



Monografia de Graduação

EXTRAÇÃO LÍQUIDO- LÍQUIDO APLICADA A UM EXTRATOR DE PRATOS PERFURADOS RECÍPROCOS

Daniel Godoy Lima

**Natal/RN
Maio 2022**

DANIEL GODOY LIMA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO- LÍQUIDO APLICADA A UM EXTRATOR DE PRATOS PERFURADOS RECÍPROCOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, sob orientação da Profa. Dra. Katherine Carrilho de Oliveira Deus e coorientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

NATAL/RN

Junho 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Lima, Daniel Godoy.

Extração líquido: líquido aplicado a um extrator de pratos perfurados recíprocos / Daniel Godoy Lima. - 2022.

79f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da ANP, Natal, 2022.

Orientadora: Dra. Katherine Carrilho de Oliveira Deus.

1. Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos - Monografia. 2. Transferência de Massa - Monografia. 3. Tensão Interfacial - Monografia. I. Deus, Katherine Carrilho de Oliveira. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA



FICHA DE AVALIAÇÃO DA MONOGRAFIA

Aluno: Daniel Godoy Lima

Orientadora: Profa. Dra. Katherine Carrilho de Oliveira Deus

Título: Estudo de Extração Líquido- Líquido Aplicado a um Extrator de Pratos Recíprocos

Observações: Aprovado em 06 de junho de 2022.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Katherine Carrilho de Oliveira Deus
Orientadora

Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Coorientadora

Prof. Dr. Humberto neves Maia de Oliveira
Examinador

Natal, 06 de Junho de 2022.

DEDICATÓRIA

*“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos
extraordinários.”*

C. S Lewis
(♦1898 - † 1963)

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão ao meu Deus pelas incríveis oportunidades que vivi e por toda capacitação.

Às professoras doutoras Katherine Carrilho de Oliveira Deus e Tereza Neuma de Castro Dantas por toda orientação, paciência e dedicação.

Aos professores doutores Afonso Avelino Dantas Neto e Osvaldo Chiavone pelo aprendizado e atenção.

Ao eterno apoio e suporte da minha querida família.

À equipe do Laboratório de Tecnologia dos Tensoativos, Àdler Oliveira, Daniel Nobre, Eduardo Santiago, Elayne Araújo, Gabriela Medeiros e Janyne Oliveira, os quais me ajudaram no convívio acadêmico e crescimento profissional.

À Sociedade de Engenheiros de Petróleo por todas experiências incríveis que foram proporcionadas.

À equipe de Técnicos do NUPEG, Batista, Cristiane Parpinelli e Paulino, que me auxiliaram e ajudaram na construção da coluna de extração e elaboração do trabalho em um tempo tão difícil e desafiador como a pandemia.

À Ammary Virgínia, Gregory Oliveira e Paula Robaina, meus queridos amigos, que de maneira única e especial cada um me ajudou a ser resiliente e forte.

Ao meu querido grupo de graduação, Anna Lívia Queiroz e Paula Maria, meu grande carinho e agradecimento por fazerem parte da minha história e pelo significativo apoio de vocês.

À Agencia Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a Petrobras pelo Programa de Recursos Humanos (PRH-44) o qual fiz parte.

LIMA, D. G. **Extração Líquido-Líquido Aplicada a um Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos**. 2022. 107 p. Graduação PRH-44 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

Resumo

A extração líquido-líquido é uma importante operação industrial que objetiva a separação ou purificação de um sistema. É uma operação que pode ser utilizada para o tratamento de efluentes aquosos originados durante a extração do petróleo. Neste trabalho, teve-se como o objetivo a montagem e o estudo da operação de extração líquido-líquido em uma coluna de pratos perfurados recíprocos para obtenção de dados operacionais do equipamento. O sistema aplicado foi o Tolueno – Água – Acetona como forma de validar a coluna de extração em escala piloto com base nos dados existentes na literatura. Aliado a isso, foi feito o estudo de transferência de massa em gotas no mesmo sistema, pela análise de dados obtidos no tensiômetro Drop Shape DSA100 da Krüss® – tensão interfacial e diâmetro da gota. Nos estudos de dispersão axial na coluna, o número de Peclet experimental encontrado foi de aproximadamente 8,15 e o coeficiente de dispersão (E) igual a 82,21 cm²/s. Para o sistema Tolueno – Água – Acetona, o qual foi operado em emulsão no extrator, foi encontrada uma eficiência de extração de 87,27%. Os coeficientes globais de transferência de massa apresentaram no estudo da análise da gota, independente do sentido de transporte de massa, valores iguais a 0,00012 (m/s) – coerente com os dados encontrados na literatura.

Palavras-chave: Extração líquido-líquido, transferência de massa, tensão interfacial e Extrator de pratos perfurados recíprocos.

Abstract

Liquid-liquid extraction is an important industrial operation aimed at separating or purifying a system. It is an operation that can be used for the treatment of aqueous effluents originated during the extraction of oil. In this work, the objective was to assemble and study the liquid-liquid extraction operation in a column of reciprocal perforated plates to obtain operational data from the equipment. The system applied was Toluene – Water – Acetone as a way to validate the extraction column on a pilot scale based on existing data in the literature. Allied to this, a study of mass transfer in droplets was carried out in the same system, by analyzing data obtained from the Krüss® Drop Shape DSA100 tensiometer – interfacial tension and drop diameter. In the studies of axial dispersion in the column, the experimental Peclet number found was approximately 8.15 and the dispersion coefficient (E) was equal to 82.21 cm²/s. For the Toluene – Water – Acetone system, which was operated in emulsion in the extractor, an extraction efficiency of 87.27% was found. The global coefficients of mass transfer presented in the study of drop analysis, regardless of the direction of mass transport, values equal to 0.00012 (m/s) - consistent with the data found in the literature.

Keywords: Liquid-liquid extraction, mass transference, interfacial tension and reciprocal perforated plates extractor.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Representação da operação de extração líquido-líquido.....	17
Figura 2. Características típicas de inundação da coluna Karr.....	20
Figura 3. Prato Karr.	21
Figura 4. Introdução da aparelhagem experimental	22
Figura 5. a) Extrator operando na região de emulsão; b) Extrator operando na região de mistura-decantação.	24
Figura 6. Regiões de operação em extratores com energia de pulsação: Curva de Inundação, Sege & Woodfield (1954).	25
Figura 7. Representação do mecanismo de coalescência.....	26
Figura 8. Efeito Gibbs-Marangoni em uma interface com tensoativo.	27
Figura 9. Configuração dos pratos utilizados, onde “S” é a porcentagem do fluxo livre, “d2” o diâmetro dos furos no interior do prato e “Dp” o diâmetro do prato.	34
Figura 10. Vaso de separação de fases na parte superior do extrator e na base.....	35
Figura 11. Extrator em escala piloto montado.	36
Figura 12. Bomba Periférica Ferrari Acquapump 370 W com uma válvula PVC 25 mm. ..	37
Figura 13. Mecanismo de agitação na coluna.	37
Figura 14. Unidades da coluna e sistema de coleta de amostra ao longo do extrator.....	38
Figura 15. Entrada do traçador na coluna no estudo de dispersão axial.	41
Figura 16. Curvas características de distribuição de tempos de residência (DTR) em função do Peclet.....	42
Figura 17. Curva de calibração do Azul de Metileno em água.....	44
Figura 18. Resumo da metodologia de dispersão axial.	45
Figura 19. Resumo da metodologia de retenção da fase dispersa.....	48
Figura 20. Resumo da metodologia de transferência de massa.....	50

Figura 21. Drop Shape DSA100 da Krüss® com seringa para medição da tensão interfacial, fase dispersa, e recipiente em vidro para a fase contínua do sistema em estudo.....	50
Figura 22. Representação do método da gota pendente no equipamento de medição de tensão interfacial.....	51
Figura 23. Layout do Programa do equipamento Drop Shape DSA100 da Krüss®.....	51
Figura 24. Tensão interfacial mostrado pelo programa DSA100.	52
Figura 25. Diagrama ternário sistema M1; Álcool isoamílico – Ácido láctico – Água.....	55
Figura 26. Diagrama ternário sistema M2; Água – Acetona – Tolueno.	56
Figura 27. Fluxograma de uma coluna de extração líquido-líquido.	58
Figura 28. Dados obtidos da simulação para o Sistema M1.....	58
Figura 29. Dados obtidos da simulação para o Sistema M2.....	59
Figura 30. Dados da análise do sistema M2.....	61
Figura 31. Amostras referentes apenas aos 4 primeiros pontos ao longo da coluna no estudo de dispersão.....	62
Figura 32. Curva de distribuição de tempo de residência (DTR)	63
Figura 33. Comprimento de onda característico da acetona para construção da curva de calibração.	64
Figura 34. Curva de calibração da acetona em tolueno.....	64
Figura 35. Sistema TAA em um balão de decantação.....	65
Figura 36. Comportamento da gota terceiro ciclo.	69
Figura 37. Comportamento da gota quarto ciclo.	69
Figura 40. Diâmetro da gota e o diâmetro crítico.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tipos de extratores e suas descrições (continua).....	18
Tabela 2. Características dos pratos perfurados utilizados.	35
Tabela 3. Sistemas modelos viáveis ao estudo de validação.	39
Tabela 4. Parâmetros da coluna e das correntes buscados para tomada de decisão dos sistemas modelos.	39
Tabela 5. Constantes k_1 e k_2 da Equação 20.....	46
Tabela 6. Constantes k_3 e k_4 da Equação 22.....	47
Tabela 7. Variáveis de operação utilizadas no estudo da transferência de massa.....	49
Tabela 8. Dados da coluna e das correntes utilizadas nos trabalhos de análise de sistemas modelos.	57
Tabela 9. Análise comparativa para o Sistema M1.....	59
Tabela 10. Análise comparativa em relação ao perfil de concentração para o Sistema M2.	60
Tabela 11. Análise comparativa em relação a eficiência de separação para o Sistema M2.	61
Tabela 12. Dados iniciais no estudo de dispersão axial.	63
Tabela 13. Dados resultantes da operação do sistema TAA na coluna de extração.	66
Tabela 14. Dados calculados a partir da metodologia de transferência de massa com a operação na coluna.	66
Tabela 15. Dados de tensão primeiro ciclo.....	67
Tabela 16. Dados de tensão segundo ciclo.	67
Tabela 17. Dados de tensão terceiro ciclo ($d \rightarrow c$).	68
Tabela 18. Dados de tensão quarto ciclo ($c \rightarrow d$).	68
Tabela 19. Dados iniciais para calcular o coeficiente de transferência de massa ($d \rightarrow c$).	70

Tabela 20. Coeficiente de transferência de massa (β_{od}) ($d \rightarrow c$).	70
Tabela 21. Dados obtidos no trabalho de Kumar & Hartland (1999).	71
Tabela 22. Coeficiente de transferência de massa (β_{od}) ($c \rightarrow d$).	71
Tabela 23. Segunda parte dos dados obtidos no trabalho de Kumar & Hartland (1999)...	72
Tabela 24. Estudo do diâmetro crítico.	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Aspectos teóricos	17
2.1.1 Extração líquido-líquido	17
2.1.2 Extrator	17
2.1.3 Dispersão axial	23
2.1.4 Inundação	23
2.1.5 Coalescência de bolhas	25
2.1.6 Transferência de massa	28
2.2 Estado da Arte	29
3. METODOLOGIA	34
3.1 Equipamento.....	34
3.1.1 Extrator construído	34
3.2 Procedimento experimental para obtenção dos sistemas modelos e testes	38
3.2.1 Fundamentação teórica	38
3.2.2 Sistema modelo.....	38
3.3 Parâmetros de operação analisados no extrator	40
3.3.1 Dispersão axial	40
3.3.2 Inundação e retenção da fase dispersa	45
3.3.3 Transferência de massa	48
3.4 Estudo de transferência de massa em gotas.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Sistemas modelos.....	55
4.2 Dispersão axial	62
4.3 Dados de transferência de massa do sistema Tolueno-Acetona-Água (TAA)...	64

4.4 Obtenção do coeficiente de transferência de massa (TAA)	67
REFERÊNCIAS	75

1. Introdução

A partir do momento que se observou que um processo químico deveria ser visto e calculado em etapas diferentes e específicas, denominou-se, então, o conceito de operação unitária para atribuir a relevância econômica a um padrão industrial desejado (POMBEIRO, 1984). Exemplificando uma operação, a extração líquido-líquido – também conhecida como extração por solvente – é utilizada para separação de constituintes de uma mistura líquida em contato com outro líquido de natureza que garanta a pouca miscibilidade entre ambos. Essa necessidade se deve a importância da cinética de transferência de massa do soluto entre as fases no processo. Outro ponto, é que tal método pode ser alternativo quando operações como a destilação, cristalização ou evaporação não são viáveis (GREEN, D.; PERRY, R., 2008).

