o gás) na base da coluna.

## Taxa de Absorção

Princípios da transferência de massa entre as fases na interface gás-líquido (teoria do duplo filme) para a destilação e absorção gasosa é representada nas figuras a seguir:



$A$  = componente mais volátil



$A$  = soluto muito solúvel

### Soluto muito solúvel ????

Inclinação “local” da relação de equilíbrio  $m$  ou  $H$  assume um valor muito PEQUENO o que vale dizer mesmo para um gás diluído que:

$$\uparrow x = \frac{y}{m \downarrow}$$

para  $m \downarrow$  teremos para  $y \downarrow$  (gás diluído)  $\Rightarrow x \uparrow$



A taxa molar de ABSORÇÃO na coluna por unidade de volume, da teoria de duplo filme, é dada pelas seguintes relações:

$$r = k_y a (y_A - y_{Ai}) \quad (6)$$

$$r = k_x a (x_{Ai} - x_A) \quad (7)$$

$$r = K_y a (y_A - y_A^*) = K_x a (x_A^* - x_A) \quad (8)$$

$x_A$  e  $x_{Ai}$  = fração molar do soluto no líquido bulk e na interface, respectivamente

$y_A$  e  $y_{Ai}$  = fração molar do soluto no gás bulk e na interface, respectivamente

$a$  = área interfacial específica (por unidade de volume), que é uma característica do tipo de recheio [ $\text{ft}^2/\text{ft}^3$  de recheio];

$x_A^*$  e  $y_A^*$  = fração molar do soluto em equilíbrio nas fases

$k_y$  e  $k_x$  : coeficientes **individuais** ou **peliculares molares** de transferência de massa, nas fases gasosa e líquida, respectivamente  $\left[ \frac{\text{lb mol}}{\text{h ft}^2} \right]$  ou  $\left[ \frac{\text{kg mol}}{\text{s m}^2} \right]$ ;

$K_y$  e  $K_x$  : coeficientes **globais molares** de transferência de massa, nas fases gasosa e líquida, respectivamente  $\left[ \frac{\text{lb mol}}{\text{h ft}^2} \right]$  ou  $\left[ \frac{\text{kg mol}}{\text{s m}^2} \right]$ .

Unidades de  $r$  (taxa molar de absorção por unidade de volume)

$$r = \left[ \frac{\text{lb mol}}{\text{h ft}^2} \times \frac{\text{ft}^2}{\text{ft}^3} \underbrace{\left( \text{adimensional} \right)}_{\text{fração molar}} \right] \equiv \frac{\text{lb mol}}{\text{h ft}^3}$$

A composição do soluto na interface ( $x_i, y_i$ ) pode ser obtida, a partir da Linha do Operação, e das Eqs. (6) e (7):

$$\frac{y - y_i}{x_i - x} = \frac{k_x a}{k_y a} \quad (9)$$

Obs: para calcular as composições na interface precisamos do conhecimento dos coeficientes peliculares na fase líquida e gasosa, como mostra a figura a seguir.

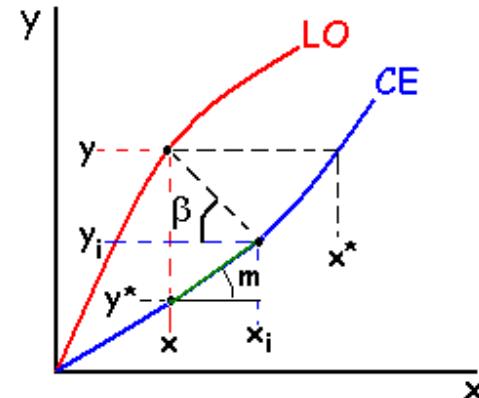


$x$  e  $y$  ≡ coordenadas da Linha de Operação

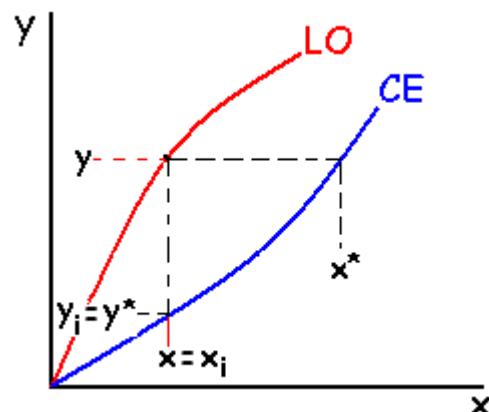
inclusão "local" da linha de equilíbrio ( $y^* = mx + b$ ) para o topo com coordenadas ( $x, y$ ) e ( $x_i, y_i$ ):

$$m = \frac{y_i - y^*}{x_i - x}$$

$$\operatorname{tg}(\beta) = \frac{y - y_i}{x - x_i} = -\frac{y - y_i}{x_i - x} = -\frac{k_x a}{k_y a}$$



Ex:  $k_x a = 10^5 (k_y a)$  → (sólido muito solúvel no líquido)  $\frac{y - y_i}{x_i - x} = 10^5 \approx \infty \quad x_i \approx x$   
ou  $y_i \approx y^*$



Gás saturado na interface ( $y_i = y^*$ ) ou negligenciável  
a resistência à TM na fase líquida ( $x = x_i$ )

O exemplo (situação desejável): máxima força motriz na fase gasosa ( $y - y^*$ )

O força motriz na Absorção Gasosa é:  $y - y^*$  (linhas verticais no diagrama  $y$  vs.  $x$ ). Os Coeficientes Globais molares de transferência de massa são determinados conhecendo-se os coeficientes locais ou individuais e a inclinação "local" da curva de equilíbrio ( $m$ ):

Reescrevendo a Eq. (8), teremos:

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{(y - y^*)}{r} = \frac{(y - y_i)}{r} + \frac{(y_i - y^*)}{r} \quad (10)$$

Subst. as Eqs. (6) e (7) na Eq. (10):

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{(y - y_i)}{k_y a(y - y_i)} + \frac{(y_i - y^*)}{k_x a(x_i - x)} \quad (11)$$

Observar que a inclinação local Linha de Equilíbrio é dada por (ver figura anterior)

$$m = \frac{y_i - y^*}{x_i - x} \quad (12)$$

Dessa forma teremos:

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a} \quad (13)$$

Similarmente (fase líquida):

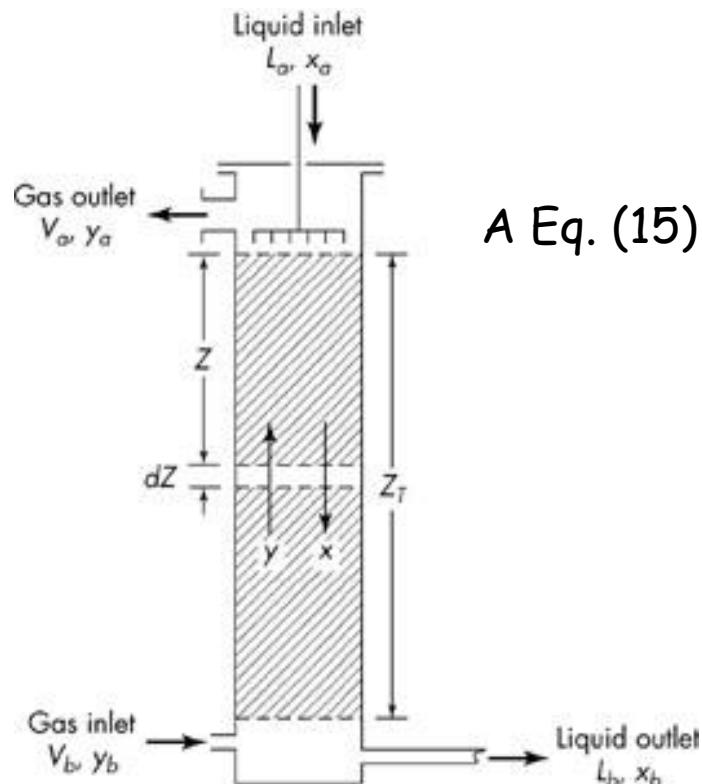
$$\frac{1}{K_x a} = \frac{1}{k_x a} + \frac{1}{m k_y a} \quad (14)$$

Obs: Sistemas de absorção com elevada solubilidade:  $k_x a$  elevado ou  $m$  pequeno

$$\frac{1}{K_y a} \approx \frac{1}{k_y a}$$

## Cálculo da altura da torre ou coluna de absorção ( $Z_T$ )

No projeto de uma coluna para a absorção gasosa pode-se empregar qualquer uma das quatro (4) equações para o cálculo da taxa molar de absorção, entretanto é bastante usual a utilização do coeficiente global gasoso volumétrico ( $K_y a$ ). Efetuando o balanço material diferencial na coluna da figura a seguir, de seção transversal  $S$ , altura diferencial  $dZ$  e volume diferencial  $V$ , negligençando a variação da taxa molar de gás  $V$  ao longo da seção (sistemas diluídos), teremos:



$$-Vdy = K_y a(y - y^*)SdZ \quad (15)$$

taxa molar de soluto removida do gás      taxa molar de soluto do seio do gás para a interface gás-líquido em equilíbrio

A Eq. (15) pode ser rearranjada, para  $K_y a$ ,  $V$  e  $S$  constantes:

$$\frac{K_y a S}{V} \int_0^{Z_T} dz = \frac{K_y a S Z_T}{V} = \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad \text{ou}$$

$$Z_T = \frac{V}{K_y a S} \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (16)$$

A integral da Eq. (16) pode ser calculada diretamente (analiticamente) ou determinada numericamente.

## Unidades de Transferência

A Eq. (16) pode ser reescrita:

$$Z_T = \frac{V/S}{K_y a} \int_a^b \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (17)$$

HTU      NTU  
V/S      dy  
K\_y a      (y - y\*)

Número de unidades de transferência (NTU):  $N_{Oy} = \int_a^b \frac{dy}{(y - y^*)}$ , a integral da Eq. (17); que fisicamente representa a mudança da composição do gás na coluna ( $dy$ ) dividido pela força motriz média na coluna ou seja:  $N_{Oy} = (y_b - y_a) / (y - y^*)_{\text{média}}$

O subscrito  $Oy$  denota que a força motriz é global ( $O$ ) e na fase gasosa ( $y$ ).

Altura da unidade de transferência (HTU):  $H_{Oy} = \frac{V/S}{K_y a}$ , a outra parte da Eq. (17) que tem a dimensão de comprimento.

$$Z_T = N_{Oy} \times H_{Oy} \quad (18)$$

Como determinar  $N_{Oy}$  e  $H_{Oy}$  ???

$N_{Oy}$  → Diagrama  $y^*$  vs.  $x$ , Linha Operação e Recuperação desejada.

$H_{Oy}$  → Condições operacionais + correlações para transferência de massa ou diagramas/figuras, usualmente disponíveis para recheios e sistemas mais comuns

Relação entre o Número de Unidades de Transferência (NTU) e Número Teórico de Pratos (NTP=N)

**NTU = NTP**, quando as Linhas de Operação e Equilíbrio forem lineares e paralelas, nesse caso:

$$N = N_{Oy} = \frac{y_b - y_a}{y - y^*} \quad [\text{Figura 13 (a)}] \quad (19)$$

**NTU > NTP**, quando as Linhas de Operação e Equilíbrio forem lineares e divergentes [Figura 13(b)] ou seja, a inclinação da LO for maior que da LE.

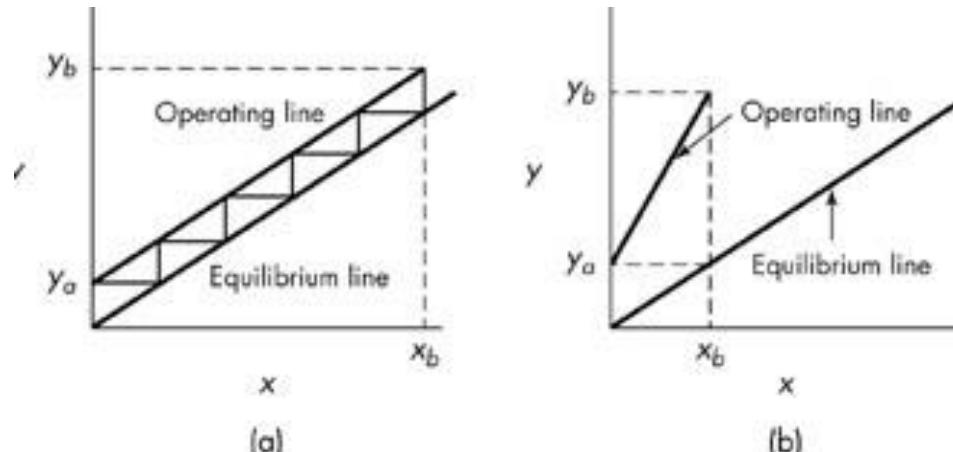


Figura 13– Relação entre NTU e NTP.

$$NTU \equiv N_{Oy} = \frac{y_b - y_a}{(\Delta y)_{ML}} = \frac{y_b - y_a}{\frac{(y_b - y_b^*) - (y_a - y_a^*)}{\ln \left[ \frac{(y_b - y_b^*)}{(y_a - y_a^*)} \right]}} > NTP \equiv \frac{\ln \left[ \frac{(y_b - y_b^*)}{(y_a - y_a^*)} \right]}{\ln \left[ \frac{(y_b - y_a)}{(y_b^* - y_a^*)} \right]}$$
(20)

Obs: Substituir alguns valores para fazer a verificação:

Exemplo:  $x_a = 0 \rightarrow y_a^* = 0$  recuperado:  $y_b = 0,03 \rightarrow y_a = 0,001$

Relação de equilíbrio:  $y^* = 0,9x$  e  $x_b = 0,01$ , o que vale dizer  $y_b^* = 0,009$

$$\text{Assim, } NTU \equiv N_{Oy} = \frac{0,03 - 0,001}{(0,03 - 0,009) - (0,001 - 0)} = 4,41$$

$$\frac{\ln \left[ \frac{(0,03 - 0,009)}{(0,001 - 0)} \right]}{\ln \left[ \frac{(0,03 - 0,009)}{(0,001 - 0)} \right]}$$

$$NTP \equiv \frac{\ln \left[ \frac{(0,03 - 0,009)}{(0,001 - 0)} \right]}{\ln \left[ \frac{(0,03 - 0,001)}{(0,009 - 0)} \right]} = 2,60$$

$$\Rightarrow NTU > NTP$$

Quando as Linhas de Operação e Equilíbrio forem **LINEARES**, o Número de Unidades de Transferência é o quociente entre a variação de composição do gás e a diferença média logarítmica na fase gasosa:

$$N_{Oy} = \frac{y_b - y_a}{(\Delta y)_{ML}} \quad (21)$$

$$(\Delta y)_{ML} = \frac{(y_b - y_b^*) - (y_a - y_a^*)}{\ln \left[ \frac{(y_b - y_b^*)}{(y_a - y_a^*)} \right]} \quad (22)$$

A equação correspondente a Eq. (21), para a fase líquida é:

$$N_{Ox} = \frac{x_b - x_a}{(\Delta x)_{ML}}$$

Quando o líquido absorvedor estiver isento de soluto, i.e.  $x_a = 0$  e  $y_a^* = 0$ , expressão alternativa que utiliza o fator de absorção  $A = \frac{L}{mV}$  pode ser utilizada:

$$N_{Oy} = \frac{A}{A-1} \ln \left[ \frac{(y_b/y_a)(A-1)+1}{A} \right]$$

A equação correspondente a Eq. (24) para o caso de *STRIPPING* (limpeza do líquido) para o gás livre de soluto que utiliza o fator de *stripping*  $S = \frac{mV}{L}$ , teremos:

$$N_{Ox} = \frac{S}{S-1} \ln \left[ \frac{(x_a/x_b)(S-1)+1}{S} \right] \quad (25)$$

A altura da coluna de recheio para pode ser calculada empregando 4 equações:

"Filme" líquido       $Z_T = H_x N_x$     para  $H_x = \frac{L/S}{K_x a}$    e    $N_x = \int \frac{dx}{(x_i - x)}$       (26)

"Filme" gasoso       $Z_T = H_y N_y$     para  $H_y = \frac{V/S}{K_y a}$    e    $N_y = \int \frac{dy}{(y - y_i)}$       (27)

Gás global       $Z_T = H_{Oy} N_{Oy}$     para  $H_{Oy} = \frac{V/S}{K_y a}$    e    $N_{Oy} = \int \frac{dy}{(y - y^*)}$       (28)

Líquido global       $Z_T = H_{Ox} N_{Ox}$     para  $H_{Ox} = \frac{L/S}{K_x a}$    e    $N_{Ox} = \int \frac{dx}{(x^* - x)}$       (29)

## Formas alternativas para os coeficientes de transferência de massa:

Os coeficientes de transferência de massa no filme gasoso reportado na literatura podem ser expressos utilizando como força motriz a **diferença de pressão parcial do soluto** no lugar da **fração molar de soluto no gás**. Reescrevendo os coeficientes no gás, teremos:

$$k_g a = \frac{k_y a}{P} \quad \text{e} \quad K_g a = \frac{K_y a}{P} \quad (30) \quad \begin{cases} r = N_A = k_g a (p_A - p_{Ai}) \\ r = N_A = k_y a (y_A - y_{Ai}) \end{cases} \quad \text{e} \quad p_A = y_A P$$

onde  $P$  = pressão operação coluna. Unidades usuais para  $k_g a$  e  $K_g a$  =  $\left[ \frac{\text{lbmol}}{\text{hft}^3 \text{ atm}} \right]$

Similarmente para o filme líquido pode-se expressar os coeficientes de TM, empregando a diferença de **concentração volumétrica do soluto** no lugar da **fração molar de soluto no líquido**. Reescrevendo os coeficientes na fase líquida, teremos:

$$k_L a = \frac{k_x a}{P_{Mx}} \quad \text{e} \quad K_L a = \frac{K_x a}{P_{Mx}} \quad (31) \quad \begin{cases} r = N_A = k_L a (c_{Ai} - c_A) \\ r = N_A = k_x a (x_{Ai} - x_A) \end{cases} \quad \text{e} \quad c_A = x_A P_{Mx}$$

onde  $P_{Mx}$  = densidade molar do líquido ( $\text{kmol/m}^3$  ou  $\text{lbmol/ft}^3$ ). Unidades usuais:

$$k_L a \text{ e } K_L a = \left[ \frac{\text{lbmol}}{\text{hft}^3 \left( \frac{\text{lb mol}}{\text{ft}^3} \right)} \text{ ou h}^{-1} \right]$$

Substituindo **V/S** (fluxo molar de gás) por  $G_M = \frac{G_y}{M}$ , nas Eqs. (26) e (28) e **L/S** (fluxo molar de líquido) por  $L_M = \frac{G_x}{M}$ , nas Eqs. (27) e (29), Podemos reescrever as alturas de unidade de transferência, considerando  $M\rho_M = \rho_X$

Cuidado com a nomenclatura:

**V** = taxa molar de gás     $G_y$  = taxa mássica de gás     $G_y$  = fluxo mássico de gás  
 $G_M$  = fluxo molar de gás

$$H_y = \frac{V/S}{k_y a} = \frac{G_M}{k_g a P} \quad e \quad H_{Oy} = \frac{V/S}{K_y a} = \frac{G_M}{K_g a P} \quad (32)$$

$$H_x = \frac{L/S}{k_x a} = \frac{L_M}{k_L a \rho_M} = \frac{G_x/M}{k_L a \rho_M} = \frac{G_x/\rho_X}{k_L a} \quad e \quad H_{Ox} = \frac{L/S}{K_x a} = \frac{G_x/\rho_X}{K_L a} \quad (33)$$

$G_y$  = fluxo mássico de gás     $G_x$  = fluxo mássico de líquido [kg/m<sup>2</sup>h ou lb/ft<sup>2</sup>h]

$G_M$  = fluxo molar de gás na coluna [kgmol/m<sup>2</sup>h ou lb mol/ft<sup>2</sup>h]

$L_M$  = fluxo molar de líquido na coluna [kgmol/m<sup>2</sup>h ou lb mol/ft<sup>2</sup>h]

$\rho_x$  = densidade do líquido [kg/m<sup>3</sup> ou lb/ft<sup>3</sup>]

Reescrevendo a Eq. (14), considerando as Eqs. (32) e (33), teremos:

$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a} \quad \text{ou} \quad \frac{G_M}{K_y a} = \frac{G_M}{k_y a} + \underbrace{\frac{m G_M}{k_x a} \times \frac{L_M}{L_M}}_{m \frac{G_M}{L_M} H_x} \quad \text{ou ainda} \quad H_{Oy} = H_y + m \frac{G_M}{L_M} H_x \quad (34)$$

Importante: em muito problemas de OP3, conhecemos  $H_y$  e  $H_x$  ou essas alturas podem estimadas por correlações. Assim a altura da coluna de recheio  $Z_T$  pode ser calculada por:  $Z_T = H_{Oy} N_{Oy}$  e precisamos das variáveis:  $m, G_M, L_M$ , e  $N_{Oy}$

**Exemplo:** Uma coluna de absorção com área de seção transversal de 0,29 m<sup>2</sup>, contendo anéis de Raschig de  $\frac{1}{2}$  in é utilizada na recuperação de amônia de uma corrente de ar. A coluna, que opera a 25 °C e 1,0 atm, recebe uma mistura ar-amônia (massa molar de 29 g/mol) com fração molar de 0,005 de amônia a uma vazão de 20 mol/h. O gás estabelece contato com uma corrente de água cuja vazão é de 20 mol/h. Nas condições praticadas, considerando o recheio e o sistema ar-amônia sob pressão atmosférica, a altura de uma unidade de transferência (HTU) é dada por:

$$H_{Oy} = 0,35G^{0,1}L^{-0,39} \quad \text{para} \quad H_{Oy} \text{ [metros]} \text{ e } G \text{ e } L \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}} \right]$$

A relação de equilíbrio é dada por:  $p = 1,12x$ , sendo  $p$  a pressão parcial de amônia no ar e  $x$  é fração molar de amônia na fase líquida. Considerar  $L$  e  $G$  constantes ao longo da coluna. Supondo o processo controlado pela etapa de transferência de massa no filme gasoso e desejando um percentual de recuperação de 75%, calcule a altura da coluna para uma operação com fluxos contracorrentes.

Lembre-se que o número de unidades de transferência (NTU) é calculado pela expressão:

$$N_{Oy} = \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{(y - y^*)}$$

em que  $y$  é fração molar de amônia na fase gasosa e  $y^*$  é a fração molar de amônia em equilíbrio com a fase líquida.

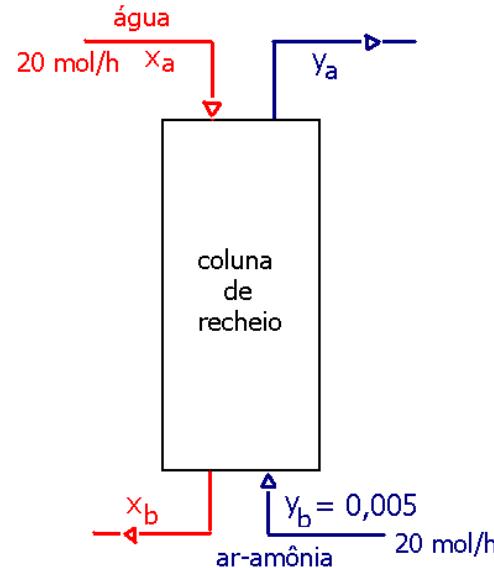
## Solução:

Altura da coluna:  $Z_T = N_{Oy} \times H_{Oy}$

Cálculos dos fluxos mássicos de gás ( $G$ ) e de líquido ( $L$ ) na coluna de recheio:

$$L = \frac{20 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \times 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{0,29 \text{ m}^2} = 1,24 \frac{\text{kg}}{\text{h m}^2}$$

$$G = \frac{20 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \times 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{0,29 \text{ m}^2} = 2 \frac{\text{kg}}{\text{h m}^2}$$



Cálculo da Altura de Unidade de Transferência : ( $H_{Oy}$ )

$$H_{Oy} = 0,35 G^{0,1} L^{-0,39} = 0,35 (2)^{0,1} (1,24)^{-0,39} = 0,345 \text{ m}$$

Linha de Operação para Absorção:  $y = \frac{L}{V} x + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V}$

ou para sistema diluído (  $V_a \approx V$  e  $L_a \approx L$  ) e para  $L=V$ , teremos:

$$y = \frac{L}{V} x + \frac{V y_a - L x_a}{V} = x + y_a - x_a \quad (1)$$

$$x_a = 0 \quad (\text{água pura})$$

Cálculo de  $y_a$ ??

Recuperação de 75% :  $\frac{y_b - y_a}{y_b} = 0,75$  ou  $y_a = y_b - 0,75y_b = 0,005 - 0,75 \times 0,005$

$$y_a = 1,25 \cdot 10^{-3} \quad \text{Substituindo } y_a \text{ na Eq. (1), teremos: } x = y - 1,25 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

Relação de equilíbrio:  $p = 1,12x$  e  $p = y^*P$  (gás IDEAL), como  $P = 1,0 \text{ atm}$  então:

$$p = y^* = 1,12x \quad (3) \quad \text{Substituindo (2) em (3) teremos: } y^* = 1,12(y - 1,25 \cdot 10^{-3})$$

$$\text{Força motriz global: } y - y^* = y - (1,12y - 1,4 \cdot 10^{-3}) = 0,0014 - 0,12y$$

Cálculo do Número de Unidades de Transferência ( $N_{Oy}$ )

$$N_{Oy} = \int_{y_a}^{y_b} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad \text{ou} \quad N_{Oy} = \int_{y_a=0,00125}^{y_b=0,005} \frac{dy}{0,0014 - 0,12y}$$

Mudança de variável:  $w = 0,0014 - 0,12y$  então:  $dw = -0,12dy$

$$N_{Oy} = \frac{1}{0,12} \int_{w_a}^{w_b} \frac{-dw}{w} = -\frac{1}{0,12} \ln w = -\frac{1}{0,12} [\ln(0,0014 - 0,12y)]_{0,00125}^{0,005}$$

$$N_{Oy} = -\frac{1}{0,12} \left[ \ln \left( \frac{0,0014 - 0,12(0,005)}{0,0014 - 0,12(0,00125)} \right) \right] = 3,72$$

$$Z_T = N_{Oy} \times H_{Oy} = 3,72 \times 0,345 \text{ m} = 1,28 \text{ metros}$$

# *Coluna Recheada versus Coluna de Pratos*

## *Vantagens: coluna recheada*

- ✓ Pequenas colunas recheadas ( $D < 2,0\text{ m}$ ) são mais baratas;
- ✓ Vários tipos de recheios: materiais inertes com boa resistência química e compatíveis com líquidos corrosivos;
- ✓ Boa eficiência (recuperações elevadas) com baixa queda de pressão e adequadas para operar com vácuo;
- ✓ Podem operar com fluidos que formam espumas;
- ✓ *Holdup* ou retenção de líquido é menor.

## *Vantagens: coluna de pratos*

- ✓ A etapa de limpeza dos pratos é mais simples;
- ✓ Alguns tipos de recheio (mais baratos: plásticos), entretanto têm baixa resistência mecânica (podem danificar ou quebrar);
- ✓ Podem operar com taxas/fluxos de líquidos maiores, como consequência uma operação mais econômica;
- ✓ Operação com valores baixos de taxas/fluxos de líquido e menos problemática que coluna recheada (parte do recheio não “molhado”).

Os equipamentos mais usuais para absorção são as torres de pratos e torres recheadas. A escolha deve ser feita em função de vários critérios. A literatura mais específica apresenta algumas características que nos auxiliam a escolher a torre mais conveniente.

De uma maneira geral as torres recheadas são recomendadas quando o sistema é corrosivo, viscoso e com tendência a formação de espuma, e o projeto exige baixo  $\Delta P$ , pequenos diâmetros ( $D_T < 4\text{ft}$ ) e elevados números de estágios.

As torres de prato por sua vez são recomendadas quando o sistema exige limpezas constantes, e o projeto exige diâmetros maiores ( $D_T > 4\text{ft}$ ), consideráveis transferência de calor e maior flexibilidade de vazões ou taxas de líquido e gás.

## TORRES RECHEADAS

O projeto destas torres é semelhante ao das torres de pratos ou outras, envolvendo considerações ligadas à operação mecânica e eficiência do equipamento.

As considerações mecânicas de interesse nas torres são:

- $\Delta P$
- Capacidade
- Distribuidores e suportes

Os fatores relacionados com a eficiência do equipamento são:

- Distribuição e redistribuição de líquido;
- Área de contato gás-líquido.

## Alguns princípios que devem ser lembrados no projeto:

- A torre deve ser projetada para operar na região de carga *loading* (40 a 80% do *flooding*). Isto determina uma área considerada ótima para uma eficiência máxima.
- A dimensão do recheio não deve ser maior do que 1/8 do diâmetro da torre.
- A altura de cada seção de recheio é limitada a aproximadamente  $3D_T$  para anéis de Raschig e  $5D_T$  para anéis de Pall. Não é recomendado utilizar seção recheada maior que 20 ft.
- Para sistema em que a resistência localiza-se predominantemente na fase gasosa, recomenda-se utilizar recheio com distribuição aleatória na coluna. Caso contrário usar recheio estruturado.

## Alguns princípios que devem ser lembrados no projeto:

Para diâmetros de recheio maiores de 2" não é econômico utilizar recheio distribuído aleatoriamente. A distribuição e redistribuição do líquido na coluna é importante para corrigir a migração do líquido para as paredes (porosidade maior).

A sequência de projeto de uma torre rechada é a seguinte:

- Escolha do recheio
- Determinação do diâmetro
- Determinação da altura
- Avaliação da perda de carga

Altura de recheio equivalente a um prato teórico/equilíbrio

Height Equivalent to a Theoretical (equilibrium) Plate (**HETP**) ou

Height Equivalent to a Theoretical (equilibrium) Stage **HETS**)

$$HETP = HETS = \frac{Z_T}{N}$$

Altura de recheio equivalente a um prato teórico/equilíbrio

**N** = Número Ideal ou teórico de Estágios

**Z<sub>T</sub>** = Altura da coluna de recheio

### Questão 46 (Engenheiro Processamento Junior 2011).

Uma torre absorvedora com 2 metros de altura de leito recheado realiza uma separação correspondente a 5 estágios de equilíbrio. Nessa condição, o HETP desse leito recheado será:

- (A) 0,4 m
- (B) 2,0 m
- (C) 2,5 m
- (D) 5,0 m
- (E) 10,0 m

$$HETP = HETS = \frac{Z_T}{N} = \frac{2}{5} = 0,4$$

**Questão 47 (Engenheiro Processamento Junior 2011).** Pratos e recheios são internos de torres, sendo empregados para promover o íntimo contato entre as fases líquido e vapor numa torre de destilação. Para que os mesmos operem com uma eficiência adequada de transferência de massa, é preciso que as condições hidrodinâmicas da operação destes internos sejam adequadas. Comparando-se os diferentes tipos de pratos e recheios, sabe-se que

- A) os recheios estruturados apresentam pior desempenho (eficiência de transferência de massa e capacidade) do que os recheios randômicos.
- B) os pratos valvulados são menos sujeitos aos problemas de gotejamento (weeping) e arraste (jet flooding) do que os pratos perfurados.
- (C) entre os tipos usuais de pratos, aqueles dotados de borbulhadores são os que apresentam menor flexibilidade operacional.
- (D) entre os tipos usuais de pratos os perfurados são os menos sujeitos aos problemas de gotejamento (weeping) e arraste (jet flooding).
- (E) nos recheios randômicos o HETP é uma função diretamente proporcional ao tamanho nominal do recheio, não importando a sua dimensão.

**Questão 47 (Engenheiro Processamento Junior 2011).** Pratos e recheios são internos de torres, sendo empregados para promover o íntimo contato entre as fases líquido e vapor numa torre de destilação. Para que os mesmos operem com uma eficiência adequada de transferência de massa, é preciso que as condições hidrodinâmicas da operação destes internos sejam adequadas. Comparando-se os diferentes tipos de pratos e recheios, sabe-se que

- (A) os recheios estruturados apresentam pior desempenho (eficiência de transferência de massa e capacidade) do que os recheios randômicos. **Errado**
- (B) os pratos valvulados são menos sujeitos aos problemas de gotejamento (weeping) e arraste (jet flooding) do que os pratos perfurados. **Certo**
- (C) entre os tipos usuais de pratos, aqueles dotados de borbulhadores são os que apresentam menor flexibilidade operacional. **Errado**
- (D) entre os tipos usuais de pratos os perfurados são os menos sujeitos aos problemas de gotejamento (weeping) e arraste (jet flooding). **Errado**
- (E) nos recheios randômicos o HETP é uma função diretamente proporcional ao tamanho nominal do recheio, não importando a sua dimensão. **Errado**

### Exemplo 3: Coluna de recheio para Absorção Gasosa.

Um efluente gasoso contendo 5% (molar) de benzeno e 95% (molar) de ar alimenta o fundo de uma coluna de absorção. No topo da coluna, uma corrente líquida constituída de um óleo não volátil, com 0,2% (peso) de benzeno é introduzida. Outros dados operacionais são apresentados abaixo:

Alimentação de líquido (óleo+benzeno) absorvedor: 2000 kg por hora

Pressão total de operação da coluna: 1,0 atm

Temperatura de operação da coluna (constante): 26°C

Peso molecular do óleo absorvedor: 230

Viscosidade do óleo: 4,0 cPoise

Pressão de vapor do benzeno à 26°C ( $p_A^V = 100 \text{ mmHg}$ )

Vazão volumétrica do gás à entrada: 0,3 m<sup>3</sup>/s

Recheio da coluna: selas Intalox: 1in (diâmetro nominal)

Fração de benzeno absorvida: 0,90

Fluxo ou “velocidade mássica” de gás:  $G_y = 1,1 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$

**Coeficiente pelicular molar de TM (filme líquido):  $H_x = 1,74 \text{ ft}$**

Para avaliar  $H_x$  precisamos da difusividade ( $D_v$ ) do gás no líquido

Correlações fornecidas:

Estimativa de  $H_y$  para a absorção de outros gases na água:

$$H_y = H_{y,NH_3} \left( \frac{N_{SC}}{0,66} \right)^{1/2}$$

Obs:  $N_{SC} = 0,66$  (NH<sub>3</sub>-água-ar)

**Calcular o diâmetro da seção transversal e a altura da coluna de absorção**

**Solução:**

Base de cálculo: 1,0 hora de operação

**Dados adicionais:**

Peso molecular do benzeno: 78,11

Peso molecular médio do ar: 29,0

Volume gás ideal ( $T=273\text{ K}$  e  $P=1,0\text{ atm}$ ) =  $22,4\text{ m}^3/(\text{kgmol})$

### a) Cálculo do diâmetro da coluna:

$$\bar{M}_b = (0,05 \times 78,11) + (0,95 \times 29) = 31,46 \frac{\text{kg}}{\text{kg mol}} \quad (\text{entrada do gás ou fundo da coluna})$$

Taxa molar de gás à entrada:

$$\frac{P_1(Q_1)}{T_1} = \frac{P_2(Q_2)}{T_2} \quad \text{para } P_1 = P_2$$

Para condições diferentes:

$$Q_2 = 0,30 \quad \text{e } T_2 = 26^\circ\text{C}$$

Vazão volumétrica de  $0,30 \text{ m}^3/\text{s}$  a  $26^\circ\text{C}$

$$G_y' = \frac{0,30 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times 273\text{K}}{22,4 \frac{\text{m}^3}{\text{kg mol}} \times (273 + 26)\text{K}} = 0,01223 \text{ kg mol/s} \longrightarrow G_y' = 44,028 \text{ kgmol/h}$$

Área da seção transversal da coluna:

$$S = \frac{\pi(D_T)^2}{4} = \frac{G_y' \times \bar{M}_b}{G_y} = \frac{0,01223 \text{ (kg mol/s)} \times 31,46 \text{ (kg/kgmol)}}{1,11,1 \text{ (kg/m}^2 \text{ s)}} = 0,353 \text{ m}^2$$

Diâmetro da coluna:  $D_T = \left( \frac{4 \times 0,353}{\pi} \right)^{0,5} = 0,67 \text{ metros}$

**b) Cálculo da altura da coluna:**

$$y_b = 0,05$$

Taxa de absorção de benzeno de 90% ( dado); então:

Taxa molar de TM na interface gás-líquido:

$$N_A = 0,90 \times 0,05 \times 0,01223 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg mol / s} \quad N_A = 1,98 \text{ kgmol / h}$$

Assumindo a aplicação da Lei de Raoult (sistema diluído)

$$y_a = \frac{\text{benzeno em } V_a}{V_a} = \frac{0,10 \times 0,05 \times 0,01223}{0,01223 - 5,5 \cdot 10^{-4}} = 0,00524$$

Taxa de óleo puro (isento de benzeno):  $(1 - 0,002) \times \frac{2000 \text{ kg/h}}{230 \text{ kg/kgmol}} = 8,678 \text{ kg mol/h}$

Benzeno que entra com o óleo:  $0,002 \times 2000 \frac{\text{kg/h}}{78,11 \text{ kg/kg mol}} = 0,0512 \text{ kgmol/h}$

Cálculo de  $x_a$ 

$$x_a = \frac{\text{benzeno em } L_a}{L_a} = \frac{0,0512}{8,678 + 0,0512} = 0,00587$$

Cálculo de  $x_b$ 

$$x_b = \frac{\text{benzeno em } L_b}{L_b} = \frac{\text{benzeno que entra com óleo + benzeno absorvido}}{\text{óleo + benzeno que entra com óleo + benzeno absorvido}} \quad \text{ou}$$

$$x_b = \frac{1,98 + 0,0512}{8,678 + 1,98 + 0,0512} = 0,19$$

Lei de Raoult:

$$y_b^* = \frac{p_A^V(T) x_b}{P} = \frac{100 \text{ mm Hg (0,19)}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,025 \quad y_a^* = \frac{p_A^V(T) x_a}{P} = \frac{100 \text{ mm Hg (0,00587)}}{760 \text{ mm Hg}} = 0,000772$$

Cálculo do Número de Unidades de Transferência ( $N_{Oy}$ ):

$$N_{Oy} = \frac{y_b - y_a}{(\Delta y)_{ML}} \quad (\Delta y)_{ML} = \frac{(y_b - y_b^*) - (y_a - y_a^*)}{\ln \left[ \frac{(y_b - y_b^*)}{(y_a - y_a^*)} \right]} \quad (\Delta y)_{ML} = \frac{(0,05 - 0,025) - (0,00524 - 0,000772)}{\ln \left[ \frac{(0,05 - 0,025)}{(0,00524 - 0,000772)} \right]}$$

$$N_{Oy} = \frac{0,05 - 0,00524}{0,01192} = 3,76$$

Expressão utilizada para o cálculo de  $Z_T$  ?

$$Z_T = N_{Oy} \times H_{Oy}$$

Cálculo do Altura da Unidade de Transferência ( $H_{Oy}$ ):

Cálculo dos fluxos mássicos:

Líquido:  $G_x = \frac{[2000 + (1,98 \times 78,11)]}{0,353} = 6104 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}$  ou  $1250 \frac{\text{lb}}{\text{m}^2 \text{ h}}$

Gás:  $G_y = \frac{[0,01223 \times 3600]31,46}{0,353} = 3924 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}$  ou  $804 \frac{\text{lb}}{\text{m}^2 \text{ h}}$

Da Figura 22.20 McCabe (página 716) para  $G_y = 804 \frac{\text{lb}}{\text{m}^2 \text{ h}}$  e  $G_x = 1250 \frac{\text{lb}}{\text{m}^2 \text{ h}}$  por interpolação temos:  $H_{y,NH_3} = 1,6$  ft (anéis de Raschig de 1 ½ in)

Da Tabela 22.1 do McCabe (página 689) para selas Intalox de 1 polegada:  $f_p = 1,54$  (fator associado à transferência de massa: sistema ar+NH<sub>3</sub>+água)

Do Apêndice 19 (Difusividade e Número de Schmidt para o benzeno no ar à 0 °C e a 1,0 atm):  $N_{Sc} = 1,71$

### **Correlação fornecida:**

Estimativa de  $H_y$  para a absorção de outros gases na água para (selas Intalox de 1 polegada):

$$H_y = \frac{H_{y,NH_3}}{f_p} \left( \frac{N_{Sc}}{0,66} \right)^{1/2} = \left( \frac{1,6}{1,54} \right) \left( \frac{1,71}{0,66} \right)^{0,5} = 1,67 \text{ ft}$$

Obs: Número de Schmidt  $N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_v} = 0,66$  (NH<sub>3</sub>-água-H<sub>2</sub>O)

## Cálculo do Coeficiente Global Molar Gasoso de TM ( $H_{0y}$ ):

$$H_{0y} = H_y + m \frac{G_M}{L_M} H_x$$

Relação de equilíbrio:  $y = mx = \frac{P_A^V}{P} x$  ou  $m = \frac{P_A^V}{P} = \frac{100}{760} = 0,132$

Cálculo dos fluxos molares:

$$G_M = \frac{\dot{G}_y}{\text{Area}} = \frac{44,028}{0,353} = 124,74 \frac{\text{kg mol}}{\text{m}^2 \text{ h}}$$

$$L_M = \frac{\dot{G}_x}{\text{Area}} = \frac{(8,678 + 1,98 + 0,0512)}{0,353} = 30,34 \frac{\text{kg mol}}{\text{m}^2 \text{ h}}$$

$$H_{0y} = H_y + m \frac{G_M}{L_M} H_x = 1,67(\text{ft}) + \frac{0,132 \times 124,73 \times 1,74(\text{ft})}{30,34} = 2,61 \text{ ft}$$

Cálculo da altura da coluna (apenas a altura de recheio, ou seja, deve-se destinar uma altura da coluna para as entradas e distribuição do gás e do líquido e segurança do topo da coluna)

$$Z_T = 2,61(\text{ft}) \times 3,76 = 9,81 \text{ ft} \approx 3,0 \text{ m} + 1,4 \text{ m} = 4,4 \text{ m}$$

## Absorção multicomponente

Os **métodos gráficos e analíticos** apresentados para absorção de um soluto isolado de sua solução num gás solvente **podem ser estendidos** para operações semelhantes envolvendo a absorção simultânea dos vários componentes de uma mistura gasosa.

Simples em princípio, esta generalização envolve dificuldades devido as **interferências dos diversos solutos sobre a solubilidade de cada um**.

Por isso, dados de equilíbrio para sistemas multicomponentes são muito raros, achando-se disponíveis tão somente para soluções líquidas ideais, constituídas de compostos estruturalmente semelhantes, e nas quais solubilidades dos diversos componentes são mutuamente independentes, dispensando assim a realização de trabalhos experimentais com o sistema considerado.

Também há dificuldades relacionadas com as construções gráficas, que envolvem tentativas geralmente demoradas, o mesmo acontecendo com métodos analíticos.

Operações típicas são a recuperação de gasolina natural por absorção em óleos leves não voláteis e o tratamento de gases de refinaria constituídos de metano e hidrocarbonetos alifáticos e olefinicos leves.