A extração líquido-líquido é uma operação de relevância para a indústria visto a sua aplicabilidade na purificação de fluidos sendo uma alternativa para solucionar a problemática do descarte de efluentes industriais. Inclusive, aliado a isso, tal operação é utilizada na indústria petrolífera na separação do enxofre de derivados de petróleo como a gasolina e o diesel, ou em operações de desasfaltação em refinarias (BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; SOUSA, E., 2014). A sua aplicação na indústria do petróleo pode ser estudada para otimização de processos, visto que em muitas unidades da indústria, uma corrente se estende em mais de uma etapa, e, portanto, vantagens econômicas e produtivas podem surgir com a utilização da extração líquido-líquido. Ainda mais, outro ponto importante na extração por solvente mostra-se pela possibilidade dela substituir operações diretas quando elas se tornam custosas, principalmente nos casos em que há dificuldade na separação das fases presentes – devido aos fluidos poderem ter pontos de ebulição próximos ou apresentarem baixas volatilidades relativas. É utilizada, também, em processos em que as substâncias envolvidas são sensíveis ao calor, ou haja uma mistura que possa apresentar azeótropos e em sistemas onde o soluto encontra-se em baixas concentrações (GARNICA, 2003).

Sobre o sistema diluente, dentre as correntes presentes na indústria do petróleo, e possivelmente aplicáveis a esse papel na extração, uma palpável e bem abordada seria a água de produção, por exemplo. A água produzida é encarada como desafio visto as legislações ambientais que previnem o descarte de efluentes a um padrão e concentração específicos de matéria orgânica pela resolução Conama nº 430, de 16 de fevereiro de 2011 (CONAMA, 2011) e Decreto Legislativo 204, de 7 de maio de 2004 (BRASIL, 2004). A água produzida pode possuir diferentes origens (*offshore* ou *onshore*) e distintas finalidades

(recuperação avançada do petróleo, reuso, tratamento para descarte, tratamento para irrigação, entre outros) conforme a necessidade e a infraestrutura do espaço. Nas plataformas marítimas, esse efluente pode surgir pelo próprio processo de operação, seja por estar presente no reservatório, ou pela injeção em processos de recuperação do petróleo (ROCHA, 2018). Já nas refinarias, existe a demanda do tratamento da água oleosa remanescente do campo de produção para a sua injeção no poço em estratégias de recuperação secundária (BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; SOUSA, E., 2014). – ou descarte, e, também, os efluentes oleosos proveniente do próprio refino.

No presente trabalho, será abordada a operação de um extrator de pratos perfurados recíprocos (EPPR) com análises experimentais que vão gerar dados para melhor compreensão dos fenômenos da hidrodinâmica e da transferência de massa de diferentes sistemas no equipamento. Partindo desse princípio, o objetivo desse trabalho é apresentar o dimensionamento do equipamento diante da análise de dados das principais variáveis de processo para sistemas de extração líquido-líquido. O planejamento do teste piloto para o extrator abordará questões críticas, incluindo a demonstração das capacidades de separação e os resultados relacionados aos parâmetros de transferência de massa.

2. Revisão Bibliográfica

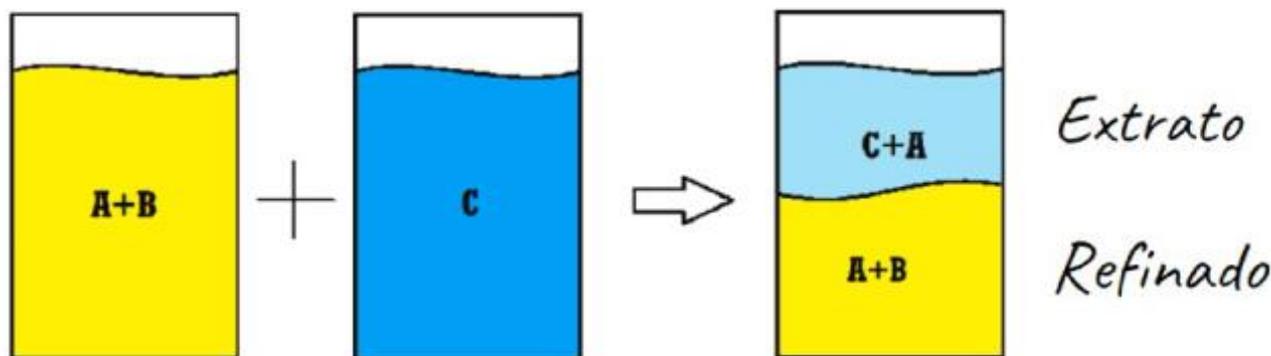
2.1 Aspectos teóricos

2.1.1 Extração líquido-líquido

Na extração líquido-líquido, a utilização de um solvente, o qual deve ser estável e quimicamente inerte com relação aos componentes da mistura, é necessária para separar um componente, denominado soluto, de um líquido diluente. De forma geral, essa operação de extração, representado na *Figura 1*, basicamente tem duas etapas: o contato inicial entre o solvente e a fase líquida de alimentação contendo o soluto e a separação da fase diluente da fase solvente, a qual passará a conter o soluto (MOURA, 1997). O extrato é a parte líquida rica em solvente e contém o soluto extraído da alimentação.

Figura 1. Representação da operação de extração líquido-líquido.

Soluto e diluente



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.1.2 Extrator

A escolha do tipo de extrator depende de certos fatores como o número de unidades de transferência, tempo de residência necessário – pois a cinética da transferência de massa da operação pode ser lenta, estável ou rápida –, facilidade de limpeza, disponibilidade de materiais, natureza dos compostos envolvidos, capacidade de lidar com baixa ou altas tensões interfaciais, limitações de espaço e a diferença de densidade das fases.

Os equipamentos disponíveis para extração líquido-líquido são divididos em seis grupos: colunas de extração estática, misturador em estágios, colunas rotativas agitadas, pratos perfurados recíprocos, colunas de fluxo pulsado e extratores centrífugos (PERRY,

R., 2008). Na Tabela 1, está presente mais informações sobre os grupos de extratores citados.

Tabela 1. Tipos de extratores e suas descrições (continua)...

Tipo de extrator	Exemplos	Descrição	Campos de aplicação
Extração estática	Coluna de Spray, Defletora, Embalada e Bandeja de peneira	Fornece eficiência de transferência de massa baixa a média, construção simples (sem partes móveis internas) e possui baixo custo de investimento, manutenção e operação. Adequados para sistemas com tensão interfacial baixo a moderado e pode lidar com altas taxas de produção	Petroquímica, química e alimentos
Misturador em estágios	Vasos agitados com zonas de sedimentação integradas ou externas	Pode fornecer eficiências de alto estágio com longos tempos de residência, pode lidar com líquidos viscosos e boa adaptabilidade ao espaço. Funcionalidade de misturador e decantador, adequado para lidar com baixa a altas tensões interfaciais, além de altas taxas de produção.	Petroquímica, nuclear, fertilizantes e metalúrgicas
Fluxo pulsado	Coluna Embalada e coluna de bandeja de peneira	Sem partes móveis internas, pode fornecer eficiências de alta a moderada, pode lidar com taxas de produção moderadas, bem adequado para sistemas com compostos corrosivos ou tóxicos que requerem um equipamento hermeticamente selado.	Nuclear, petroquímica e metalúrgica

Tabela 1. Tipos de extratores e suas descrições. (conclusão)

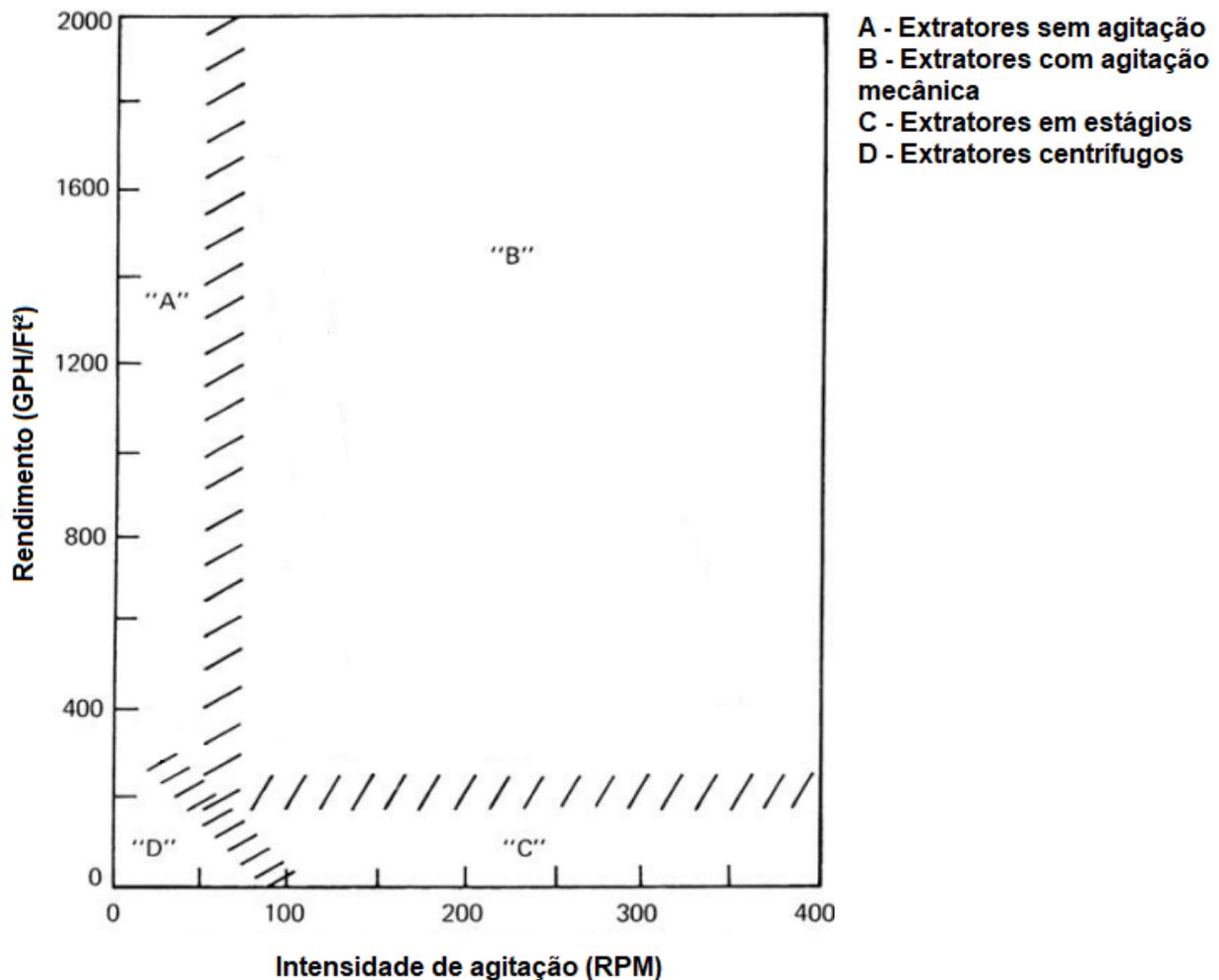
Colunas rotativas agitadas	<p>Contador de disco rotativo (RDC) simétrico e assimétrico, Coluna Oldshue-Rushton, coluna Scheibel e coluna Kühni</p>	<p>Custo de capital moderado, pode fornecer eficiência de média a alta, baixo custo operacional, flexibilidade ao ambiente, adequado para viscosidade baixa a moderada, e próprio para sistemas com tensão interfacial de moderada a alta. Pode lidar com altas taxas de produção.</p>	<p>Petroquímica, química, farmacêutica, metalúrgica, fertilizantes e alimentos</p>
Pratos perfurados recíprocos (EPPR)	<p>Coluna Karr</p>	<p>Eficiência moderada a alta (muitos estágios teóricos em uma única coluna), custo de capital moderado, baixo custo operacional, adaptabilidade do espaço, bem adequado para sistemas de interface baixa a moderada – incluindo misturas com tendência a se emulsificarem e podem lidar com taxas de produção moderada.</p>	<p>Petroquímica, química, farmacêutica, metalúrgica e alimentos</p>
Extratores centrífugos	<p>-</p>	<p>Permite um curto tempo de contato para solutos instáveis, requer um espaço mínimo, pode lidar com sistemas de baixa diferença de densidade ou tendências de emulsificar facilmente.</p>	<p>Petroquímica, química, farmacêutica e nuclear</p>

Fonte: Adaptado de PERRY, R., 2008.

De forma geral, para tomada de decisões de qual extrator usar, a metodologia proposta em *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers* (SCHWEITZER, 1997) recomenda caracterizar o sistema de interesse medindo uma curva de inundação utilizando uma placa recíproca em uma coluna Karr (EPPR) em escala piloto. A *Figura 2* apresenta um gráfico de máximo rendimento próximo a inundação pela intensidade de agitação na

coluna Karr mostrará a posição da curva resultante e, assim, poderá identificar o tipo de extrator mais adequado para o desenvolvimento comercial.

Figura 2. Características típicas de inundação da coluna Karr.



Fonte: Adaptado de SCHWEITZER, 1997.

Para o equipamento, o qual funciona em contracorrente, as fases criam uma área interfacial para promover uma força impulsora para a transferência de massa. No sistema líquido-líquido esse comportamento é comprometido pela diferença de densidade entre as fases – o que leva a uma diminuição da carga total e à inundação do extrator. Por esse fato, é comumente usada a agitação mecânica para diminuir o tamanho das gotas e criar a maior área interfacial possível (GARNICA, 2003).

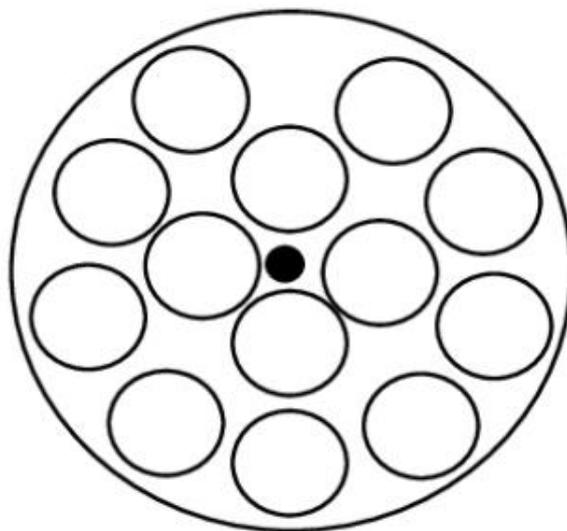
A agitação pode ser realizada por elementos rotativos através de paletas e discos, ou por pulsação – sendo a estratégia utilizada pelos extratores de pratos perfurados recíprocos. Os EPPR possuem o movimento alternativo dos pratos que fornece a pulsação e, conseqüentemente, um fluxo intermitente que, através dos pulsos no interior do equipamento, o fluido se move axialmente nas duas direções da coluna. Com esse

movimento, a fase pesada passa pelos furos dos pratos formando gotas que se dispersam na fase leve inferior – da mesma forma, quando há o movimento dos pratos para baixo, a fase leve se dispersa na fase pesada superior.

Na indústria, quando se trata de EPPR, o modelo mais empregado é extrator Karr, bastante utilizado nos Estados unidos e Europa (KARR,1959). As características comuns desses equipamentos incluem a agitação no topo do extrator para fornecimentos do movimento alternativo dos pratos com uma frequência (f) que varia de 0 a 5 s^{-1} e uma amplitude (A) que vai de 0 a 4 cm (Baird et al., 1992). Os pratos são ajustados e fixados a uma haste central com uma distância de 2,5 a 10 cm entre eles.

Outro ponto importante, está no desenho dos pratos que tem relação com os fenômenos hidrodinâmicos como a formação de gotas, coalescência e molhabilidade. O prato Karr (*Figura 3*) é formado por furos circulares com diâmetros que variam entre 10 e 16 mm que fornece áreas de fluxo livre de aproximadamente 60% (KARR, 1959).

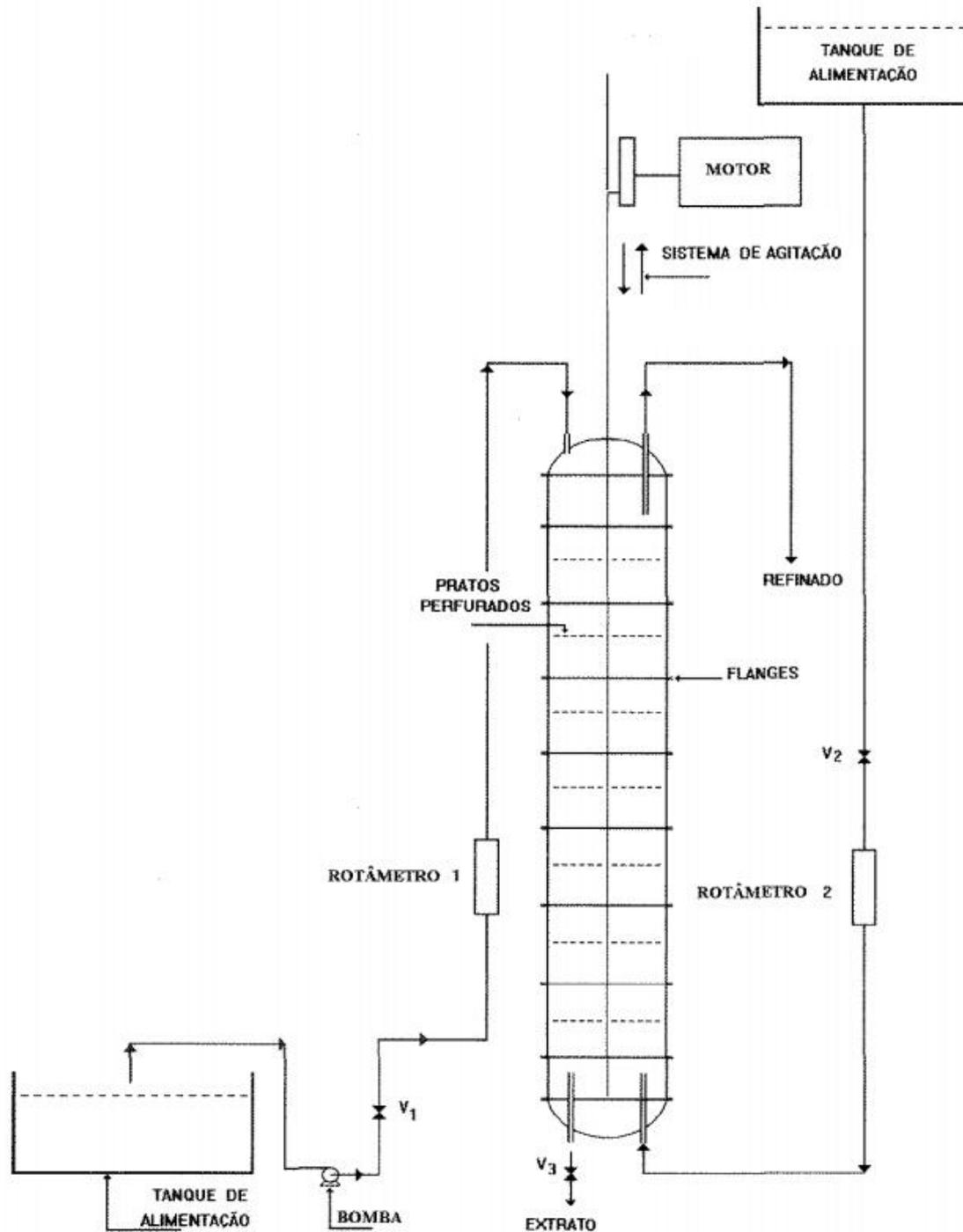
Figura 3.Prato Karr.



Fonte: Adaptado de Lo et al., 1972.

Na *Figura 4*, apresenta-se um esquema introdutório sobre o equipamento utilizado neste trabalho.

Figura 4. Introdução da aparelhagem experimental



Fonte: GÓIS, 1995.

Nos equipamentos de contato diferencial como o EPPR, deve-se escolher qual dos líquidos do sistema estudado será disperso. Para isso, deve-se considerar qual das fases apresenta maior resistência à transferência de massa e dispersá-la e, possuindo a fase dispersa de menor retenção dentro do equipamento, priorizar dispersar o líquido mais caro ou mais inflamável. Mas, em geral, isso é decidido comumente na experiência previa do

pesquisador e é adotado que a fase dispersa a que possui maior viscosidade (PERRY, R., 2008).

2.1.3 Dispersão axial

A dispersão axial são desvios no escoamento dentro do extrator, os quais diminuem a força impulsora para a transferência de massa. Ou seja, são desvios impróprios a natureza do fluxo de uma fase dentro do equipamento que aumentam o tempo de residência da fase contínua ou dispersa (PERRY, R., 2008). É um fenômeno que ocorre em todo tipo de extrator, contudo, é mais expressivo em extratores diferenciais como EPPR. Tal efeito está associado a diminuição da força impulsora para a transferência de massa – o efeito real se traduz pela necessidade de uma altura maior do equipamento devido ao aumento da Altura de Unidade de Transferência (AUT).

Tal fenômeno é mais expressivo na fase contínua do que na fase dispersa – onde esta só é significativa quando o extrator opera próximo a inundação (Villanueva, 1996). Na fase contínua a dispersão axial se configura pela difusão molecular, na turbulência na direção longitudinal pelas correntes com circulação vertical, na mistura na forma de redemoinhos que se formam entre as gotas dispersas e os caminhos preferenciais, nas mudanças de velocidade dentro do equipamento que influencia na difusão de Taylor e na mistura radial, a qual predomina sobre a difusão de redemoinhos nos equipamentos com velocidade de agitação baixas e diâmetros ou alturas elevadas (GARNICA, 2003).

No estudo de dispersão axial, visa-se o coeficiente de dispersão axial E que é um parâmetro que dimensiona a difusão em redemoinhos e está contido dentro do número de Peclet (Pe) (Equação 8). Mesma na fase contínua, o efeito da dispersão axial pode não ser significativo e isso é observado através da análise do Número de Peclet – maior que 20 o efeito de dispersão em extratores com energia de pulsação é insignificante (Godfrey et al., 1988).

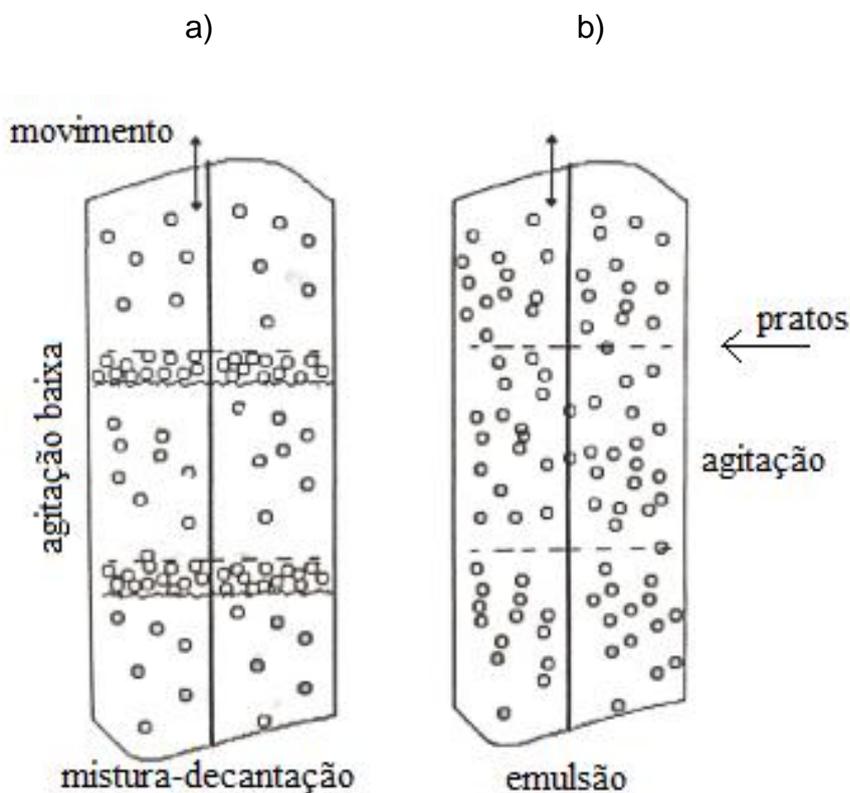
2.1.4 Inundação

As alterações na velocidade de agitação ($A.f$) ou nas vazões das fases acarretam perturbações na hidrodinâmica do extrator. O fenômeno de inundação se observa quando a retenção da fase dispersa torna-se suficientemente grande para que em algum ponto no equipamento ele se torne contínuo. É ocasionado pela incapacidade das gotas de sobrepor a velocidade contrária da fase contínua provocando, assim, a formação de uma segunda interface no interior do extrator além daquela controlada no vaso de separação de fases.