A indústria petroquímica também é rica em exemplos envolvendo misturas multicomponentes porque, muito embora o objetivo visado em todo o processo produtivo seja projetar as condições de reação de modo a eliminar as reações secundárias, via de regra o máximo que se consegue é minimizar a formação de sub-produtos.

Estes, assim como os reagentes não convertidos, devem ser separados por meio de separações multicomponentes, dentre os quais a absorção ocupa lugar de destaque.

Os equipamentos utilizados são colunas, geralmente de placas, embora tenha havido recentemente um maior interesse pelas torres com recheios modernos.

Até colunas de placas existentes tem sido modificadas com o fim de melhorar o seu desempenho e reduzir a perda de carga, utilizando recheios.

**Universidade Federal do Triângulo Mineiro**

**Departamento de Engenharia Química**

**Disciplina: Operações Unitárias IV**



# **ADSORÇÃO**

**Prof<sup>a</sup> Sandra Cristina Dantas**  
[sandra.dantas@uftm.edu.br](mailto:sandra.dantas@uftm.edu.br)

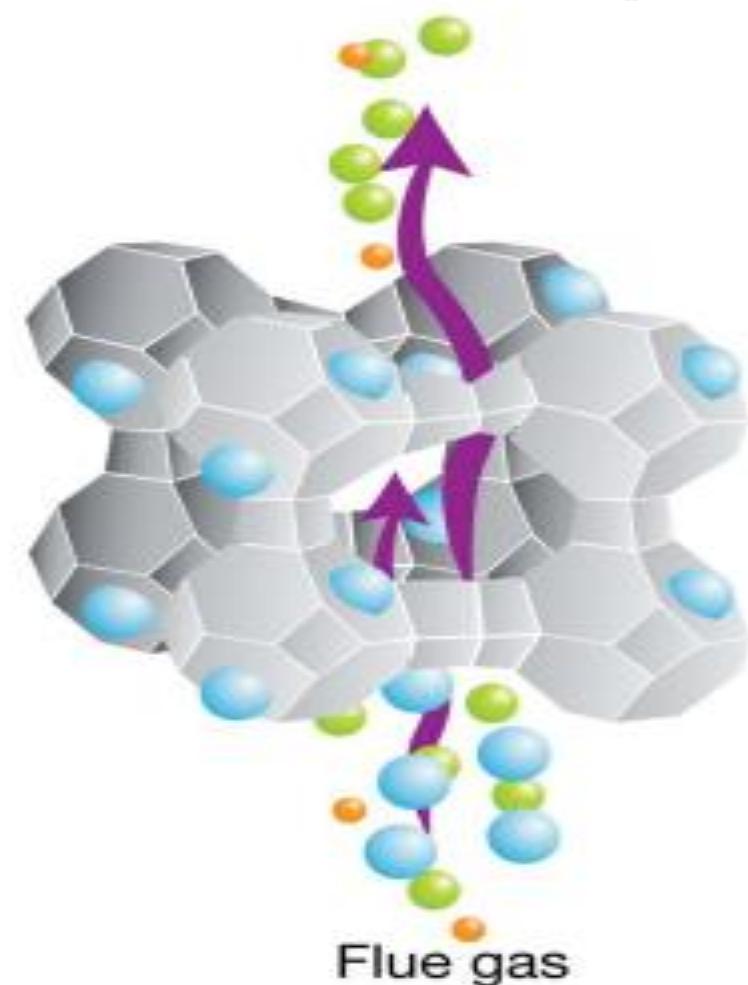
## ➤ Referência:

- Coulson e Richardson - Chemical Engineering - Volume 2
- Ruthven, D.M., "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons, 1984
- Geankoplis, "Transport Processes and Separation Process Principles", 4th edition, chapter 12
- Binay K. Dutta - Principles of Mass Transfer and Separation Processes

➤ **Adsorção** é um processo de separação no qual certo componente da fase fluida é transferido para a superfície de um sólido adsorvente.

➤ É uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções.

➤ Se diversos componentes são adsorvidos em graus diferentes, é possível, muitas vezes, separá-los em estados relativamente puros.



➤ **Adsorvente:** sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação das forças físicas.

➤ Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção.

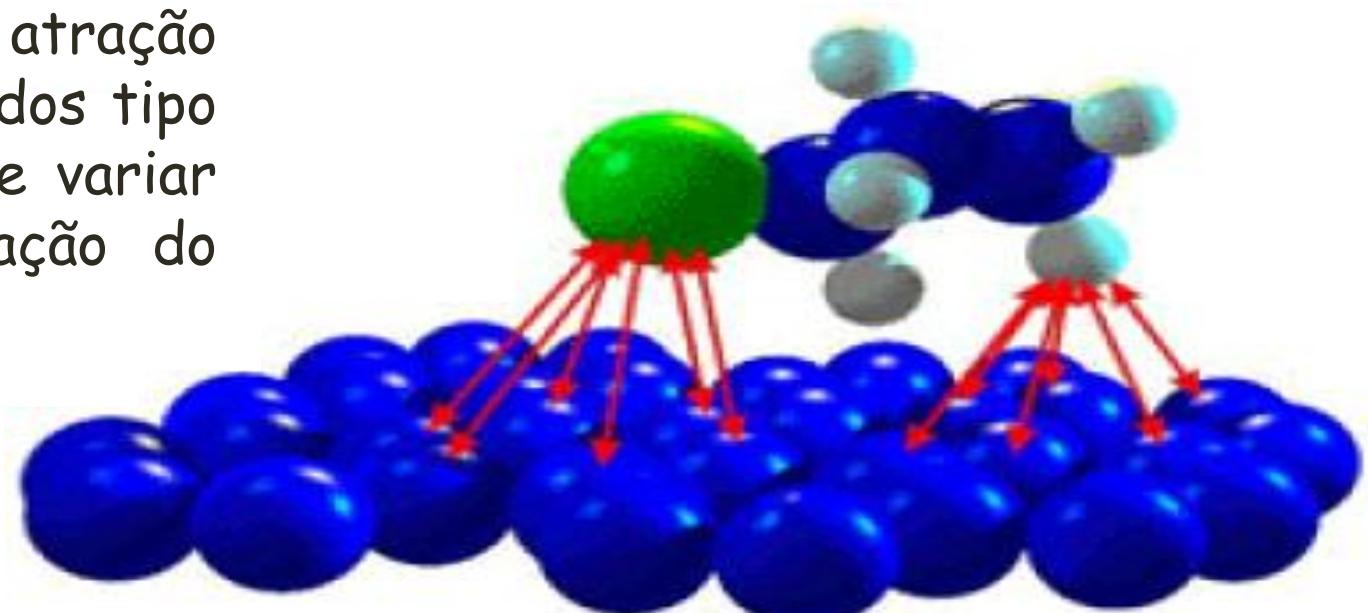
➤ Por estas razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas.

➤ **Exemplo:** adsorção de vapores orgânicos pelo carvão. Separa-se industrialmente a fração mais leve do gás natural mediante um leito móvel de adsorvente.

➤ A maioria dos outros processos industriais usa leitos fixos e processos descontínuos ou cíclicos em lugar de equipamento com vários estágios, pois é difícil movimentar o sólido.

## Natureza da adsorção

- Sabe-se da existência de forças na superfície externa dos sólidos onde uma parte das ligações químicas acha-se livre.
- Quando as moléculas de uma fluido em contato com o sólido incidem nesses pontos ativados de valências parciais, uma força de atração mais ou menos intensa entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua concentração na superfície do sólido.
- A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e dos tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com: T, P, processo de fabricação do adsorvente.



# Natureza da adsorção

- Dependendo das circunstâncias, a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato (substância adsorvida) poderá ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química.

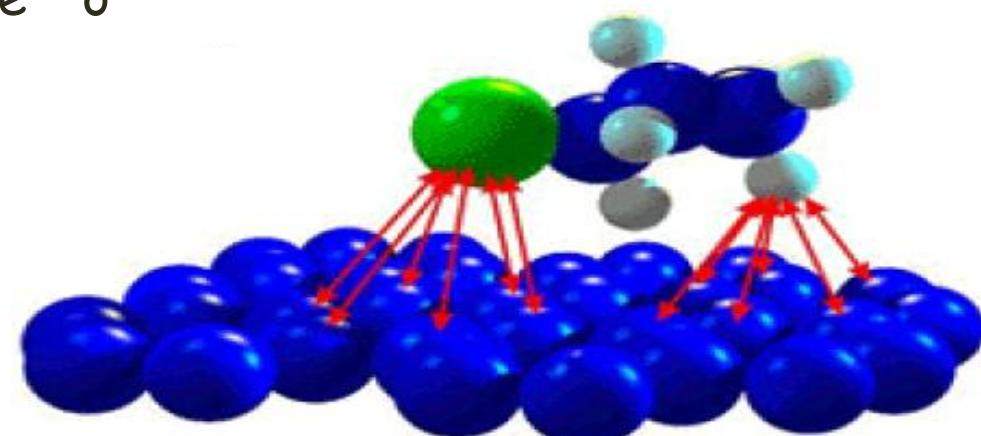
## ADSORÇÃO ATIVADA OU QUIMISORÇÃO

- Ligação das moléculas com os sítios ativos é forte, com energias de ligação da mesma ordem das ligações químicas, com ligações estáveis e as vezes irreversíveis. Importante no estudo de catálise heterogênea.

## ADSORÇÃO FÍSICA OU DE VAN DER WAALS

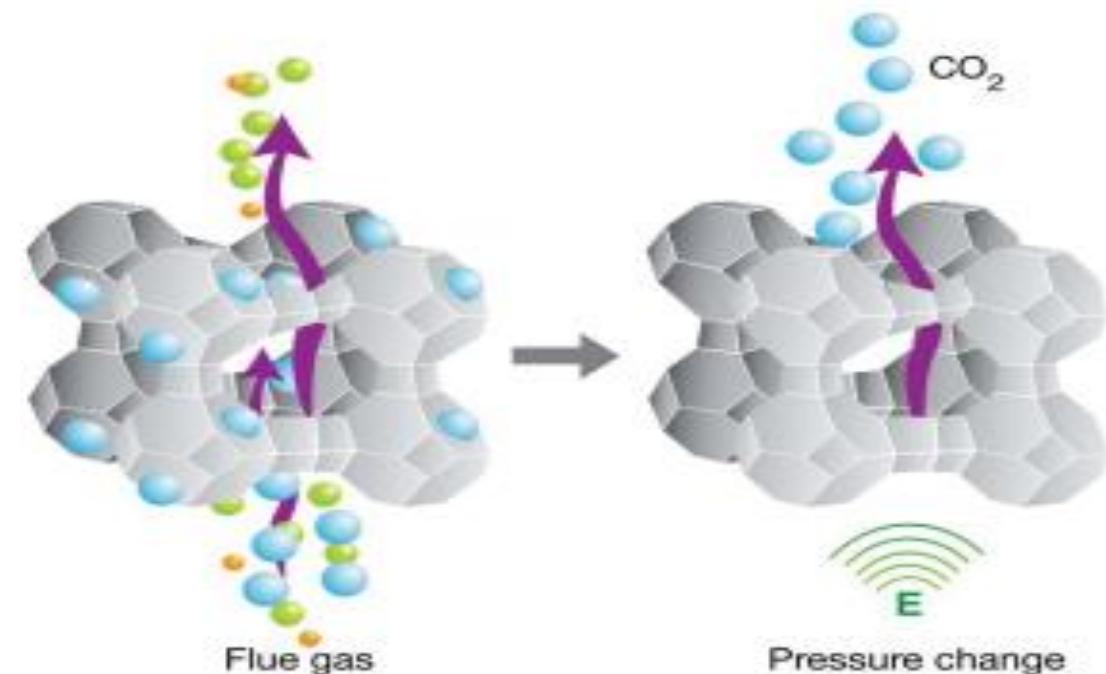
- Processo rápido facilmente invertível que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas.

Só este tipo de adsorção interessa nas operações unitárias porque pode ser desfeito.



## Natureza da adsorção

- O adsorbato pode ser removido do adsorvente com facilidade, sendo suficiente aumentar a temperatura ou reduzir a pressão.
  - O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorbato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento, como para regenerar o adsorvente.
  - Adsorções físicas também podem ser realizadas em fase líquida.
- 
- Outro fato característico da adsorção de van Der waals é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas, principalmente nas proximidades do ponto de condensação.





ABsorption



ADsorption



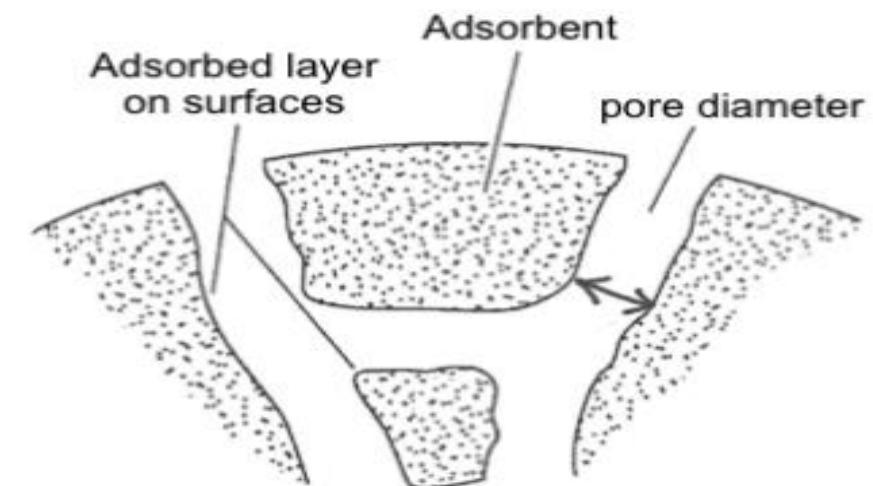
**Absorption**



**Adsorption**

# Principais adsorventes industriais

- Para ser comercialmente importantes, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inercia química e densidade, porem a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros).
- Muitas vezes os poros tem dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando em áreas de adsorção elevadíssimas.
- Os adsorventes mais comuns utilizados à escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada (estruturas amorfas com áreas específicas entre 200 e 1200 m<sup>2</sup>/g e larga distribuição de tamanho de poro) e as peneiras moleculares (tamanhos de poros exatos definidos pela sua estrutura cristalina).



# Principais adsorventes industriais



Silica gel



Carvão ativado



Alumina ativada



biomassa

**Table 12.1** Commercially important adsorbents and their characteristics (Keller, 1995)

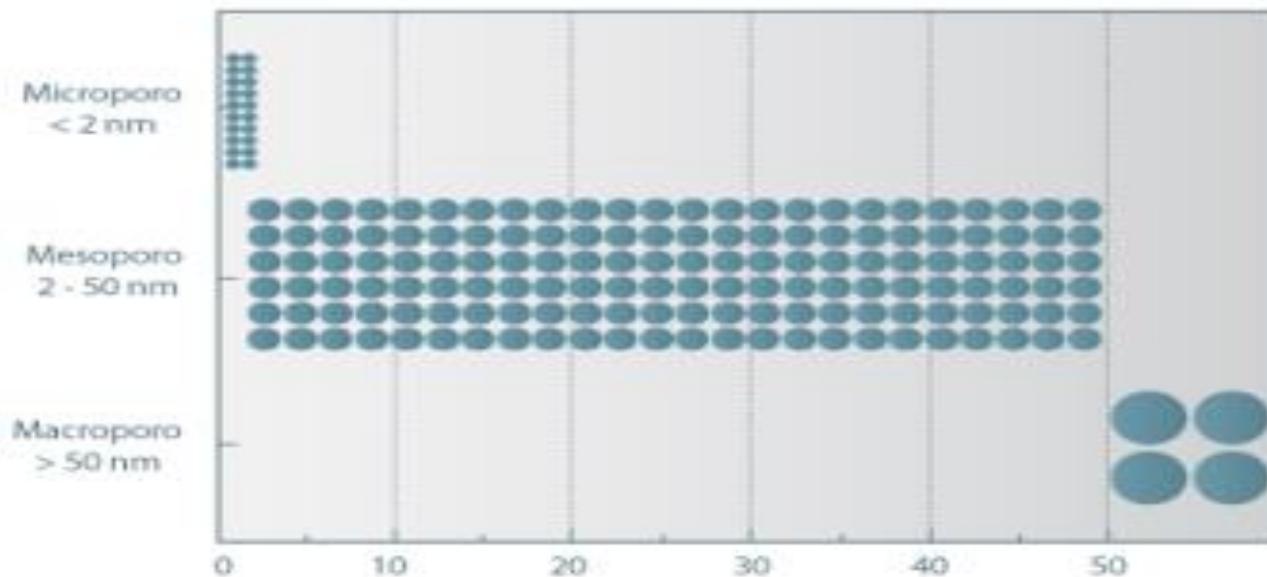
Adsorbent	Characteristics	Commercial uses	Strengths	Weaknesses
Activated carbon	Hydrophobic surface, favours organics over air or water	Removal of organic pollutants from aqueous or gaseous effluents	Cheapest hydrophobic adsorbent, workhorse of pollution control	Difficult to regenerate if fouling occurs, may catch fire during air regeneration.
Carbon molecular sieve (CMS)	Separates on the basis of difference in intraparticle diffusivity	Production of N <sub>2</sub> from air	The only practical adsorbent for selective adsorption of O <sub>2</sub> over N <sub>2</sub>	The only commercial application is in air separation
Silica gel	High capacity hydrophilic adsorbent	Drying of air and other gases	Higher capacity than zeolite molecular sieves (ZMS)	Not very effective if the moisture level has to be reduced to very low
Activated alumina	High capacity, hydrophilic adsorbent	Drying of gas streams	Higher capacity than ZMS	Not as effective as ZMS for the removal of moisture in traces
Zeolite molecular sieve (ZMS)	Hydrophilic surface, polar regular channels	Dehydration, air separation, separation of molecules based on size and shape	Separation of molecules based on both polarity and geometry	Lower adsorption capacity than many other adsorbents
Silicalite	Hydrophobic surface	Removal of organics from gas streams	Can be regenerated by burning more easily	Quite expensive
Polymer adsorbents	Styrene/divinyl benzene copolymer is most common	Removal of organics from gas streams	Less prone to fouling than activated carbon	Much more costly than activated carbon

Fonte: Dutta (2007).

# Principais adsorventes industriais

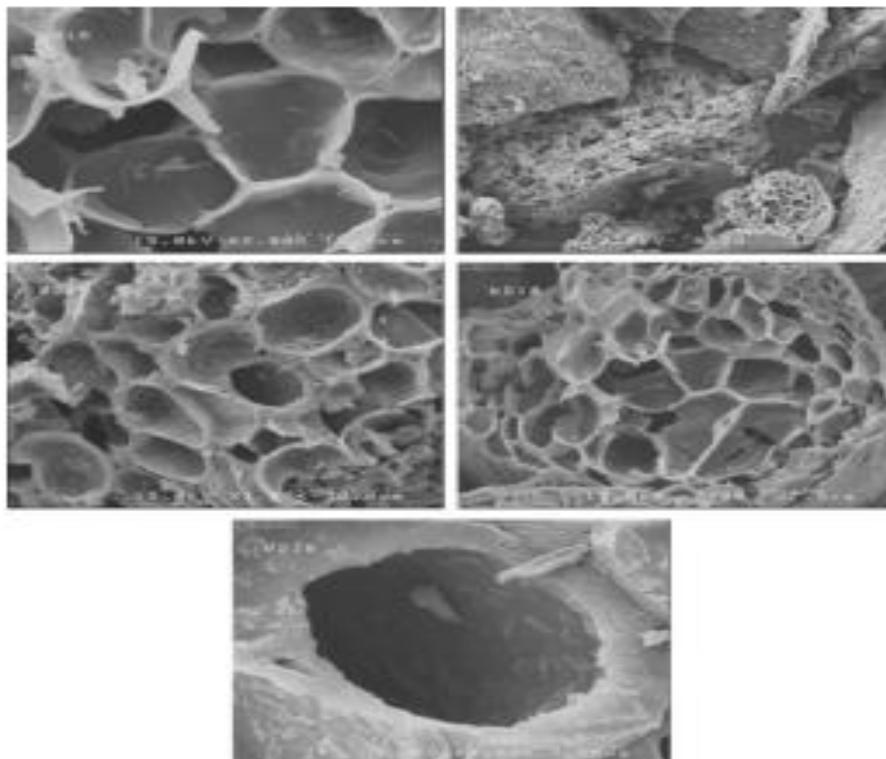
- Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa.
- A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. Segundo a IUPAC (1982), os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro como:

- Microporos:  $\Phi < 2 \text{ nm}$
- Mesoporos:  $2 < \Phi < 50 \text{ nm}$
- Macroporos:  $\Phi > 50 \text{ nm}$



# Principais adsorventes industriais

## Carvão ativado



[DOI:10.1016/j.saa.2011.10.012]

## Zeolitas



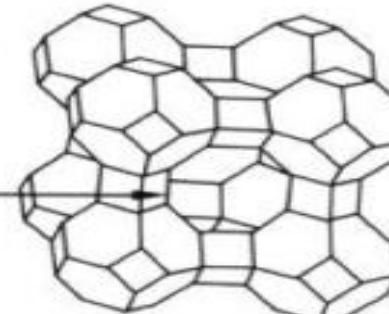
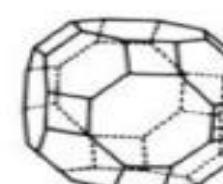
Molecular Sieve Type A



Molecular Sieve Type X

(a) (b)

$\alpha$ -Cage



$K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ :  
drying gases [2.9Å]

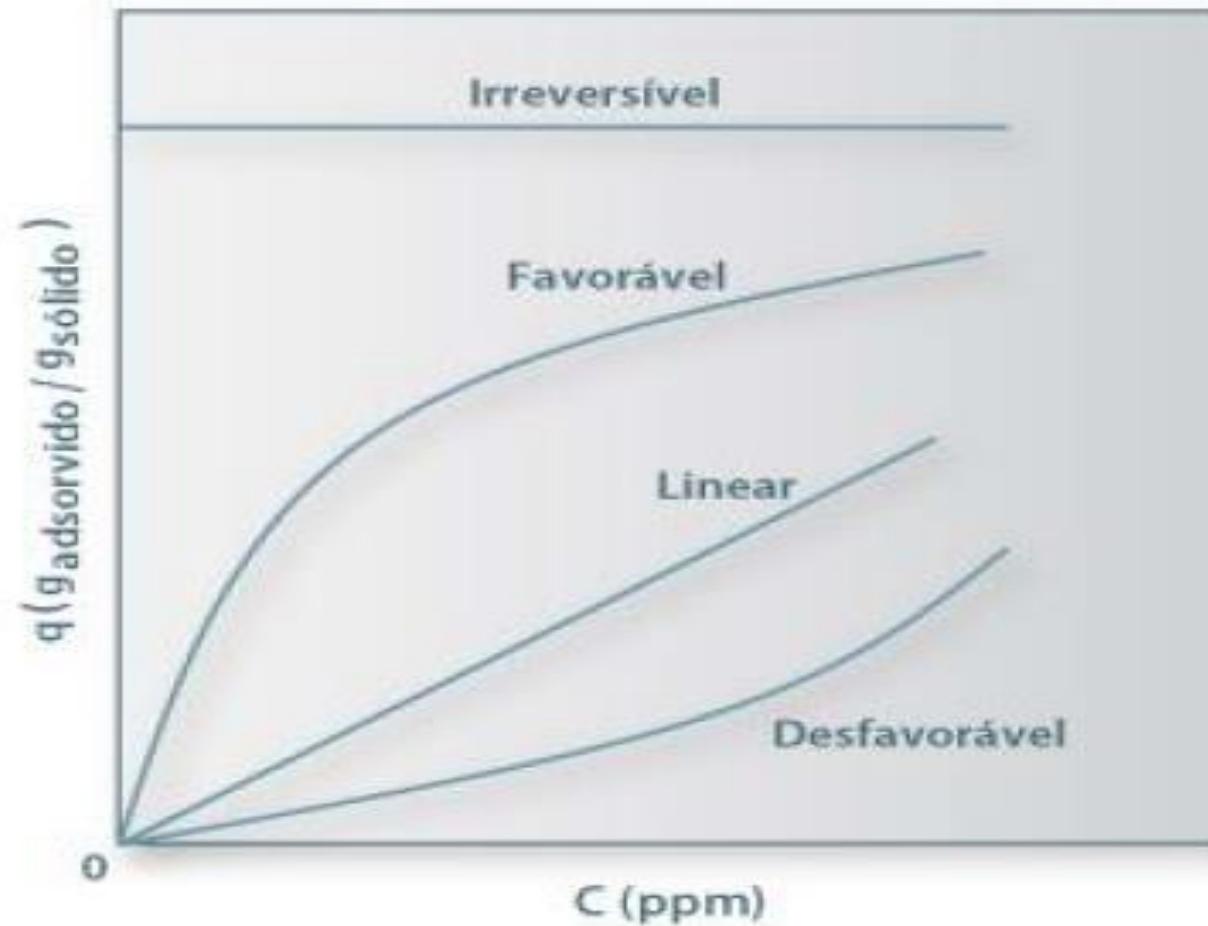
$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ :  
CO<sub>2</sub> removal [3.8Å]

$Ca_{43}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$ :  
air separation [8Å]

# Equilíbrio Termodinâmico da Adsorção

- A partição do soluto entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases baseado em princípios termodinâmicos.
- A maneira mais comum de descrever este equilíbrio é expressar a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente ( $q$ ) em função da concentração do soluto em solução ( $C$ ) à temperatura constante. Uma expressão deste tipo designa-se por isotérmica de adsorção.
- A metodologia experimental para determinar isotérmicas consiste em colocar em contato com a solução de concentração conhecida diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio.
- Após a separação do sobrenadante por filtração, avalia-se quantitativamente a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de equilíbrio em solução. A representação gráfica de  $q$  vs  $C$  podem apresentar-se de várias formas e constitui informação relevante para o processo de adsorção em coluna.

# Equilíbrio Termodinâmico da Adsorção

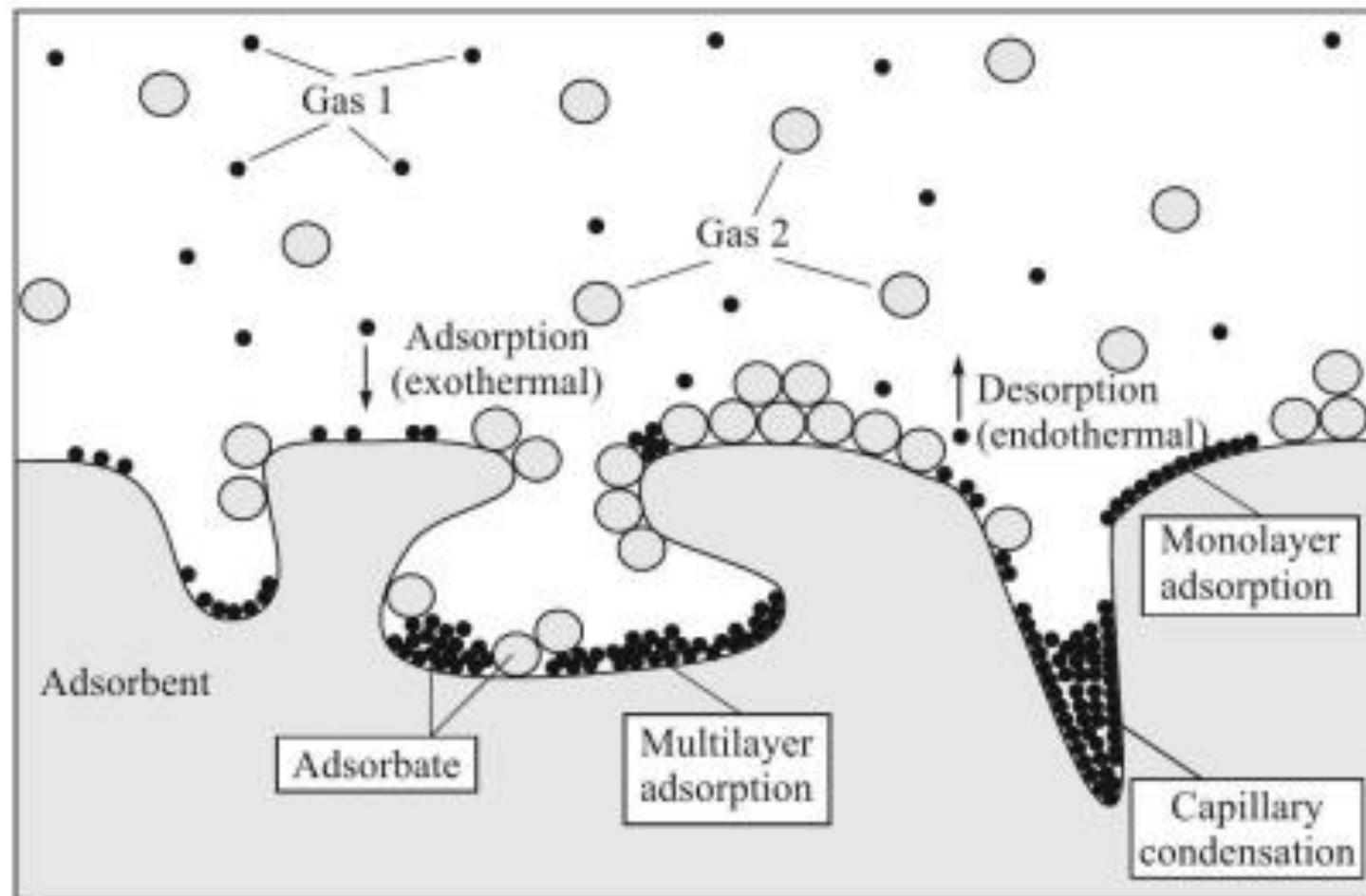


Isotermas de adsorção mais comuns

Tipos de isotermas:  $q$  é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C$  é a concentração de equilíbrio.

## Isotermas de adsorção

- **Isotermas lineares:** que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção.
- **Isotermas côncavas:** são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.
- **Isotermas convexas:** são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isotermia é favorável.



# Equilíbrio Termodinâmico da Adsorção

## Sistemas gás-sólido

### Adsorção de único componente a partir de soluções diluídas

- Como a concentração de adsorbato na solução é baixa, a quantidade de moléculas que adsorvem é pequena e estas encontram-se bem distribuídas na superfície do sólido adsorvente.
- Assim, a presença de uma molécula não influencia na adsorção de outra molécula e a concentração do soluto no adsorvente sólido ( $C_s$ ) é proporcional à concentração do soluto na solução fluida ( $C$ ):

$$C_s = K_a \cdot C$$

- Essa expressão é análoga a lei de Henry, sendo que nos sistemas gás-sólido, a constante de proporcionalidade obedece a Lei de Hoff:

$$K_a = K_0 \cdot e^{-\Delta H / RT}$$

- Em que  $\Delta H$  é a variação de entalpia por mol de adsorvente devido à transferência do soluto da fase gasosa para a fase adsorvente.

# ISOTERMAS DE LANGMUIR

- Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa.
- O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.
- Utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção.
- São utilizadas as seguintes aproximações:
  - A adsorção é monomolecular;
  - A superfície é energeticamente homogênea;
  - Não existe interação entre as partículas adsorvidas.

# ISOTERMAS DE LANGMUIR

- A altas concentrações de soluto, a taxa de adsorção vai diminuindo por falta de sítios vazios para novas moléculas adsorverem. Assim, a taxa de adsorção se torna proporcional a quantidade de sítios ainda vazios, bem como à concentração do soluto na solução mãe.
- Quando algumas moléculas têm energia de ativação suficiente, elas se soltam do sólidos, ocasionando o processo de dessorção. O equilíbrio dinâmico é atingido quando as taxas de adsorção e dessorção se igualam.
- Hipóteses:
  - Como admite-se a formação de monocamada de moléculas sobre o sólido, a energia de adsorção é a mesma em toda a superfície
  - A adsorção ocorre em sítios fixos e as partículas não trocam de sítio
  - Não há interações entre moléculas adjacentes na superfície do adsorvente

## Isotermas de Langmuir

$$\frac{C_s}{C_{sm}} = \frac{B_1 P}{1 + B_1 P}$$

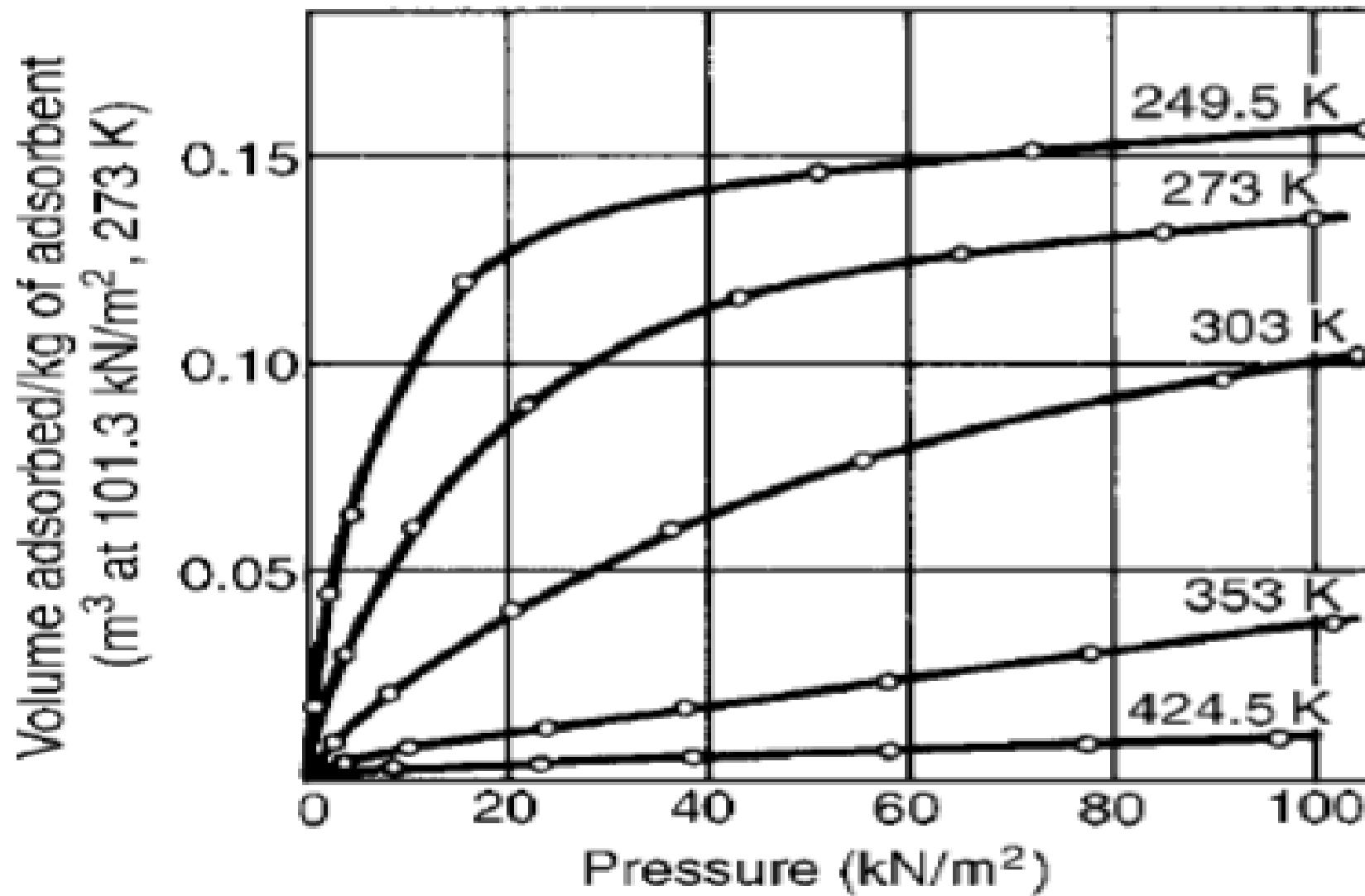
Forma linear

$$\frac{P}{C_s} = \frac{P}{C_{sm}} + \frac{1}{B_1 C_{sm}}$$

- $C_s$  é a concentração do soluto na fase adsorvente
- $C_{sm}$  é a concentração do soluto na fase adsorvente quando a monocamada está completa
- $P$  é a pressão parcial do soluto na fase gasosa
- $B_1 = B_0 / RT$
- $B_0 = k_0 / k'_1$ : razão entre as constantes de velocidade de adsorção nos sítios vazios ( $k_0$ ) e a constante de velocidade de dessorção da monocamada ( $k'_1$ ).

# Equilíbrio Termodinâmico da Adsorção

## Sistemas gás-sólido



## ISOTERMAS BET

- Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir.
- Introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, que admitem a possibilidade de uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra.

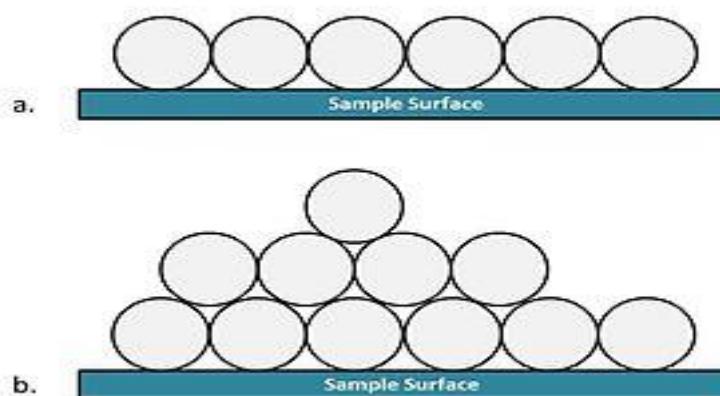


Figura (a) demonstra a adsorção de uma única camada (teoria de Langmuir) e figura (b) apresenta o modelo de multicamadas (método BET)

## ISOTERMAS BET

### ➤ Hipóteses:

- Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos.
- Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Considera-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida.
- Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- A entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação.

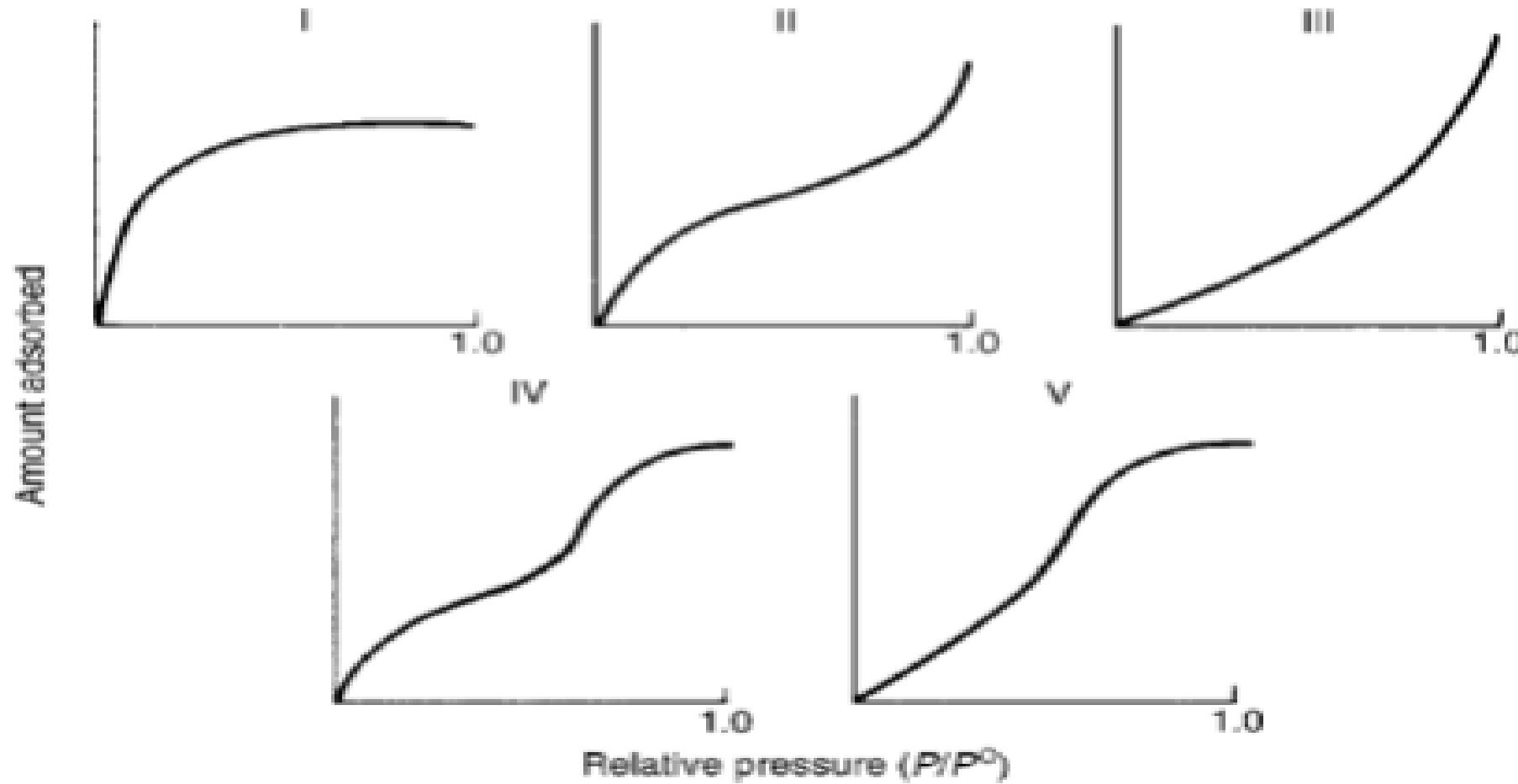
## ISOTERMAS BET

➤ Ajusta todos os 5 formatos encontrados experimentalmente, sendo que só os sistemas gás sólidos apresentam todos os 5 formatos.

➤ Hipóteses:

- Não há interações entre moléculas adjacentes na superfície do adsorvente
- A adsorção ocorre em sítios fixos e as partículas não trocam de sítio
- Admite que há possibilidade de formação de várias camadas na adsorção em diferentes posições do sólido, o que implica que as moléculas podem adsorver tanto sobre a superfície do sólido quanto ou sobre uma camada de moléculas.

# ISOTERMAS BET



## ISOTERMAS BET

$$\frac{V_s}{V_s^1} = B_2 \frac{P}{P^0} \frac{[1 - (n + 1)(P/P^0)^n + n(P/P^0)^{n+1}]}{(1 - P/P^0)[1 + (B_2 - 1)(P/P^0) - B_2(P/P^0)^{n+1}]}$$

- $V_s$  é o volume total de soluto adsorvido por área superficial de 1 unidade de massa de adsorvente
- $V_s^1$  é o volume de soluto contido na monocamada espalhada pela área superficial de 1 unidade de massa de adsorvente
- $P$  é a pressão parcial do soluto na fase gasosa
- $P^0$  é a pressão de vapor de saturação
- $n$  é o número de camadas adsorvidas
- $B_2$  é a constante que relaciona o aumento da área superficial das camadas com a área superficial inicial do sólido

## ISOTERMAS BET

$$\frac{V_s}{V_s^1} = B_2 \frac{P}{P^0} \frac{[1 - (n + 1)(P/P^0)^n + n(P/P^0)^{n+1}]}{(1 - P/P^0)[1 + (B_2 - 1)(P/P^0) - B_2(P/P^0)^{n+1}]}$$

- Quando  $n=1$ , adsorção em monocamada → equação reduz a equação de Langmuir
- Quando  $n=\infty$ ,  $(P/P^0)^n$  aproxima de zero e a equação anterior tem a forma linear:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V^1 B_2} + \frac{B_2 - 1}{V^1 B_2} \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

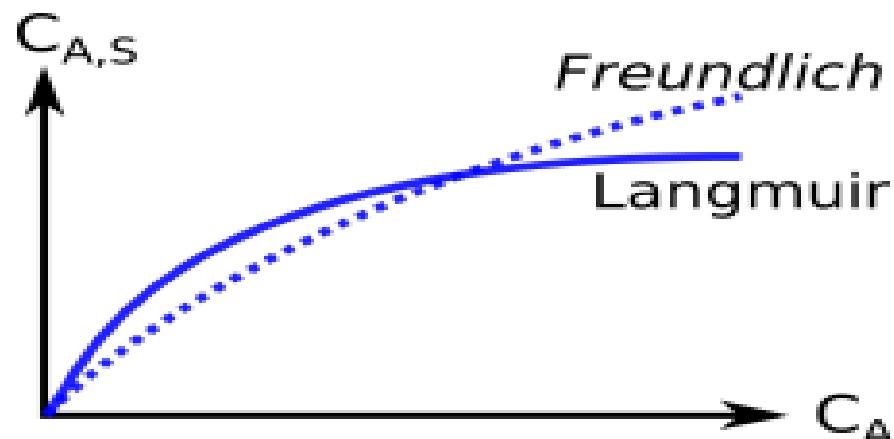
- Ajuste linear → Equação de BET → pode-se determinar os valores de  $V^1$  (volume de soluto na monocamada) e  $B_2$  (constante que relaciona o aumento da área superficial).

- Adsorção de líquidos: menos compreendida que a adsorção de gases.
- Em princípio, as equações derivadas de gases podem ser aplicadas a sistemas líquidos (exceto quando ocorre a condensação capilar).
- Equação de isoterma mais usada para líquido → Freundlich.

## ISOTERMA DE FREUNDLICH

$$C_s' = \alpha_2 (C^*)^{1/n}$$

- $C_s'$  - massa de soluto adsorvido/massa de sólido adsorvente
- $C^*$  - concentração de soluto na solução líquida em equilíbrio com a fase adsorvente
- $\alpha_2$  - constante



# Isotermas de adsorção

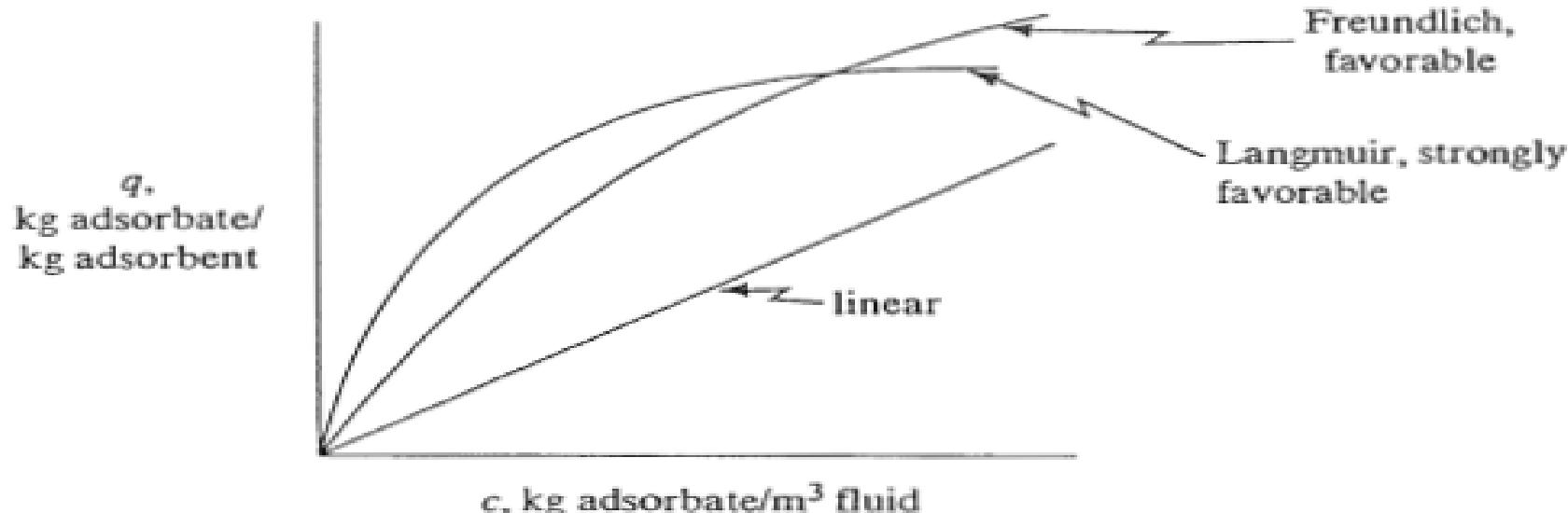


FIGURE 12.1-1. Some common types of adsorption isotherms.

- Isotermia linear:  $q = Kc$
- Isotermia de Freundlich:  $q = Kc^n$
- Isotermia de Langmuir:  $q = \frac{q_0 c}{K + c}$

## Isotermas

Langmuir	não linear: $q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_{máx}$ : quantidade máxima de adsorção (mg/g)	LANGMUIR (1916)
	linear: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} + \frac{1}{q_{máx} K_L} \frac{1}{C_e}$	$K_L$ : constante de equilíbrio de Langmuir	MELO <i>et al.</i> (2020)
Freundlich	não linear: $q_e = K_F C_e^{1/n}$	$n$ : constante de Freundlich	FREUNDLICH (1906)
	linear: $\log (q_e) = \frac{1}{n} \log (C_e) + \log (K_F)$	$K_F$ : constante de equilíbrio de Freundlich (mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup>	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)
Sips	não linear: $q_e = \frac{q_{máx} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$	$q_{máx}$ : quantidade máxima de adsorção (mg/g)	SIPS (1948)
	linear: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} + \frac{1}{q_{máx} K_S} \left(\frac{1}{C_e}\right)^\gamma$	$\gamma$ : parâmetro de heterogeneidade $K_S$ : constante de equilíbrio de Sips ((L/mg) $^\gamma$ )	KUMARA <i>et al.</i> (2014) MELO <i>et al.</i> (2020)

## PRINCIPAIS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Redlich-Peterson	não linear: $q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	$\alpha_R$ : constante de Redlich-Peterson ((L/mg) $^\beta$ )	REDLICH & PETERSON (1958)
	linear: $\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(\alpha_R) + \beta \ln(C_e)$	$\beta$ : expoente de Redlich-Peterson, varia de 0 a 1	KUMARA <i>et al.</i> (2014)
		$K_R$ : constante de equilíbrio de Redlich-Peterson (L/g)	MELO <i>et al.</i> (2020)

## Exemplo 1:

Você deve projetar um adsorvedor batelada para remover um contaminante orgânico (A), de 400 L de uma solução aquosa contendo 0,05 g/L do contaminante. Para facilitar, você fez um experimento em escala de bancada com uma solução de 1 litro na mesma concentração (0,05 g/L) e 3 g de um adsorvente. No experimento em escala de bancada você encontrou que 96% do contaminante foi removido. É necessário remover 99% do contaminante no projeto de larga escala.

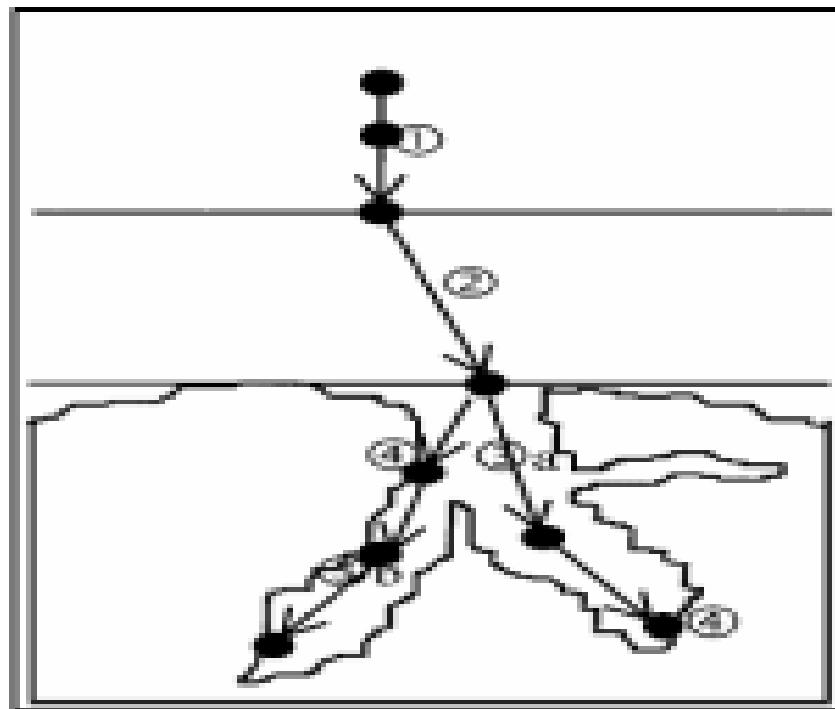
Você pode supor que uma isoterma linear pode ser aplicada.

Para o sistema de larga escala:

1. No final da batelada, qual será a concentração da solução no adsorvedor e a concentração de A no adsorvente?
2. Quanto adsorvente será necessário?

# CINÉTICA DE ADSORÇÃO

- As leis cinéticas permitem estudar o comportamento do processo em regime transiente, ou seja, em condições de não-equilíbrio, durante o qual se desenvolvem perfis de concentração do soluto através do filme da interface sólido-fluido e no interior das partículas do adsorvente. Podem distinguir-se 4 etapas sucessivas de transferência de massa:



1- transferência de massa externa do seio da solução (com concentração  $C$ ) para o filme ao redor da partícula, que na interface do filme tem concentração  $C_i$ . Nesse caso, o fluxo de transferência de massa ( $N$ ) é:

$$N = k_F (C - C_i)$$

Onde  $k_F$  é o coeficiente convectivo de TM

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

- 2- transferência através do filme (difusão externa);
- 3- transferência através da estrutura de poros do adsorvente (difusão interna) e que, pode combinar a difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e a difusão ao longo da superfície do adsorvente. O fluxo de massa na parede do sólido para o interior dos poros para uma partícula esférica de raio  $r_i$ :

$$N = -D_e \frac{C_s}{r_i}$$

Onde  $C_s$  é a concentração de soluto no sólido e  $D_e$  é o coeficiente de difusividade efetiva do soluto

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

4- adsorção sobre a superfície interna intraparticular envolvendo diferentes mecanismos, tais como, adsorção física, adsorção química, permuta iônica, complexação e precipitação química. Para um caso mais simples (1 componente) a taxa de adsorção do soluto A pode ser escrita como:

$$r_A = k_1 C (C_{s,\max} - C_s) - k_2 C_s$$

Onde:  $C_{s,\max}$  é a concentração máxima de A no adsorvente;

$C_s$  é a concentração de A retida no adsorvente;

$k_1, k_2$  são as constantes de velocidade de adsorção e dessorção respectivamente.

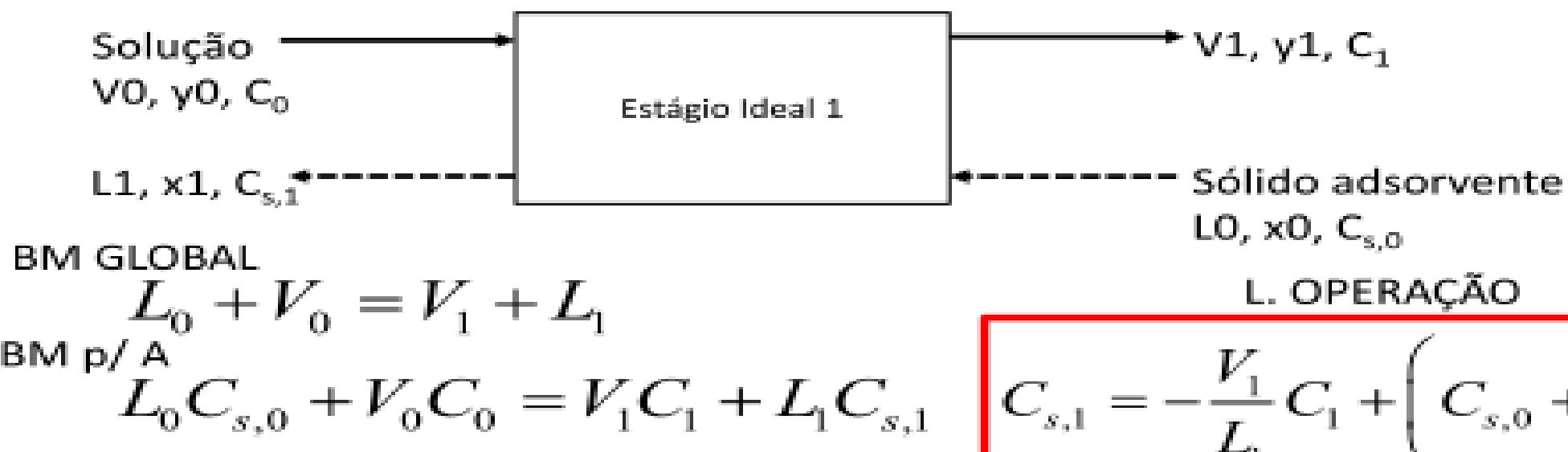
► Geralmente, a transferência de massa externa controla o processo de adsorção, assim, pode-se assumir que o equilíbrio é atingido durante a adsorção no estágio.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referências
<i>Cinética</i>			
Pseudo-primeira ordem	não linear: $q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$	$q_1$ : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g)	LAGERGREN (1898)
	linear: $\ln(q_1 - q_t) = \ln(q_1) - k_1 t$	$k_1$ : constante da taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem	MELO <i>et al.</i> (2020)
Pseudo-segunda ordem	não linear: $q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}}$	$q_2$ : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg/g)	HO & MCKAY (1998)
	linear: $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_2} + \frac{1}{k_2 q_2^2}$	$k_2$ : constante da taxa de reação do modelo de pseudo-segunda ordem	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)
Elovich	não linear: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	$\alpha$ : taxa inicial de adsorção (mg/mg.min)	ZELDOWITSCH (1934)
	linear: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\beta$ : constante de dessorção relacionada à dimensão de cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2020)
<b>PRINCIPAIS MODELOS PARA CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b>			

# Operação da adsorção em estágios

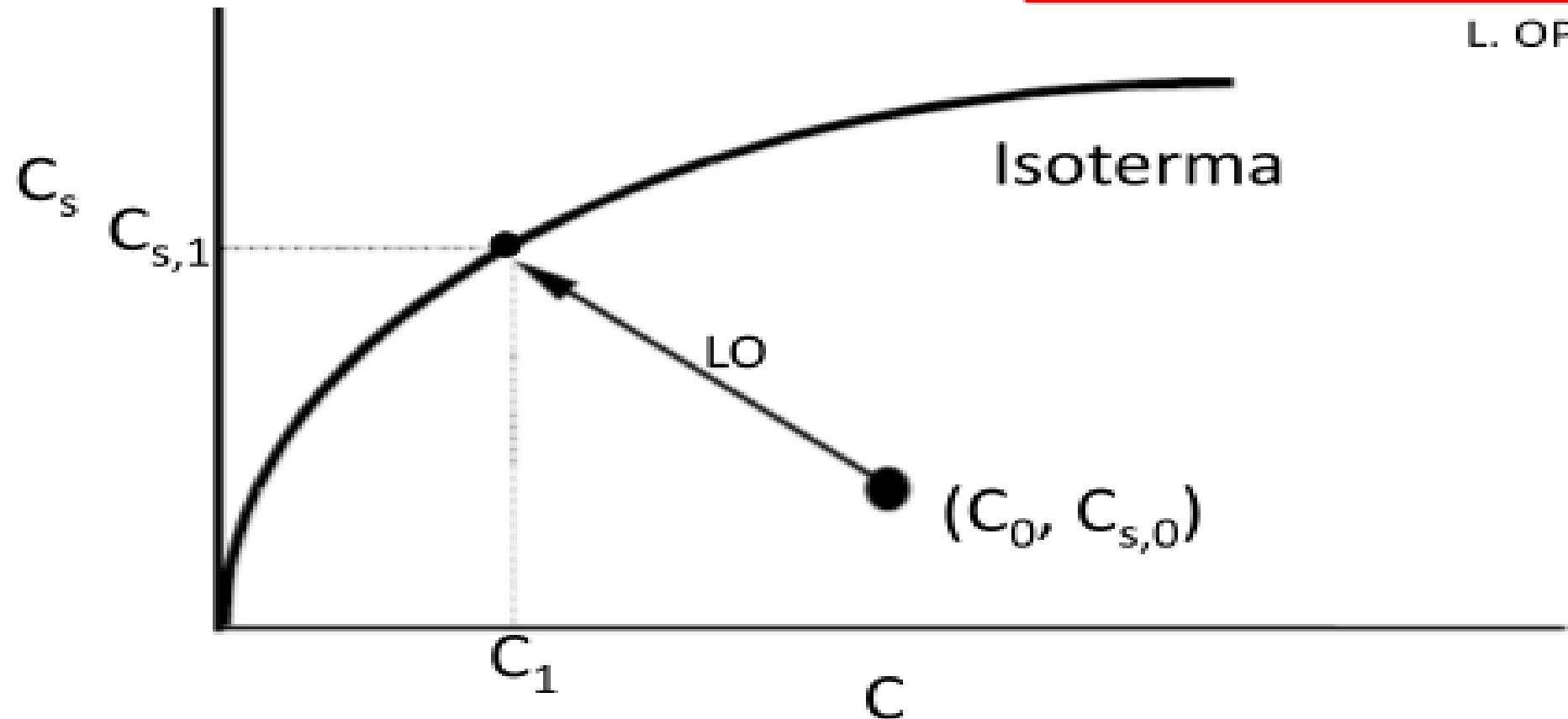
## Único estágio de equilíbrio

- Esse é o método mais simples de operação.
- De acordo com o esquema a seguir, a corrente fluida contendo o soluto e a corrente de alimentação do sólido entram em contato em um estágio que proporciona um contato eficiente entre as fases, acarretando na transferência de massa do soluto para o sólido, de forma que as correntes que deixam o estágio estejam em equilíbrio (estágio ideal).



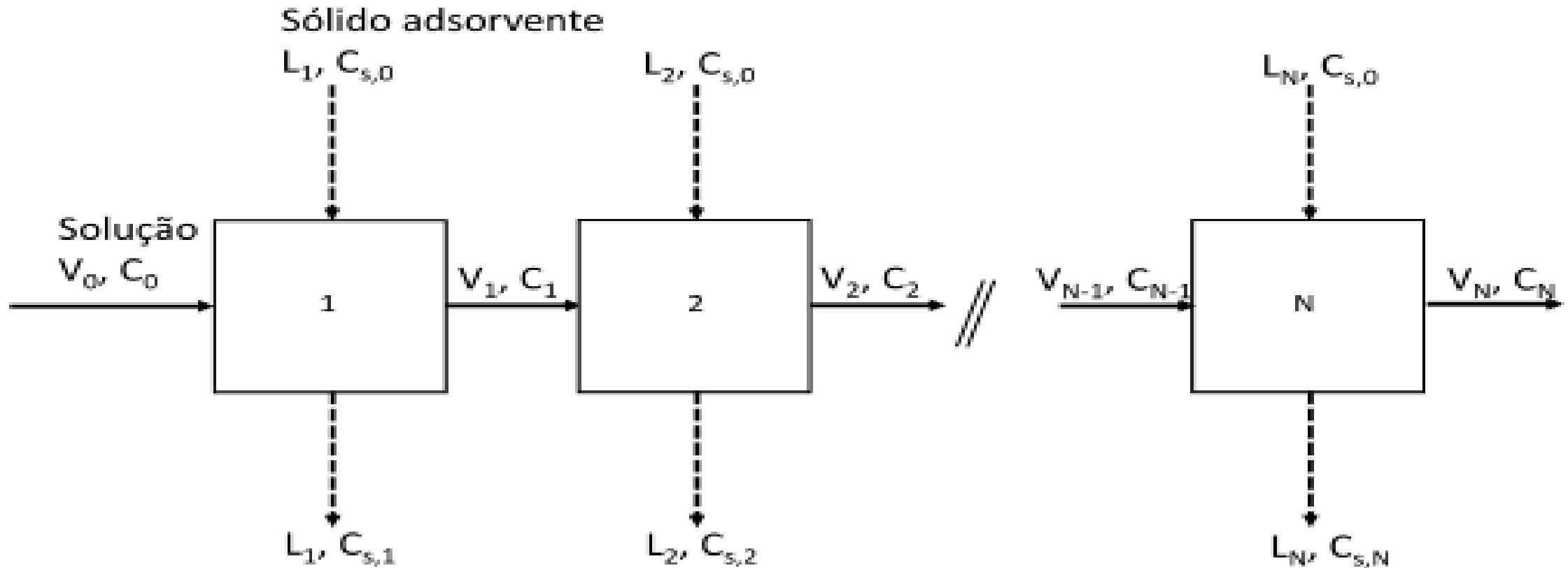
$$C_{s,1} = -\frac{V_1}{L_1} C_1 + \left( C_{s,0} + \frac{V_0}{L_1} C_0 \right)$$

L. OPERAÇÃO



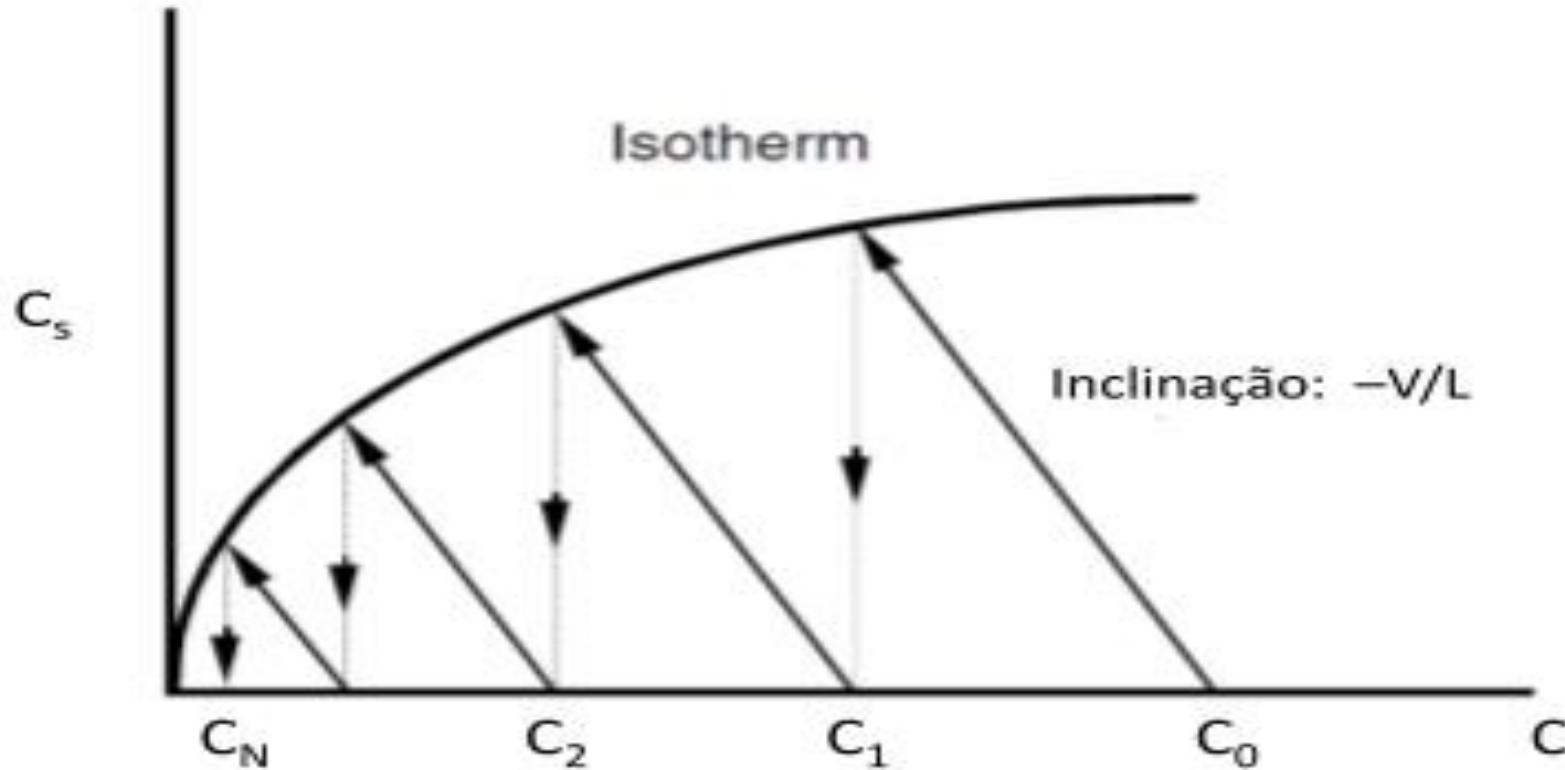
# Operação da adsorção em estágios

## Estágios de equilíbrio em série



A partir do balanço de massa para um estágio genérico  $i$ , temos as  $i$  linhas de operação

$$C_{s,i} = -\frac{V_i}{L} C_i + \left( C_{s,0} + \frac{V_0}{L} C_{i-1} \right)$$

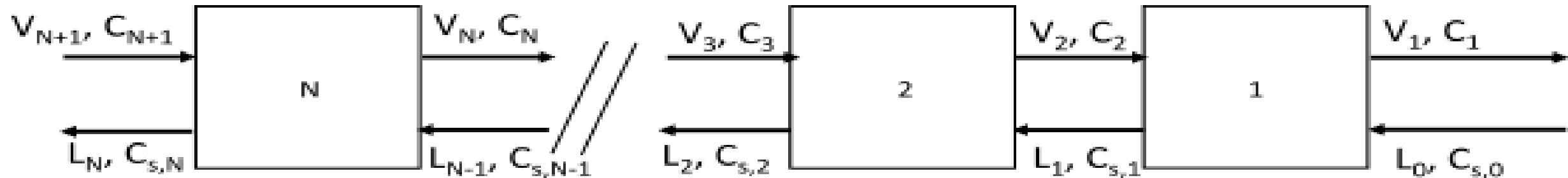


A partir do balanço de massa para um estágio genérico  $i$ , temos as  $i$  linhas de operação

$$C_{s,i} = -\frac{V_1}{L}C_i + \left( C_{s,0} + \frac{V_0}{L}C_{i-1} \right)$$

# Operação da adsorção em estágios

## Múltiplos estágios em contracorrente



BM GLOBAL

$$L_0 + V_{N+1} = V_1 + L_N$$

BM p/ A

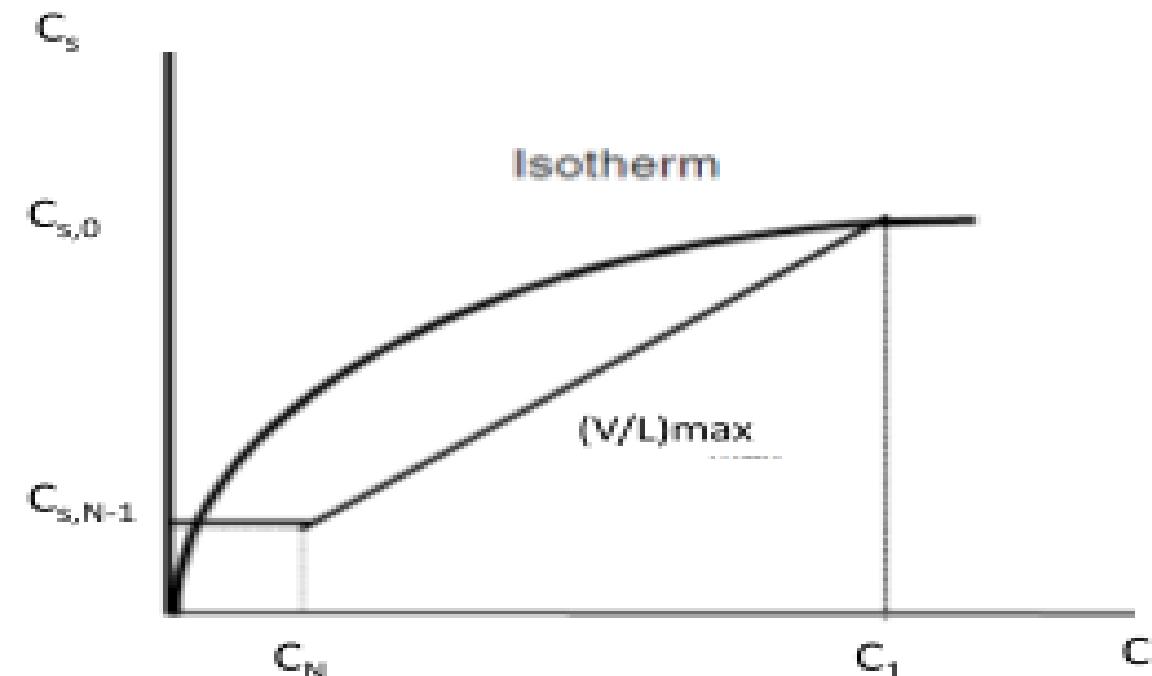
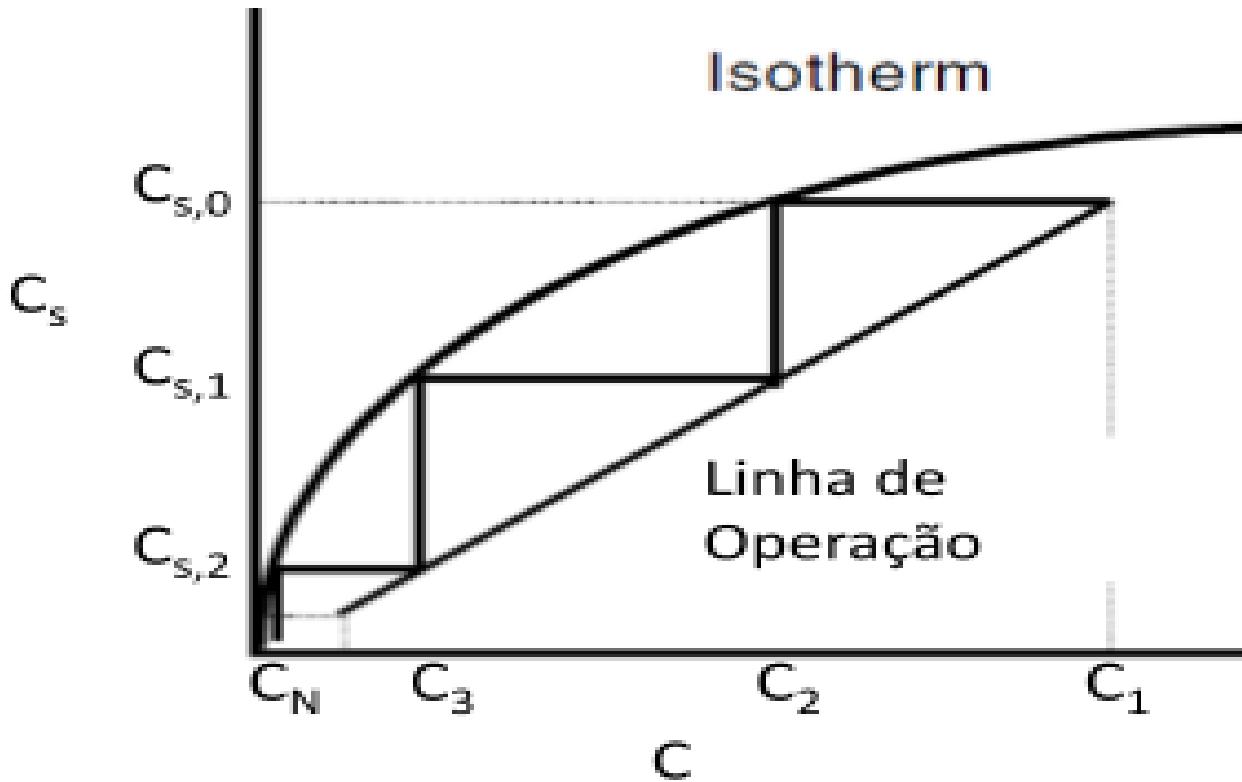
$$L_0 C_{s,0} + V_{N+1} C_{N+1} = V_1 C_1 + L_N C_{s,N}$$

L. OPERAÇÃO

$$C_{s,n} = \frac{V}{L} C_{n+1} + \left( C_{s,0} - \frac{V}{L} C_1 \right)$$

## L. OPERAÇÃO

$$C_{s,n} = \frac{V}{L} C_{n+1} + \left( C_{s,0} - \frac{V}{L} C_1 \right)$$



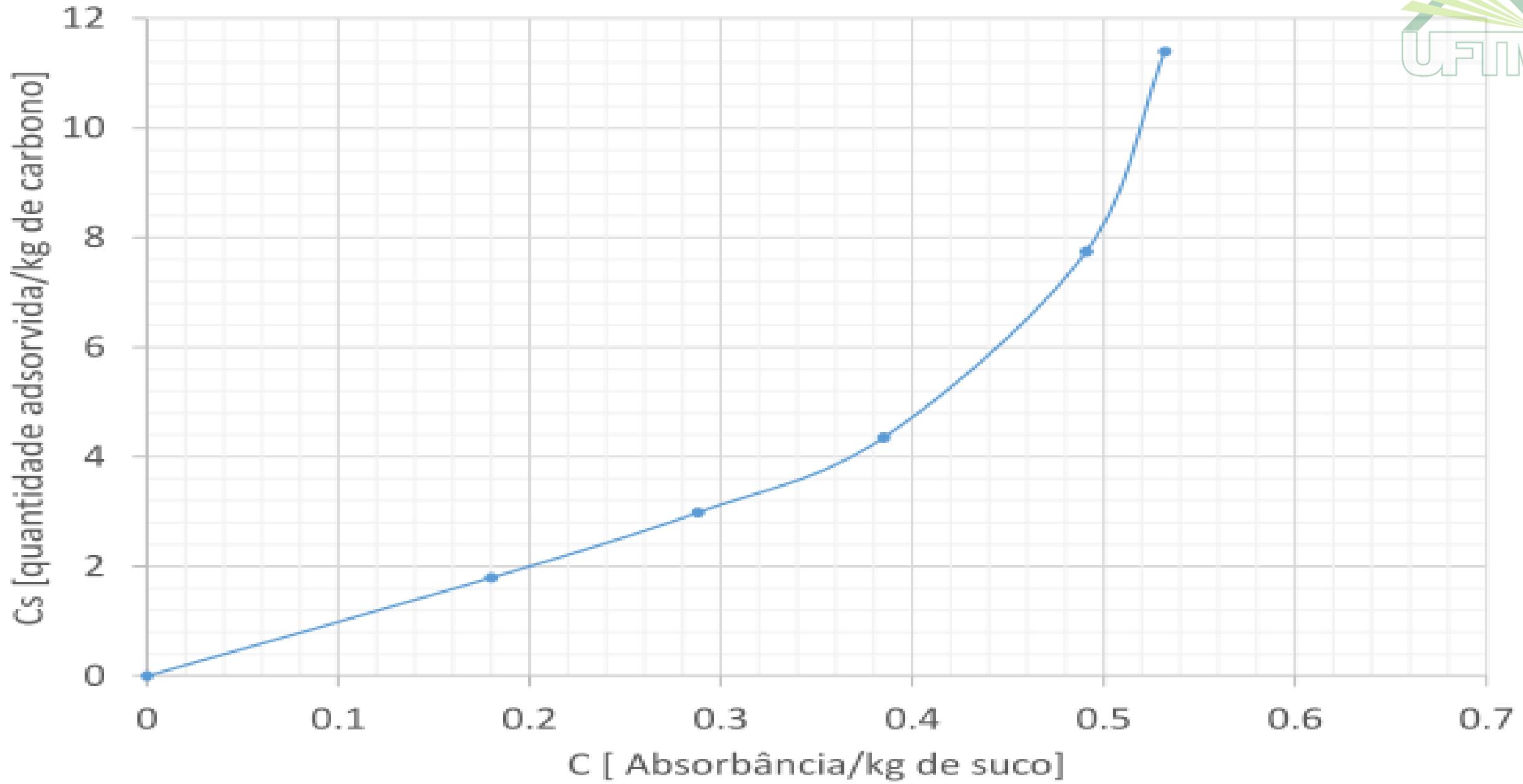
## Exercício 2:

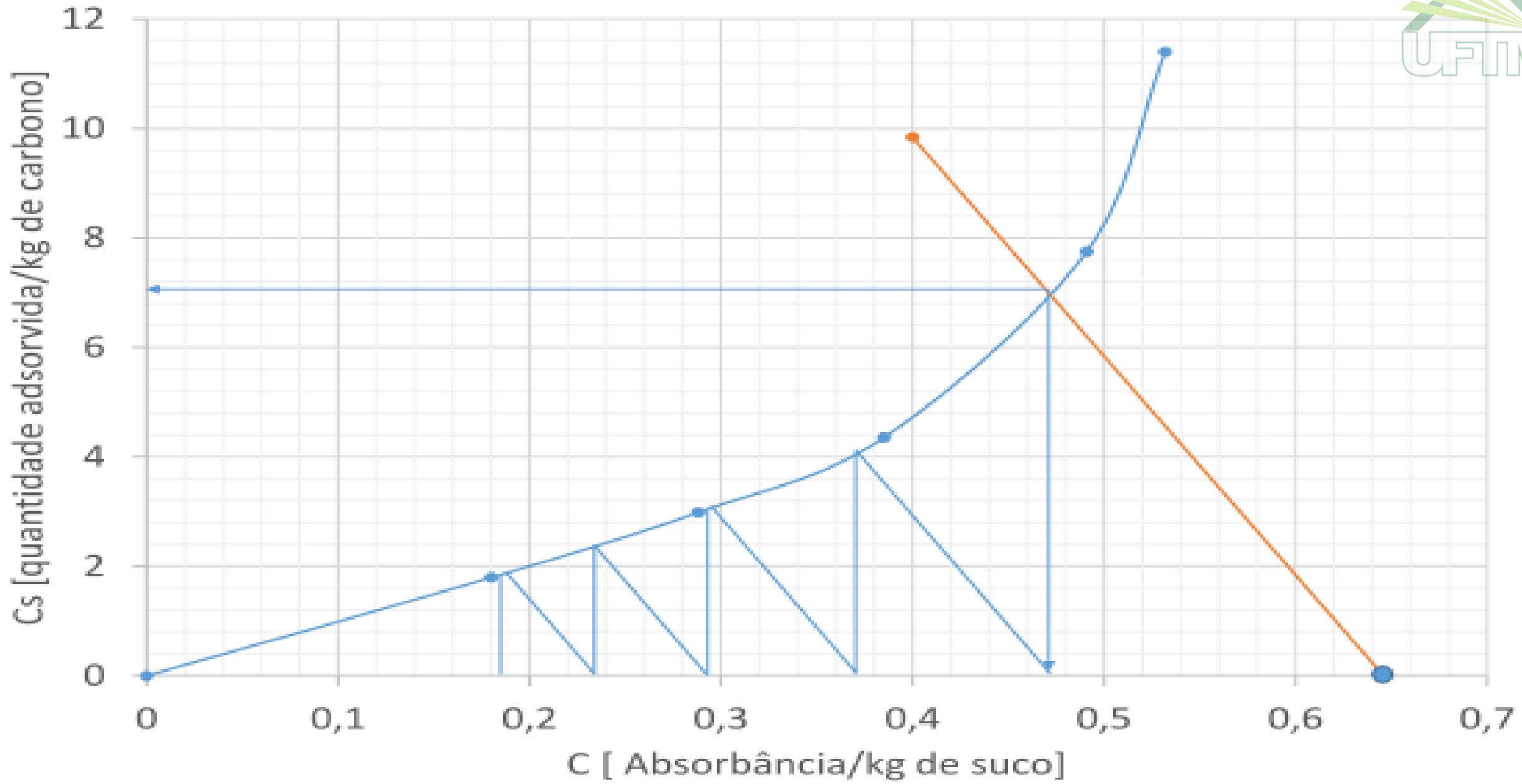
Em uma série de experimentos em laboratório, diferentes quantidades de carbono ativado foram adicionadas a uma solução com 10 ° Brix de suco, que corresponde a uma absorbância de 0,646, até que o equilíbrio fosse atingido, obtendo os seguintes dados.

$A_{420}$	0.646	0.532	0.491	0.385	0.288	0.180
$b$	0	0.01	0.02	0.06	0.12	0.26

Em que  $A_{420}$  é a absorbância/kg de solução e  $b$  é kg de carvão/kg de solução. Determine:

- A isoterma de equilíbrio
- O número de estágios requeridos, em uma operação em repetidos estágios de contato para reduzir a absorbância até 0,200, usando em cada estágio 0,025 kg de carbono/kg de solução de suco.
- A vazão de alimentação de carvão para um leito móvel de multiestágios em contracorrente para tratar 1000 kg de suco/h, se está operando com uma vazão de sólidos o dobro da quantidade mínima, a fim de obter um suco com uma absorbância de 0,2.