A inundação pode ser expressa e causada tanto pela alta e baixa velocidade de agitação. Para alta velocidade de agitação, o extrator operará na região de emulsão – regiões de operações estabelecidas por Sege e Woodfield (1954) – que ocorre também em altas cargas totais e é caracterizada por uma dispersão uniforme das gotas da fase dispersa na fase contínua. Quanto maior agitação recíproca, menor o tamanho das gotas, o que promove uma pequena alteração durante o ciclo do movimento recíproco. É nessa região de operação que se tem as melhores taxas de troca de massa. Este tipo de inundação com alta velocidade de agitação pode ser visualmente observada.

Para baixa velocidade de agitação, com baixa energia fornecida a massa líquida, a fase dispersa começa a se acumular sob os pratos e dificulta a passagem através dos furos – fazendo com que a corrente líquida retorne pela mesma extremidade que ingressou no extrator. Este fenômeno ocorre quando o extrator é operado na região de mistura-decantação ou “mixer-settler” de Sege e Woodfield (1954), que ocorre a baixas cargas totais e sendo caracterizada pela retenção da fase dispersa em forma de glóbulos. É uma região de operação ineficiente quando comparada com operação do extrator na região de emulsão. Na *Figura 5* é mais bem exemplificada as regiões de operação.

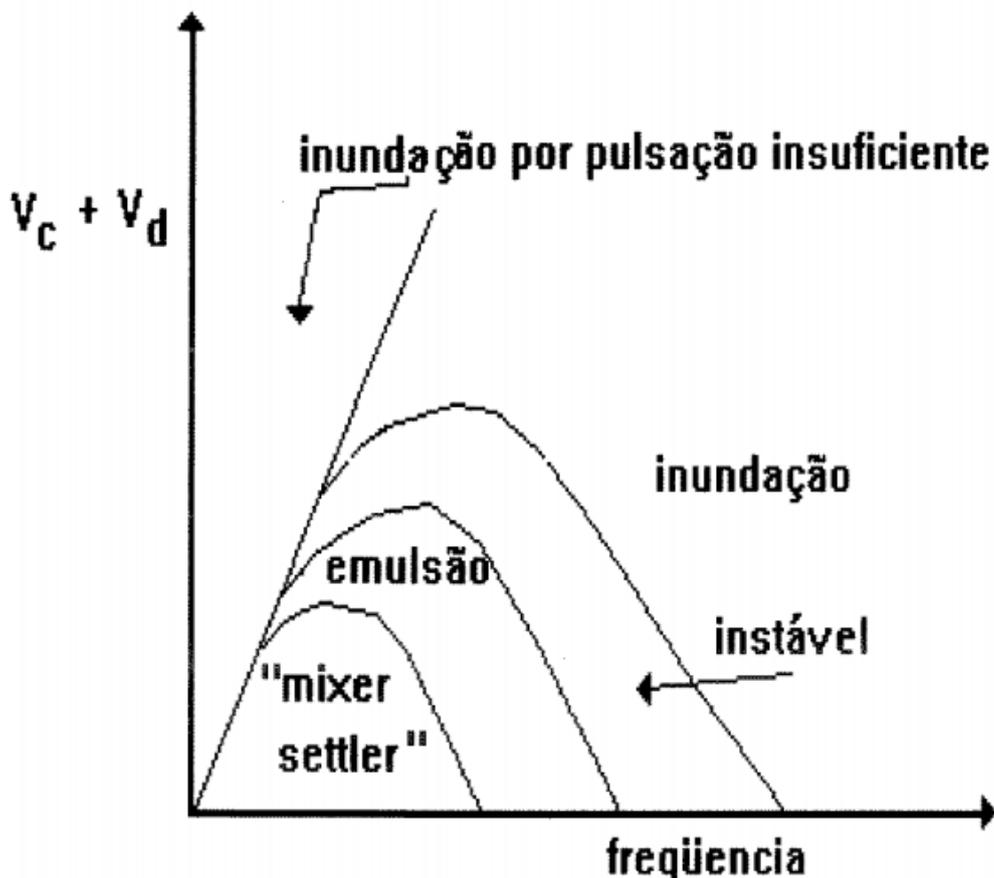
Figura 5. a) Extrator operando na região de emulsão; b) Extrator operando na região de mistura-decantação.



Fonte: Adaptado de GARNICA (2003).

Sobre as regiões de operação apresentado por Sege e Woodfield (1954), o gráfico na *Figura 6* foi construído a partir da carga total ($V_c + V_d$) em função da frequência de agitação e representa demais regiões de operações em um extrator com energia de pulsação.

Figura 6. Regiões de operação em extratores com energia de pulsação: Curva de Inundação, Sege & Woodfield (1954).



Fonte: GÓIS, 1995.

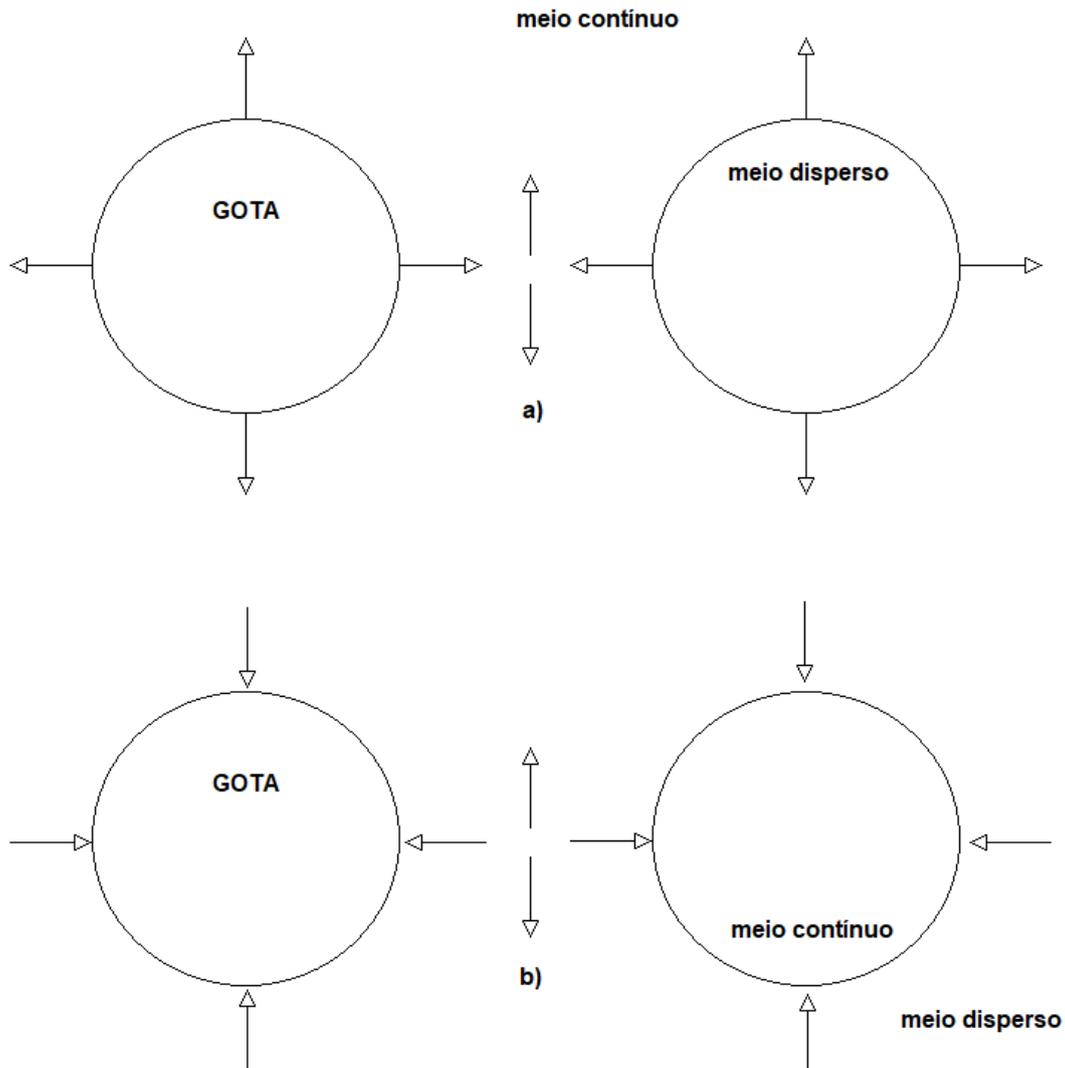
O limite superior das regiões de operação em regime permanente no gráfico acima é conhecido como região ou curva de inundação – acima dessa curva o extrator inunda-se e o regime deixa de ser permanente.

2.1.5 Coalescência de bolhas

No contexto da extração líquido-líquido, Groothuis e Zuiderweg (1960) demonstraram o efeito da troca de soluto na coalescência de pares de gotas contidas em bocais colocados um em frente ao outro em um tranque contendo a fase contínua. Na troca de soluto das gotas para a fase contínua, no sentido da fase dispersa para contínua, verificou-se que a coalescência das gotas era facilitada – conforme a *Figura 7 (a)* –, enquanto, na troca de massa no sentido contrário (contínua para dispersa) – *Figura 7 (b)* –, tal fenômeno era

fortemente inibido. Quando o aumento da concentração do filme líquido entre as gotas é acompanhado de uma diminuição da tensão interfacial, o líquido drenado desta região faz ocorrer a coalescência entre as gotas. Caso contrário, a coalescência é retardada e as gotas são muito estáveis.

Figura 7. Representação do mecanismo de coalescência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

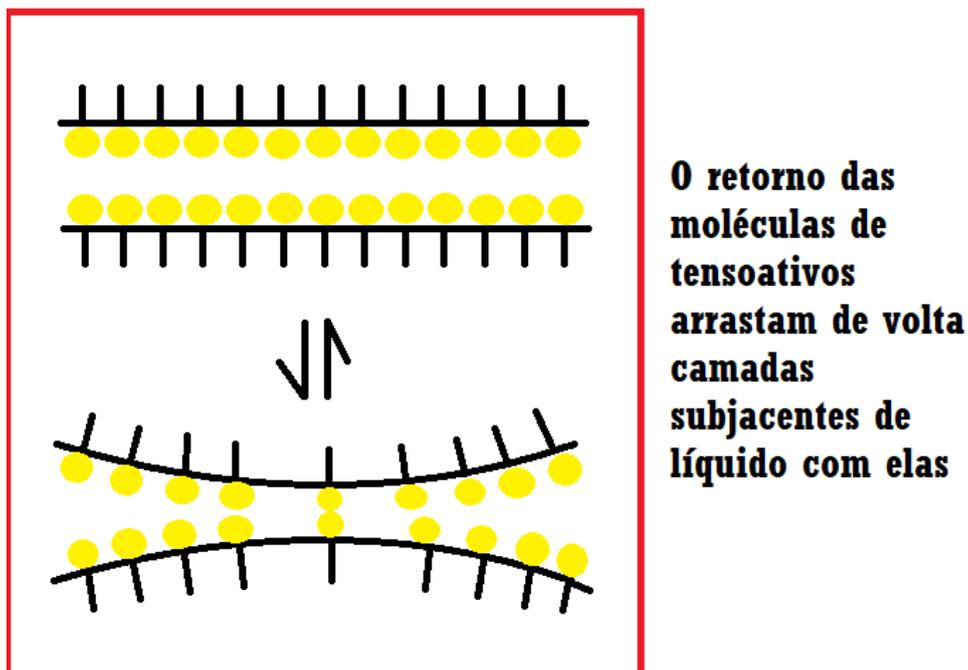
A coalescência de bolhas ocorre devido a drenagem da solução dos filmes que separam as bolhas, promovendo um fluxo capilar dentro do meio contínuo formador da espuma - mediante a equação de Laplace-Yong, a diferença de pressão nas diferentes regiões no filme lamelar na bolha promove esse fluxo (DALVIN, 2011). Ou seja, o movimento da interface provoca um estresse pela força tangencial de cisalhamento nas superfícies curvas – havendo um movimento das camadas de fluido adjacentes à interface (STERNLING e SCRIVEN, 1959). Com isso, à medida que ocorre a diferença de

concentração de soluto nessa superfície, a tensão interfacial também varia e o efeito Marangoni começa a ser observada pelas instabilidades na própria interface – o que causa o movimento aleatório do fluido na superfície.