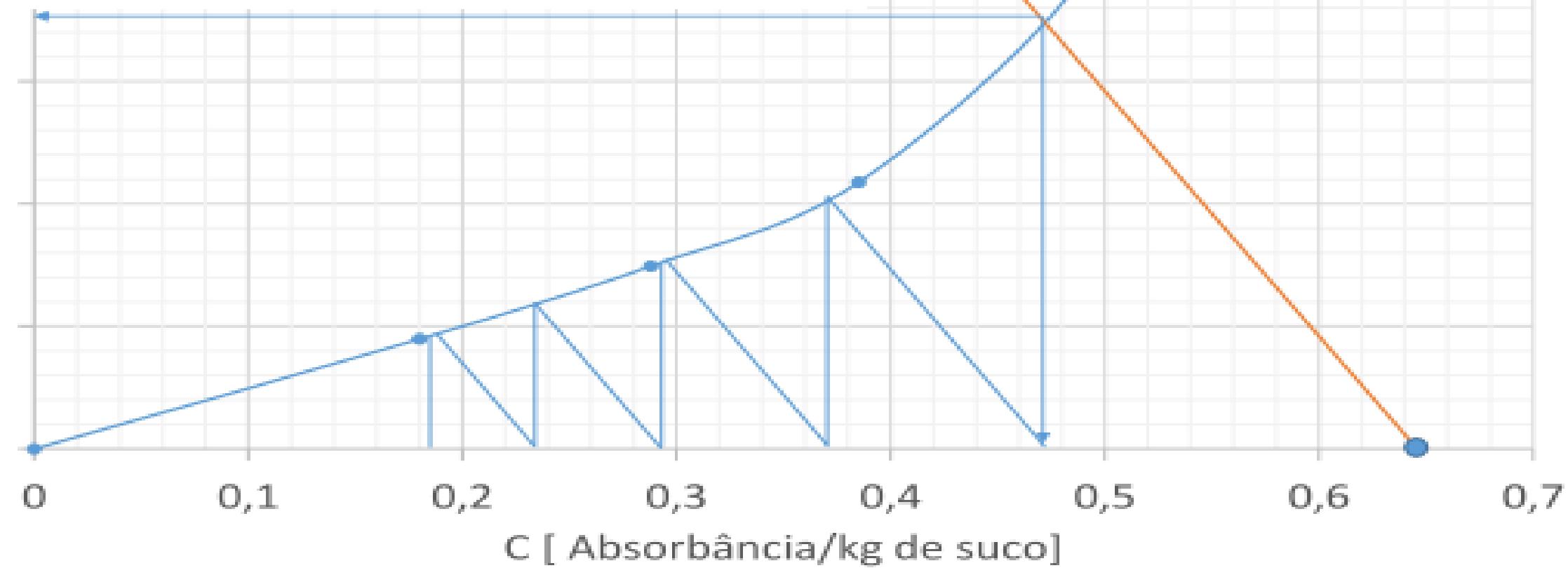


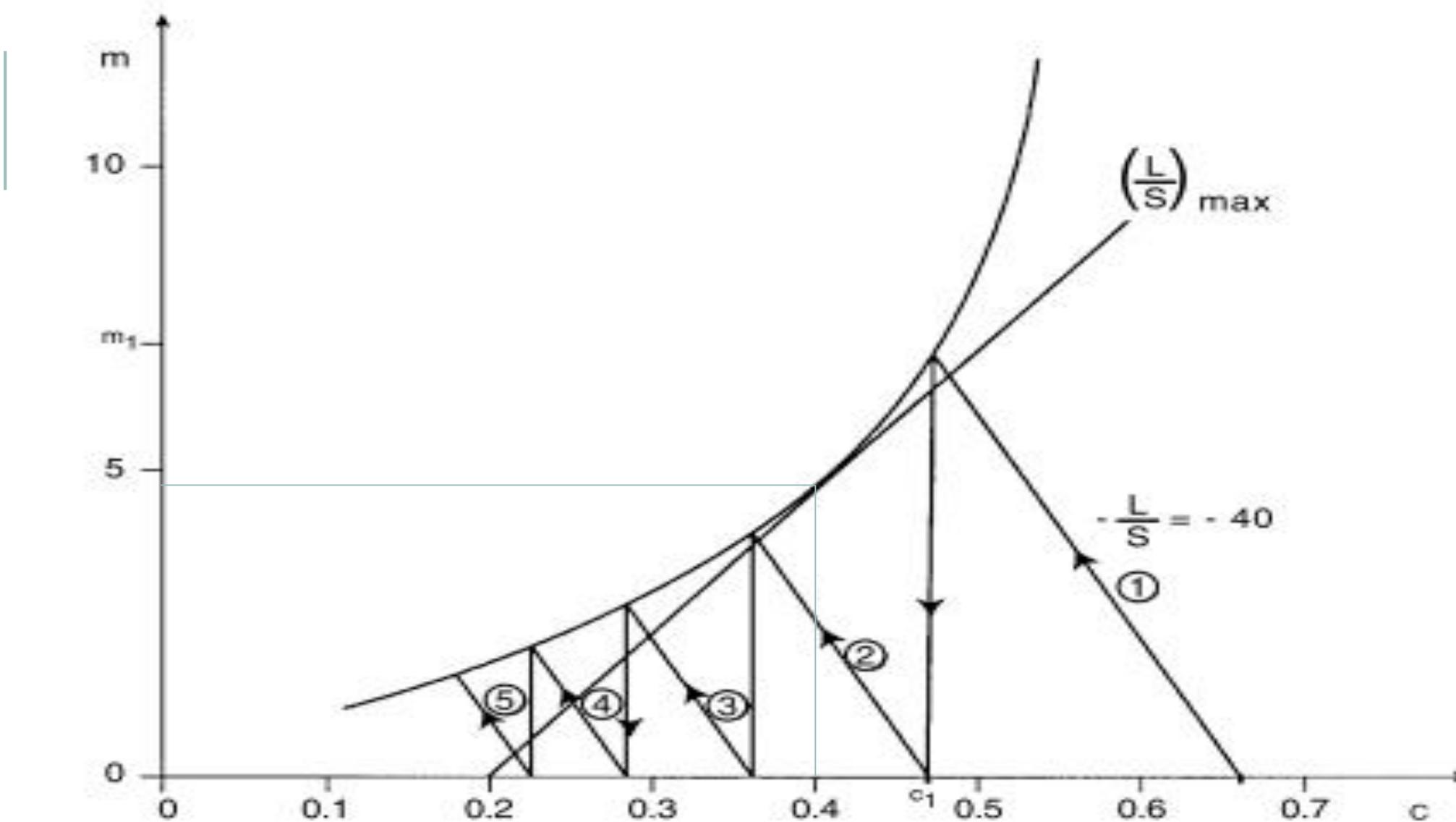


## Concentrations in the Stages

Stage	$C \left( \frac{\text{absorbance}}{\text{kg juice}} \right)$	$m \left( \frac{\text{melan. adsorb.}}{\text{kg carbon}} \right)$
1	0.470	7.1
2	0.365	4.0
3	0.285	2.9
4	0.225	2.2
5	0.180	1.8

$C_s$  [quantidade adsorvida/kg de carbono]

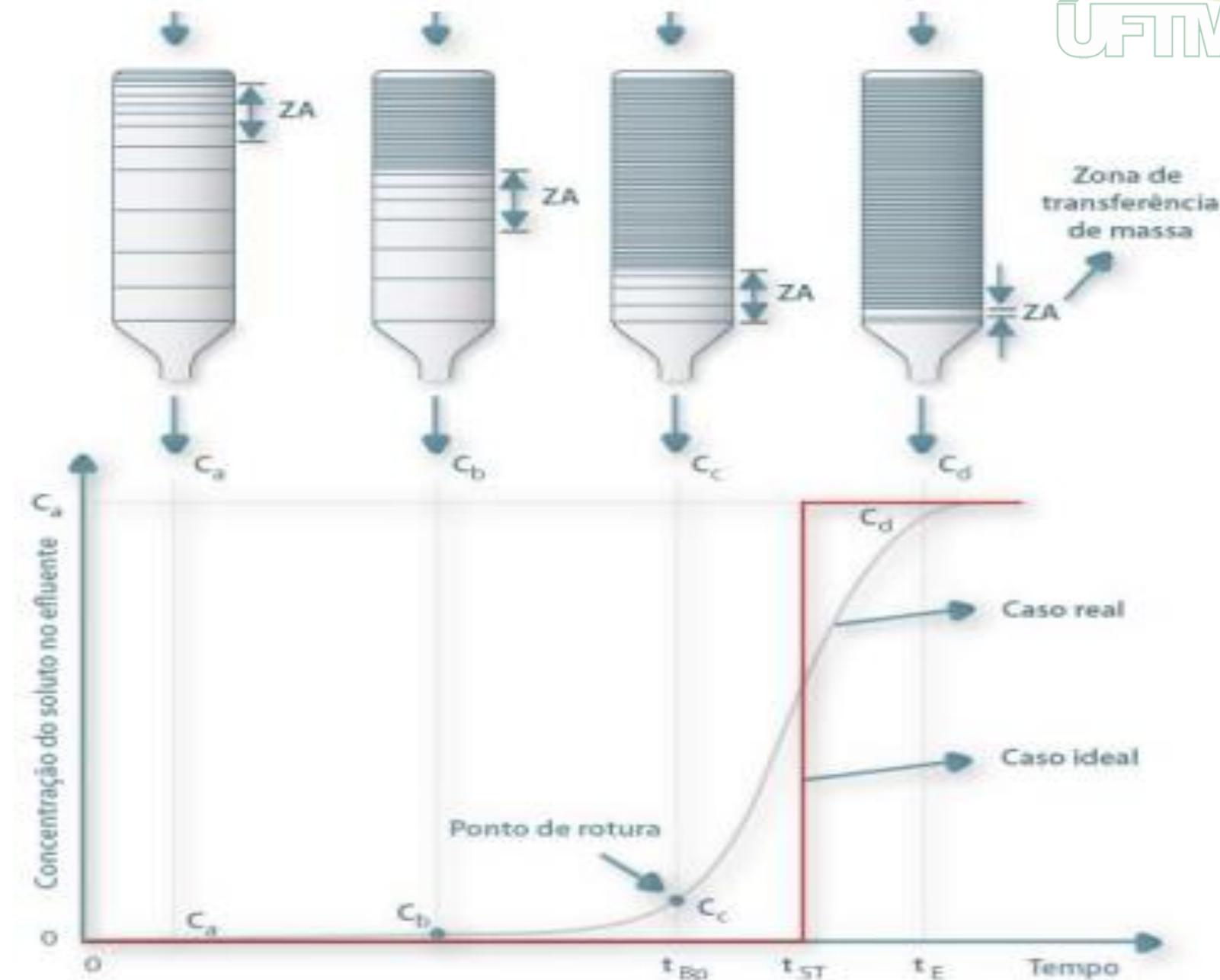


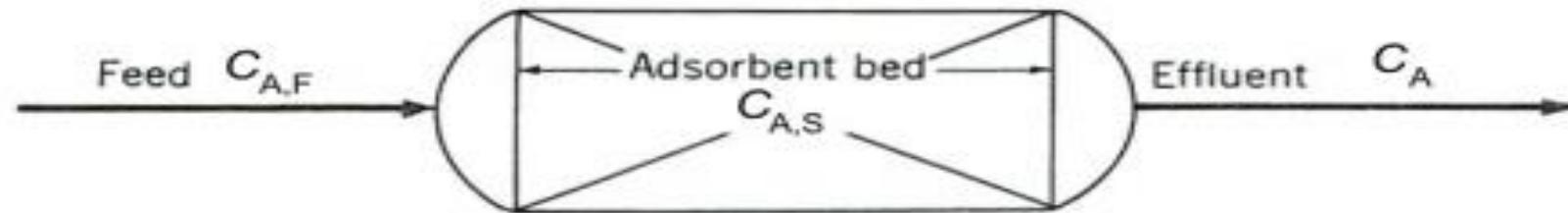


## Adsorção em leito fixo

A maior parte da adsorção tem lugar em uma camada pouco espessa de leito, chamada de zona de adsorção (za), na qual a concentração da solução decresce rapidamente.

Esta zona vai se movendo ao longo do leito com o tempo de operação, como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade muito inferior à velocidade superficial da solução através do leito.



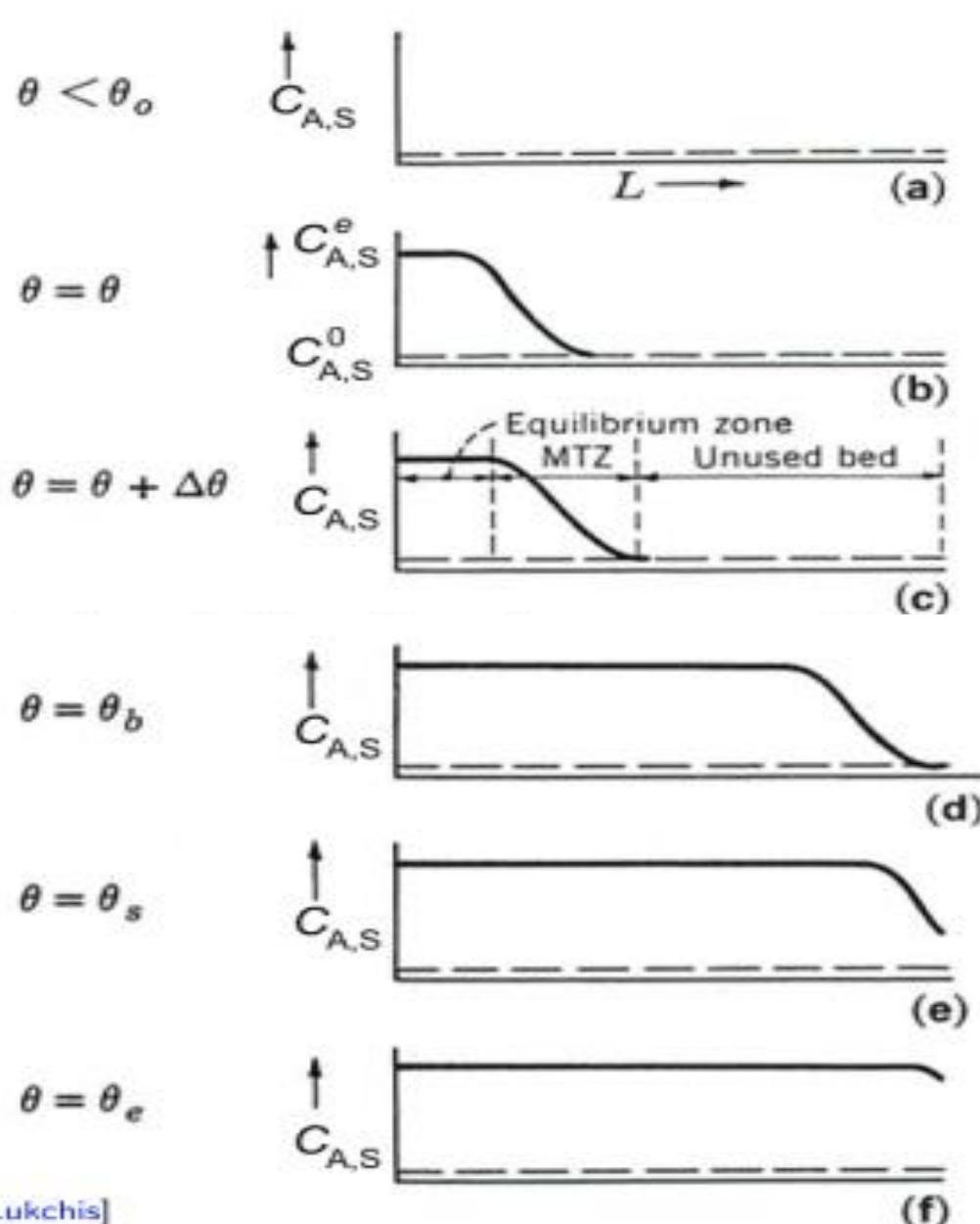


$L$  = length;  $\theta$  = time;  $\theta_0$  = start-up time on a regenerated bed

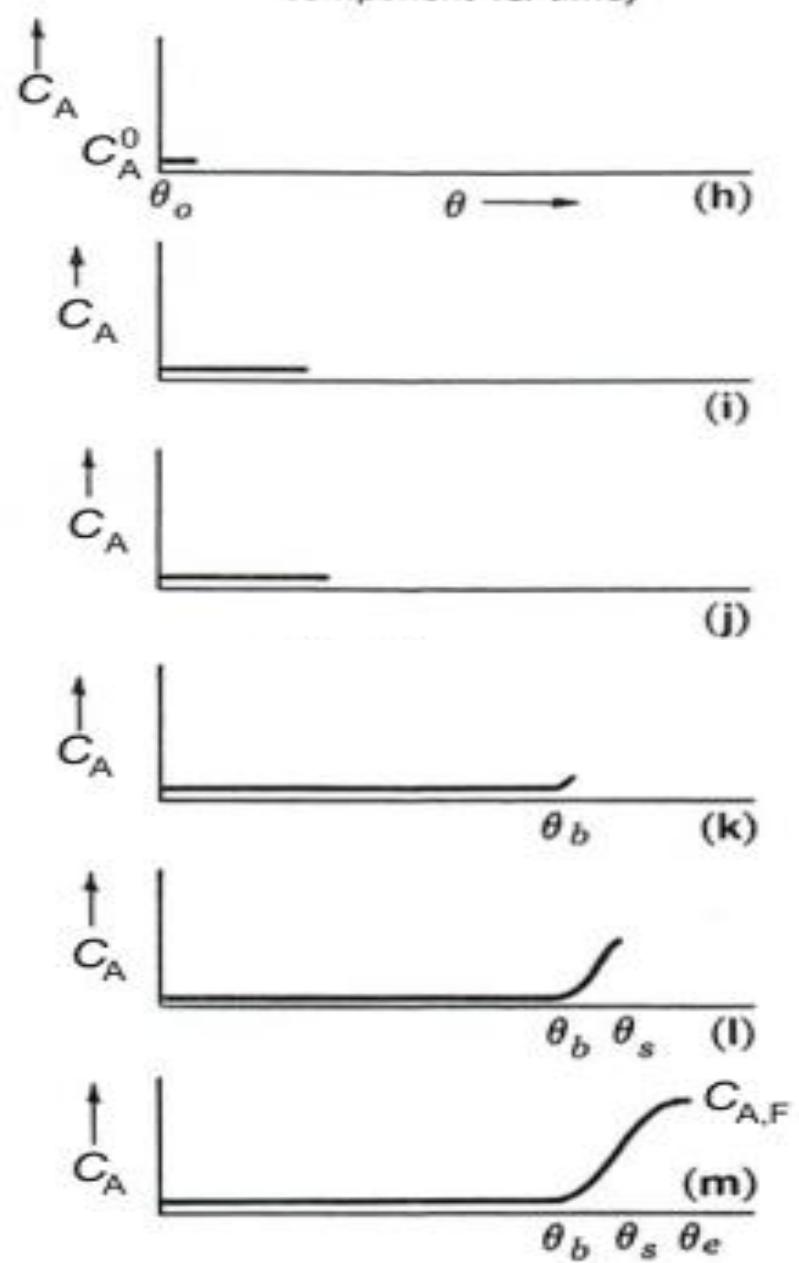
- ▶  $C_{A,S}$  = concentration of adsorbate on adsorbent
- ▶  $C_{A,S}^e$  = concentration at equilibrium on the adsorbent (**equil loading**)
- ▶  $C_{A,S}^0$  = concentration on the regenerated adsorbent at time 0
- ▶  $\theta_b$  = breakthrough time: “*time to stop using the packed bed!*”; usually when  $C_A = 0.05C_{A,F}$
- ▶  $\theta_e$  = the bed at equilibrium time; packed bed is completely used
- ▶  $C_{A,S}$  values are not easy measured; outlet concentration  $C_A$  is easy

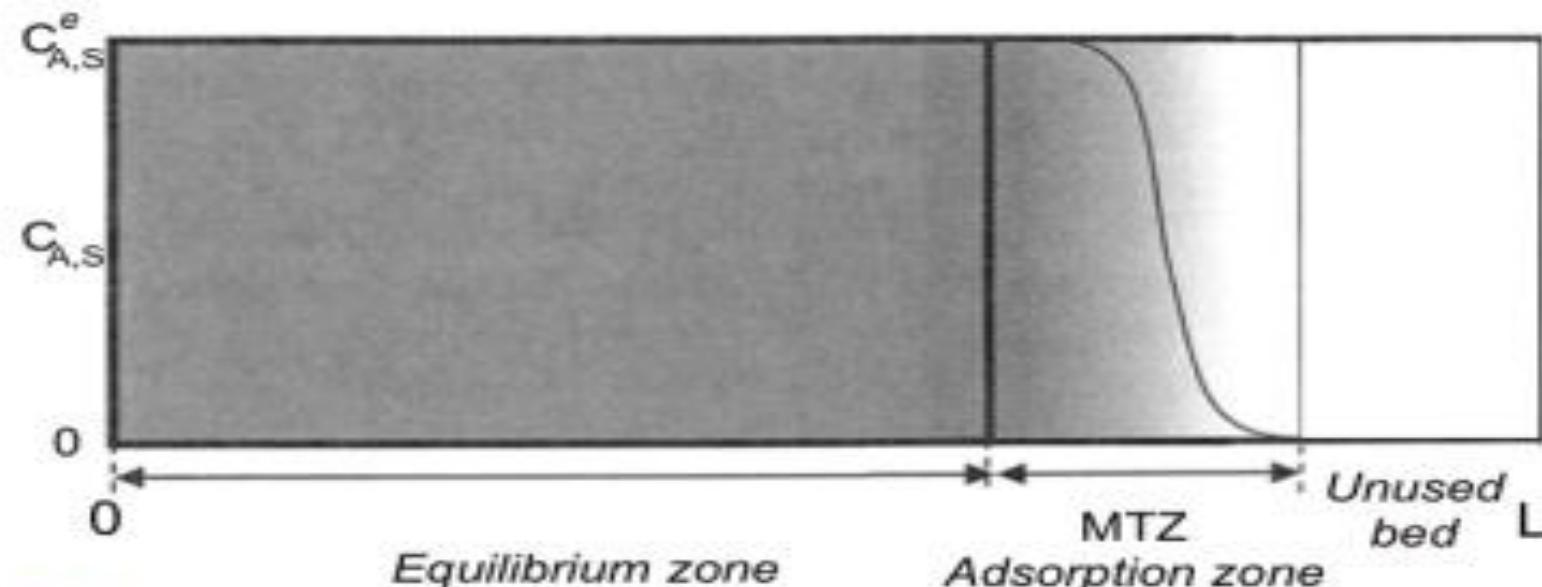
Time

**Analysis of Adsorbent  
(Adsorbent loading vs. bed length)**



**Analysis of Effluent  
(Concentration of sorbable component vs. time)**





[Ghosh (adapted), p144]

- ▶ **MTZ:** mass transfer zone is where adsorption takes place.
- ▶ It is S-shaped: indicates there is mass-transfer resistance and axial dispersion and mixing. Contrast to the ideal shape: is a perfectly vertical line moving through the bed
- ▶ **Equilibrium zone:** this is where the isotherm applies!
- ▶ **Breakthrough:** arbitrarily **defined as time** when either (a) the lower limit of adsorbate detection, or (b) the maximum allowable adsorbate in effluent leaves the bed. Usually around 1 to 5% of  $C_{A,F}$ .

## Capacidade da coluna e scale-up

A capacidade adsorptiva total ou estequiométrica do leito (máxima quantidade de soluto que pode ser adsorvida pelo adsorvente - mg de soluto/L adsorvente) ocorre quando a saturação acontece, e é proporcional a área entre a curva e a linha a  $c/c_0 = 1$ .

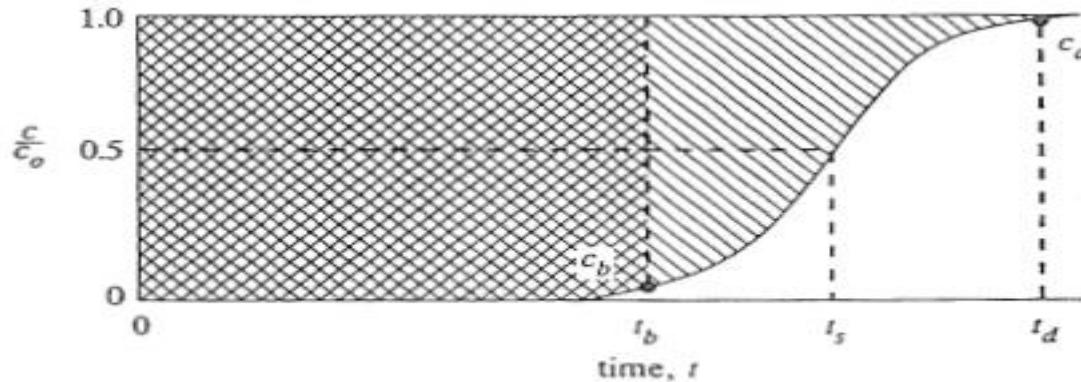


FIGURE 12.3-2. Determination of capacity of column from breakthrough curve.

$t_f$ : tempo equivalente à capacidade total

$$t_f = \int_0^\infty \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$

$t_u$ : tempo equivalente à capacidade útil

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$

$t_u/t_f$ : fração da capacidade total do leito ou comprimento utilizado até o break-point

$H_B$ : comprimento do leito usado até o break-point

$$H_B = \frac{t_u}{t_f} H_T$$

$H_{UNB}$ : comp. do leito não usado (zona de transferência de massa)

$$H_{UNB} = \left(1 - \frac{t_u}{t_f}\right) H_T$$

$H_T$ : comprimento do total do leito

$$H_T = H_{UNB} + H_B$$

## Exercício:

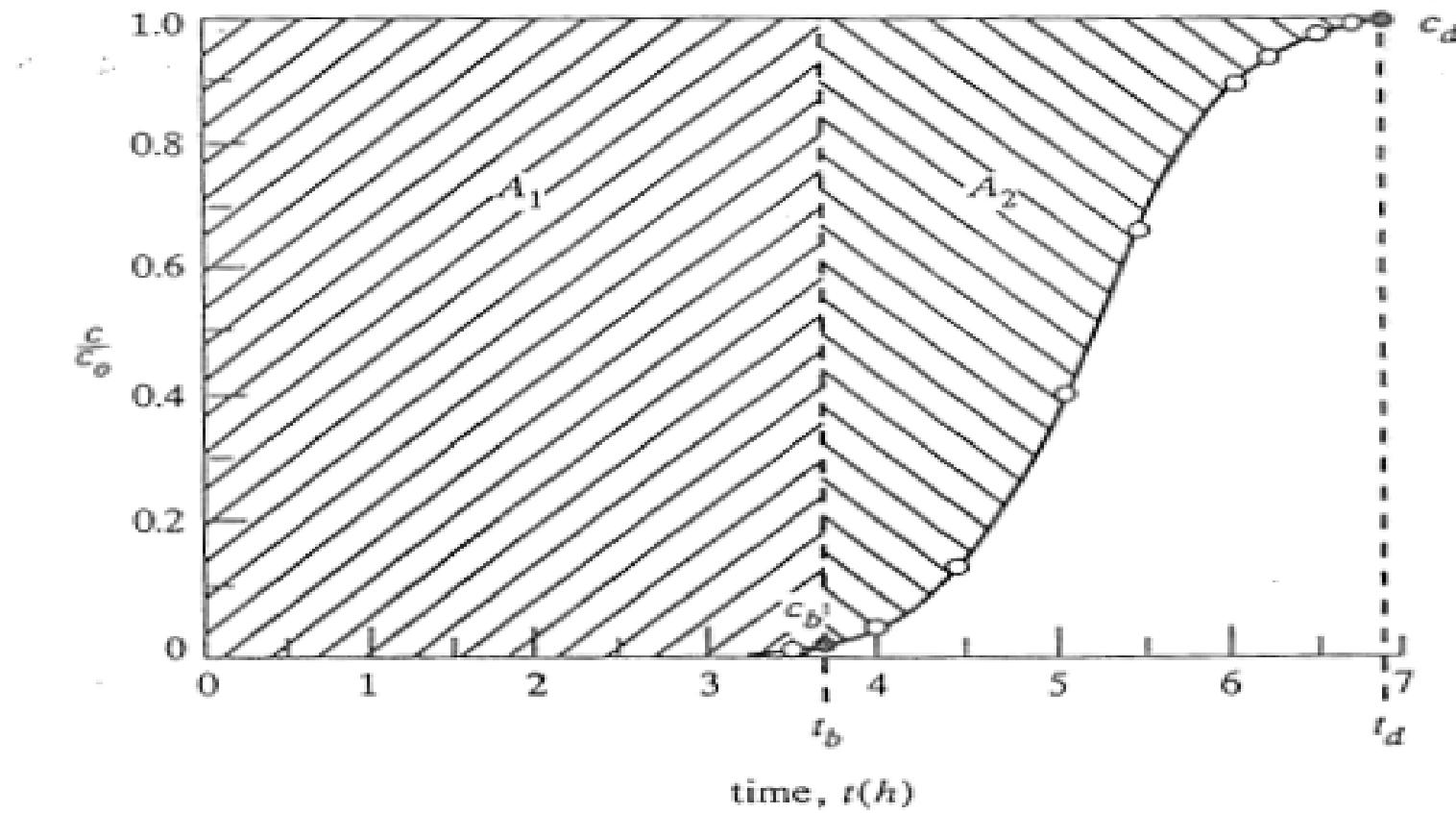
Uma corrente de vapor de álcool no ar foi adsorvido por partículas de carvão em um leito empacotado de diâmetro de 4 cm e comprimento de 14 cm contendo 79,2 g de carvão. A corrente de gás na entrada tem uma concentração  $c_0$  de 600 ppm e densidade de  $0,00115 \text{ g/cm}^3$  e entrou no leito com uma taxa de  $754 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

TABLE 12.3-1. *Breakthrough Concentration for Example 12.3-1*

Time, h	$c/c_0$	Time, h	$c/c_0$
0	0	5.5	0.658
3	0	6.0	0.903
3.5	0.002	6.2	0.933
4	0.030	6.5	0.975
4.5	0.155	6.8	0.993
5	0.396		

O break-point da concentração é fixado a  $c/c_0 = 0,01$ .

- 1- Determine o tempo de break-point, a fração da capacidade total utilizada até o ponto de ruptura e o comprimento de leito não usado. Determine também a capacidade de saturação do carvão.
- 2- Se o tempo de break-point necessário para uma nova coluna é 6hs, qual é o novo comprimento total da coluna?



# LIXIVIAÇÃO/EXTRAÇÃO

**Prof<sup>a</sup> Sandra Cristina Dantas**  
[sandra.dantas@uftm.edu.br](mailto:sandra.dantas@uftm.edu.br)

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

(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 duas categorias.

A primeira, denominada de **lixiviação (leaching)** ou **extração sólido-líquido**, o solvente é utilizado para dissolver um ou mais constituintes solúveis presentes na 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 parcialmente miscível nos componentes da mistura inicial.

## LIXIVIAÇÃO (Leaching)

### 1- Introdução

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

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, previamente preparado, 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 FOR IGUAL a fração de soluto na solução sobrenadante (isenta de partículas). Nesse caso a solubilidade do soluto no solvente é considerada infinita.

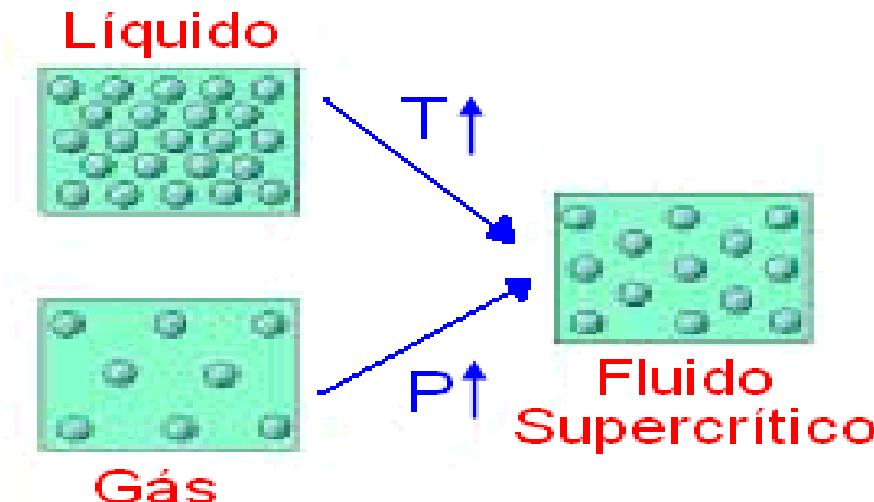
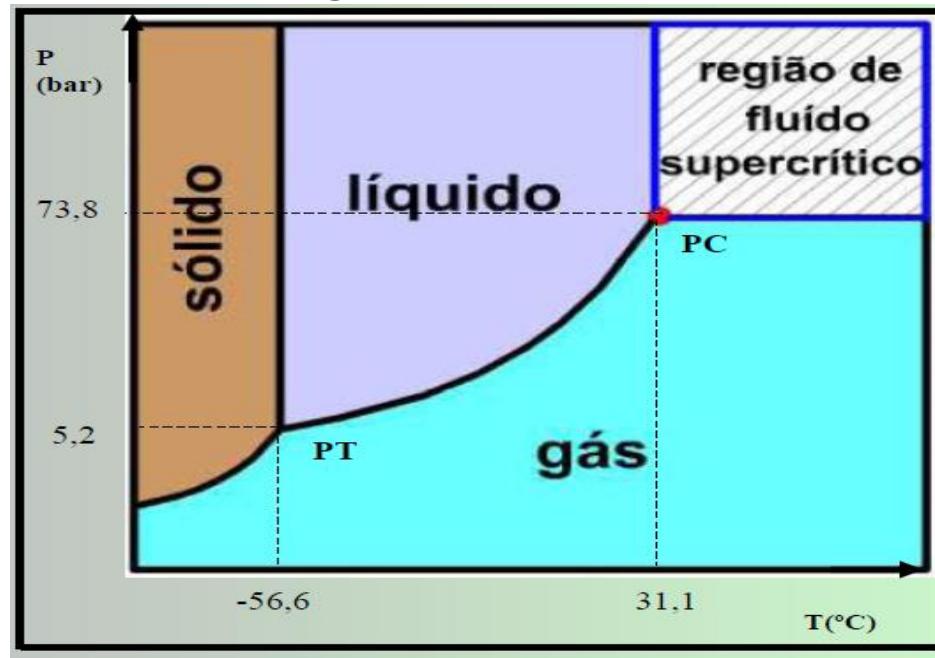
## EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

- 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 ( $T_c$ ) é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão.
- Acima de  $P_c$ , 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  $\text{CO}_2$



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

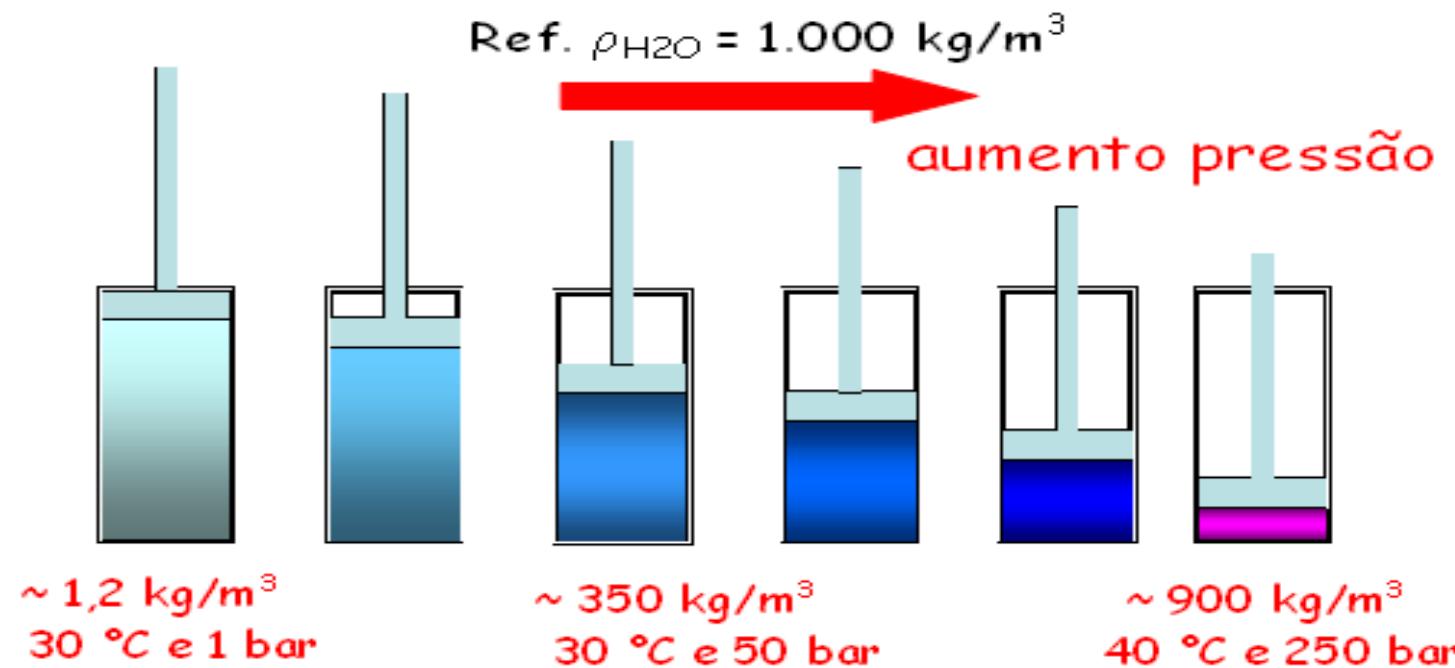
- A densidade de um fluido supercrítico pode ser mudada pela variação da pressão aplicada sobre o fluido. Assim, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre a dos gases e dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas.
- As propriedades físicas de um fluido supercrítico 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.

- Em alimentos e produtos farmacêuticos, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) 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)

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

**Preparação:** pré-limpeza (sujeiras); descascamento (remoção do "filme"); condicionamento com aquecimento entre 55 e 60 °C (facilitar a extração); trituração e laminação (preparar o sólido para a extração) e cozimento (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:** Degomagem; (centrífugas); Neutralização (remoção de ácidos graxos com álcalis) ; Branqueamento (remoção de pigmentos por adsorção) e Desodorização (vapor de H<sub>2</sub>O p/ remoção de sabores e odores indesejáveis).

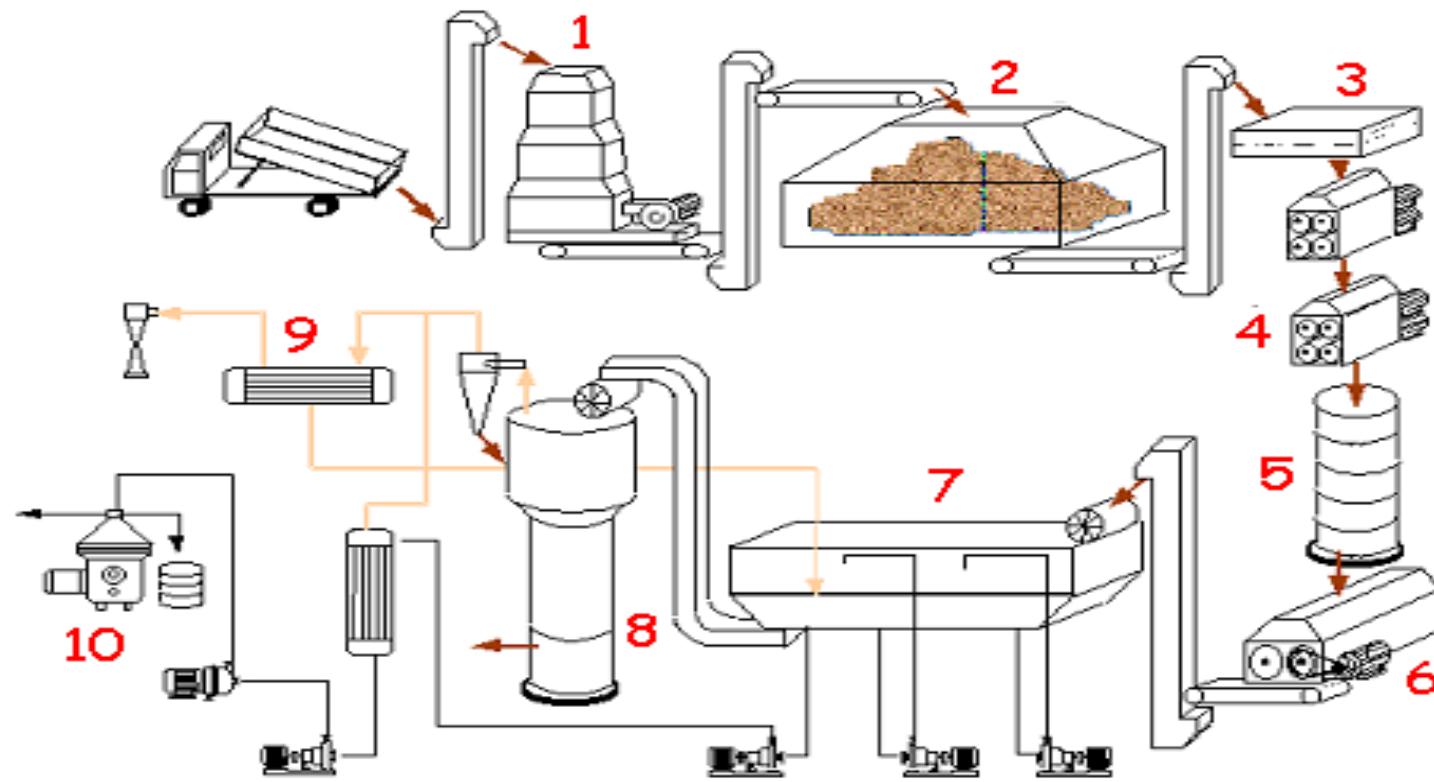
## Hexano x Etanol para extração de óleos de grãos de cereais

Hexano satisfaz uma série de exigências de um solvente apropriado:

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

**Desvantagem:** inflamabilidade, alto custo e toxicidade

# Fluxograma simplificado produção de óleo de cereais



1-Secagem

2-Armazenamento

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

Obs: 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.

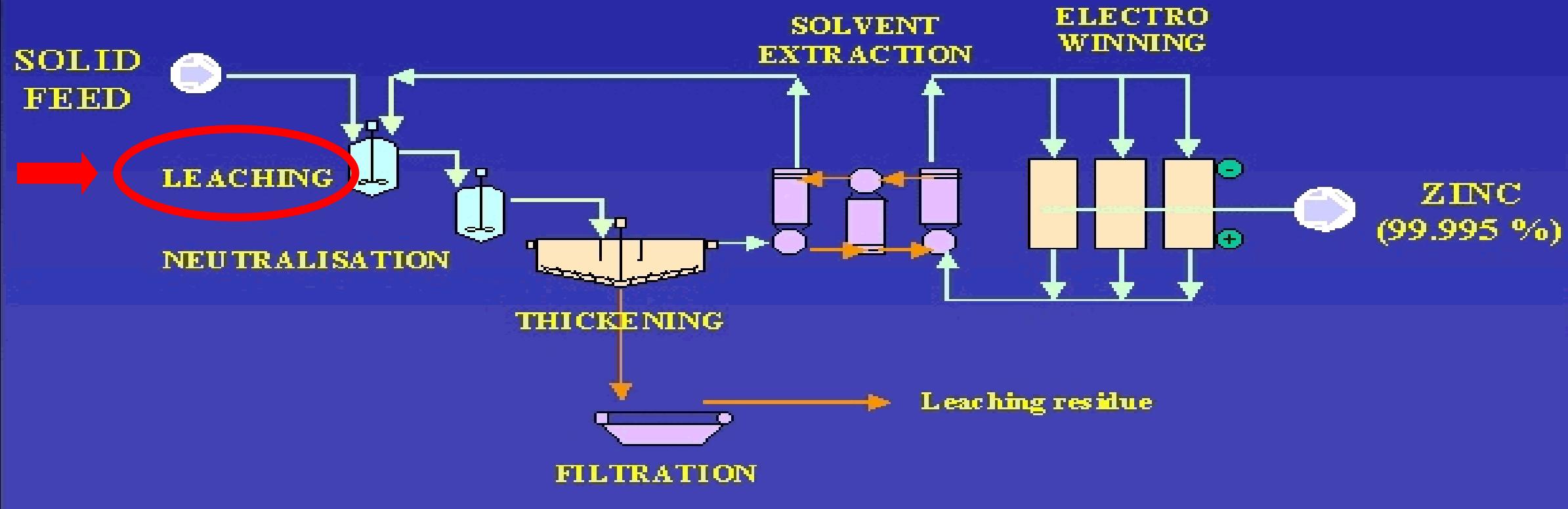
## Aplicações da lixiviação

### Alguns exemplos da operação de LIXIVIAÇÃO aplicada ao processamento mineral

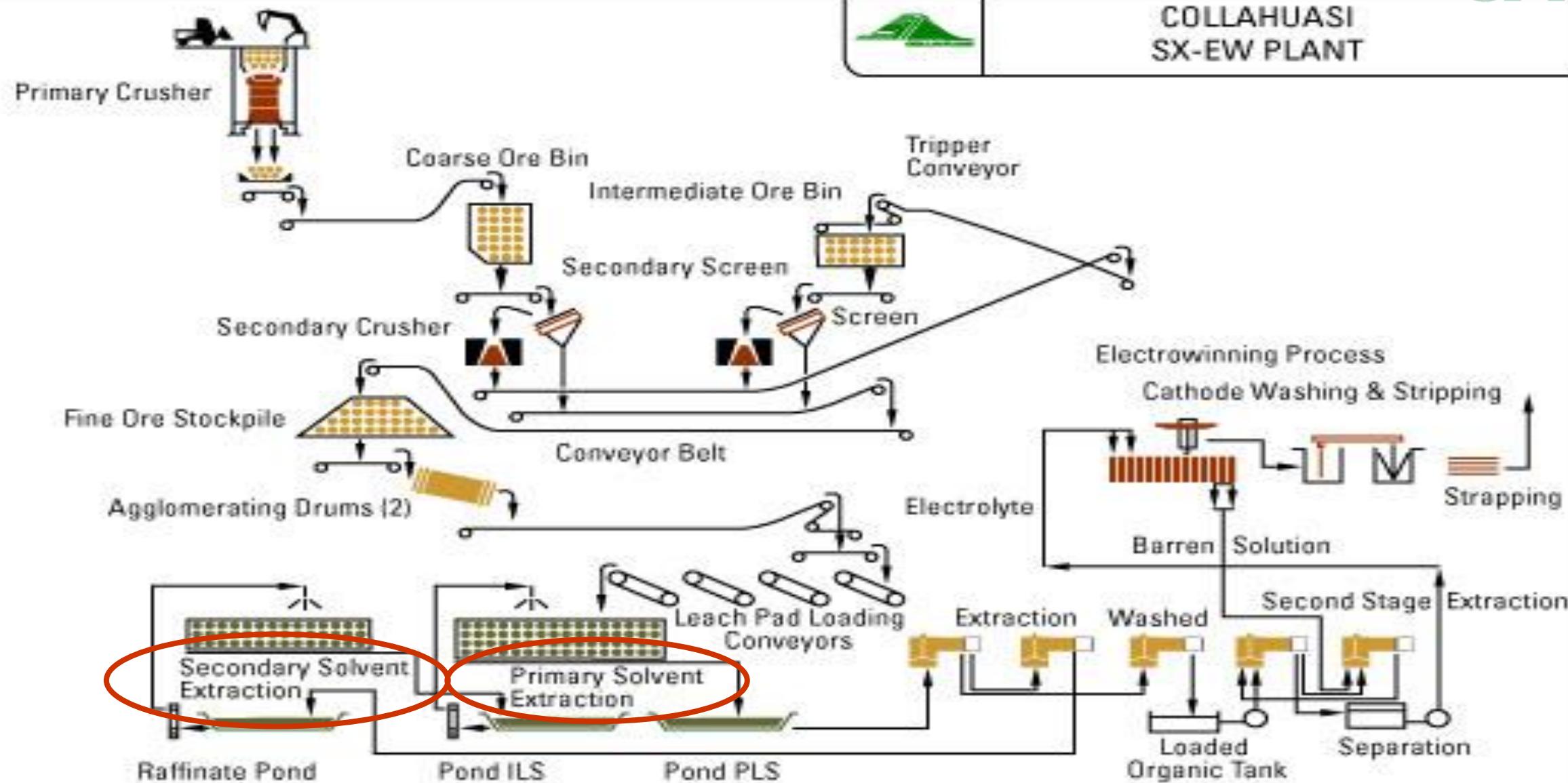
Muitos metais importantes encontram-se misturados com uma quantidade muito grande de constituintes indesejáveis (minerais de ganga) e a lixiviação, é uma das operações de concentração, utilizada para separar diversos desses metais na forma de sais solúveis.

- Sais de **cobre** são lixiviados de outro minerais com solução aquosa 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 LIXIVIAÇÃO (eficiência separação):

### Variáveis dependentes:

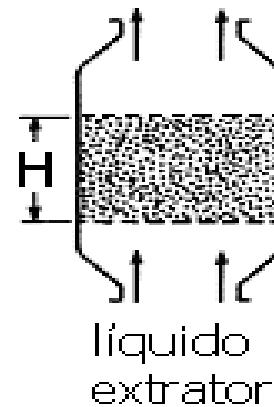
- Vazão ou taxa de solvente
- Velocidade ou taxa de extração e drenagem da solução
- Retenção de soluto na matriz porosa

### Variáveis independentes:

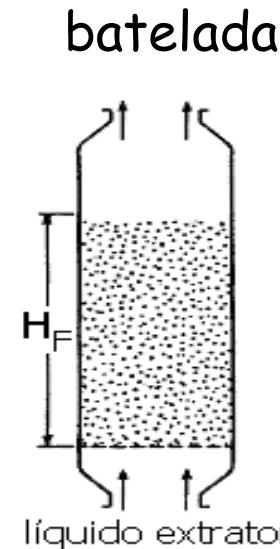
- Tipo de solvente (quanto MAIOR a solubilidade do soluto no solvente MELHOR)
- Temperatura de operação (o AUMENTO da temperatura reduz a viscosidade da solução AUMENTANDO a taxa de extração e facilita a drenagem)
- Tamanho das partículas:
  - 1) Quando MENOR as partículas MAIOR a área específica e MAIOR a taxa de extração
  - 2) Partículas MUITO pequenas AUMENTA o tempo de sedimentação ou de processamento (somando-se a isso a possibilidade de arraste de finos)

## Etapas preliminares relevantes na operação de lixiviação:

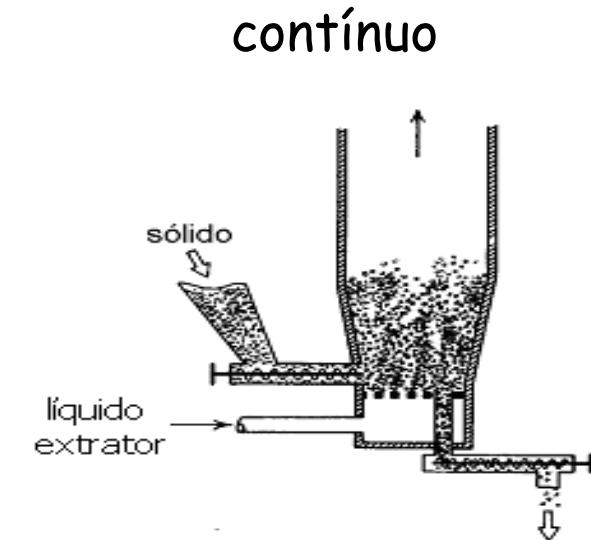
- Preparação do sólido (moagem, corte em lâminas, etc)
- Escolha do solvente ou solução extratora (seletividade, toxicidade, operações posteriores de recuperação e reciclo da solução)



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



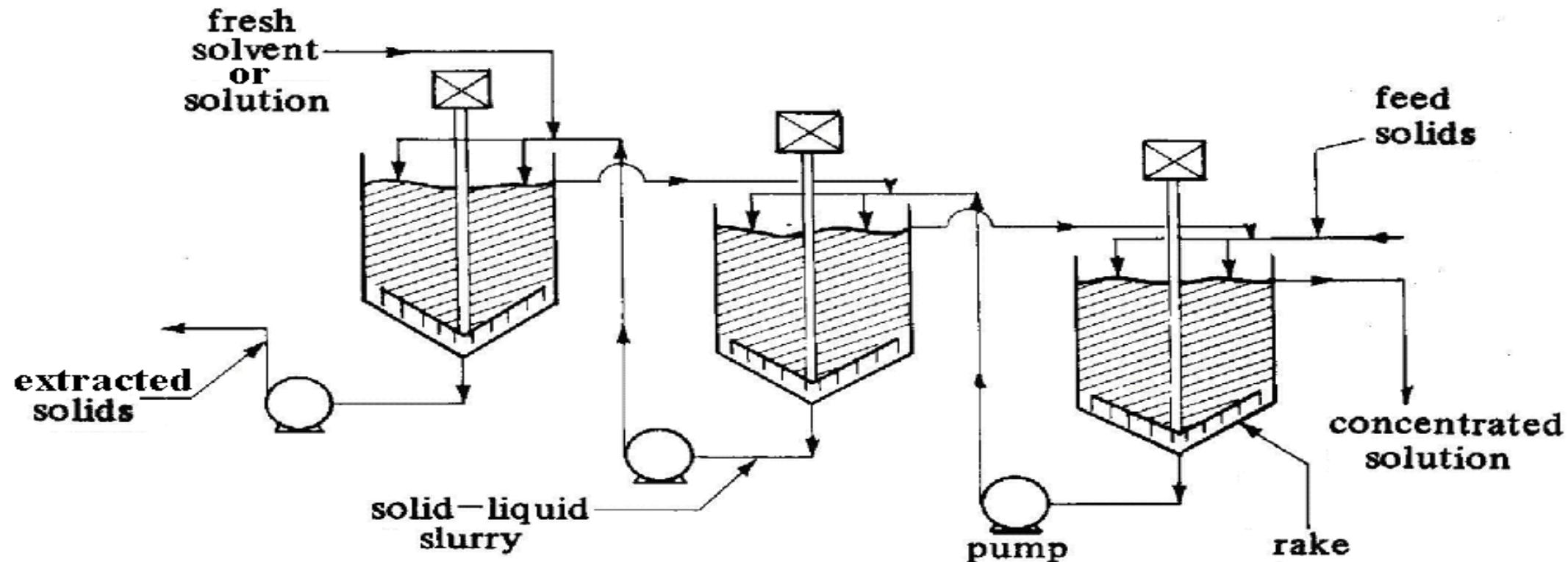
batelada



contínuo

Leito fluidizado

## Lixiviação multiestágios contracorrente empregando espessadores

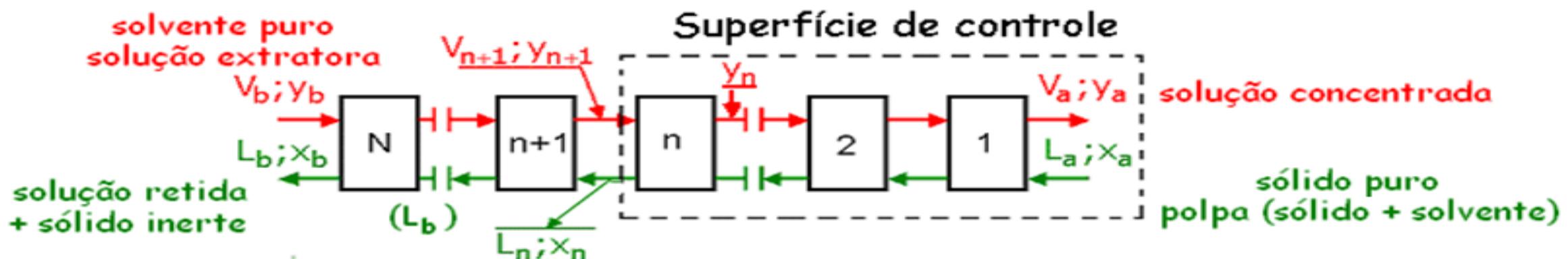


utilizando  
espessadores  
(thickeners)

# 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].

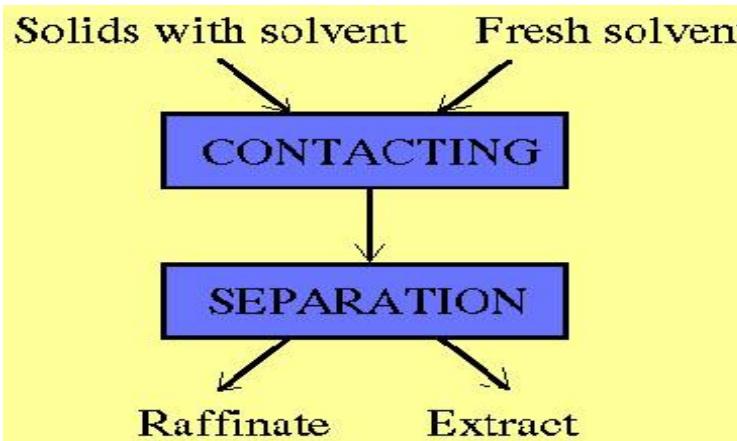
$y_a$  = fração mássica de soluto na solução concentrada ou *overflow* que sai da bateria de extratores (em  $V_a$ )

$y_b$  = 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  $L_b$ )

### Nomenclatura internacional

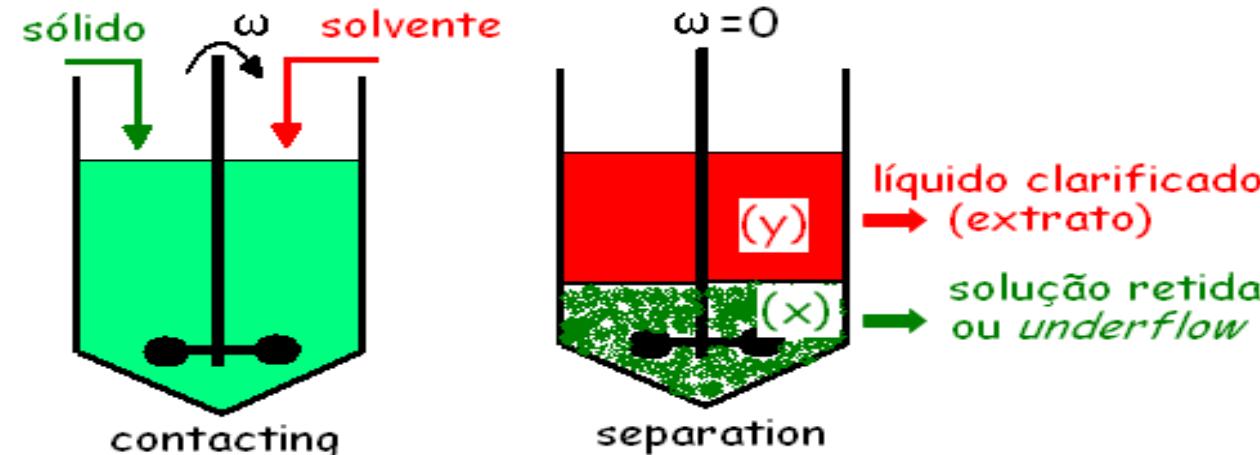


Obs: Em base isenta:

$$X = \frac{x}{1-x} \quad Y = \frac{y}{1-y}$$

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

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



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  $Y_{n+1}$  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 sólido-  
líquido em estágios

Pontos terminais da Linha de Operação:

$$(x_a, y_a) \text{ e } (x_b, y_b)$$

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

$$L_n \approx L_a \approx L_b \equiv L \text{ e } V_n \approx V_a \approx V_b \equiv V$$

o que vale dizer que

$$\left( \frac{L}{V} \right) \Rightarrow \text{constante}$$

constante

# 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  $L_n$  é constante. Linha de Operação é LINEAR.

## b) Linha de Equilíbrio:

Como  $y$  e  $x$  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:

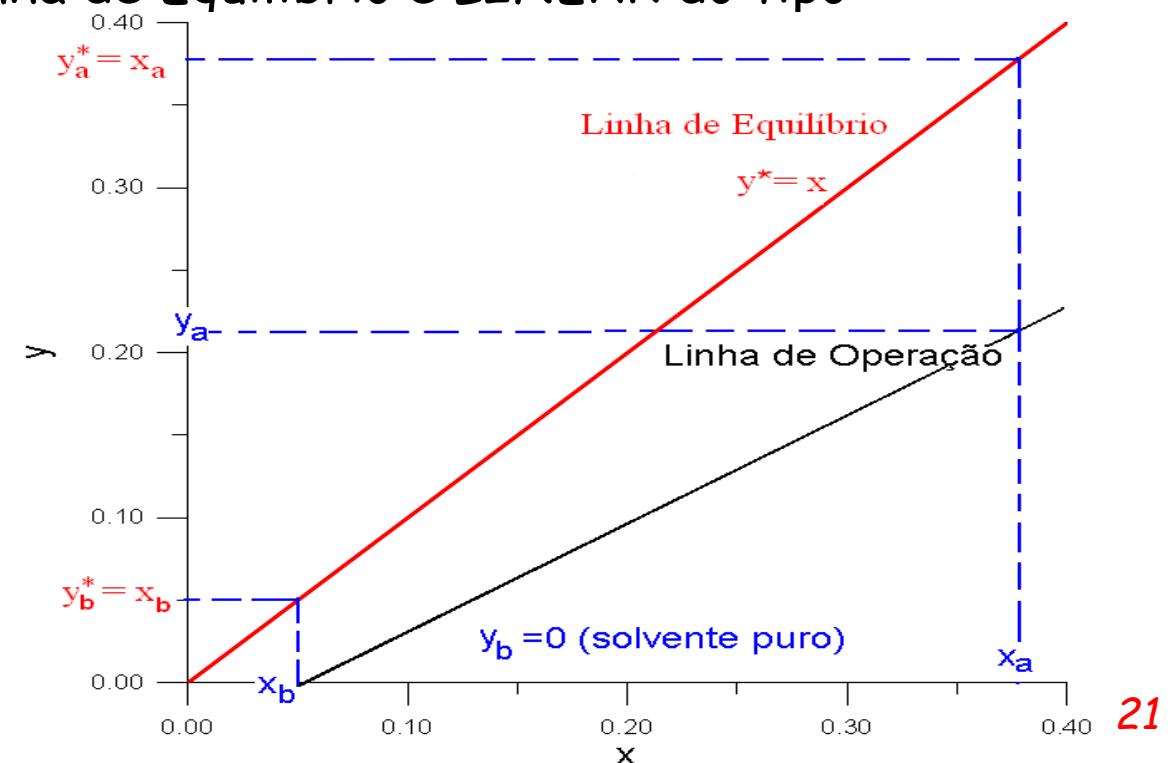
$$y^* = x \text{ (solubilidade "infinita")}$$

Constatações relevantes :

$$y_a^* = x_a \quad \text{e} \quad y_b^* = x_b$$

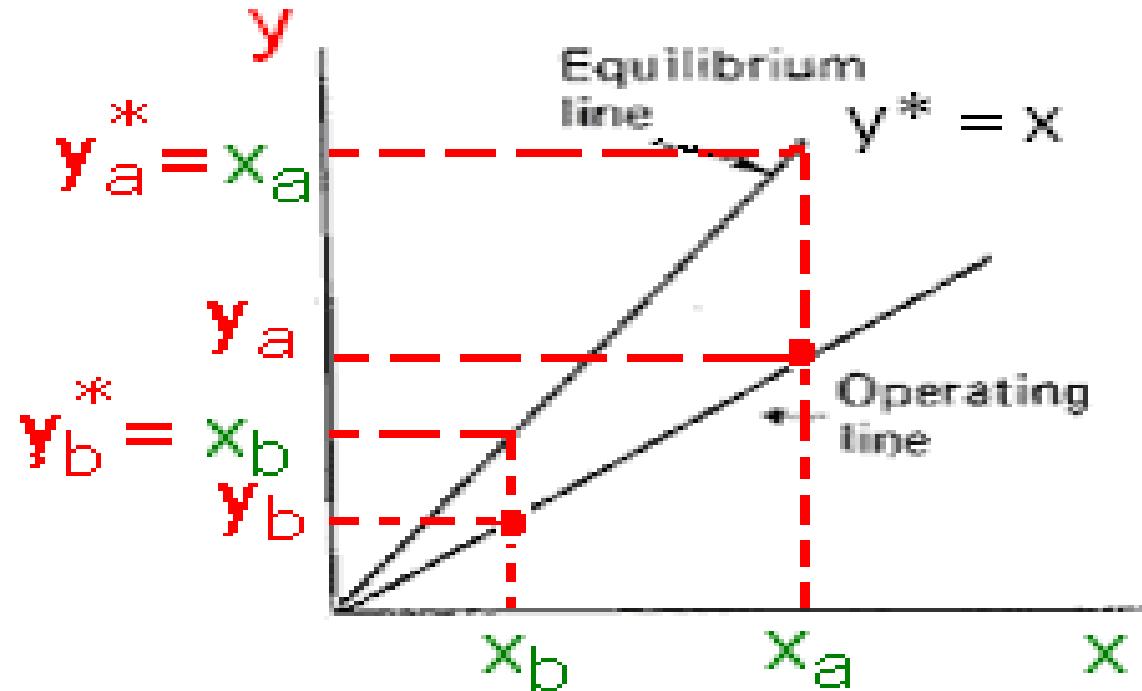
Podemos empregar as expressões de Kremser ???

Resposta : **SIM**



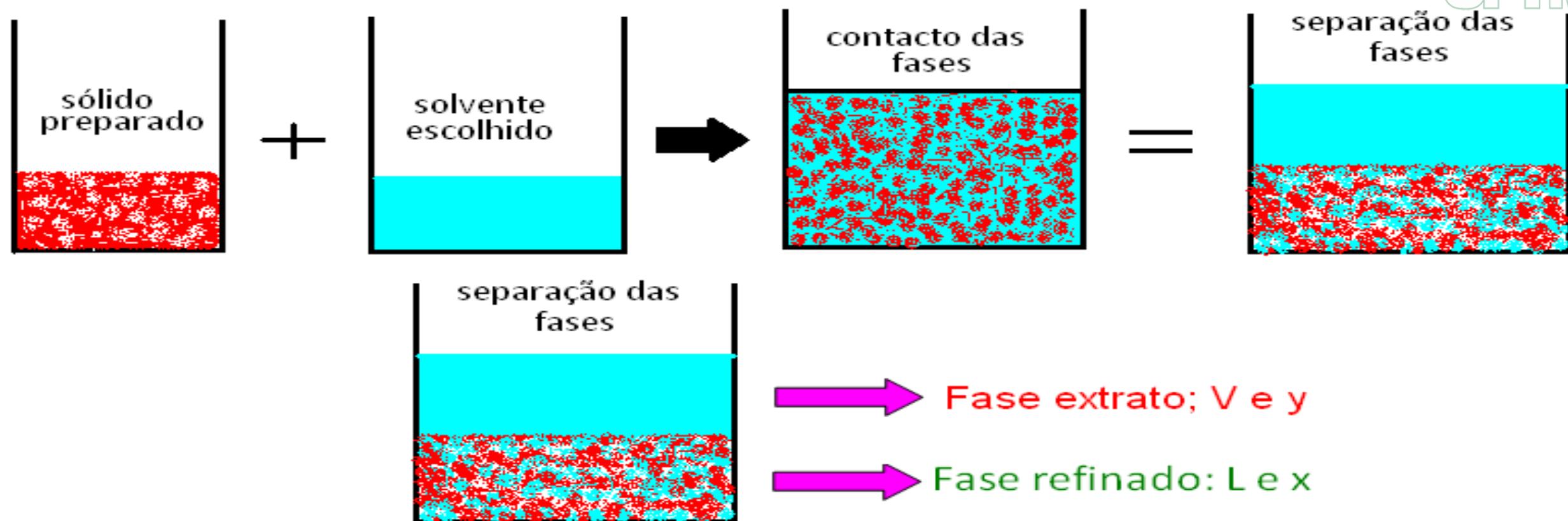
Força motriz (*driving force*) na lixiviação para a transferência de massa, é similar à destilação, ou seja (sólido se concentra no extrato):

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



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

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 ser 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:

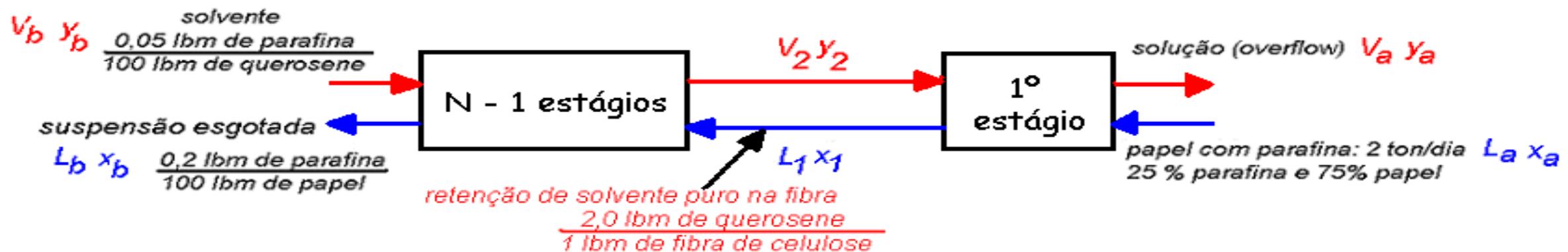
sóluto: parafina

solvente: querosene

inerte sólido: fibra de celulose/papel

### Consideração sobre o 1º estágio:

A solução retida no sólido inerte permanece constante, depois do primeiro estágio, o que vale dizer que  $L_a$  (sóluto 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:



Cálculo de  $y_b$ : (\*base isenta de soluto)

$$y_b = \frac{\text{Ibm de parafina}}{\text{Ibm de querosene}} = \frac{0,05}{100} = 0,0005$$

Cálculo de  $y_a$ : (base isenta de soluto)

$$y_a \equiv x_1 = \frac{\text{Ibm de parafina}}{\text{Ibm de querosene}} = \frac{5}{100} = 0,05$$

(1º estágio é de equilíbrio)

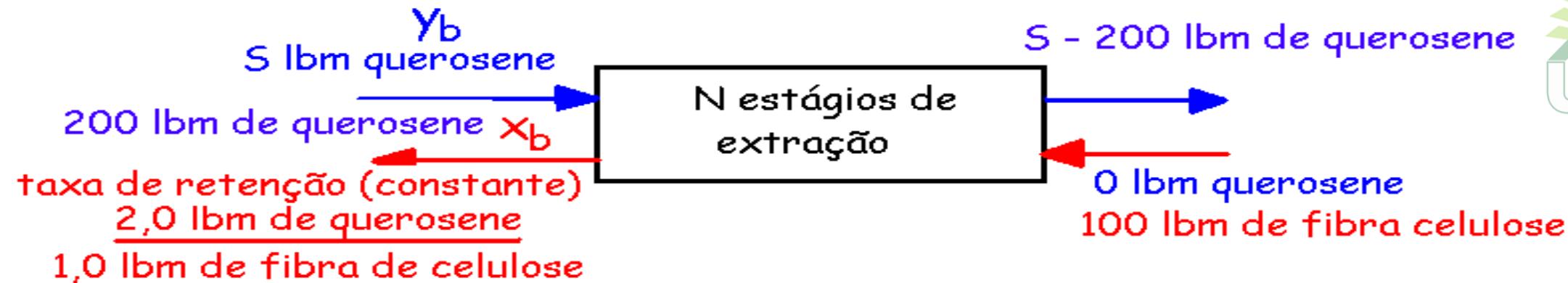
Para calcular  $x_b$ , precisamos conhecer a quantidade de querosene em  $L_b$

Um procedimento interessante para calcular  $x_b$

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

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

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



Cálculo de  $X_b$  : (base isenta de soluto)

$$X_b = Y_b^* = \frac{\text{Ibm de parafina em } L_b}{\text{Ibm de querosene em } L_b} = \frac{0,20}{200} = 0,001$$

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:

$$100 \text{ Ibm fibra} \times \frac{25 \text{ Ibm parafina}}{75 \text{ Ibm fibra}} = 33,33 \text{ Ibm}$$

Parafina entra com o querosene:

$$\begin{aligned} 0,05 \text{ Ibm de parafina} &\rightarrow 100 \text{ Ibm de querosene} \\ (0,05/100) \times S &\leftarrow S \text{ Ibm de querosene} \end{aligned}$$

O resultado da equação é exibido em uma caixa:

$$0,0005 \times S$$

Total de parafina que entra:  $33,3 +$

$$0,0005 \times S$$

Parafina que saí com a suspensão esgotada:  $0,2 \text{ lbm}/100 \text{ lbm de fibra}$

Parafina que saí com solução overflow:

$$0,05 \times S - 10$$

$5,0 \text{ lbm de parafina} \rightarrow 100 \text{ lbm de querosene}$

$$(S - 200) \times \frac{5}{100} = 0,05 \times S - 10 \quad \leftarrow \quad (S - 200)$$

Total de parafina que saí:  $0,05 \times S - 10 + 0,2 = 0,05 \times S - 9,80$

Balanço material global para a parafina:

$$\underbrace{33,3 + 0,0005 \times S}_{\text{entrada}} = \underbrace{0,05 \times S - 9,80}_{\text{saída}} \quad \text{ou } S = 871 \text{ lbm de querosene}$$

Cálculo de  $y_2$ : (base isenta de soluto)

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

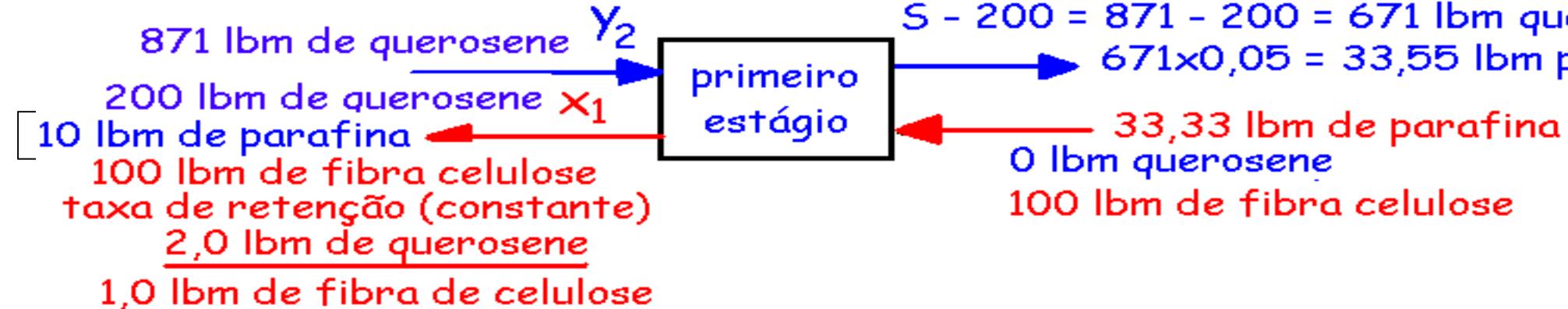
$$x_1 = y_a = \frac{\text{Ibm de parafina em } L_1}{200} = 0,05$$

quantidade de parafina em  $L_1$ : = 10 lbm

$$y_a = \frac{\text{Ibm de parafina em } V_a}{671} = 0,05 \quad 28$$

$V_2$

$$33,33 + 10 - 33,55 = 10,22 \text{ lbm parafina}$$



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

Correlação de Kremser:

portanto  $A > 1,0$  (linhas divergentes)

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

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:  $(Y_b^* - Y_b)$  e  $(Y_2^* - Y_2)$

$$X_1 = Y_2^* = 0,05$$

$$Y_2 = 0,0117$$

$$X_b = Y_b^* = 0,001$$

$$Y_b = 0,0005$$

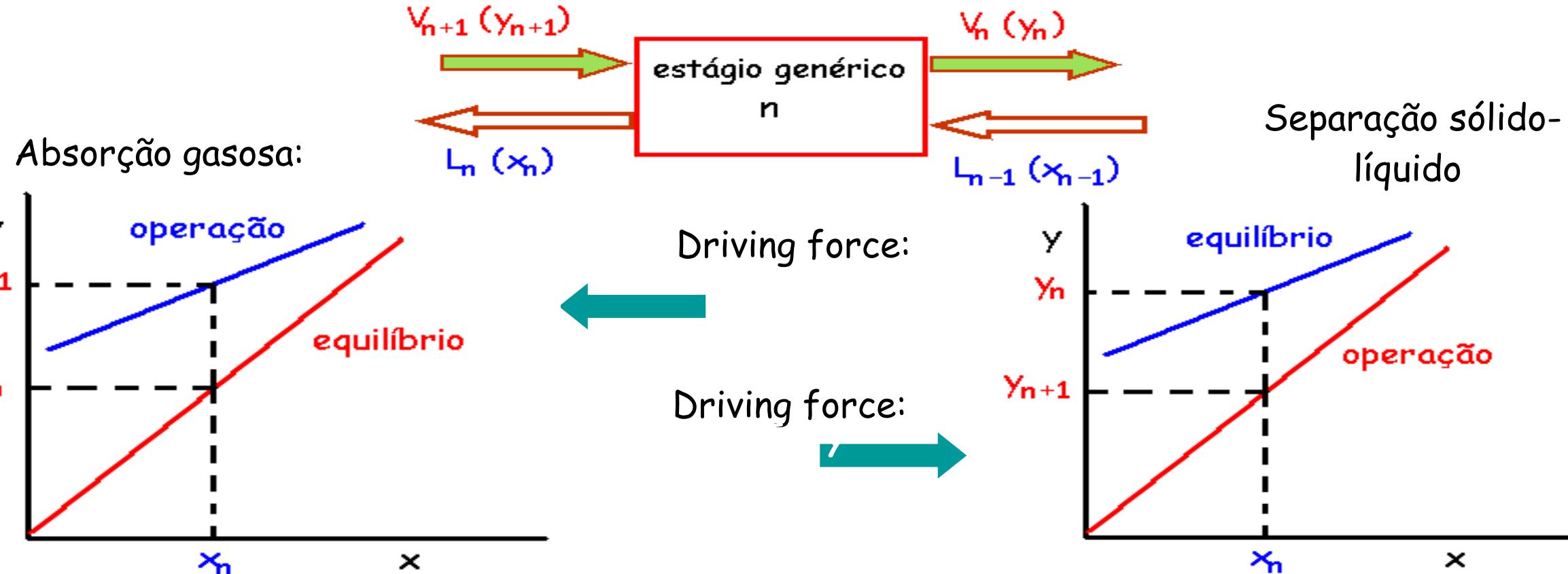
$$N - 1 = \frac{\ln \left[ \frac{(Y_2^* - Y_2)}{(Y_b^* - Y_b)} \right]}{\ln \left[ \frac{(Y_2^* - Y_b)}{(Y_2 - Y_b)} \right]} = \frac{\ln \left[ \frac{(0,05 - 0,0117)}{(0,001 - 0,0005)} \right]}{\ln \left[ \frac{(0,05 - 0,001)}{(0,0117 - 0,0005)} \right]} \approx 3,0 \text{ ou } N = 4,0$$

# Absorção gasosa e separação sólido-líquido: similaridades para aplicação das expressões de KREMSE

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



## 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 1º 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

(Outro procedimento de Modelagem – Geankoplis, Capítulo 7)

Definições preliminares:

**A** = soluto

**B** = sólido inerte

**C** = solvente extrator

$$N = \frac{\text{kg } B}{\text{kg } A + \text{kg } C} = \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}} = \frac{\text{lb sólido}}{\text{lb solução}}$$

líquido overflow/sobrenadante

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

líquido na slurry underflow

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

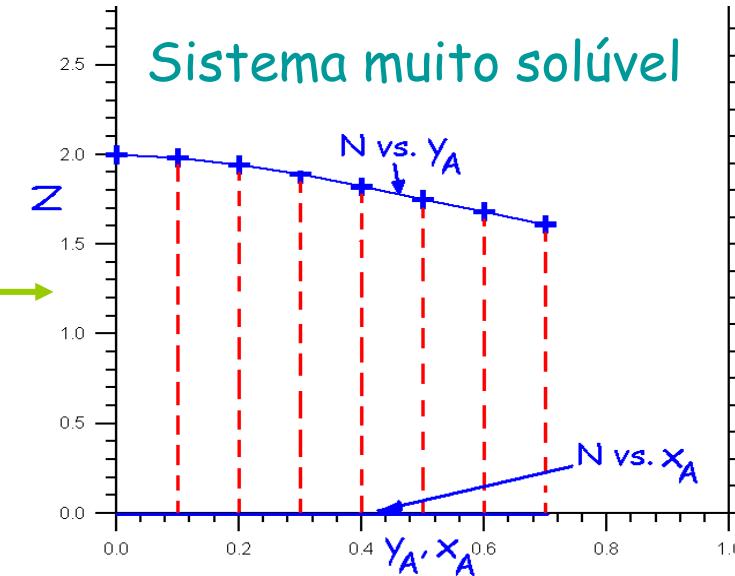
Dados experimentais de sedimentação em laboratório (estufa e balança)

N	y <sub>A</sub>
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

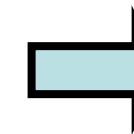
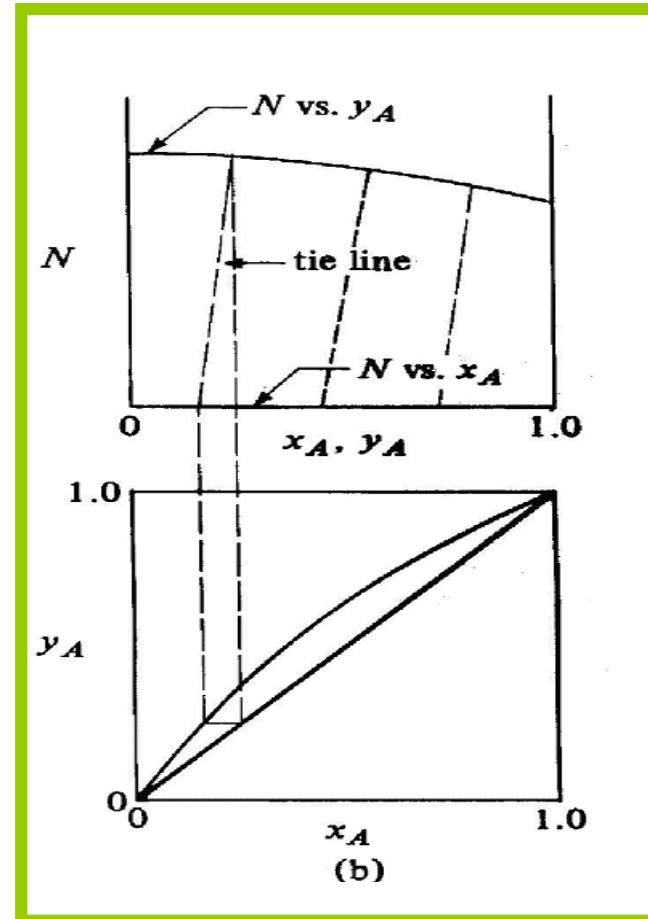
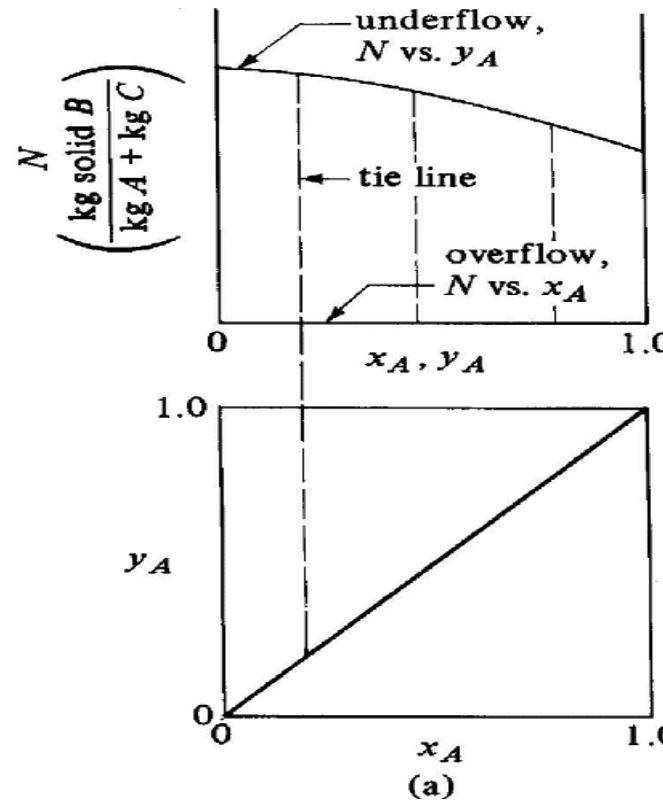
Solução retida é dependente da concentração de soluto na solução

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

$$x_A = y_A$$



Diagramas típicos para a lixiviação. (a) linhas de amarração (tie line) vertais  $Y_A = X_A$   
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 **a** ilustra o caso do soluto A infinitamente solúvel no solvente C (óleo de soja + farelo + solvente).

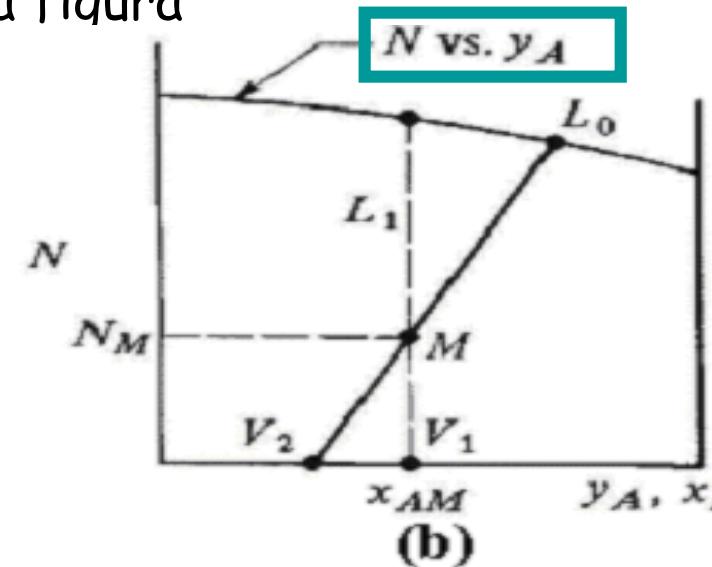
A figura **b** mostra o caso que  $Y_A > X_A$ , indicando que a ocorrência dos seguintes efeitos: tempo de contato não foi suficiente e todo soluto não foi dissolvido; ou o soluto encontra-se fortemente adsorvido no sólido etc.