É importante apontar as consequências do efeito Marangoni quando se põe em análise a estabilidade de uma interface e a coalescência de bolhas. De forma geral, tal efeito se manifesta nas instabilidades hidrodinâmicas causadas por flutuações aleatórias na interface – em outras palavras, o efeito Marangoni ocorre pela variação da tensão interfacial ao longo de uma superfície de uma gota ou bolha devido ao gradiente de concentração. O sistema tende a estabilizar a superfície se expandido de regiões de menor tensão superficial para maior tensão (WEGENER e PASCHEDAS, 2011).

Na presença de tensoativos na interface, ocorre o amortecimento da convecção de Marangoni pela formação de um filme interfacial rígido (AGBLE e MANDES-TATSIS, 2000). Essa estabilidade representada na *Figura 8*, justifica-se pela repulsão eletrostática junta a interações intermoleculares de dipolo induzido ou forças de dispersão London/ Van der Walls. Portanto, diante disso, o efeito Gibbs-Marangoni define a estabilidade máxima das bolhas ou gotas quando houver a presença de tensoativo na concentração micelar crítica (TADROS, 2005).

Figura 8. Efeito Gibbs-Marangoni em uma interface com tensoativo.



Fonte: Elaborada pelo autor

2.1.6 Transferência de massa

Na extração líquido-líquido, a separação dos componentes envolvidos será decidida pela distribuição dos componentes entre os líquidos envolvidos no sistema. A transferência de massa do soluto nessa operação consiste no sentido da corrente de alimentação para a fase solvente. Em uma coluna de extração líquido-líquido, a menor unidade de transferência de massa são as gotas presentes na fase contínua. Nesse sentido, para os estudos de transferência de massa em gotículas, bolhas ou partículas dispersas, as reações químicas e transferência de calor não são considerados.

É importante destacar que os processos de transporte ocorrem na interface do sistema líquido-líquido, onde as gotículas possuem uma distribuição de tamanho característico e representam a relação entre os fenômenos dos fluidos e de transferência de massa com as propriedades e fenômenos interfaciais (Wegener et al. 2013) – como as deformações, oscilações, instabilidades de Marangoni, adição de tensoativos, dessorção etc.

Com base no transporte de um determinado soluto entre as fases dispersa e contínua, a eficiência de separação pode ser apresentada em termos do coeficiente global de transferência de massa (K_o), pela altura de unidade de transferência (AUT), pela altura equivalente ao estágio teórico (AEET) ou pelo balanço de massa total em estado estacionário no extrator (GARNICA, 2003) e demonstrada pela constante de distribuição e pelo coeficiente global de eficiência de separação.

A concentração do soluto em duas fases é conhecida como constante de distribuição (k) e também pode ser dado pela fração em massa do soluto em duas fases em contato, sob equilíbrio, representados pela *Equação 1* e *2*.

$$k = \frac{X_e}{X_r} \quad \text{Equação 1}$$

$$k = \frac{x}{y} \quad \text{Equação 2}$$

Onde X_e e X_r são as concentrações do soluto no extrato e no refinado respectivamente, x a fração em massa do soluto no extrato e y a fração em massa do soluto no refinado.

Para os equipamentos de contato diferencial – exemplo do extrator de pratos perfurados recíprocos abordado nesse trabalho – os conceitos de AUT e Número de Unidades de Transferências (NUT), ou número de estágios, são os mais adequados para estimar-se a eficiência de separação em um equipamento de extração (GARNICA, 2003).

Na *Equação 3*, está a forma de se calcular a altura útil (L) do equipamento. E a Altura de Unidade de Transferência de massa é determinada a partir da *Equação 4*.

$$L = NUT \cdot AUT \quad \text{Equação 3}$$

$$AUT = \frac{L}{NUT} = \frac{V_c}{K_o \cdot a} \quad \text{Equação 4}$$

Com a *Equação 4* pode-se calcular o coeficiente global de transferência de massa volumétrico representado por $K_o \cdot a$, e, a partir disso, como a área interfacial a , consegue-se determinar o coeficiente global de transferência de massa.

A eficiência global de separação, E_G , é calculada pela expressão da *Equação 5* de Kawase, 1990.

$$E_G = \frac{X_f - X_r}{X_f} \quad \text{Equação 5}$$

Onde X_f é referente a concentração do soluto na alimentação do equipamento de extração.

2.2 Estado da Arte

Especificando o contexto do trabalho, é notória a importância do petróleo visto sua representatividade no consumo mundial de energia e, portanto, torna-se importante no quadro econômico mundial (IEA, 2016). Amplos são os setores na indústria de petróleo e esses são representados, de forma geral, desde a exploração, desenvolvimento, produção, processamento, até o armazenamento, transporte e distribuição (JAFARINEJAD, 2017). Nesse sentido, em um âmbito mais específico, foram selecionados trabalhos que abordassem o tratamento de efluentes na indústria do petróleo como a água produzida.

Rank (2003) trabalhou na utilização de zeólitas modificadas com tensoativos para a remoção de benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos (BTEX) da água produzida. Os resultados mostraram que a metodologia remove o BTEX da água produzida de forma efetiva e ainda pode haver a regeneração via pulverização de ar sem perda de capacidade de adsorção da zeólita modificada. Os compostos mais solúveis como o benzeno começaram a ser removidos com 8 volumes do sistema na coluna de adsorção utilizada, enquanto os compostos menos solúveis como os etil benzenos e xilenos, começaram a eluir com 50 volumes. A metodologia estudada foi aplicada em uma estação de tratamento de efluentes e apresentou resultados mais eficientes que os esperados. Na coluna utilizada em campo, a eluição do benzeno iniciou com 10 volumes e o tolueno começou em 15. Esses resultados, junto com o baixo custo da zeólitas modificadas por tensoativos, indicam um potencial custo-benefício para o sistema de tratamento de água produzida.

Rocha (2018) estudou a sinergia entre um tratamento convencional realizado com polieletrólito a base de taninos associado a um tensoativo para águas produzidas advindas de campos maduros e tratadas na estação de efluentes de uma refinaria. Nos estudos, para testes com a utilização apenas do tensoativo, utilizou-se 200 mg/L de matéria ativa para uma eficácia de 86% de remoção. Para ambas as técnicas em conjunto, com apenas 20 mg/L de polieletrólitos e 100 mg/L de tensoativo, observou-se a eficiência máxima de 92% de remoção. Diante dos testes feitos com tensoativos, foi notado a maior formação de flocos e maior captura do óleo disperso

Silva et al. (2020) apresentaram uma nova alternativa para remoção do óleo da água produzida utilizando tensoativo iônico – óleo de coco de babaçu saponificado – aliado a estratégia de floculação iônica com íons Ca^{+2} . Foi utilizado um projeto experimental fatorial para otimizar o processo de tensoativo + CaCl_2 em variáveis de concentração, pH, temperatura e velocidade de agitação do sistema. Encontraram percentuais de remoção na faixa de 64% a 85%. Para valores de pH maiores que 7, proporção tensoativo/ sal de 1:1 e com 15 minutos de agitação, obteve-se um percentual de extração de 100%.

Ademais, comentar sobre trabalhos que discutem sobre a operação da extração líquido-líquido em si –, sobre a estruturação prática do método, utilização de equipamentos, metodologia utilizada e aplicação da operação em sistemas modelos conhecidos – torna-se importante para elaboração do presente trabalho.

Kumar e Hartland (1999) apresentaram correlações empíricas para a previsão de coeficientes de transferência de massa para gotas individuais. A correlação para o coeficiente de transferência de massa em fase contínua individual, que se baseia em dados de 596 medições feitas em 10 grupos diferentes de pesquisadores, reproduz os dados com um erro absoluto médio de 14,1%. Diante disso, foi determinada uma equação para o coeficiente de transferência de massa de fase dispersa individual com base em dados para coeficiente de transferência de massa de fase dispersa global retirado de 21 fontes. O valor absoluto médio do erro relativo nos valores previstos do coeficiente global de transferência de massa de fase dispersa dos pontos experimentais usando as correlações para coeficientes de transferência de massa individual é de 24,5%. Os fatores de correção necessários para este fim foram obtidos utilizando-se valores simulados de coeficientes globais de transferência de massa para placa perfurada pulsada, placa recíproca Karr, Kühni e colunas de disco rotativo.

Sanpui e Khanna (2003) abordaram um modelo baseado em taxa de transferência de massa na extração líquido-líquido, o qual foi desenvolvido em três estágios: formação da

gota, queda ou ascendência da gota e a coalescência de bolas. Mistura de multicomponentes com difusividade binária em diluição infinita foram utilizadas para estimar os coeficientes binários de transferência de massa de *Maxwell-Stefan* para ambas as fases. Foi feito também um estudo comparativo entre os dados dos experimentos de bancada e do simulador – onde foi abordado um sistema de extração líquido-líquido com tolueno-acetona-água. Os perfis de composição em fase de acetona em água e acetona em tolueno dos experimentos e do simulador foram comparados utilizando a análise do quadrado do erro relativo. Foi concluído que dos quatro esquemas possíveis para os modelos de resistência de transferência de massa, o modelo de resistência paralelo-paralelo corresponde intimamente as execuções experimentais. E, não só os perfis de concentração da acetona na fase aquosa correspondeu com os dados experimentais, como as características hidrodinâmicas do número de bolhas e o *holdup* estático das fases.

Garnica (2003) trabalhou na construção de um extrator de pratos perfurados recíprocos de 5 cm de diâmetro interno com objetivo de obtenção de dados experimentais referentes ao equipamento e a operação de extração líquido-líquido. Foram realizados estudos sobre a dispersão axial, a retenção da fase dispersa e a transferência de massa utilizando o sistema líquido: água + ácido láctico + álcool isoamílico. Os parâmetros que foram focados para produzir as principais variáveis de operação para embasamento do estudo foram o coeficiente de dispersão axial, a fração de retenção da fase dispersa e a altura de unidade de transferência. Feita a observação das variáveis e dos comportamentos apresentados nos experimentos pelo extrator construído, conclui-se que o equipamento montado é viável para simular um processo industrial de extração.

Yuan et al. (2014) estabeleceram uma correlação para calcular o tamanho médio da queda de Sauter da fase dispersa em uma coluna de extração líquido-líquido Scheibel – coluna vertical que utiliza agitação em contracorrente em seções alternadas. A coluna conta com cinco estágios com diâmetro de 5 cm, cada etapa consiste em uma seção de mistura de 3,5 cm de altura e área de furo da placa de peneira de 10%. Tal equipamento foi afetado pela geometria, condições de operação e propriedades físicas do sistema líquido-líquido. Diante disso, uma correlação para prevenir o tamanho médio da queda na coluna de extração de Scheibel foi apresentada. A correlação foi dividida em três seções em termos do número de Reynolds. Uma correlação melhorada sem transferência de massa foi derivada e o erro relativo máximo foi de 16,9 % e o erro relativo médio de $\pm 4,9$ %.

Oliveira (2015) testou três aminas comerciais solubilizadas em QAV visando a remoção simultânea de óleo e H₂S em águas produzidas em concentração inicial de 0,66 ppm de

H₂S. A amina ARCUAD 2C-75 foi selecionada mediante os testes de extração em batelada conduzidos em funis de separação. Diante disso, prosseguiu os estudos do trabalho em torno da operação de extração líquido-líquido com a utilização do equipamento Misturador-Decantador à inversão de Fases (MDIF). Os resultados obtidos foram analisados com base em abordagem de planejamento estatístico experimental e Rede Neural Artificial (NRA). Por fim, obtiveram eficiência de remoção de sulfetos e óleo de 74 e 83%, respectivamente, para uma relação orgânico/aquoso de 1/3. Uma vazão de 90 L/h e uma concentração da amina extratante em QAV de 0,1 v:v.

Soares et al. (2015) trabalharam na construção de uma câmara para extração líquido-líquido em linha visando a mecanização do preparo de amostra imiscíveis em água, sendo o desempenho avaliado para a extração de etanol em biodiesel. As amostras de biodiesel empregadas foram sintetizadas pelo grupo utilizando óleo de soja e etanol em meio alcalino. O excesso de etanol foi removido por sucessivas lavagens com água. A eficiência observada e reproduzida nas extrações no equipamento foram de 96 a 100%.

Por fim, partindo do ponto que os conhecimentos de transferência de massa são intrínsecos a natureza dessa operação de extração líquido-líquido, foram selecionados trabalhos que abordam sobre os parâmetros de transferência de massa, dimensionamento do efeito de Marangoni, tensão interfacial e sua metodologia.