## a) Estágio Simples

Balanços materiais no esquema da figura



(a)



(b)

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

Global:

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

Soluto:

$$L_0 y_{AO} + V_2 x_{A2} = L_1 y_{A1} + V_1 x_{A1} = M x_{AM}$$

Inerte:

$$B = N_0 \left( \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg } A + C} \right) L_0 \left( \frac{\text{kg } A + C}{h} \right) + O = N_1 L_1 + O = N_M M$$

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

$x_{AM}$  e  $N_M$  são as coordenadas do ponto  $M$  no diagrama de equilíbrio do tipo  $N$  vs.  $y_A$  ou  $x_A$  (figura b).

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

$$x_A + x_C = 1,0 \quad \text{e} \quad y_A + y_C = 1,0$$

$$L_0 + V_2 = M \quad \longrightarrow \quad \text{Reta que passa por } M$$

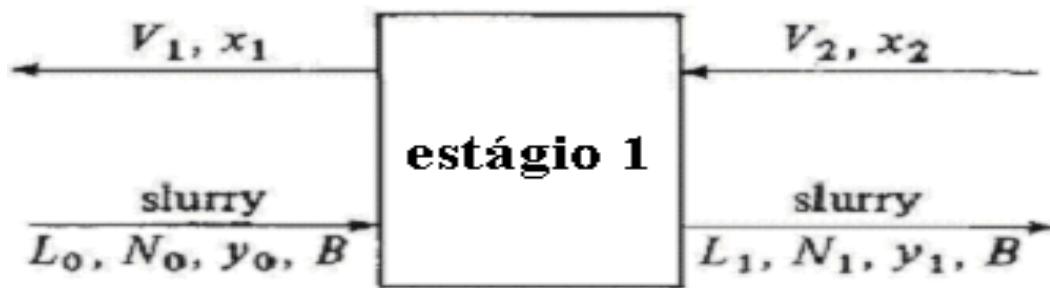
$$L_1 + V_1 = M \quad \longrightarrow \quad \text{Reta que passa por } M \text{ tie line é VERTICAL}$$

**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:  $V_2 = 100 \text{ kg (solvente puro)}$     $x_{A2} = 0$     $x_{C2} = 1,0$     $B = 80 \text{ kg (inerte)}$

$$L_0 = 20 \text{ kg} \quad N_0 = \frac{80}{20} = 4,0 \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}}$$



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  $\longrightarrow x_{A1} = y_{A1}$

Substituindo os dados nas equações de balanço, teremos:

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

óleo com flocos

solvente puro

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

Da Equação (2) teremos:  $x_{AM} = \frac{20}{120} = 0,167$

Para o inerte:  $B = N_0 L_0 = 4,0(20) = 80 = N_M M = N_M (120) \quad (3)$

Da Equação (3) teremos:  $N_M = \frac{80}{120} = 0,667$

Coordenadas do ponto M :  $x_{AM} = 0,167 \quad N_M = 0,667 \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}}$

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

liga ( $V_1$  e  $L_1$ ) é vertical  $x_{A1} = y_{A1} = 0,167$

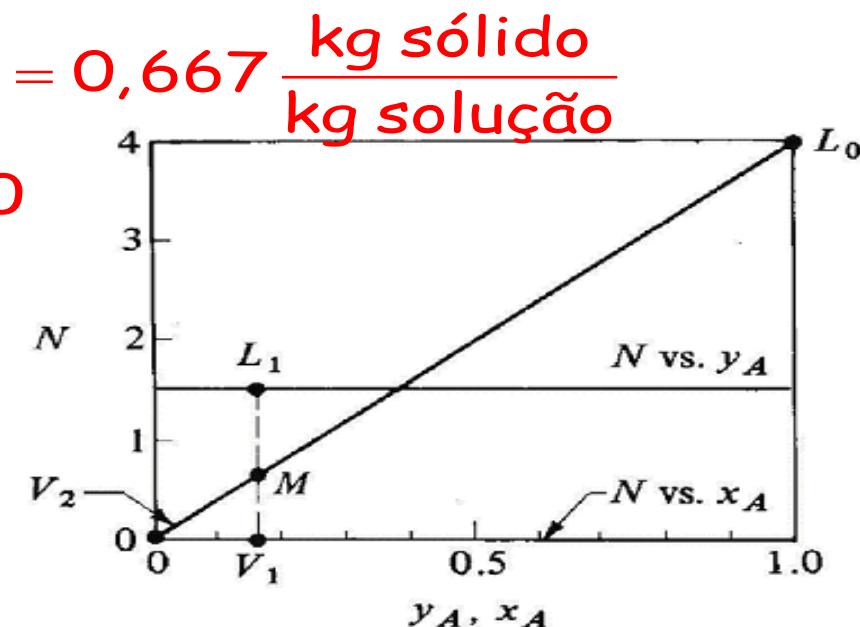
e passa pelo ponto M como mostra a figura

$$N_0 = 4,0 \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}}$$

$$N_M = 0,667 \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}}$$

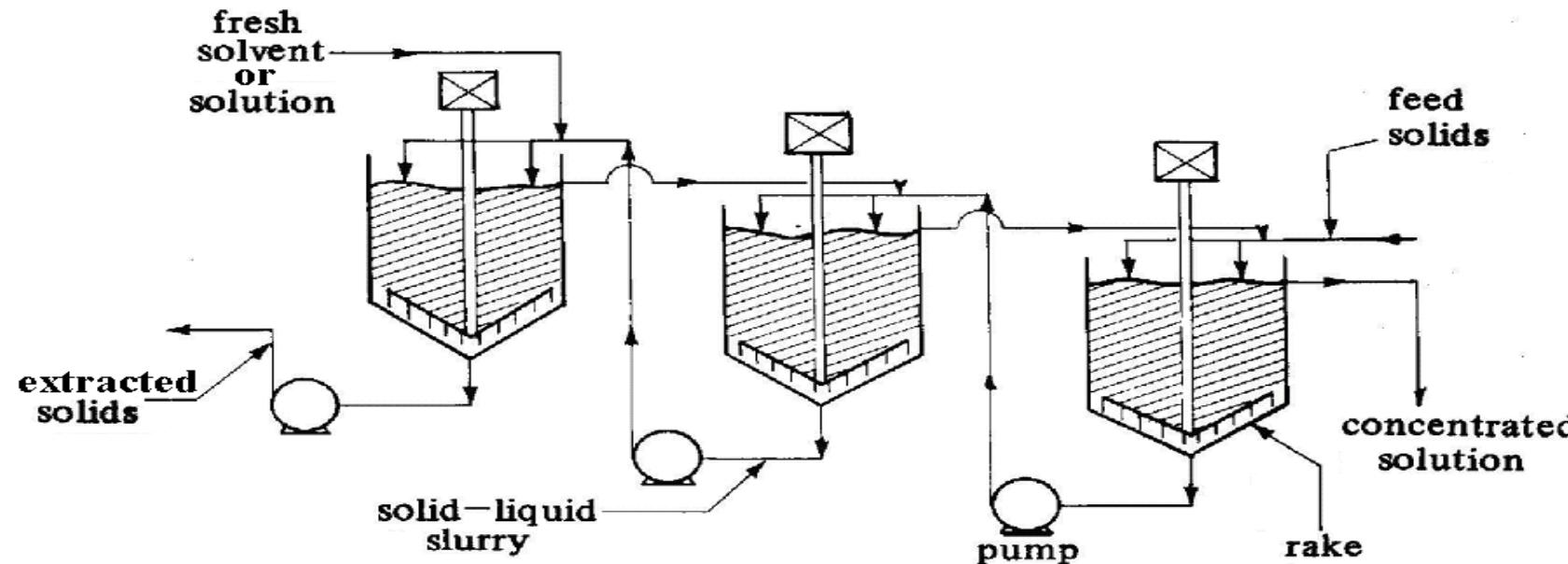
$$N_1 = 1,5 \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solução}}$$

$$y_{AO} = 1,0 \quad x_{A2} = 0$$



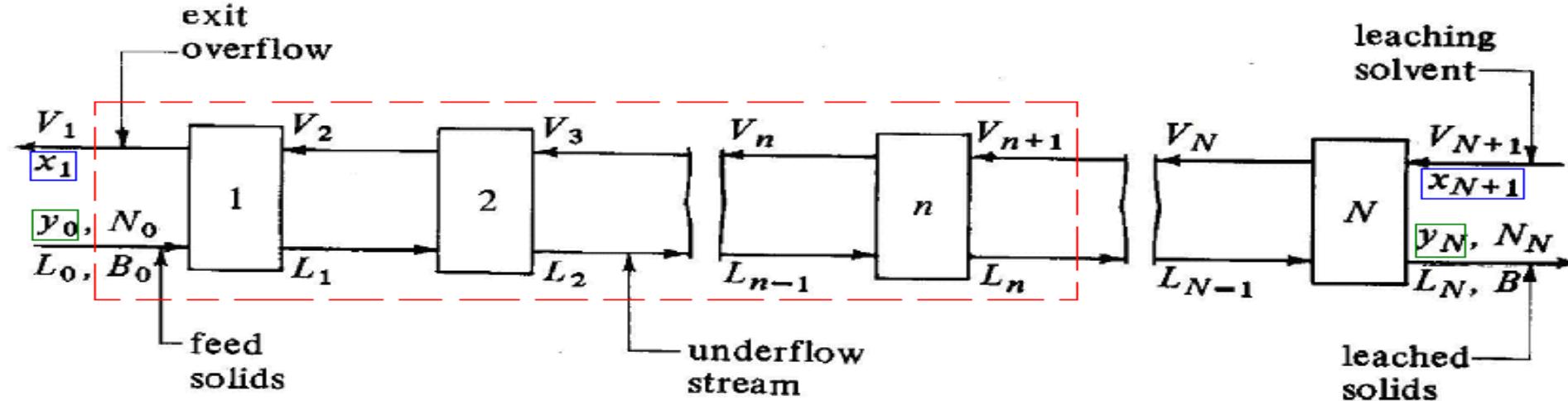
# Lixiviação múltiplos estágios com fluxos contracorrentes

Uma unidade de extração com fluxos contracorrentes é esquematizada:



utilizando  
espessadores  
(thickeners)

Esquema da unidade de extração com fluxos contracorrentes



## Efetuando o balanço material na unidade com N extratores

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

Soluto em  $n$  extratores  $V_{n+1} x_{n+1} + L_0 y_0 = V_1 x_1 + L_n y_n \quad (5)$

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

$$x_{n+1} = \frac{1}{1 + (V_1 - L_0) / L_n} y_n + \frac{V_1 x_1 - L_0 x_0}{L_n + V_1 - L_0} \quad (6)$$

Linha de Operação para extração sólido-líquido

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:  $L_0 + V_{N+1} = L_N + V_1 = M \quad (7)$

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

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

$M$  = taxa mássica TOTAL da solução nos  $N$  extratores

$N_M \ x_{AM}$  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

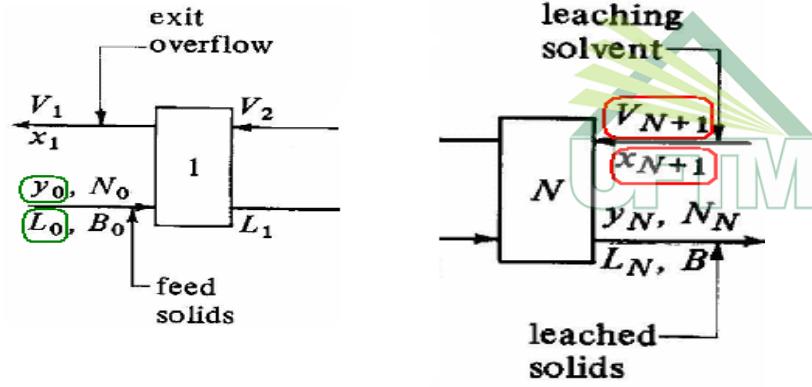
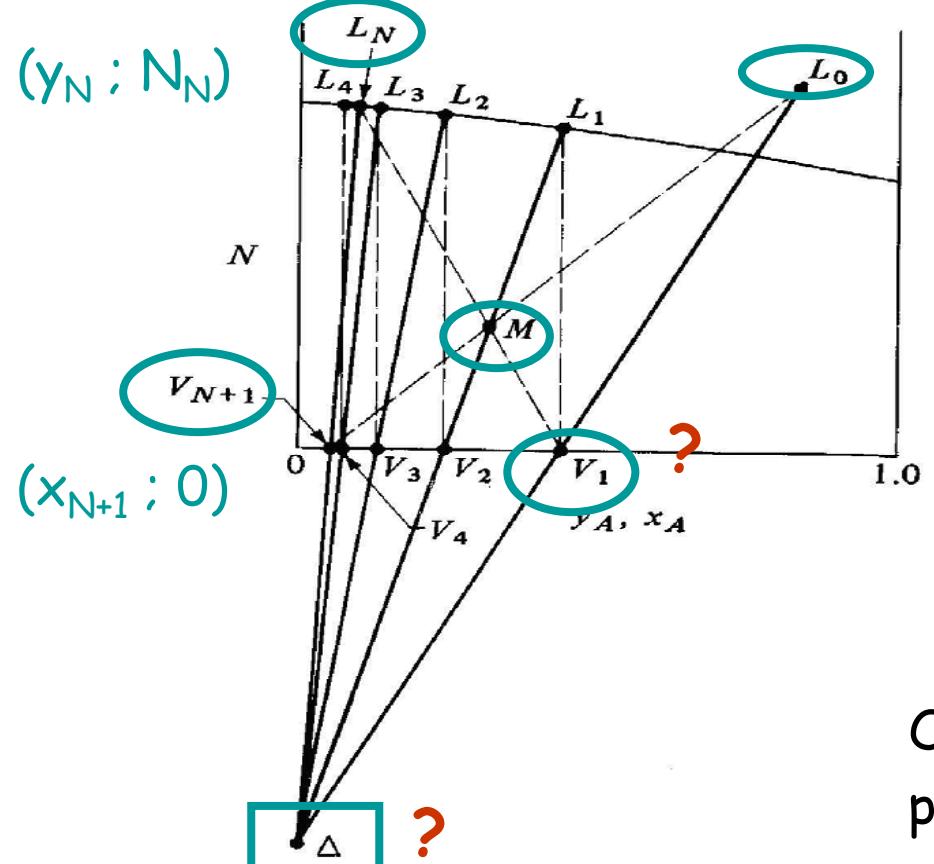
A Eq. (7) mostra que  $V_1 M L_N$  é LINHA RETA

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

- taxas mássicas de entrada:  $L_0$   $V_{N+1}$
- as frações mássicas dessas correntes:  $y_{AO}$   $x_{AN+1}$
- uma corrente de saída:  $L_N$  e  $y_{AN}$  ou  $V_1$  e  $x_{A1}$   
As coordenadas do ponto M podem ser calculadas:  $(x_{AM}; N_M)$

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 ( $\Delta$ )



### Localização do Ponto de Operação ( $\Delta$ )

Balanço global para o estágio 1:

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

Balanço global para o estágio n

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

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

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

O valor desse parâmetro  $\Delta$  é constante e pode ser aplicado para todos os estágios:

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

Coordenadas do ponto de operação  $\Delta$ :  $(x_{A\Delta}; N_\Delta)$

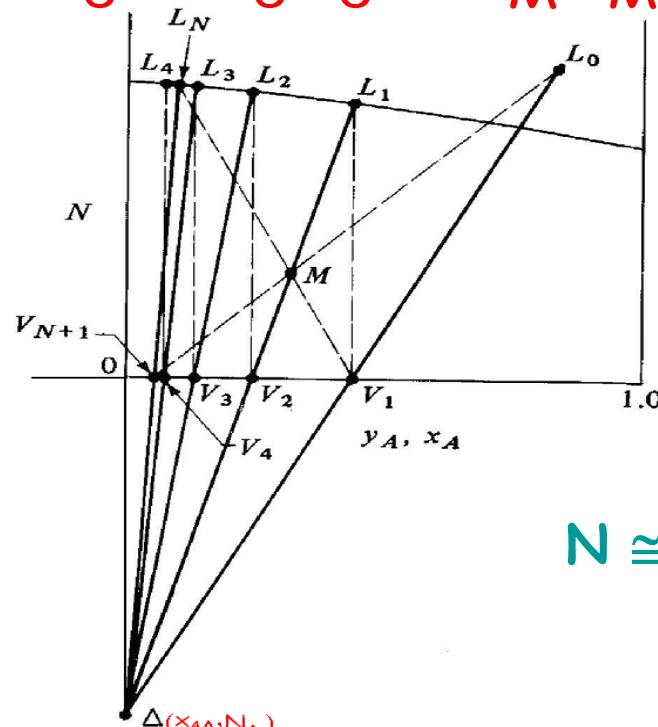
Balanço material para o soluto A na Eq. (13):

$$x_{A\Delta} = \frac{L_0 y_{AO} - V_1 x_{A1}}{(L_0 - V_1) \equiv \Delta} = \frac{L_N y_{AN} - V_{N+1} x_{AN+1}}{(L_N - V_{N+1}) \equiv \Delta} \quad (14)$$

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

Balanço material para o inerte B:

$$B_0 = N_0 L_0 = N_M L_M = N_\Delta L_\Delta = B \equiv \text{constante} \quad \text{ou} \quad N_\Delta = \frac{B}{L_0 - V_1} = \frac{N_0 L_0}{L_0 - V_1} \quad (15)$$

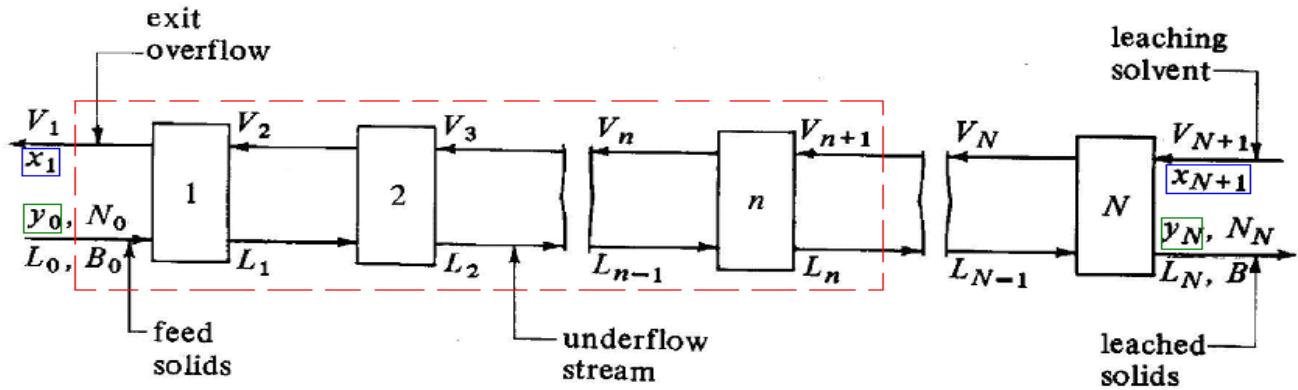


$N \approx 3,5$  estágios

- Linha  $\Delta L_0$  no diagrama  $N$  vs.  $x$  ou  $y$  para determinar  $V_1$
- Linha de amarração vertical  $(x_1; y_1)$  por  $V_1$  para determinar  $L_1$  ( $1^{\circ}$  estágio)
- Linha  $\Delta L_1$  no diagrama  $N$  vs.  $x$  ou  $y$  para determinar  $V_2$
- Linha de amarração vertical  $(x_2; y_2)$  por  $V_2$  para determinar  $L_2$  ( $2^{\circ}$  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	$y_A$
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 ( $L_N$  e  $V_1$ ) as concentrações ( $y_{AN}$  e  $x_{A1}$ ) das correntes de saída da bateria de extractores e o número ideal de estágios (N) necessários para a separação

Solução:

Dados:  $L_0 = 800 + 50 = 850 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$   $Y_{AO} = \frac{800}{850} = 0,941$

$$B = 2000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad B = N_0 L_0 \quad N_0 = \frac{2000}{850} = 2,36(\text{kg sólido/kg solução})$$

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

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

Coordenadas do ponto M:

$$L_0 + V_{N+1} = 850 + 1330 = 2180 = M$$

$$L_0 Y_{AO} + V_{N+1} x_{AN+1} = M x_{AM} = 850 \times 0,941 + 1330 \times 0,015 = 2180 x_{AM}$$

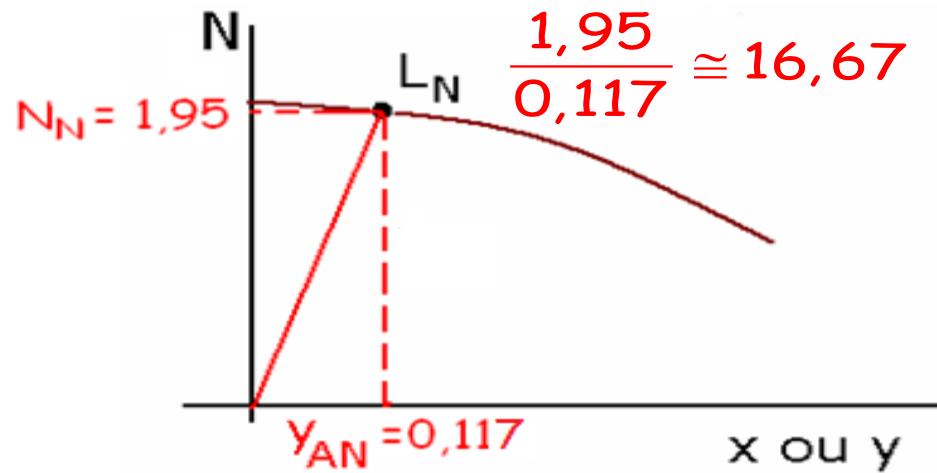
$$\text{ou } x_{AM} = 0,376 \quad B = N_M M = 2000 = N_M (2180) \quad N_M = \frac{2000}{2180} = 0,918$$

Localização do ponto M: ( $x_{AM} = 0,376$   $N_M = 0,918$ )

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

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

$$\frac{N_N}{Y_{AN}} = \frac{\text{kg sólido/kg solução}}{\text{kg óleo/kg solução}} = \frac{2000}{120} = 16,67$$



$$\text{Global: } L_N + V_1 = M = 2180$$

$$\text{Soluto: } L_N y_{AN} + V_1 x_{A1} = M x_{AM} = L_N (0,117) + V_1 (0,60) = 2180 (0,376)$$

Resolvendo simultaneamente o sistema anterior, tememos:

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

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

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

Linha  $\Delta L_1$  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  $L_N$

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:

$$N_N = 1,95 \quad y_{AN} = 0,117$$

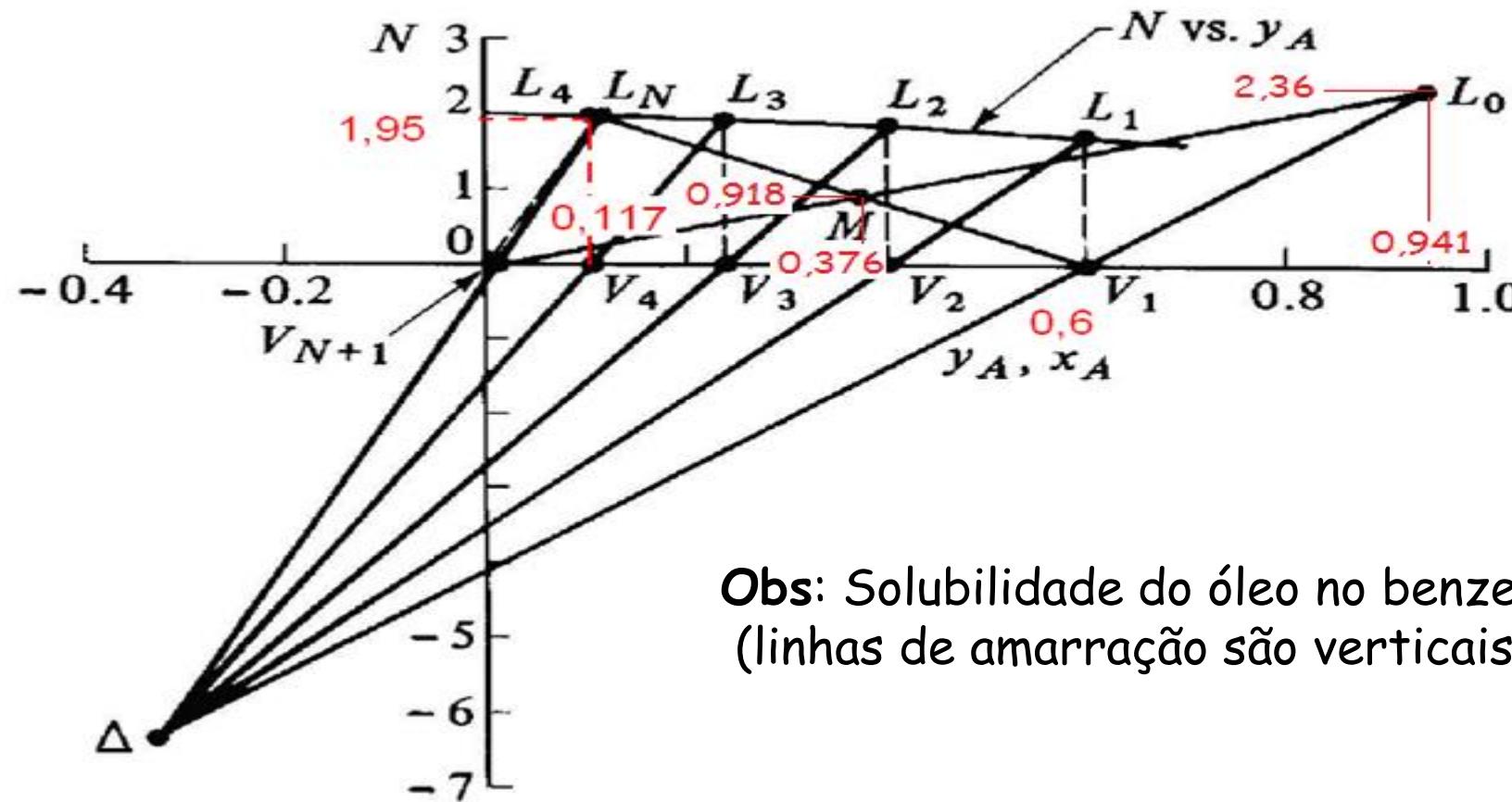
$$\text{Benzeno em } L_N = 1011,02 - 120 = 891,02$$

$$\text{Benzeno em } V_{A1} = 1310 + 50 - 891,02 = 468,98$$

$$V_1 ??$$

$L_N M$  e eixo x

De acordo com a figura abaixo (  $N = 3,9$  estágios ideais)



Obs: Solubilidade do óleo no benzeno é infinita  
(linhas de amarração são verticais)

# 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: **sóluto (A)**

Éter isopropílico: **solvente (S)**

Água: **diluente ou carrier (C)**

Componente	Temp. Ebulação (°C)
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.

# Unidade simples de extração com fluxos contracorrentes



**Exemplo:**  
**A: soluto**  
**C: diluente**  
**S: Solvente**

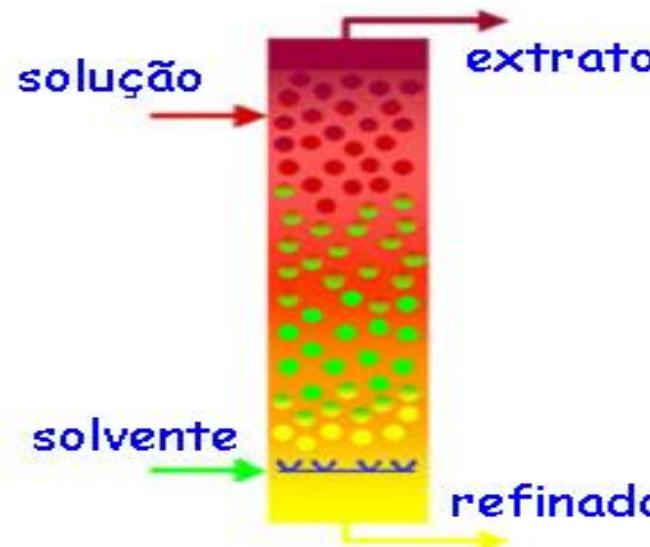
F, S, E e R: taxas mássicas ou massas das correntes

$x_F$ ,  $x_S$ ,  $y_E$  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)

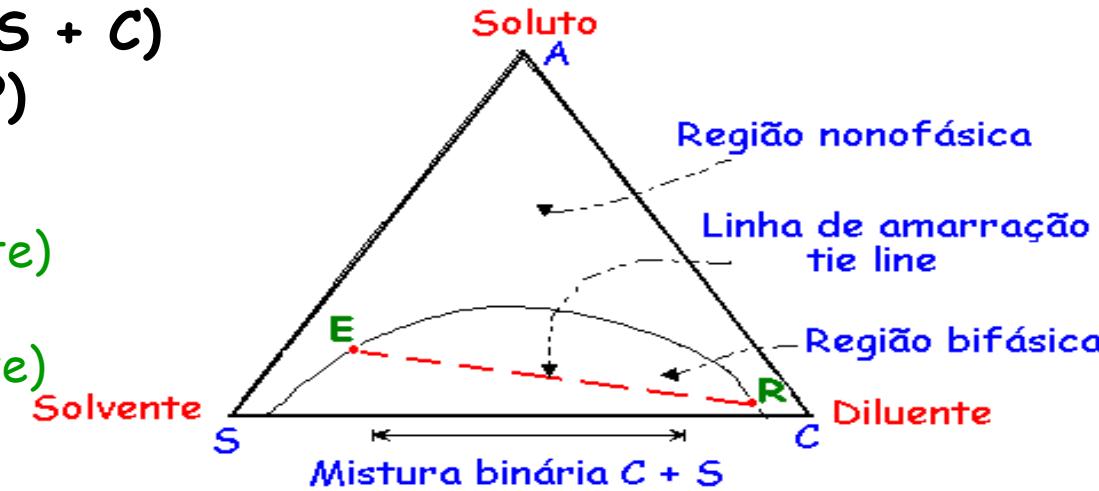
"Duas fases líquidas imiscíveis em equilíbrio"



**Diagrama ternário (A + S + C)**  
ou de solubilidade (T e P)

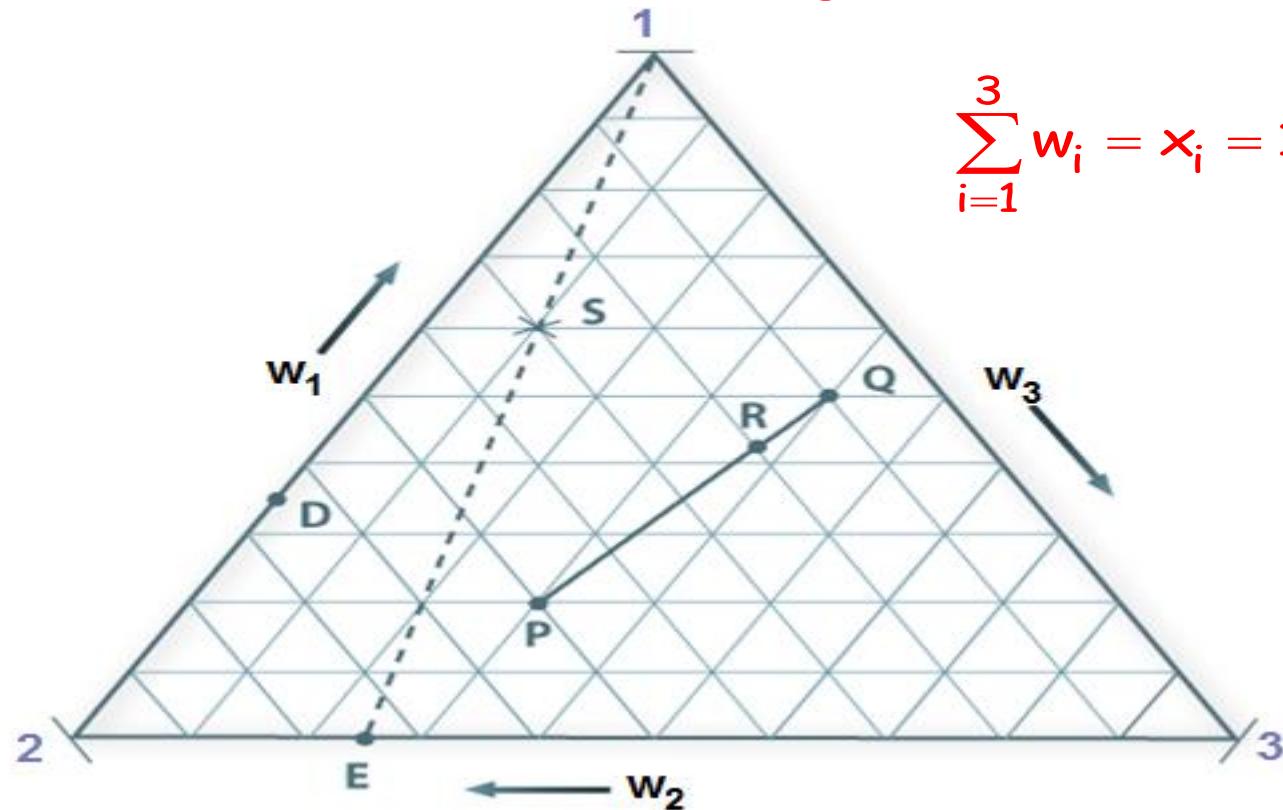
E = fase extrato  
(usualmente, rica em solvente)

R = fase refinado  
(usualmente, rica em diluente)



**Obs:** E em equilíbrio com R

## Diagramas ternários: triângulo eqüilátero



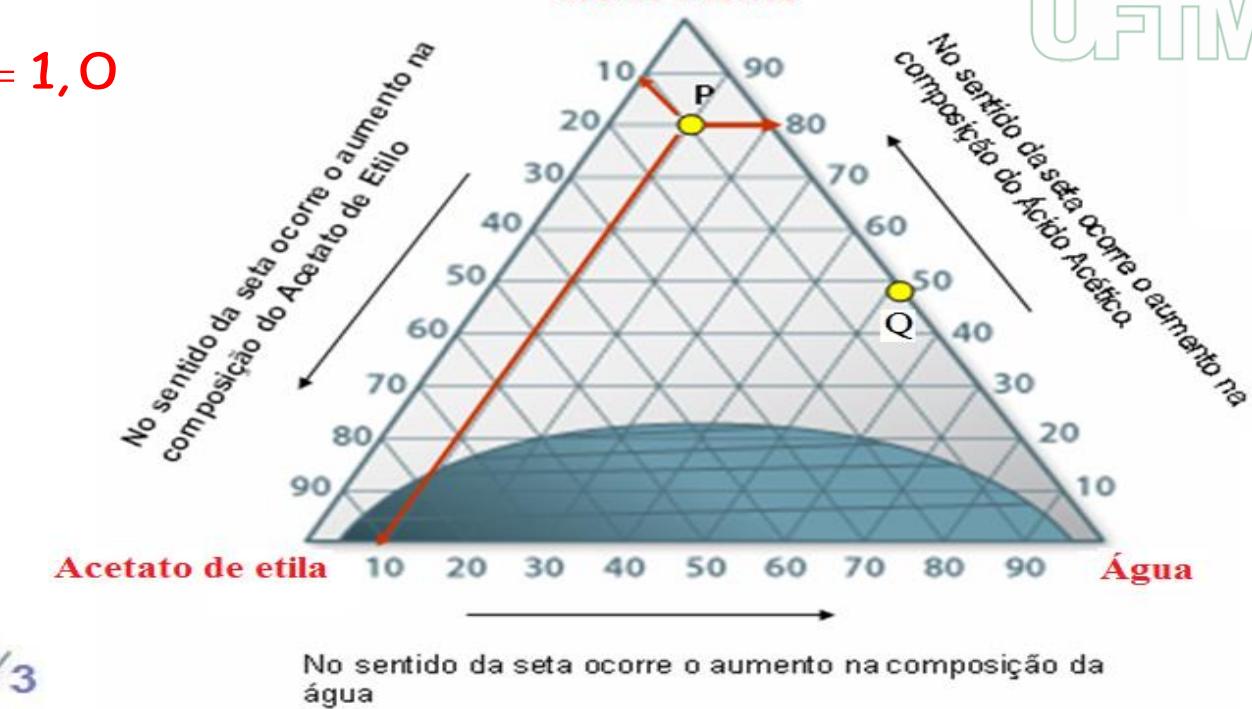
Representação da composição de um sistema ternário. Os  $w_i$  ou  $x_i$  são as frações mássicas dos componentes. Os vértices **1, 2 e 3** representam os componentes puros; **D** representa uma mistura binária dos componentes **1 e 2**; **E** é uma mistura binária de **2 e 3**; os pontos **P, Q, R e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

### Mistura ternária monofásica

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

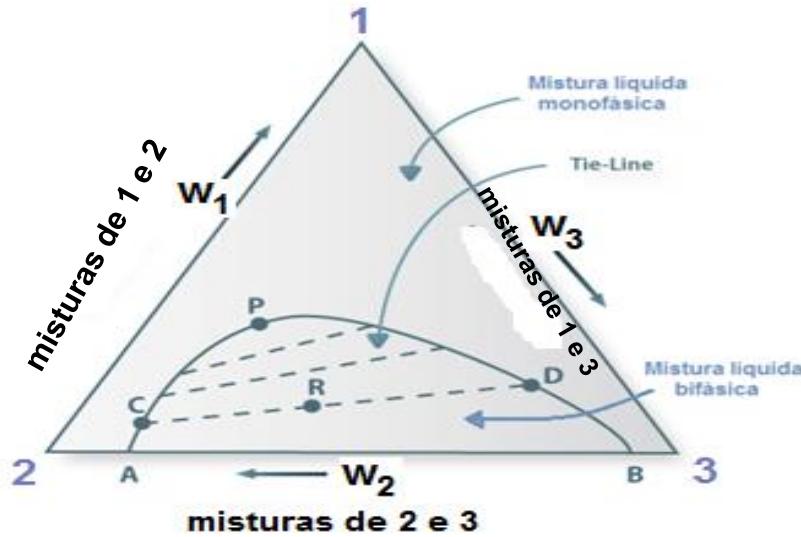
### Mistura binária monofásica

**Composição Q**  
**50% Ácido acético**  
**50% Água**

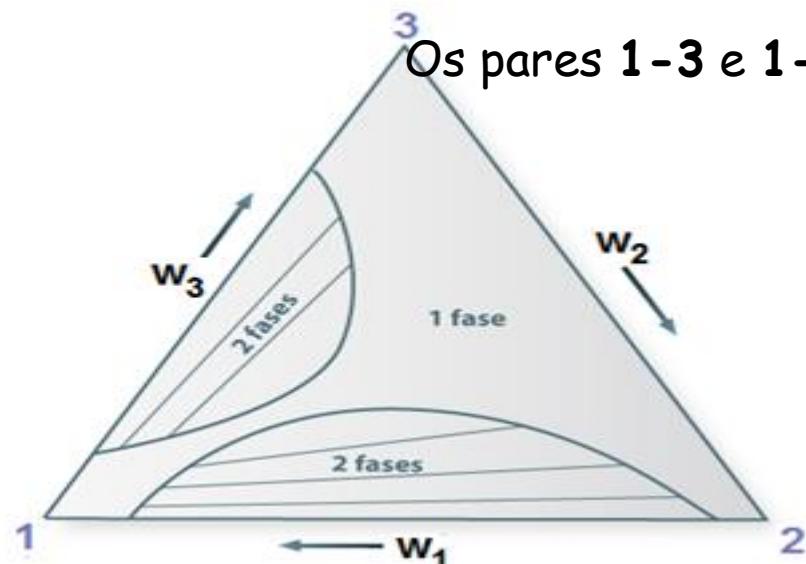


## Tipos de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL)

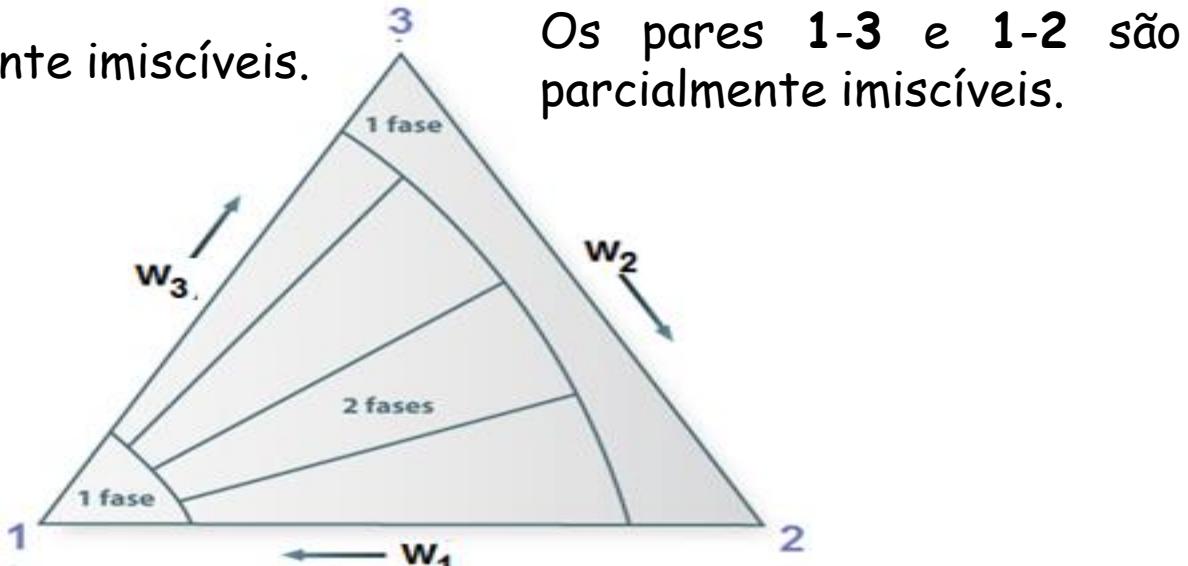
Se dois dos componentes forem parcialmente miscíveis, o diagrama representativo das diversas composições apresentará o aspecto ilustrado na figura abaixo (para uma temperatura). É um **diagrama do tipo I**.



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

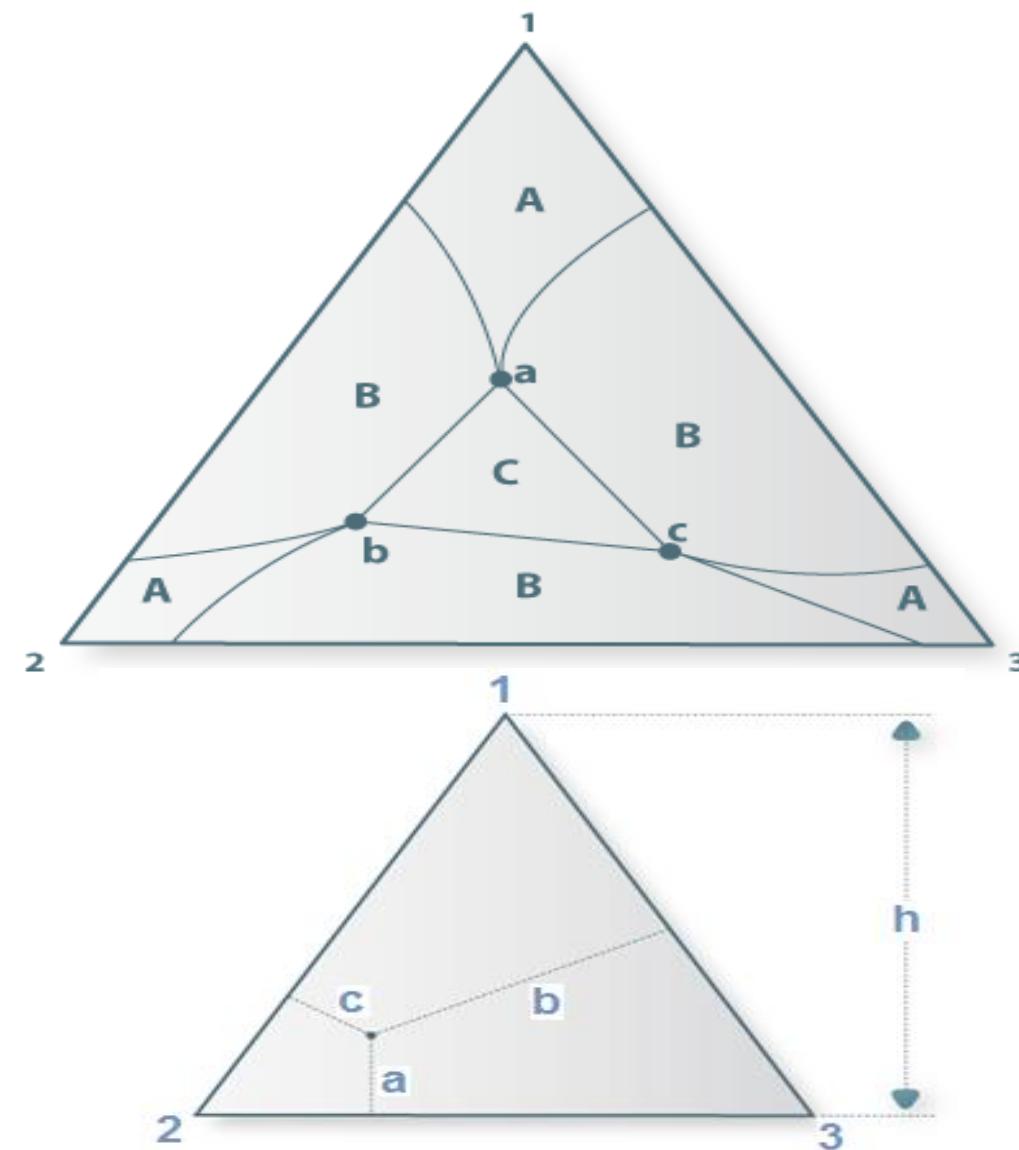


Os pares 1-3 e 1-2 são parcialmente imiscíveis.

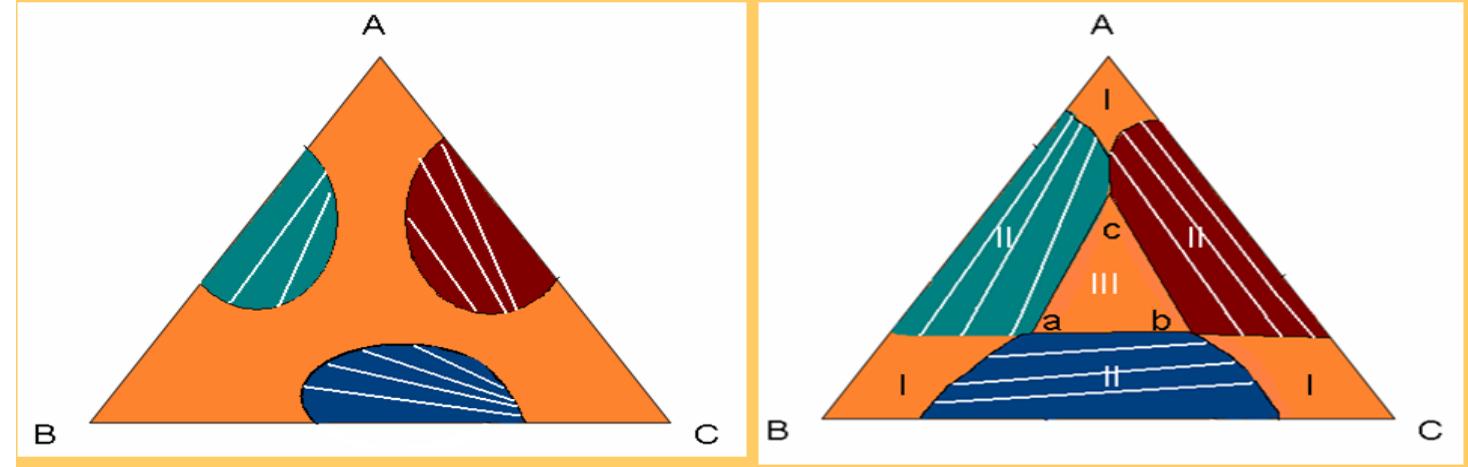


Os pares 1-3 e 1-2 são parcialmente imiscíveis.

Quando os três líquidos forem parcialmente imiscíveis dois a dois e se as suas áreas de imiscibilidade parcial se intersectarem 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*).



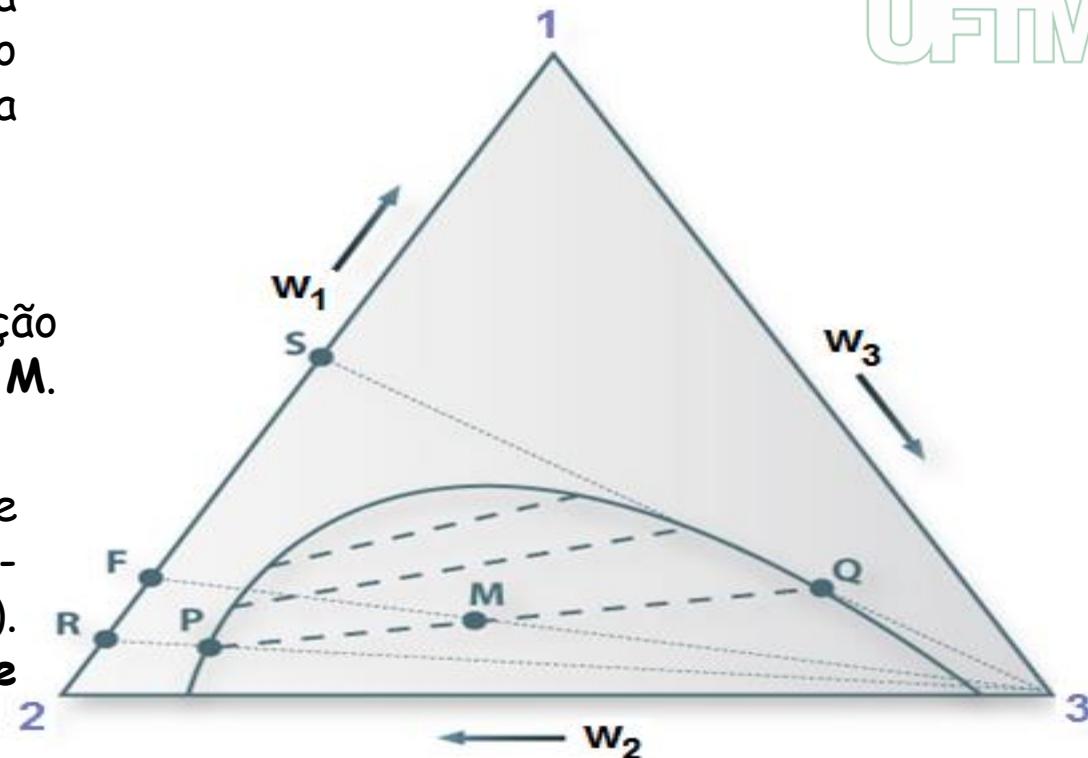
A altura  $h$  é dada por:  $h = a + b + c$ , então as concentrações dos componentes são:  
 $x_1(\text{ou } w_1) = a/h$ ,  $x_2(\text{ou } w_2) = b/h$  e  $x_3(\text{ou } w_3) = c/h$ .

## 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**).

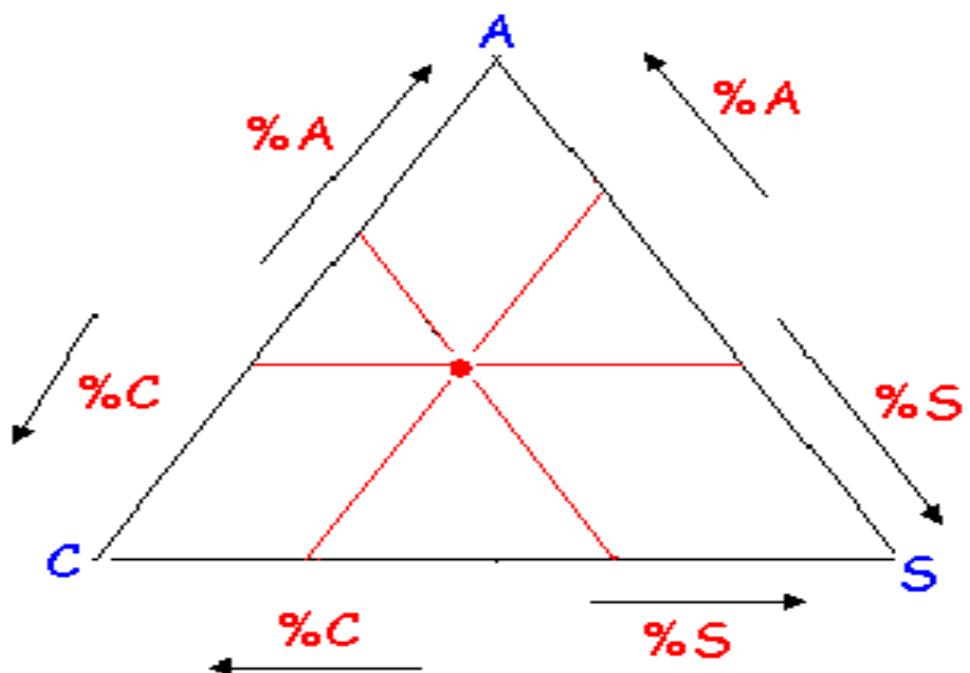


Eliminando progressivamente o solvente (componente 3) da fase extrato (**Q**), por destilação ou outra operação, obtém-se um extrato livre de solvente cuja composição é representada pelo ponto **S** da figura.

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.

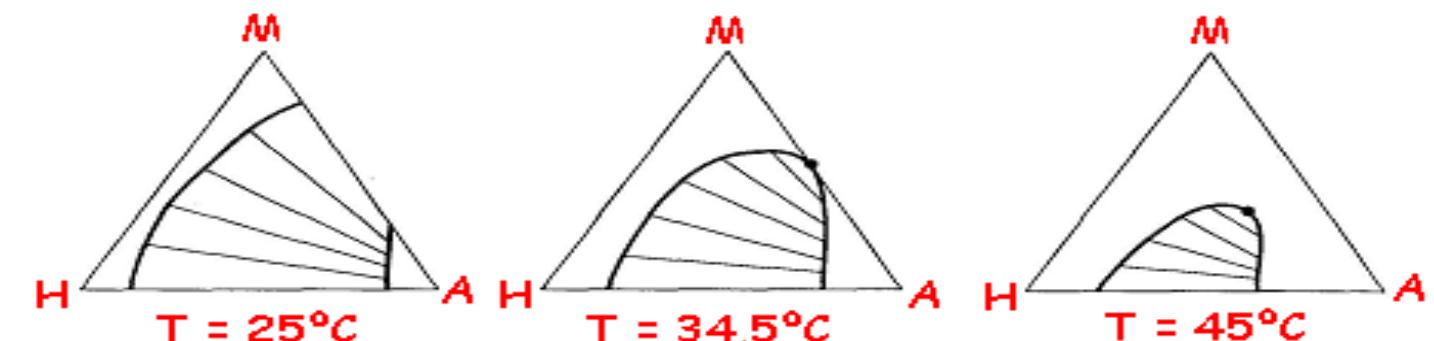
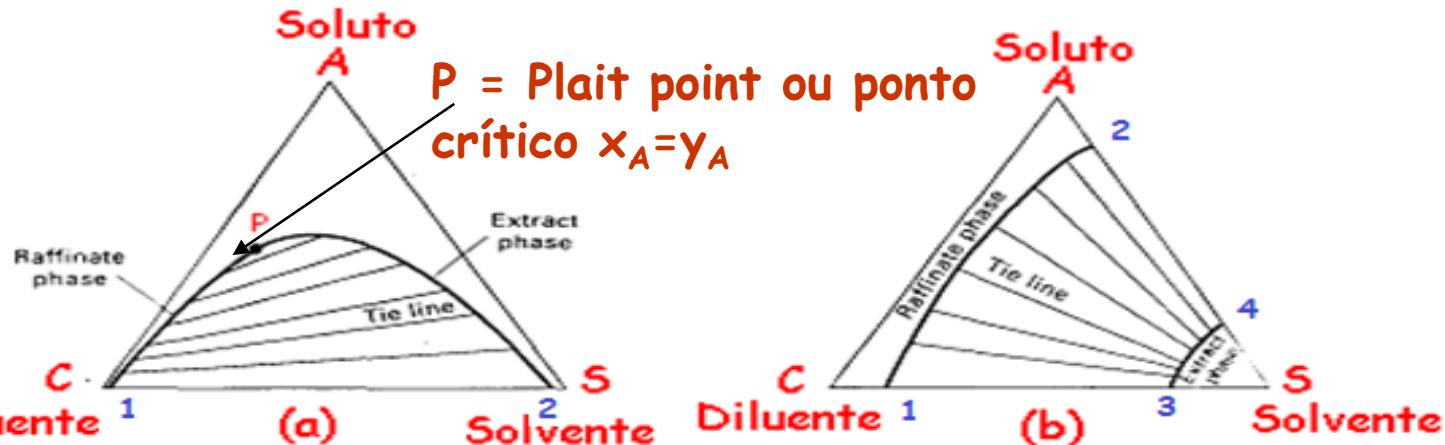
## Como utilizar o diagrama ternário



- a) Um par (C-S) parcialmente miscível (+ comum) (ex: etileno glicol + furfural + H<sub>2</sub>O)
- b) Dois pares (C-S e A-S) parcialmente miscíveis (ex: anilina + etilbenzeno + H<sub>2</sub>O)

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

Tipos de diagramas ternários mais comuns:



Efeito da temperatura na solubilidade ou shape da curva binodal:

H = n-hexano

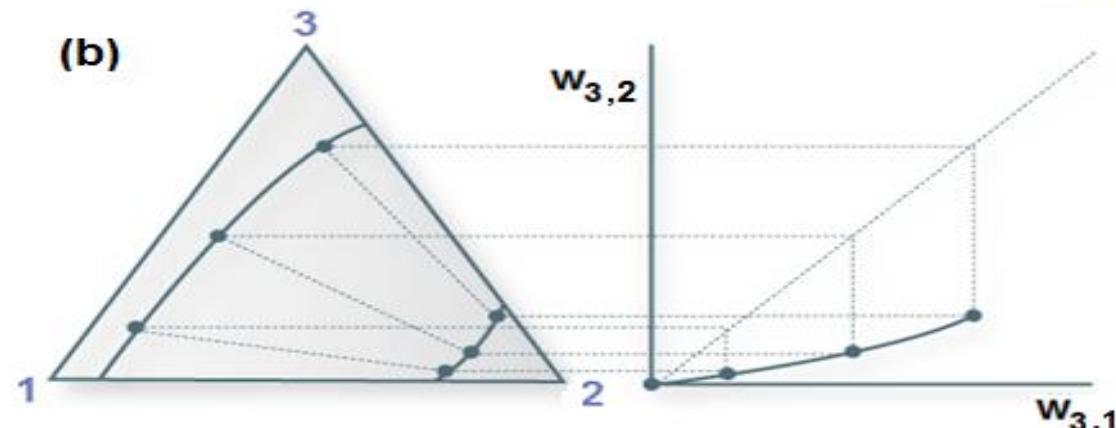
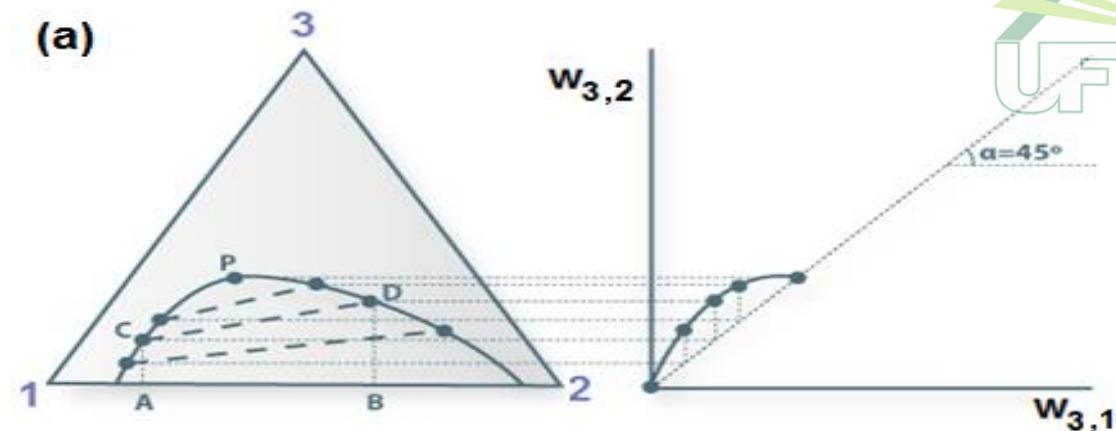
M = metilciclopentano

A = anilina

Obs: O incremento da temperatura reduz a região bifásica

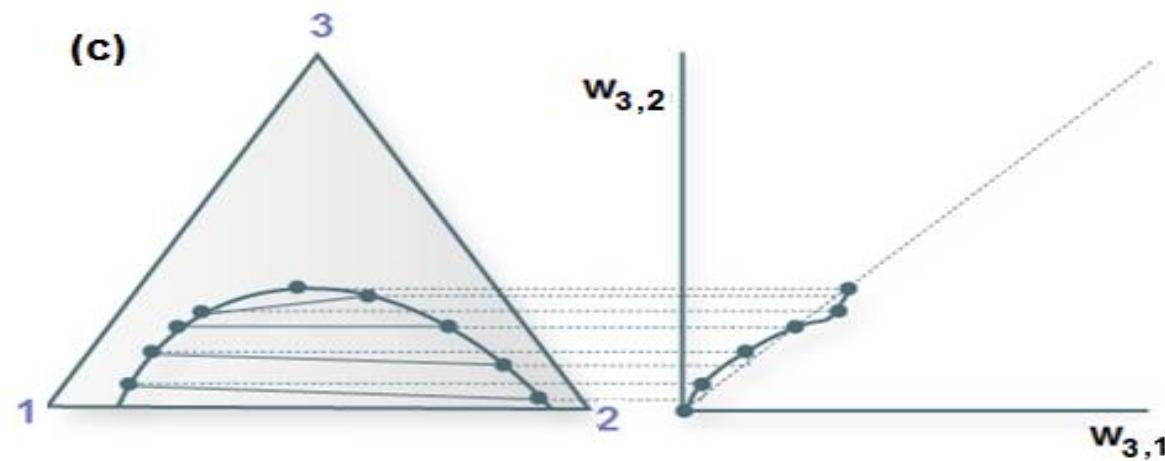
As curvas de distribuição são construídas a partir dos diagramas triangulares, representando a concentração do componente que é solúvel nas duas fases.

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

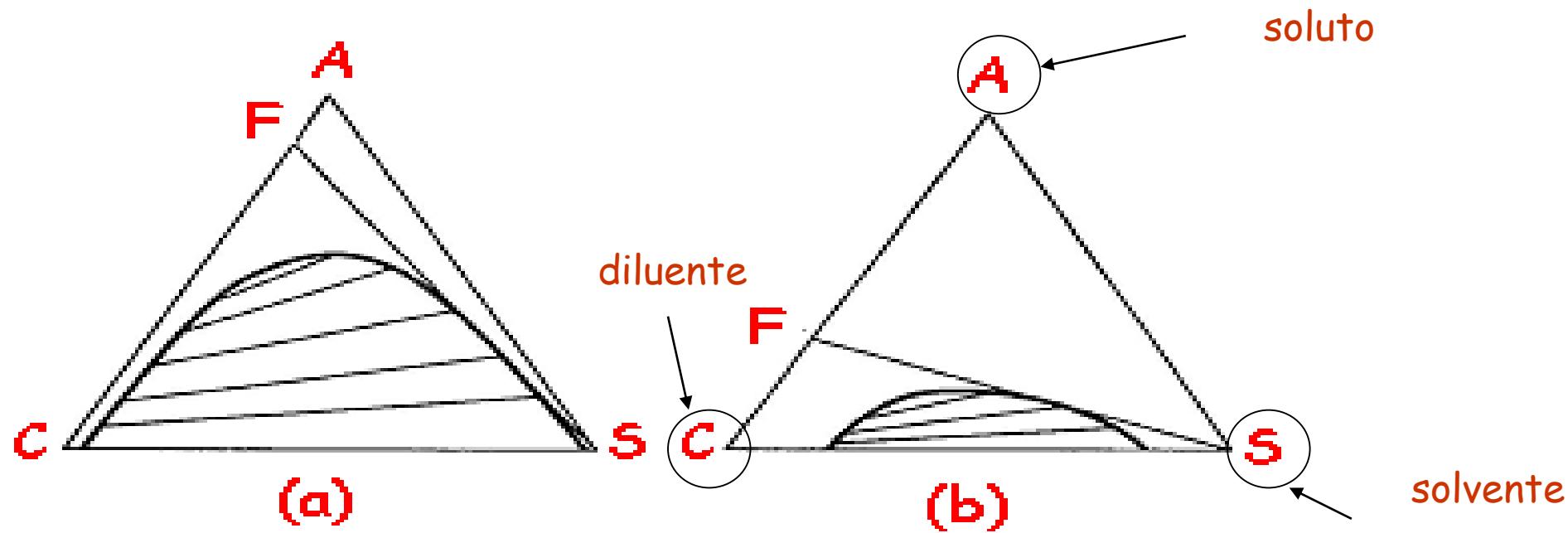
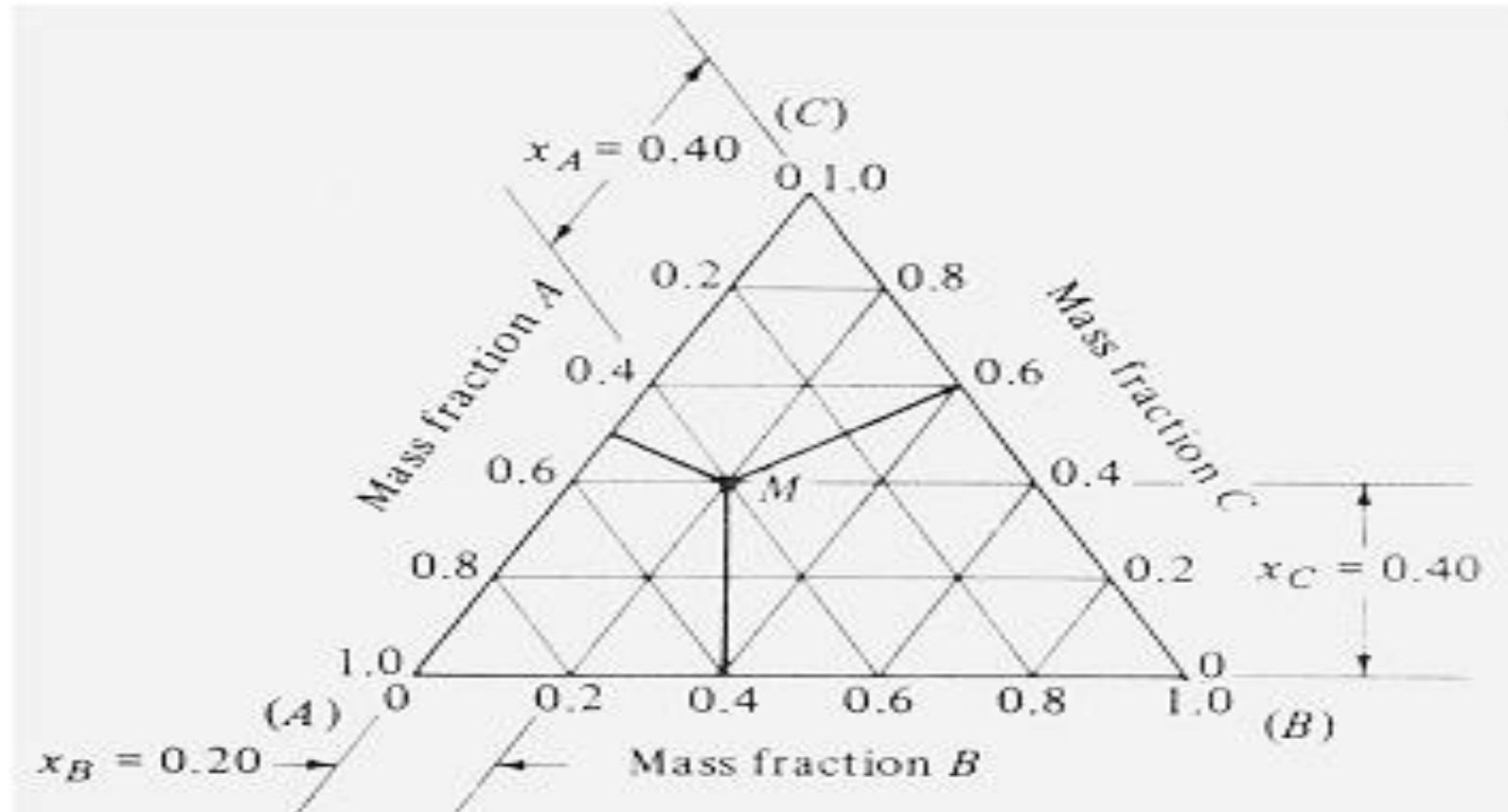


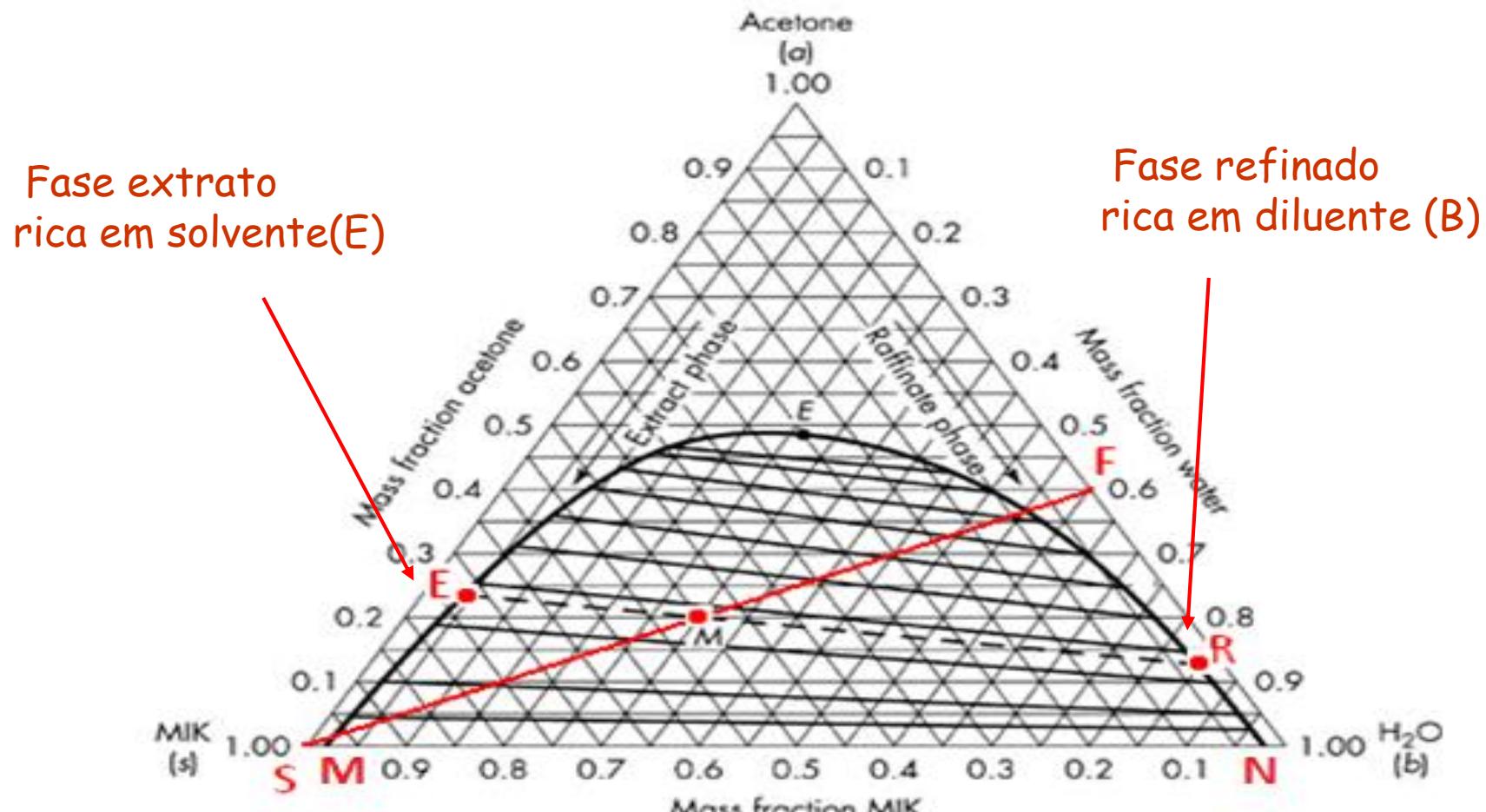
Figura (a): maior a concentração de soluto (A) na alimentação ( $A+C$ )

Localização das fases líquidas em equilíbrio em múltiplos estágios

## Como fazer leituras no diagrama Ternário ?



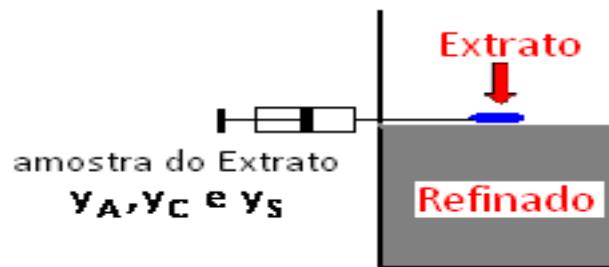
$$\begin{aligned}x_C &= 0,40 \\x_A &= 0,40 \\x_B &= 0,20\end{aligned}$$



M e N: Acetona infinitamente diluída em MIK e Água

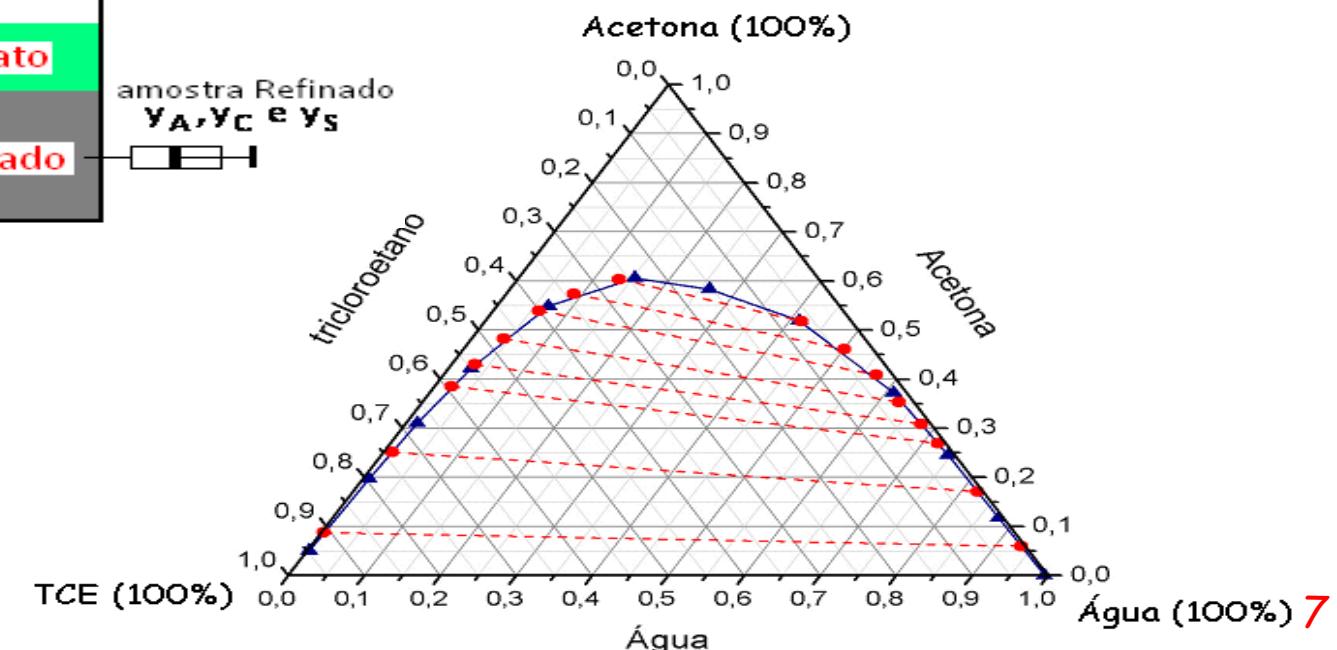
### Curva do limite de solubilidade (% peso)

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



### 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)

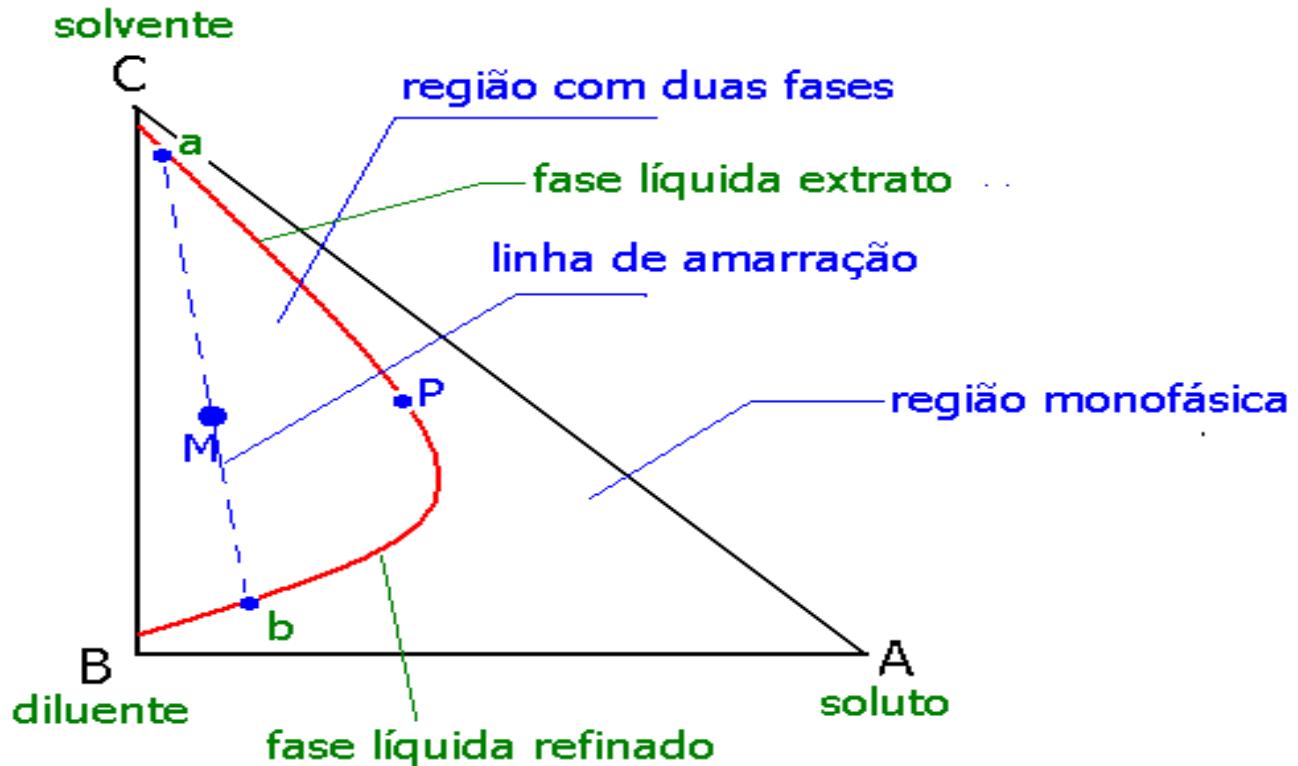


Figura 5– Diagrama de equilíbrio (triângulo retângulo).

## 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	Miscibilidade na H <sub>2</sub> 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:

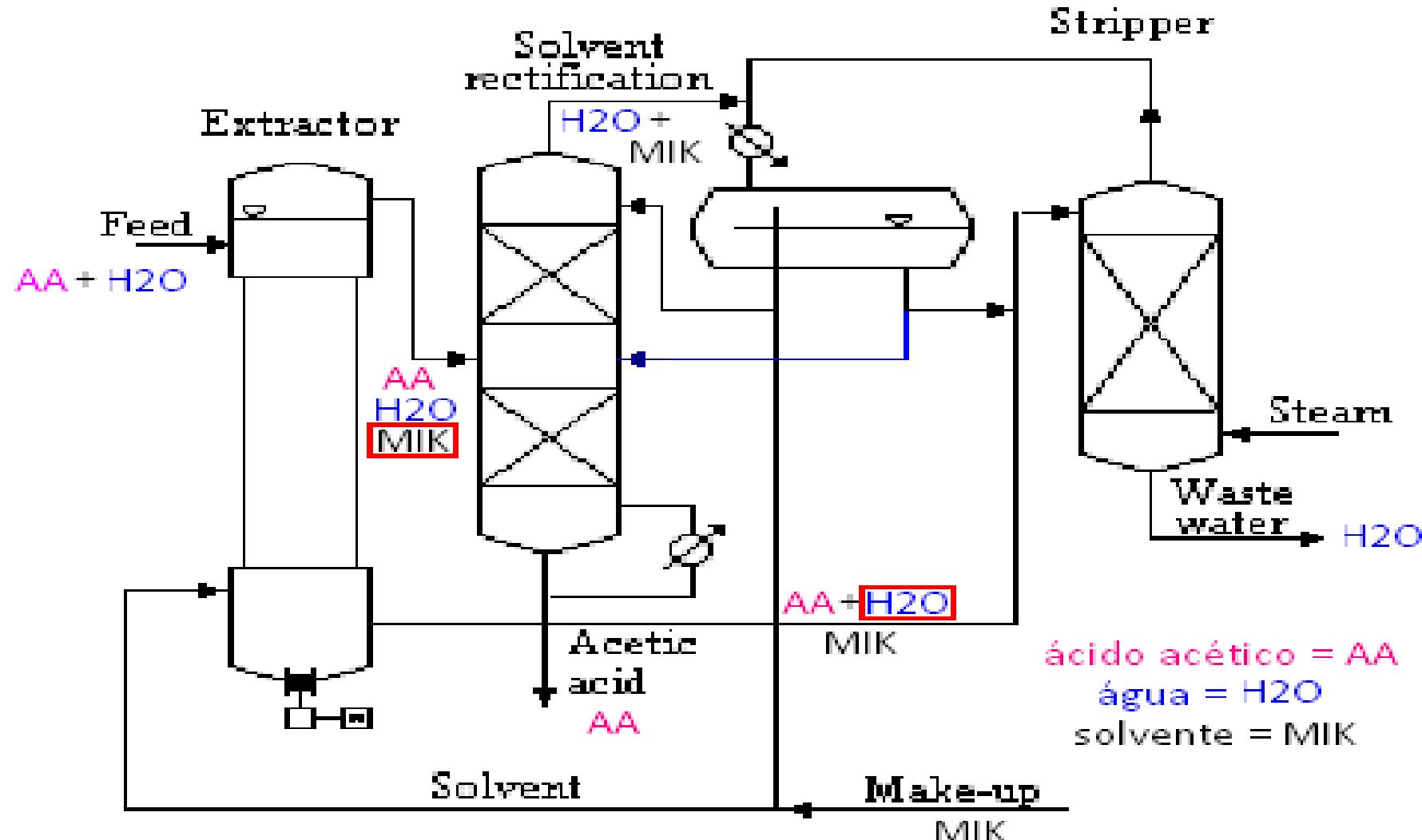
$$K = \frac{Y_{AE}}{X_{AR}} = 1,6$$

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 (sólido) na fase de extrato (fase orgânica) e na fase de refinado (fase aquosa).  $K \uparrow \Rightarrow OK$
- 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

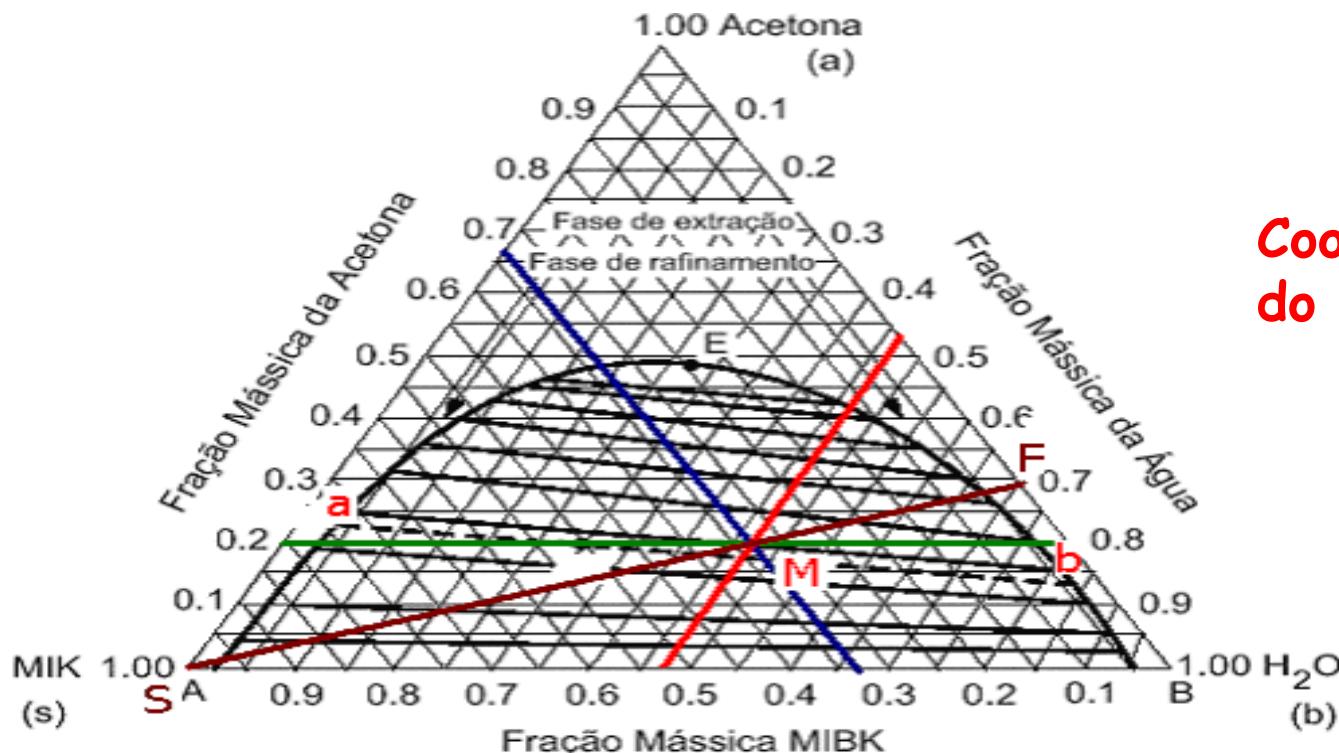
- Compostos aromáticos de parafinas com dietileno glicol, furfural e  $\text{SO}_2$
- Ácido benzoíco de água com benzeno
- Butadieno de 1-Buteno com acetate de cuprammonium
- Formaldeido de água com eter isopropílico
- Fenol de água com benzeno ou clorobenzeno
- Naftalenos e aromáticos de óleos destilados 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.