Wegener et al. (2014) estudaram a dinâmica de fluidos e transferência de massa em gotas de sistemas líquido-líquido. O trabalho objetivou diminuir a complexidade de sistemas polidispersos a uma previsão confiável que analise apenas uma gota para encontrar o coeficiente de transferência de massa (ou número de Sherwood) em caso da transferência de um componente solúvel, e a velocidade de queda / subida. Ou seja, o objetivo é prever o comportamento de um determinado sistema tão confiável quanto possível para minimizar o próprio esforço experimental (e numérico). Para isso, é apresentado um quadro para iniciar o processo seletivo, partindo de casos mais simples para casos de complexidade crescente, especialmente abordando o comportamento de sistemas dominados por instabilidades de Marangoni. Neste trabalho, os autores mostraram correlações utilizando dados de tensão interfacial para medição de coeficiente de transferência de massa no sentido da fase dispersa para contínua ou vice-versa. Foram mostrados dados experimentais de sistemas como Tolueno- Água- Acetona sob a influência dos efeitos de Marangoni como a velocidade terminal, Reynolds e número de Péclet.

Heine et al. (2017) estudaram o impacto da transferência de massa durante a formação de gotículas em fase contínua. Foi utilizado o método da gota pendente para determinação

das tensões interfaciais e, assim, mostrar o início da convecção de Marangoni em uma gota e determinar parâmetros de transferência de massa do sistema. Nos resultados foram apresentados os efeitos de Marangoni no sistema tolueno-acetonitrila-água (na direção de transferência de massa do disperso para a fase contínua) que levaram a 50% de massa transferida nos primeiros 5s e 90% de transferência em 1 min. Inclusive, é mencionado, nesse trabalho, que a presença de tensoativos certamente retardam a mobilidade da interface e diminuem a taxa de transferência de massa, ou seja, diminui o efeito Marangoni.

3. Metodologia.

3.1 Equipamento

3.1.1. *Extrator montado*

O equipamento montado trata-se de um extrator de pratos perfurados recíprocos de 5 cm de diâmetro interno e uma altura útil de 90 cm. É formado por três seções de tubo de vidro de 31 cm que são conectados internamente com juntas de teflon – cada uma dessas seções possui uma válvula lateral para a retirada de amostras para o estudo hidrodinâmico. Na parte superior do extrator há a presença do vaso de separação de fases. Já na fase inferior, a base do extrator, apresenta uma estrutura similar ao vaso de separação.

A coluna é sustentada por duas estruturas metálicas; uma firma o extrator e a outra as demais partes do sistema instrumental como os recipientes que contêm os líquidos empregados.

Os pratos perfurados de inox têm diâmetro de 4,1 cm e são sustentados por uma haste cilíndrica e espaçados de 5 cm entre si. O prato utilizado no equipamento conforme a *Figura 9* tem as especificações presentes na *Tabela 3*.

Figura 9. Configuração dos pratos utilizados, onde “S” é a porcentagem do fluxo livre, “d2” o diâmetro dos furos no interior do prato e “Dp” o diâmetro do prato.

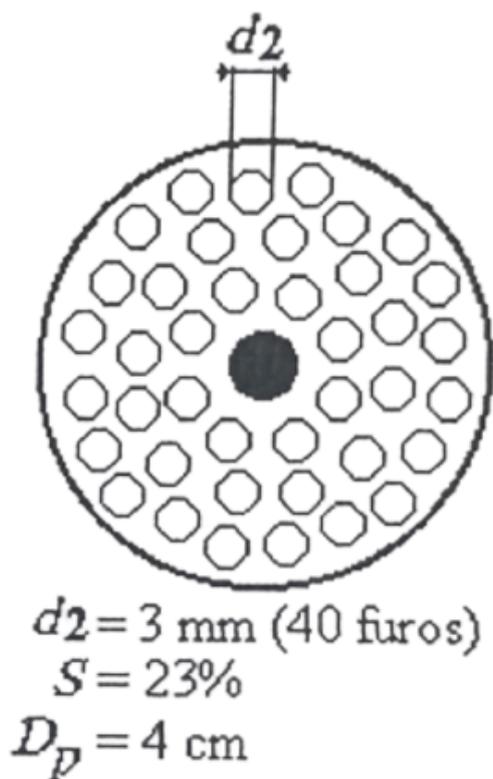


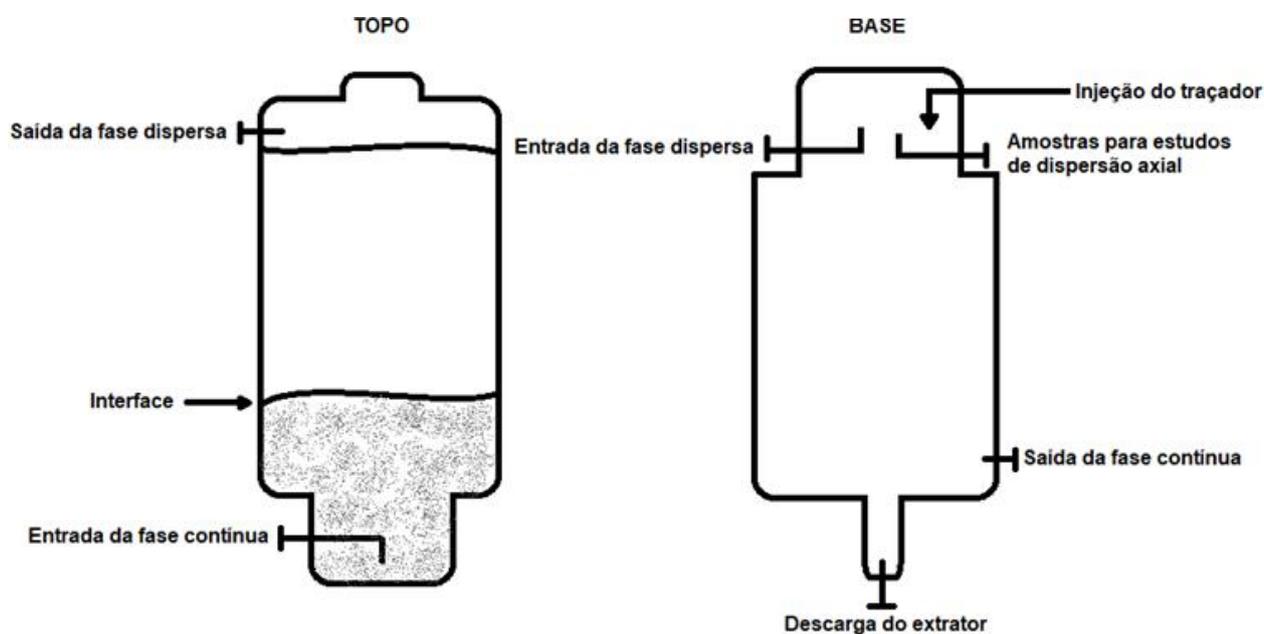
Tabela 2. Características dos pratos perfurados utilizados.

Dados dos pratos	Dados dos furos
Diâmetro do prato, $D_p = 4,0$ cm	Número de furos, $N_f = 40$
Espessura, $e = 0,1$ cm	Diâmetro, $d = 0,3$ cm
Distância entre os pratos, $P = 5$ cm	Área de fluxo do prato, $S = 23$ %
Número de pratos segundo P (18)	
Diâmetro da haste, $d_h = 0,635$ cm	

Fonte: Elaborado pelo autor.

A *Figura 10*, mostra-se que no topo do extrator está localizado o vaso de separação de fases que possui duas aberturas laterais e uma superior, com diâmetro interno de 10 cm e uma altura de 40 cm. Nele ocorre a separação da fase dispersa da fase contínua – formando-se uma interface no interior do vaso. Uma passagem de 5,5 cm de diâmetro interno liga o vaso ao extrator.

Figura 10. Vaso de separação de fases na parte superior do extrator e na base.



Fonte: elaborado pelo autor.

A fase contínua é alimentada por gravidade enquanto a fase dispersa é alimentada através de uma bomba. Na *Figura 11* apresenta-se a coluna montada para o desenvolvimento desse trabalho.

Figura 11. Extrator em escala piloto montado.



Fonte: elaborado pelo autor.

A bomba da *Figura 12*, utilizada para alimentar a fase dispersa na coluna, foi uma bomba periférica Ferrari Acquapump 370 W com uma válvula PVC 25 mm.

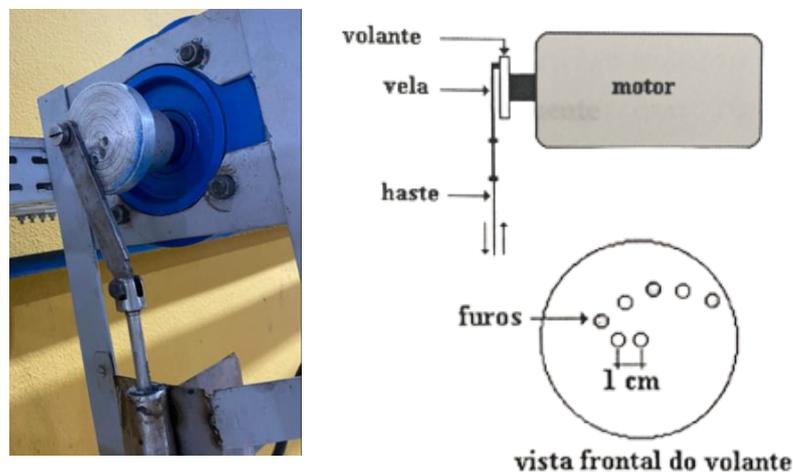
Figura 12. Bomba Periférica Ferrari Acquapump 370 W com uma válvula PVC 25 mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O mecanismo de agitação mostrado na *Figura 13* é composto por um motor trifásico com redutor de velocidade que opera com rotação 27:1 (27 voltas no eixo do motor e 1 volta na saída do redutor). Na saída do redutor foi conectado o volante que permite variar a amplitude do movimento recíproco de 0 a 6 cm. Para a velocidade de rotação específica do motor, o movimento de rotação é transferido para o volante, que por sua vez, transmite à haste que contém os pratos mediante uma vela que liga a haste ao volante. É importante mencionar que a frequência foi medida manualmente, contabilizando o tempo de um ciclo de rotação.

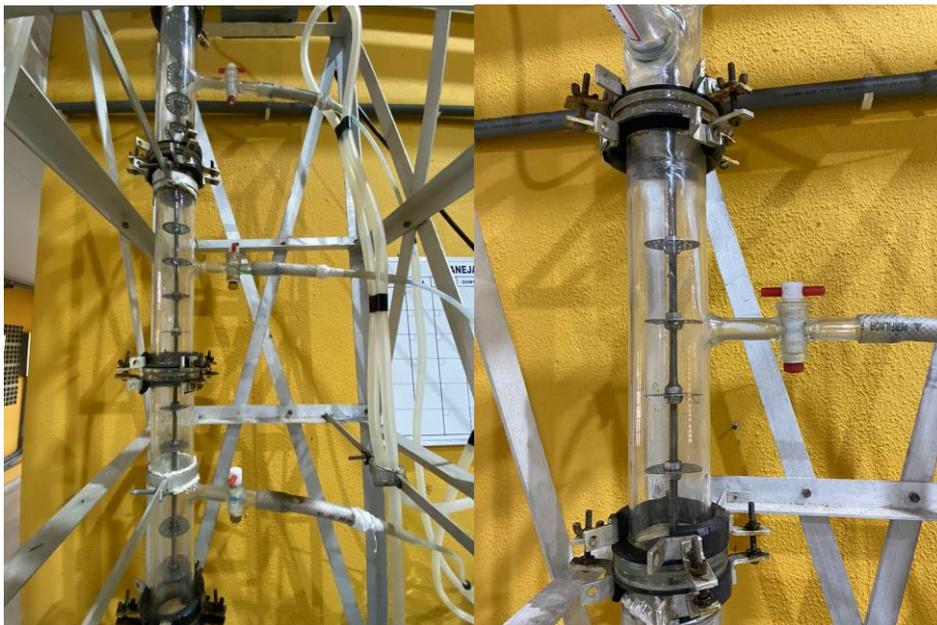
Figura 13. Mecanismo de agitação na coluna.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em cada experimento do estudo hidrodinâmico a coleta de amostra foi realizada nos três pontos ao longo do extrator, no topo e na base do equipamento, totalizando, cinco amostras por experimento como observado na *Figura 14*.

Figura 14. Unidades da coluna e sistema de coleta de amostra ao longo do extrator.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O controle de nível da interface foi feito por meio de mangueiras de silicone 5 mm para o controle hidrostático com o posicionamento adequado desse na saída da fase contínua, para que, toda vez que ocorra alterações nas vazões de alimentação, o estado estacionário seja atingido rapidamente, sendo verificado pelo reestabelecimento do nível da interface no vaso de separação de fases.

3.2 Procedimento experimental para obtenção dos sistemas modelos e testes

3.2.1. Fundamentação teórica

Inicialmente foi feita uma busca por possíveis trabalhos na literatura sobre a operação de extração líquido-líquido – esses estudos foram denominados sistemas modelos e servirão para validar a coluna construída e a metodologia para obtenção de dados dos parâmetros de processos. Em outras palavras, os sistemas modelos serão aqueles nos quais o comportamento de suas propriedades físicas e os dados de equilíbrio são conhecidos na literatura.

3.2.2. Sistema modelo

Após a conclusão da montagem da coluna – funcionamento da bomba, do motor de pulsação dos pratos, estabilidade de agitação e estrutural –, os testes iniciais com o sistema modelo servirão para confirmar o funcionamento da coluna construída.

A priori, foram buscado trabalhos que abordassem os sistemas de extração líquido-líquido escolhidos (*Tabela 3*), com parâmetros operacionais de um equipamento em escala piloto (*Tabela 4*) tendo suas respectivas eficiências de extração e dados de concentração de soluto tanto no diluente como no solvente após a operação – para, assim, possibilitar uma análise comparativa diante dos dados experimentais expostos nesses trabalhos com os dados que serão simulados no software de simulação *Aspen Plus®*. O sistema que obtiver mais congruência dos dados experimentais com os dos simulados – com menor erro porcentual médio absoluto (*Equação 6*) – terá preferência na validação da coluna. Aspectos de viabilidade de material para os estudos serão, também, levados em conta para decisão do sistema tal como a análise de diagramas ternários do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas expostos – possível mediante o banco de dados do software utilizado. Contudo, a simulação desses sistemas servirá para obtenção de dados de processos importantes para dimensionamento da operação utilizando outros sistemas.

Tabela 3. Sistemas modelos viáveis ao estudo de validação.

Sistema	Diluente	Soluto	Solvente
M1	Água	Ácido láctico	Álcool isoamílico
M2	Tolueno	Acetona	Água

Fonte: Elaborado pelo autor

$$E_{PMA} = \frac{100\%}{n} \sum_{t=1}^n \left| \frac{\text{dado experimental} - \text{dado previsto}}{\text{dado experimental}} \right| \quad \text{Equação 6}$$

Tabela 4. Parâmetros da coluna e das correntes buscados para tomada de decisão dos sistemas modelos.

Parâmetros
Números de estágios no extrator
Corrente de base (componentes)
Corrente de topo (componentes)
% de soluto na corrente de alimentação
Razão de solvente para corrente de alimentação
Temperatura de operação (°C)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, o estudo no sistema modelo servirá para a aplicação na coluna construída e análise dos dados experimentais da literatura, como também serão avaliados parâmetros

de dispersão axial (*Item 3.3.1*), retenção da fase dispersa (*Item 3.3.2*), coalescência de bolhas (*Item 3.3.3*) e transferência de massa (*Item 3.3.4*).

Além disso, serão determinados os coeficientes de transferência de massa em gotas por meio da medição de dados de tensão interfacial do sistema, diâmetro e volume da gota. Esses dados foram medidos pelo Drop Shape DSA100 da Krüss®. Foram coletados dados com o sistema modelo escolhido sem transferência de massa e com transferência de massa – nesse último, alternando a transferência da fase dispersa para contínua e vice-versa. Essa metodologia será abordada no *Item 3.4* deste trabalho. Esses dados servirão como análise comparativa com os dados operacionais obtidos na operação da coluna.

Sobre os métodos quantitativos para determinação da eficiência de extração, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-visível para varredura do soluto do sistema para obtenção do comprimento de onda de sua máxima absorbância e, assim, elaborar uma curva de calibração desse em solução com o composto que será disperso na operação, para determinar a concentração do soluto nessa fase com as leituras de absorbância.

3.3 Parâmetros de operação analisados no extrator

Os parâmetros e comportamentos da operação analisados foram: o coeficiente de dispersão axial, retenção da fase dispersa e transferência de massa.

3.3.1 Dispersão axial

Para os estudos sobre a dispersão axial, o modelo utilizado foi o de dispersão (LEVENSPIEL, 1962) que é mais utilizado na determinação do coeficiente de dispersão axial visto sua simplicidade e resultados equivalentes aos demais modelos (STEVENS e BAIRD, 1990). Nesse modelo, as medidas do traçador utilizado variam em função da altura do equipamento e do tempo. Com essas medidas de concentração, são obtidas as curvas de distribuição de tempos de residência para encontrar o coeficiente de dispersão axial (GARNICA, 2003).

O fluxo molar – no qual o modelo abordado supõe um comportamento de fluxo pistão, similar matematicamente com o processo de difusão molecular – por unidade de área na direção z com a natureza do fluido conhecida e em pressão e temperaturas determinadas, é descrito pela *Equação 7*.

$$J = -E \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equação 7}$$

Onde E é o coeficiente de dispersão axial e $\frac{\partial C}{\partial z}$ é o gradiente de concentração na direção z .

É possível admitir que o coeficiente de dispersão é independente da posição quando o sistema não sofrer variações macroscópicas. O coeficiente E para o modelo proposto se encontra entre um verdadeiro fluxo pistão ($E=0$) e a mistura perfeita ($E=\infty$).

O número de *Peclet* para o transporte de massa axial é representado pela *Equação 8*.

$$P_e = \frac{V.L}{E} \quad \text{Equação 8}$$

Onde o V é a velocidade superficial e L é a altura útil do extrator.

Na injeção do traçador tipo pulso de forma instantânea perto da alimentação da fase dispersa na coluna (*Figura 15*), a massa injetada será contida em um espaço reduzido. Com o tempo essa massa difunde-se para ambos os lados do ponto de injeção, ocupando espaços cada vez maiores e estabelecendo uma região homogênea na concentração do traçador. Dessa forma, a difusão do traçador obedece a lei de Fick estabelecida pela *Equação 9* que descreve os casos de difusão da matéria em um ambiente que, inicialmente, não havia equilíbrio.

Figura 15. Entrada do traçador na coluna no estudo de dispersão axial.



Fonte: elaborado pelo autor.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{Equação 9}$$

A *Equação 9* pode ser reescrita na forma adimensional como mostrado na *Equação 13* através das *Equações 10, 11 e 12*.

$$z = \frac{Z}{L} \quad \text{Equação 10}$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad \text{Equação 11}$$

$$\bar{t} = \frac{V_t}{Q} \quad \text{Equação 12}$$

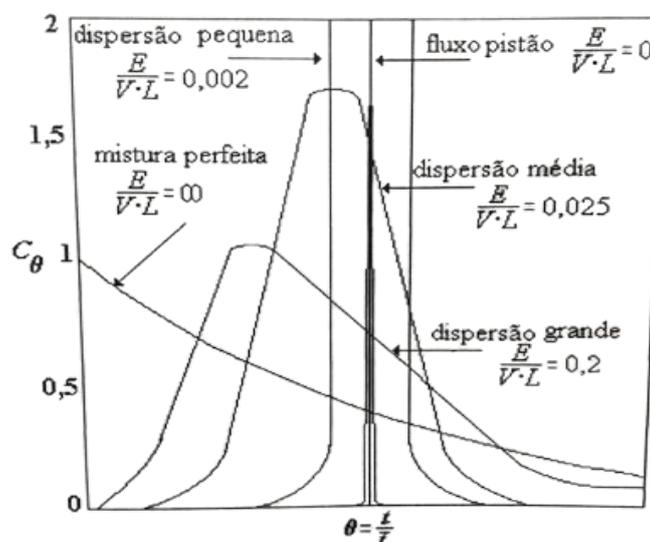
Onde t é o tempo, \bar{t} é o tempo de residência, θ é o tempo adimensional, V_t é o volume do extrator e Q a vazão volumétrica.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{E}{V \cdot L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equação 13}$$

Para vazões de grandes quantidades, a curva do traçador apresenta assimetria devido a existência de uma fração de traçador que tende a escoar no sentido contrário ao fluxo – nos casos em que os números inversos de Peclet são grandes, os modelos se aproximam aos de um sistema de mistura perfeita e com curvas assimétricas. Para um sistema fechado, as mudanças do tipo de escoamento nas fronteiras é a principal característica, já o sistema aberto, é caracterizado por não haver perturbações na fronteira. A *Equação 13* considera o sistema fechado e com traçador do tipo pulso.

É possível calcular o coeficiente de dispersão axial para o sistema fechado após o cálculo do P_e , através das médias e das variâncias das curvas de distribuição de tempo de residência com as *Equações 14, 15 e 16*. Na *Figura 16* é apresentado o conjunto de equações das curvas, das médias e das variâncias adimensionais para o sistema fechado com dispersão de grande intensidade.

Figura 16. Curvas características de distribuição de tempos de residência (DTR) em função do Peclet.



Fonte: GARNICA, 2003.

$$C_{\theta} = \exp\left(\frac{P_e}{2}\right) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \cdot \alpha^2 n \cdot \exp(-\alpha n^{\theta})}{4\alpha^2 + 4P_e + P_e^2} \quad \text{Equação 14}$$

$$\alpha = \frac{P_e^2 + 4\alpha^2 n}{4P_e} \quad \text{Equação 15}$$

$$\sigma^2_{\theta} = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = \frac{2}{P_e} - \frac{2}{P_e^2} (1 - \exp(-P_e)) \quad \text{Equação 16}$$

Para um número discreto de pontos, o tempo médio de residência pode ser obtido pela *Equação 17*.

$$\bar{t} = \frac{\sum t_j \cdot C_j \cdot \Delta t_j}{\sum C_j \cdot \Delta t_j} \quad \text{Equação 17}$$

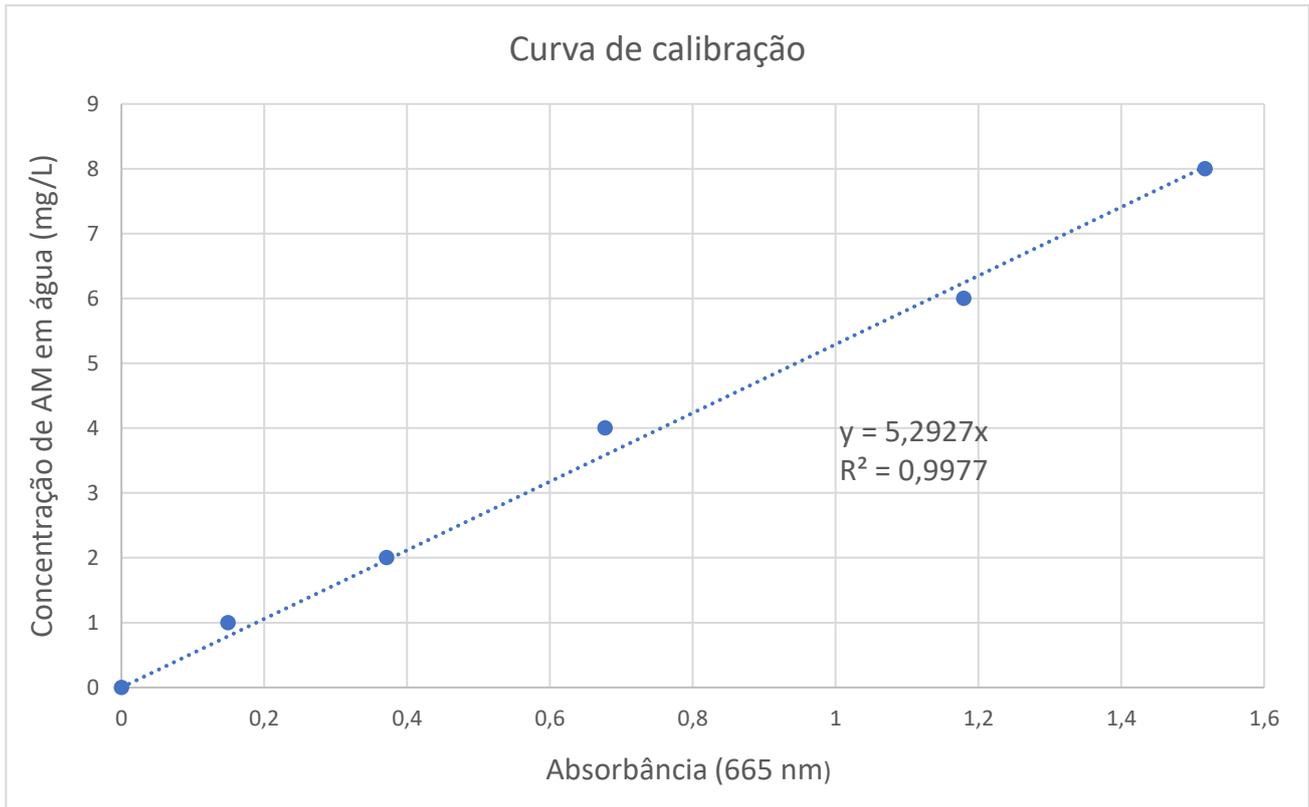
A variância, da mesma forma, para um número discreto de pontos pode ser achada pela *Equação 18*.