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

**Solução:** Localização do ponto **M** no diagrama ternário:



**Coordenadas  
do ponto M**

$$x_{H_2O} = 0,47$$

$$x_{\text{acetona}} = 0,20$$

$$x_{\text{MIBK}} = 0,33$$

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.

$$\frac{S}{F} = \frac{\text{seg}(MF)}{\text{seg}(SM)} = \frac{2,9}{5,8} = 0,5$$

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:

$$\text{Global: } V + L = M \quad (\text{a})$$

$$\text{Componente A: } V y_A + L x_A = M x_{AM} \quad (\text{b})$$

$$\text{Componente C: } V y_C + L x_C = M x_{CM} \quad (\text{c})$$

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

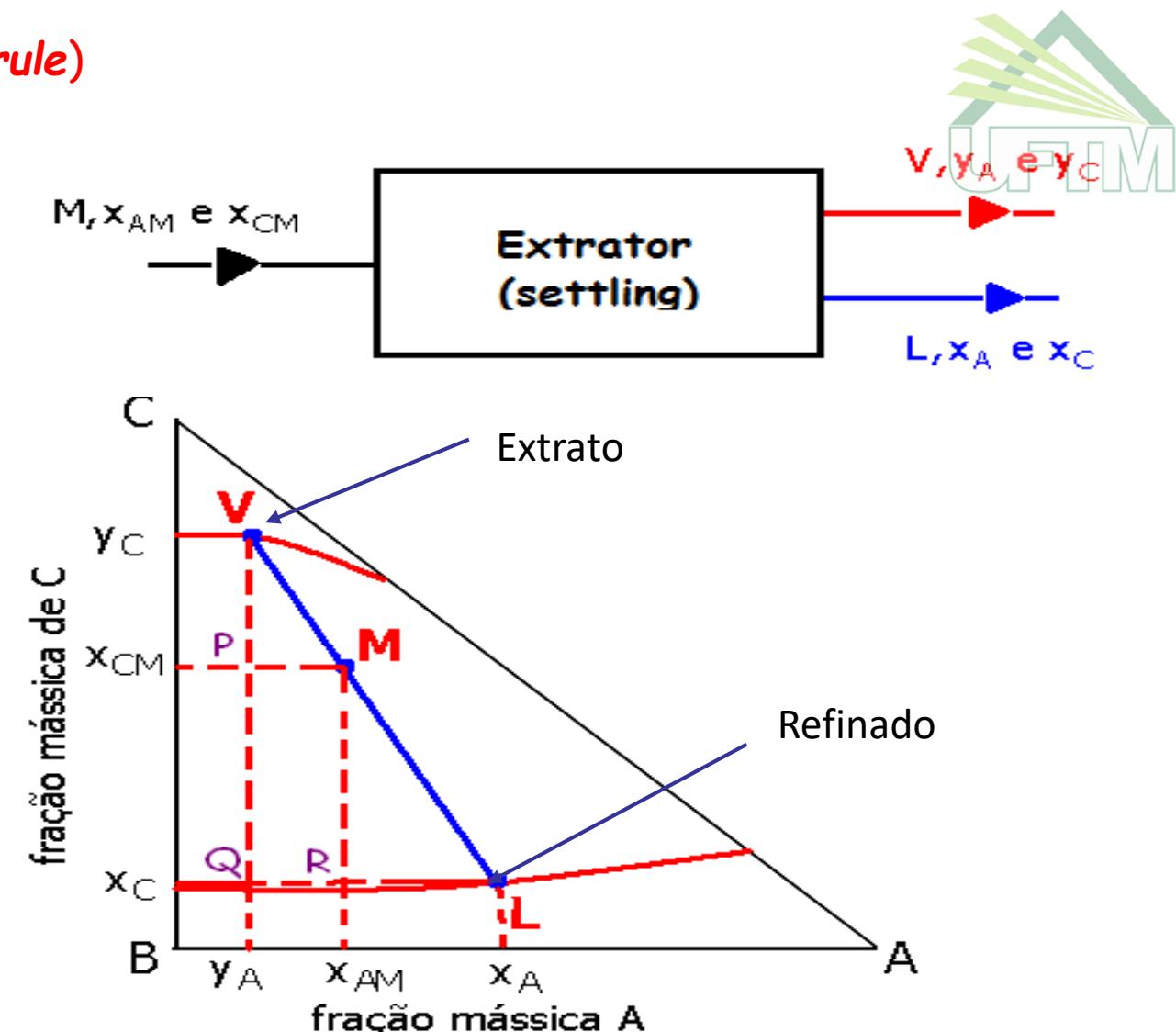
$$\frac{L}{V} = \frac{y_A - x_{AM}}{x_{AM} - x_A} \quad (\text{d})$$

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

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

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

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

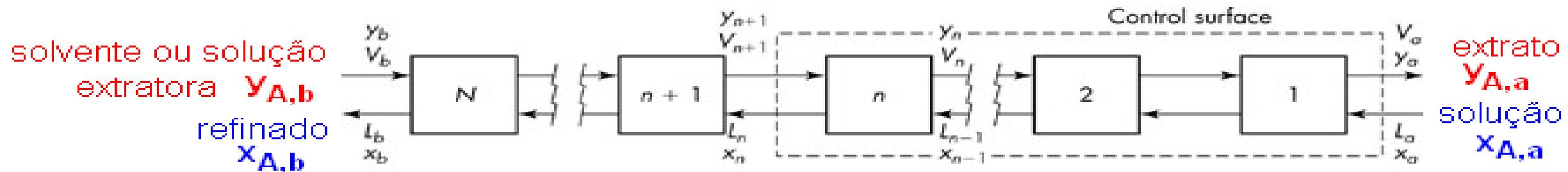


Assim, L, V e M estão alinhados numa LINHA RETA. Utilizando propriedades de semelhança de triângulos retângulos, teremos:

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

## 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 (sólido+diluente+solvente)

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

$\text{Y}_\text{A}$  = fração mássica ou volumétrica de soluto ( $\text{A}$ ) no extrato

$\text{X}_\text{A}$  = fração mássica ou volumétrica de soluto ( $\text{A}$ ) 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:  $V_{n+1} + L_a = V_a + L_n$

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

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

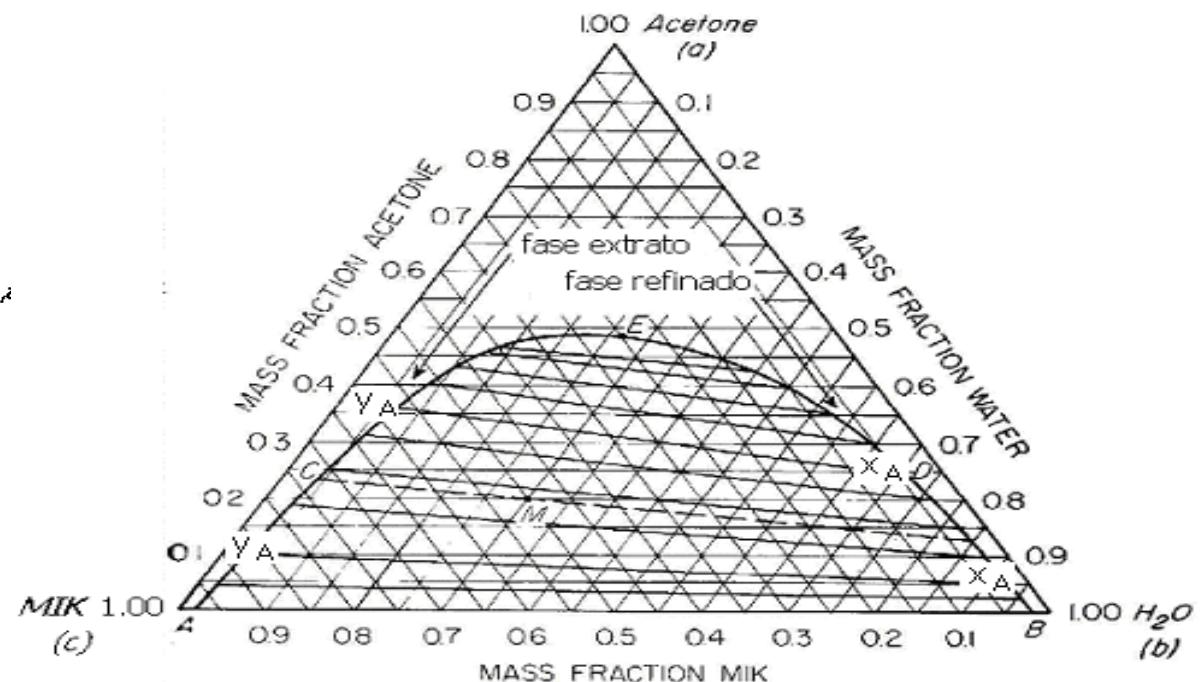
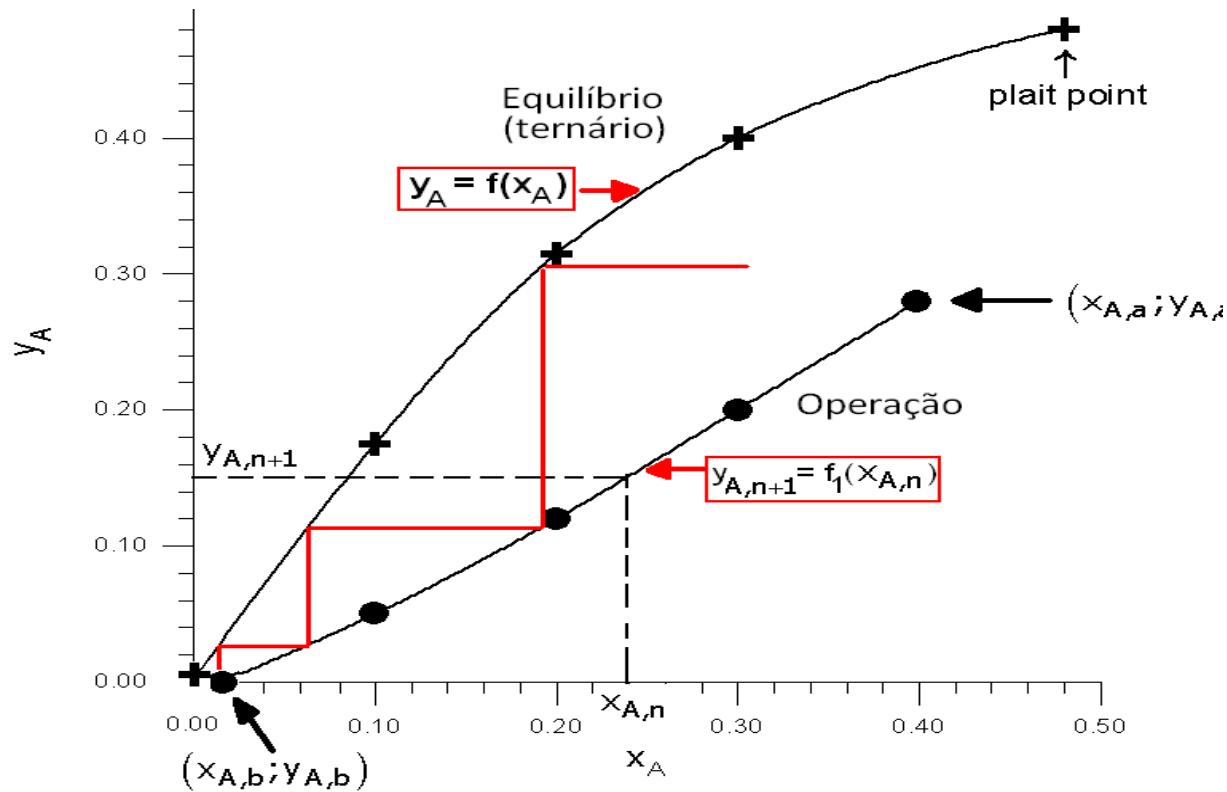


Diagrama McCabe-Thiele para a extração líquido-líquido.

**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 o número ideal de estágios necessários para remover 99% da acetona presente na alimentação? Qual a composição final do extrato?

### Solução:

Base de cálculo: 100 unidades 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  $H_2O$  no extrato ( $V_a$ ); 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:

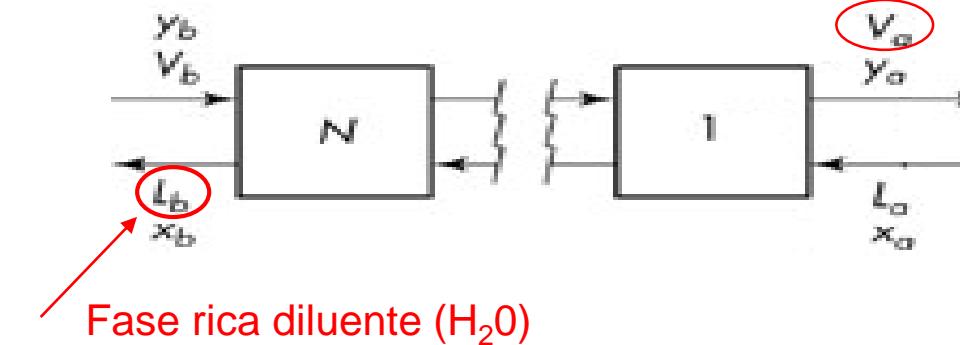
$$0,99 \times 40 = 39,6\text{A}$$

no extrato ( $V_a$ )

$$0,01 \times 40 = 0,4\text{A}$$

no refinado ( $L_b$ )

Fase rica solvente (MIK)



$$V_a = 39,6\text{A} + n\text{H}_2\text{O} + (100 - m)\text{MIK} = 139,6 + n - m \quad (1)$$

$$L_b = 0,4\text{A} + (60 - n)\text{H}_2\text{O} + m\text{MIK} = 60,4 + m - n \quad (2)$$

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

**1ª 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:

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

$$x_{A,b} \cong \frac{\text{A em } L_b}{L_b} = \frac{0,4}{60} = 0,0067$$

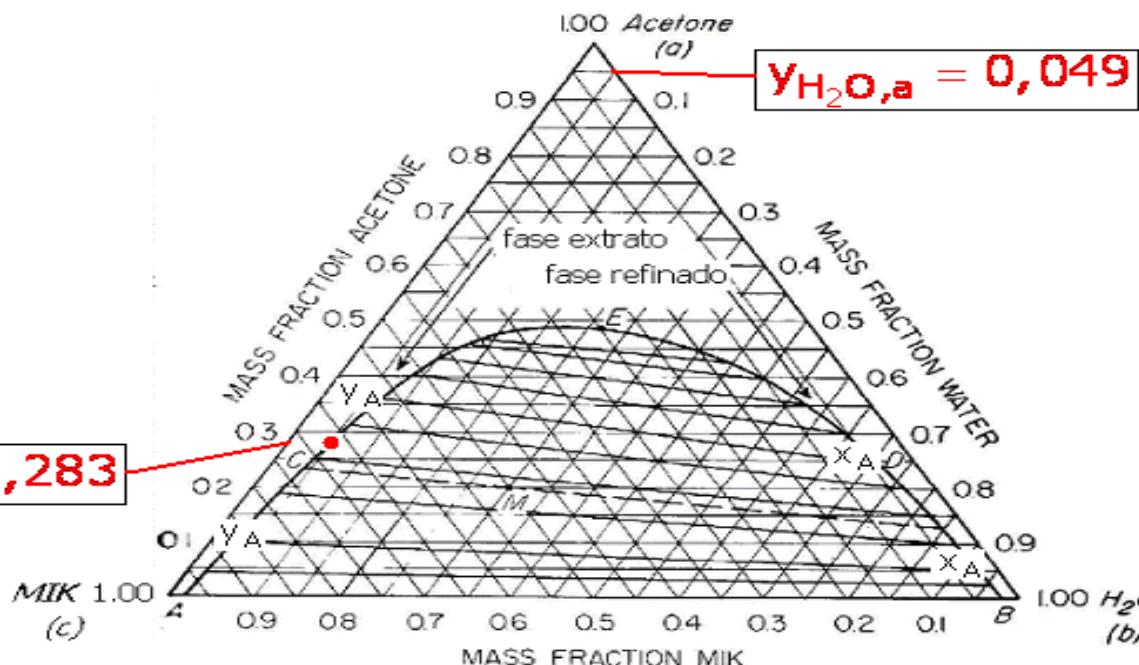
**Atenção:** Essas estimativas iniciais serão corrigidas após o cálculo de **n** e **m**.

Como fazer as correções de **n** e **m**?

Do **diagrama ternário**: para

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

então:  $Y_{H_2O,a} = 0,049$



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

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

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

Do **diagrama ternário**: para  $x_{A,b} \cong 0,007$  então:

$$x_{MIK,b} = 0,02$$

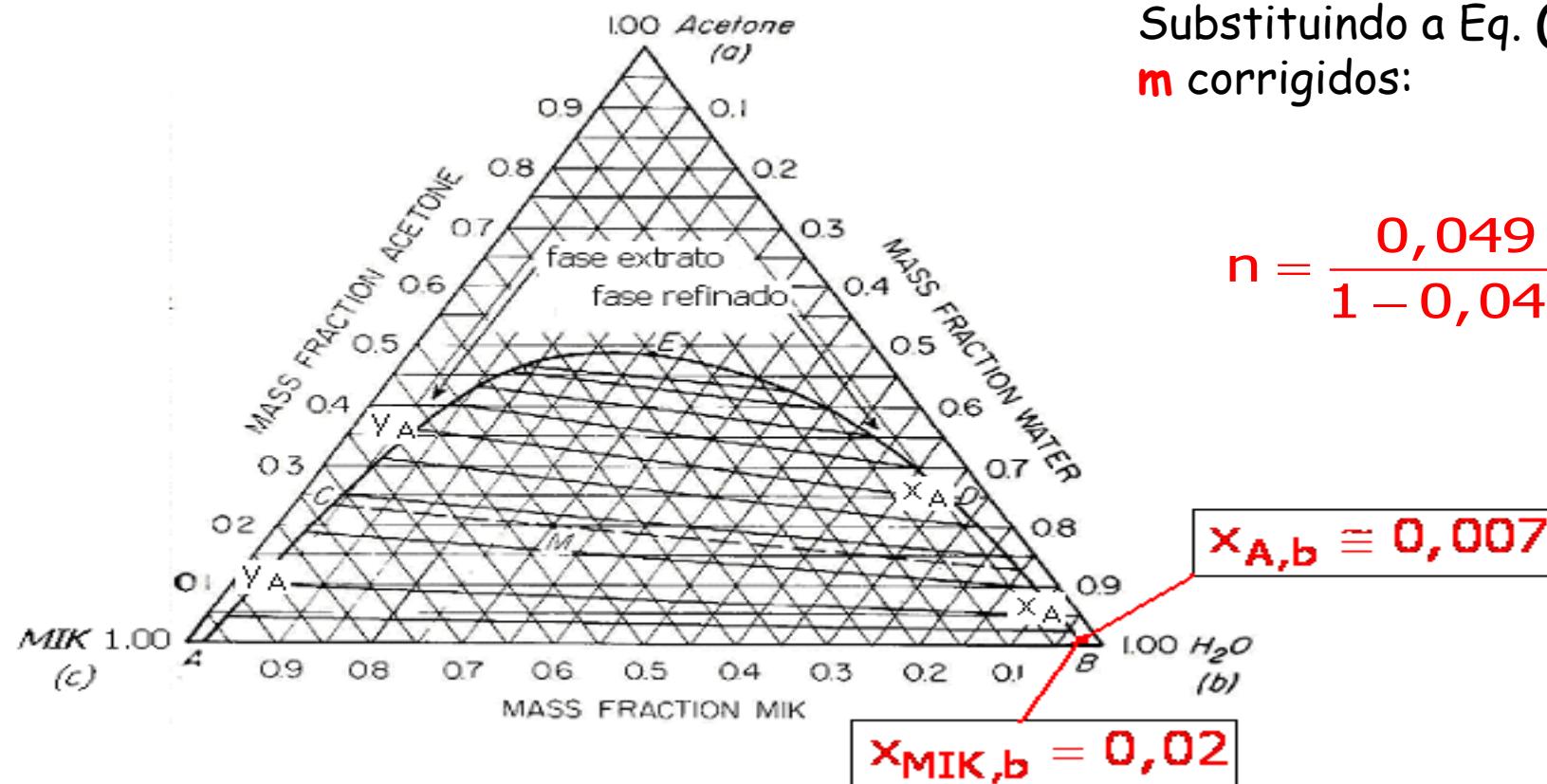
$$x_{MIK,b} = 0,02 = \frac{m}{L_b} = \frac{m}{(60,4 + m - n)} \quad , \text{ ou ainda}$$

$$m = \frac{0,02}{1 - 0,02} (60,4 - n) \quad (4)$$

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

$$m = 1,087$$

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



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:  $(x_{A,b}; y_{A,b})$  e  $(x_{A,a}; y_{A,a})$  ou  $(0,0074; 0)$  e  $(0,40; 0,272)$

$$y_{A,a} = \frac{39,6}{145,65} \cong 0,272$$

$$x_{A,b} = \frac{0,4}{54,35} \cong 0,0074$$

## Como calcular pontos intermediários da LO ?

Estima-se um valor para

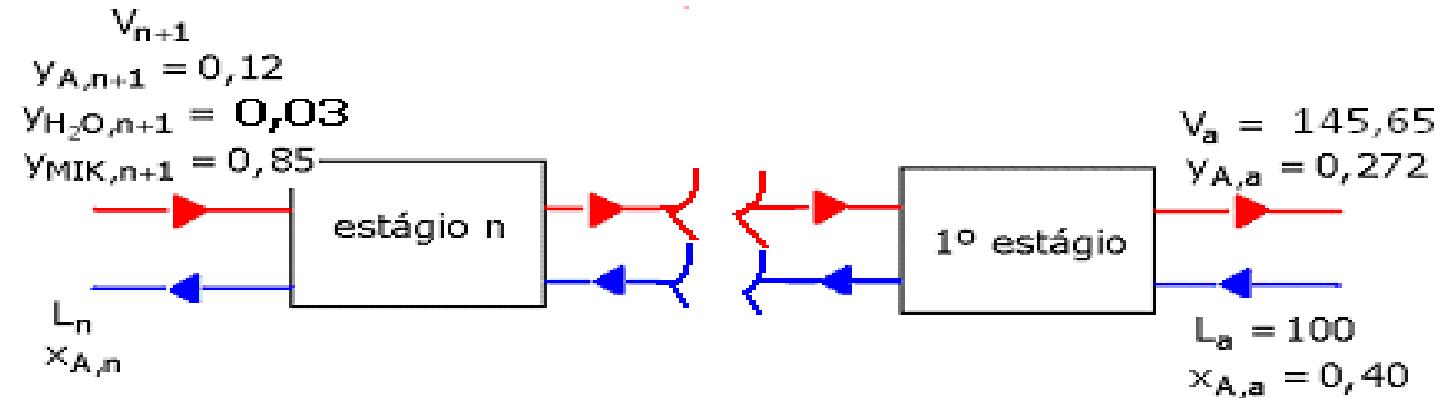
$$0 < y_{A,n+1} < 0,272 \quad \text{Por exemplo, para } y_{A,n+1} = 0,12$$

Diagrama ternário: p/

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

$$\text{, temos: } y_{H_2O,n+1} = 0,03 \quad \text{e } y_{MIK,n+1} = 0,85$$

### Balanços materiais nos n primeiros estágios na bateria de extractores:



$$\text{Global: } V_{n+1} + 100 = 145,65 + L_n \quad (5)$$

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

$$V_{n+1} \times 0,12 + 100 \times 0,4 = 145,65 \times 0,272 + L_n x_{A,n} \quad (6)$$

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

Estimativa de  $V_{n+1}$  por exemplo.

1ª 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),  $71,35(x_{A,n}) = 117 \times 0,12 + 100 \times 0,4 - 145,65 \times 0,272$  ou  
 $x_{A,n} = \frac{14,4232}{71,35} = 0,202$

Como saber se o valor de  $x_{A,n}$  está correto?

Os valores de  $L_n$ ;  $V_{n+1}$  e  $x_{A,n}$  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  $y_{A,a} = 0,272 \rightarrow y_{MiK,a} = 0,68$

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

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

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

Balanço material n extractores:  $V_{n+1} + 100 = 145,65 + L_n$  ou

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

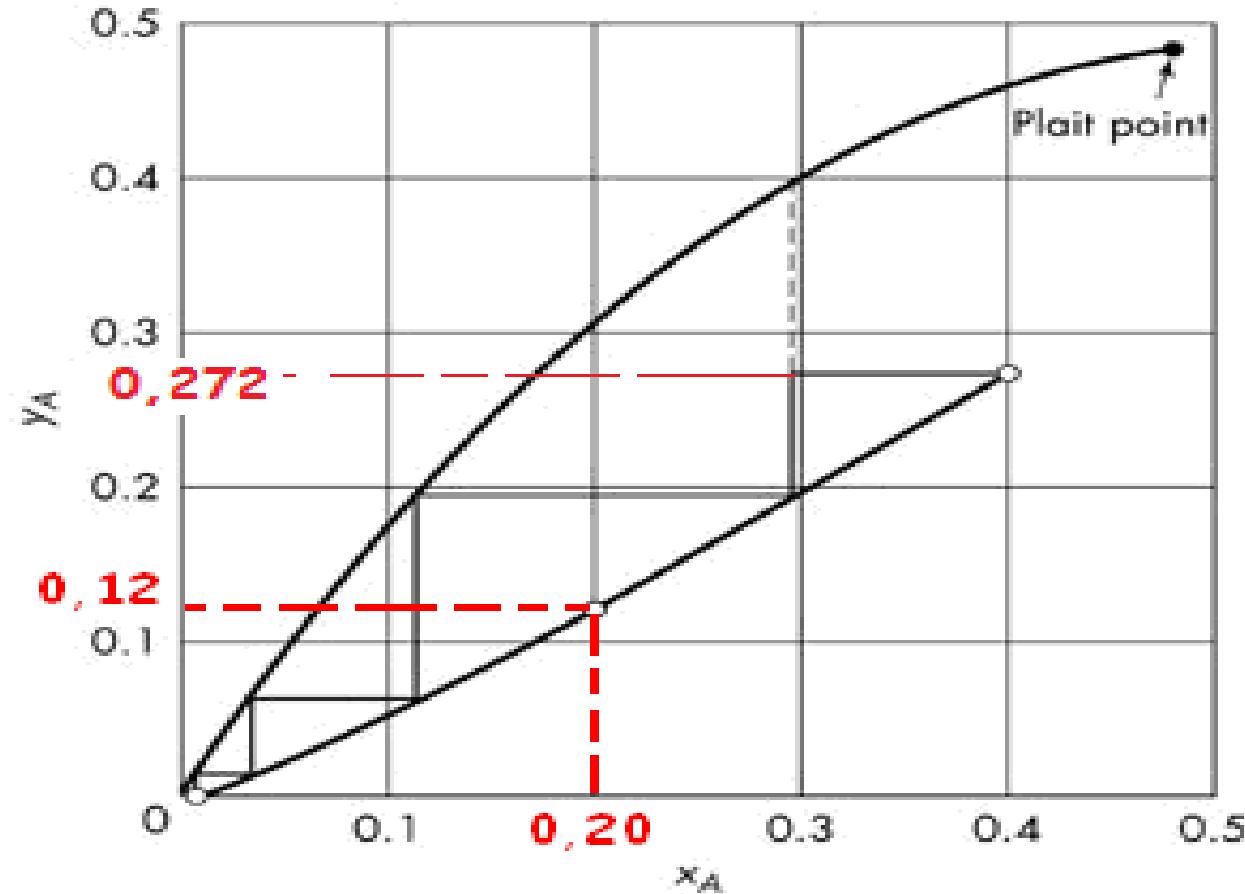
Balanço material para o soluto n extractores:

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

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

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:



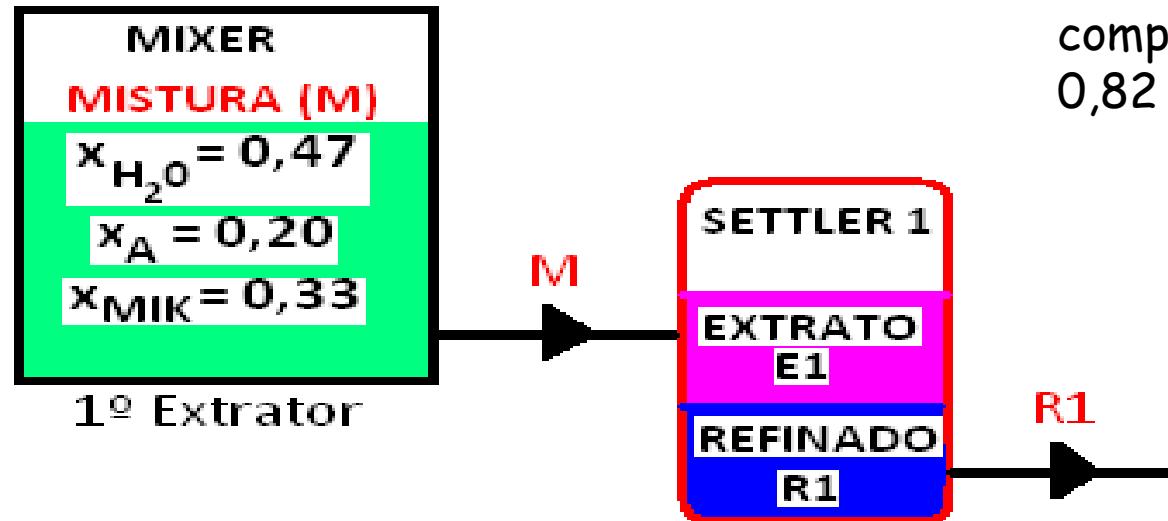
McCabe-Thiele para o exemplo de extração em estágios: **N = 3,4 estágios ideais**

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

Solução inicial: 30 % (peso) de A e 70% (peso) de H<sub>2</sub>O

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:

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

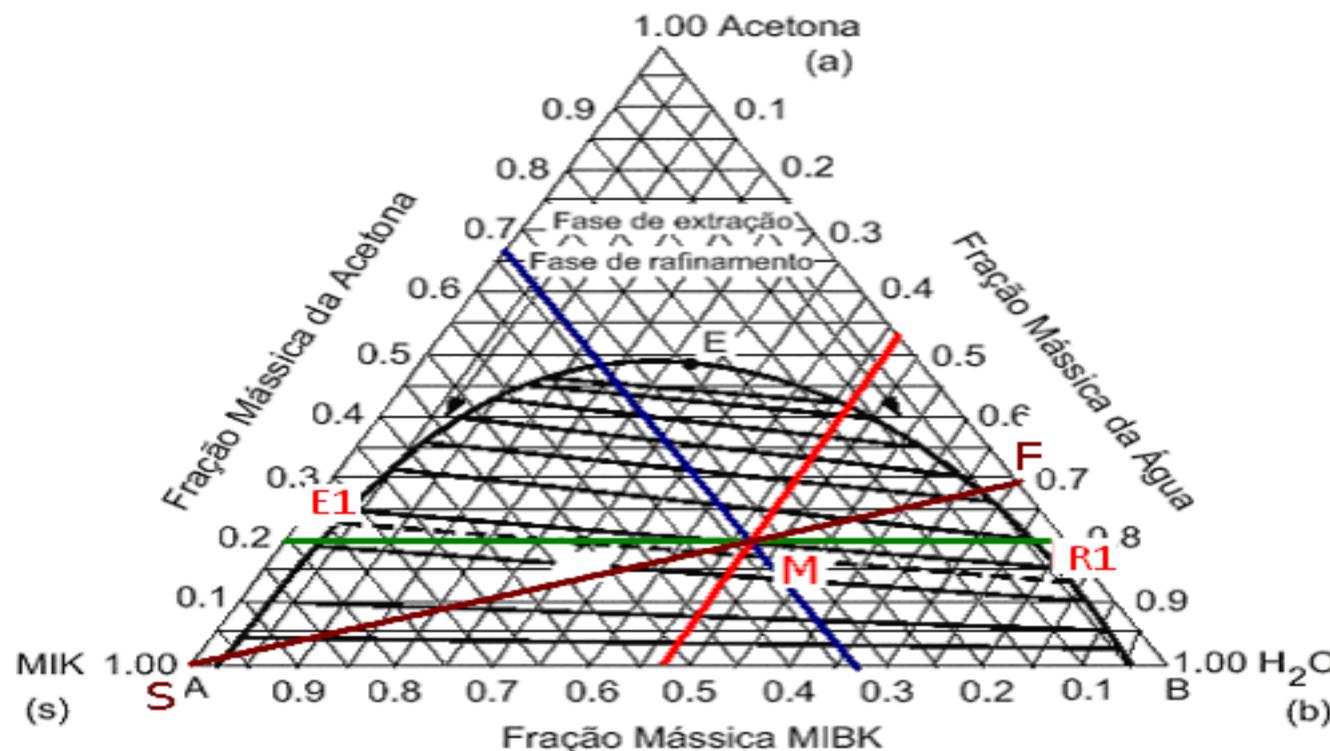
**Análise:** valor ainda muito alto.

## Alternativa para reduzir a concentração de soluto no refinado:

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  $R1 + S/2$



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

Hipótese:  $F = 1,0 \text{ Kg/hora}$ , então:  
 $S = 0,5 \text{ Kg/hora}$

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:

$$\begin{cases} y_{A,E1} = 0,325 \\ y_{MIK,E1} = 0,62 \\ y_{H_2O,E1} = 0,055 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{A,R1} = 0,22 \\ x_{MIK,R1} = 0,035 \\ x_{H_2O,R1} = 0,745 \end{cases}$$

Composição da refinado R1 saída do 1º Extrator:

Determinação das quantidades E1 e R1:

$$R1 + E1 = 1,25 \quad (a)$$

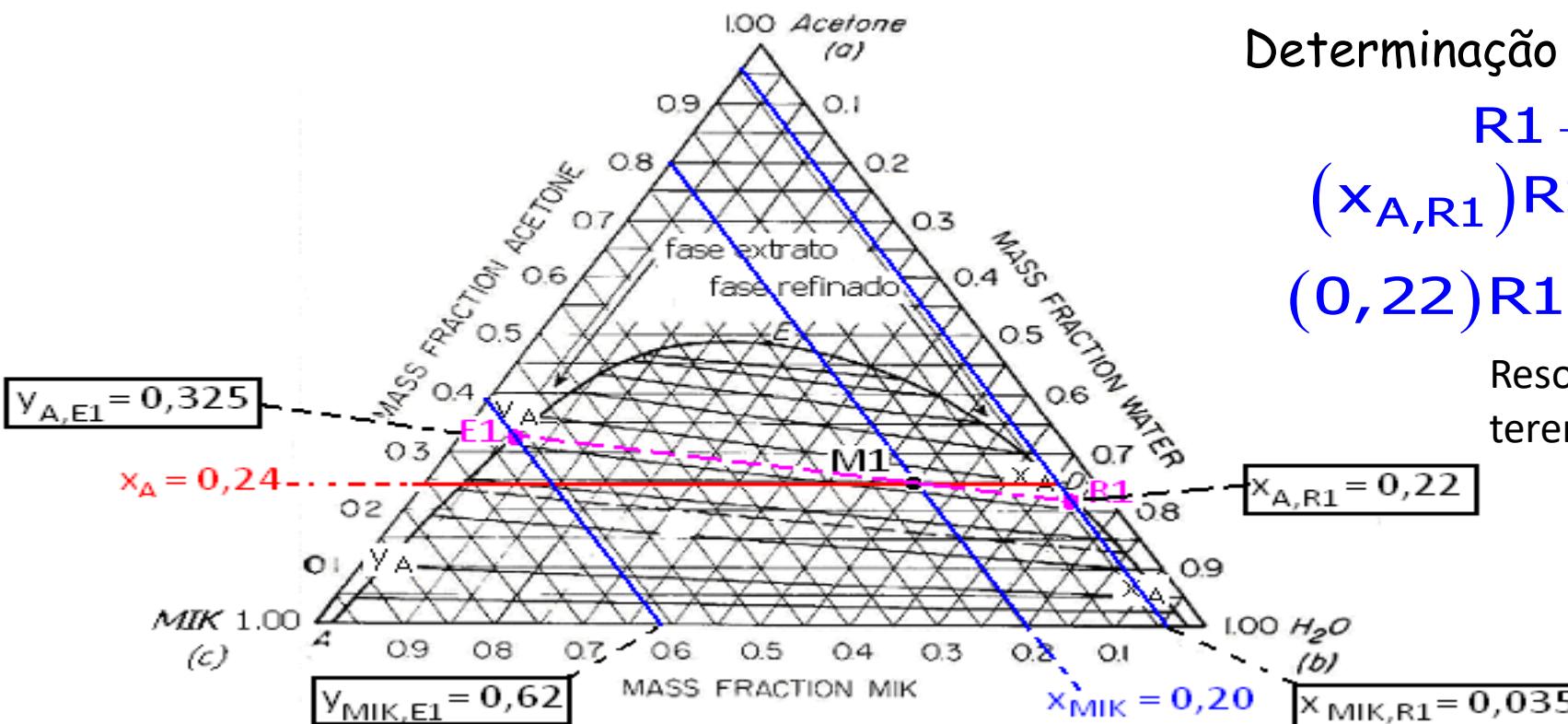
$$(x_{A,R1})R1 + (y_{A,E1})E1 = 0,30 \quad \text{ou}$$

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

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

$$R1 = 1,012 \text{ Kg} \quad \text{e}$$

$$E1 = 0,238 \text{ Kg}$$

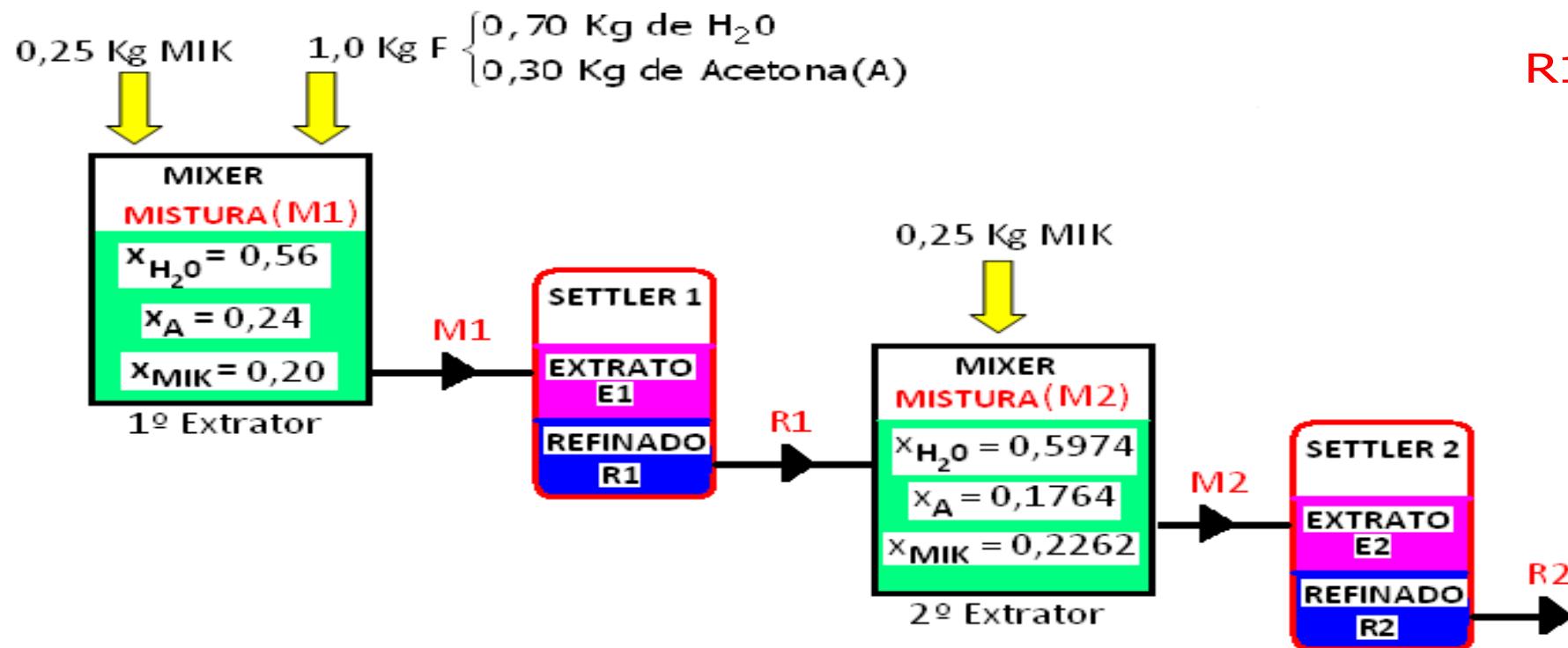


No segundo extrator o refinado do primeiro mais a metade do solvente ou  $R1 + S/2$

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

$$\begin{cases} x_{A,M2} = 0,1764 \\ x_{MIK,M2} = 0,2262 \\ x_{H_2O,M2} = 0,5974 \end{cases}$$

$$R1 \begin{cases} 0,22264 \text{ Kg de A} \\ 0,03542 \text{ Kg de MIK} \\ 0,75394 \text{ Kg de } H_2O \end{cases}$$



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).