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t - \bar{t})^2 \cdot C_j \cdot \Delta t_j}{\sum C_j \cdot \Delta t_j} = \frac{\sum t_j^2 \cdot C_j \cdot \Delta t_j}{\sum C_j \cdot \Delta t_j} - \bar{t}^2 \quad \text{Equação 18}$$

Portanto, o coeficiente de dispersão axial E foi abordado para a fase contínua através do método da resposta do traçador em estado não estacionário aplicado ao modelo de dispersão para um sistema fechado e com dispersão de grande intensidade. Com as concentrações do traçador, foram construídas as curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) – concentração, C_{θ} , versus o tempo adimensional θ . Com as variâncias e a média destas curvas para o sistema fechado, foi calculado o número de Peclet, seguido pelo coeficiente E .

A fase contínua escoou pelo equipamento no sentido ascendente, com vazão controlada pelo rotâmetro. O traçador azul de metileno, escolhido, foi injetado na parte inferior do equipamento com um pulso de 5 mL e concentração (C_0) de 2 g/L (2000 ppm) – as amostras foram coletadas em um intervalo de 25 s. Para quantificar o traçador, foram utilizadas medidas de absorvância, em um comprimento de onda determinado e o da literatura, através de um espectrofotômetro para em seguida terem esses valores convertidos em concentrações por meio de uma curva de calibração apresentado na *Figura 17*.

Figura 17. Curva de calibração do Azul de Metileno em água.



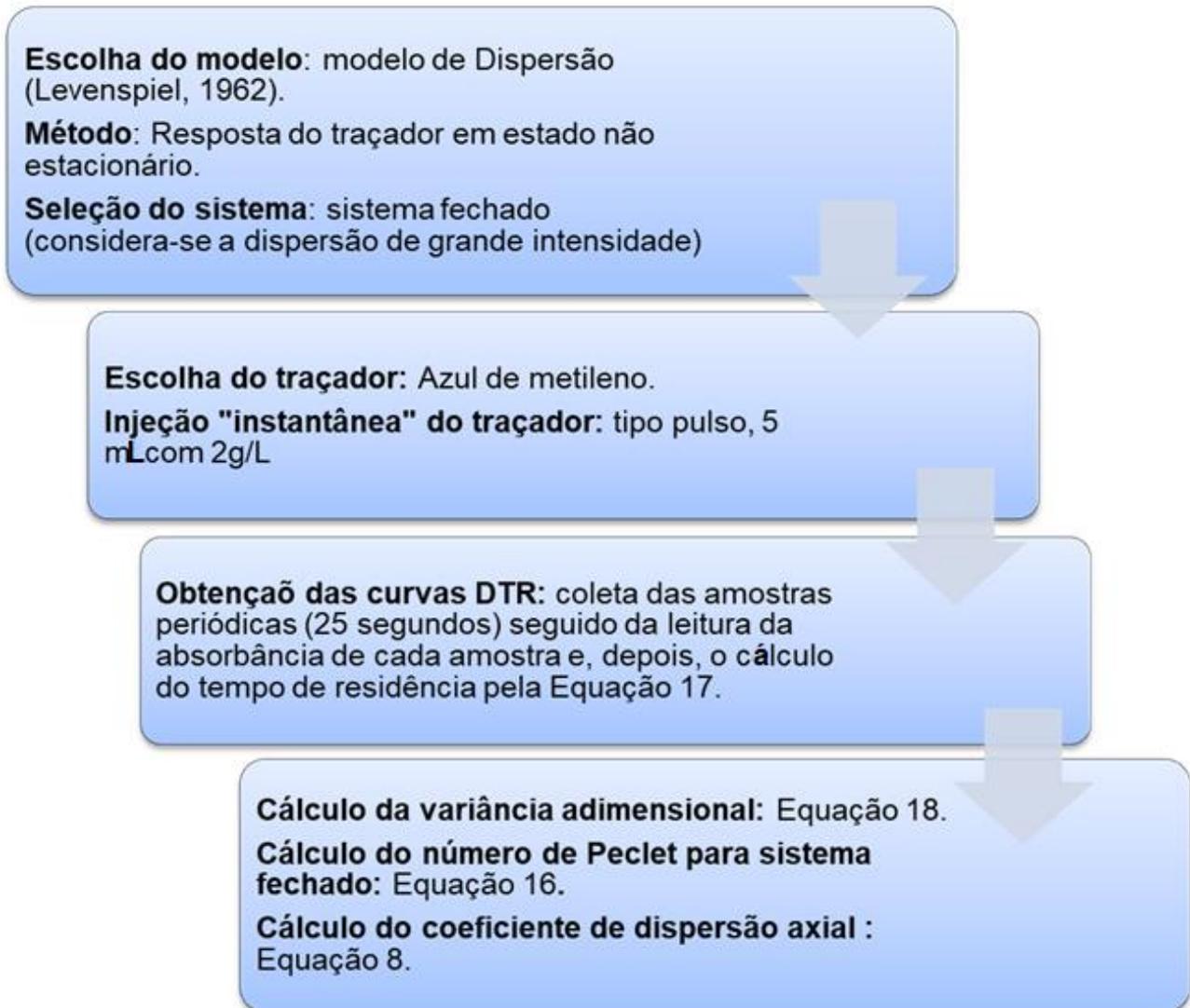
Fonte: Elaborado pelo autor.

O extrator conta com três pontos de amostragem distribuídos ao longo da altura útil e separados 30 cm entre si. Tais pontos possuem válvulas para retirar as amostras com o auxílio de uma mangueira de polietileno. Para o experimento de dispersão, a coleta de amostra foi realizada nos três pontos ao longo do equipamento e no topo do extrator, totalizando quatro amostras. Nesse sentido, é válido mencionar que o estudo de dispersão será abordado para o sistema modelo adotado e terá seus resultados abordados no *Item 4.2*.

Para o experimento adotou-se uma combinação das certas variáveis: frequência recíproca (f) de $0,6 \text{ s}^{-1}$, amplitude recíproca (A) de 6 cm, *velocidade de agitação* ($A.f$) de 3,6 cm/s, velocidade superficial da fase contínua (V_c) de 12 cm/s, distância entre os pratos (P) com 5 cm e diâmetro dos furos (d) de 0,3 cm.

O resumo da metodologia abordada para o estudo de dispersão axial está apresentado na *Figura 18*.

Figura 18. Resumo da metodologia de dispersão axial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Inundação e retenção da fase dispersa

A retenção da fase dispersa é diretamente influenciada pelas vazões das fases contínua e dispersa e pela velocidade relativa das gotas. A retenção da fase dispersa, junto com o tamanho das gotas, determina a área de troca de massa (área interfacial) por unidade de volume do extrator (LORENZ; HAVERLAND; VOGELPOHL, 1990). Por isso, quanto maior a retenção da fase dispersa e menor o tamanho das gotas, maior será a área de troca de massa. Por este motivo, α é um parâmetro válido para determinação da altura dos equipamentos de extração líquido-líquido (REISSINGER e MARR, 1986).

A priori, a retenção da fase dispersa se expressa como a fração volumétrica desta fase retida no volume total útil do extrator conforme a *Equação 19*.

$$\alpha = \frac{\text{volume da fase dispersa retida}}{\text{volume total útil do extrator}}$$

Equação 19

O volume útil do extrator pode ser definido como o volume entre o primeiro e o último prato do extrator que no caso deste trabalho o volume nominal é de 1,8 L.

Kumar & Hartland (1988a) apresentaram um estudo a sobre retenção da fase dispersa com extratores de fluxo pulsado. Utilizaram dados de trabalhos anteriores e de outros pesquisadores e obtiveram 23 sistemas líquidos correspondentes a 1767 dados experimentais, com o objetivo de obter uma correlação para a fração de retenção da fase dispersa coerente para todas as regiões de operação. Nesse trabalho, os autores não incluíram propriedades físicas como densidade e viscosidade da fase contínua pois não apresentavam variações consideráveis de um sistema para outro – pois dos 23 sistemas utilizados apenas um não apresentava o componente água como fase contínua. A correlação proposta está representada na *Equação 20*.

$$\alpha = k_1 \exp [k_2 |(A.f - (A.f)^*)|] V_d^{0,86} \cdot (V_c + V_d)^{0,28} \Delta\rho^{-0,30} \cdot \rho_d^{-0,93} \cdot \mu_d^{0,77} \cdot S^{-0,56} \cdot P^{-0,56}$$

Equação 20

Onde V_d e V_c é a velocidade superficial da fase dispersa e contínua respectivamente, P , a distância entre os pratos (cm) e S a área de fluxo do prato (%). Além disso, o termo $(A.f)^*$ é definido pela *Equação 21*.

$$(A.f)^* = 9,69 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\gamma \cdot \Delta\rho^{0,25} \cdot S}{\mu_d^{0,75}} \right)^{0,33}$$

Equação 21

Em que γ é tensão superficial (g/s^2). Na *Equação 20* as constantes k_1 e k_2 apresentadas na *Tabela 5* dependem da existência, ou não, de transporte de massa e da sua direção.

Tabela 5. Constantes k_1 e k_2 da Equação 20.

		$k_1 \times 10^6$	k_2
Sem transporte de massa		2,10	44,53
Com transporte de massa	Contínua para dispersa	2,14	44,53
	Dispersa pra contínua	1,10	50,56

Fonte: Kumar & Hartland (1988).

A *Equação 20* representou melhor os valores de α experimentais quando comparados às demais correlações descritas na literatura – com um erro médio absoluto de 17% para

os dados sem transporte de massa e aproximadamente 24,5% com transporte de massa em ambas as direções (GARNICA, 2003).

Kumar & Hartland (1988b), no trabalho com extratores de pratos perfurados recíprocos, abordaram 12 sistemas líquidos e apresentaram uma correlação para a fração de retenção da fase dispersa válidas para todas as regiões de operação, com e sem transporte de massa (*Equação 22*). Segundo os autores, os valores das viscosidades das fases, da densidade da fase dispersa, do diâmetro dos extratores e da distância entre os pratos não mudariam muito, portanto, essas variáveis não apresentaram grande influência para o cálculo do α . Contudo, os valores de velocidade de agitação, velocidades superficiais das fases, a diferença de densidade entre as fases e a tensão superficial foram consideradas.

$$\alpha = (k_3 + k_4(A.f)^3)V_d^{0,81} \cdot (V_c + V_d)^{0,32} \Delta\rho^{-0,98} \quad \text{Equação 22}$$

É válido salientar que a tensão interfacial foi retirada da correlação depois de se observar que seu expoente era muito menor que o das outras variáveis. As constantes presentes na *Equação 22* são dadas na *Tabela 6*.

Tabela 6. Constantes k_3 e k_4 da Equação 22.

		$k_3 \times 10^3$	$k_4 \times 10^7$
Sem transporte de massa		3,87	3,71
Com transporte de massa	Contínua para dispersa	3,25	7,54
	Dispersa para contínua	2,14	1,65

Fonte: Kumar & Hartland (1988b)

A *Equação 22* representou melhor os valores de α experimentais quando comparado às demais correlações da literatura – com um erro médio absoluto de 19% para os dados sem transporte de massa, 14% e 20% com transporte de massa para direção da fase contínua para dispersa e dispersa para contínua, respectivamente (GARNICA, 2003).

Diante dos trabalhos de Kumar & Hartland (1988), observa-se que suas correlações possuem uma maior aplicabilidade visto a quantidade de amostras e eficiências para o cálculo da fração de retenção da fase dispersa em extratores de pratos recíprocos e de fluxo pulsado.

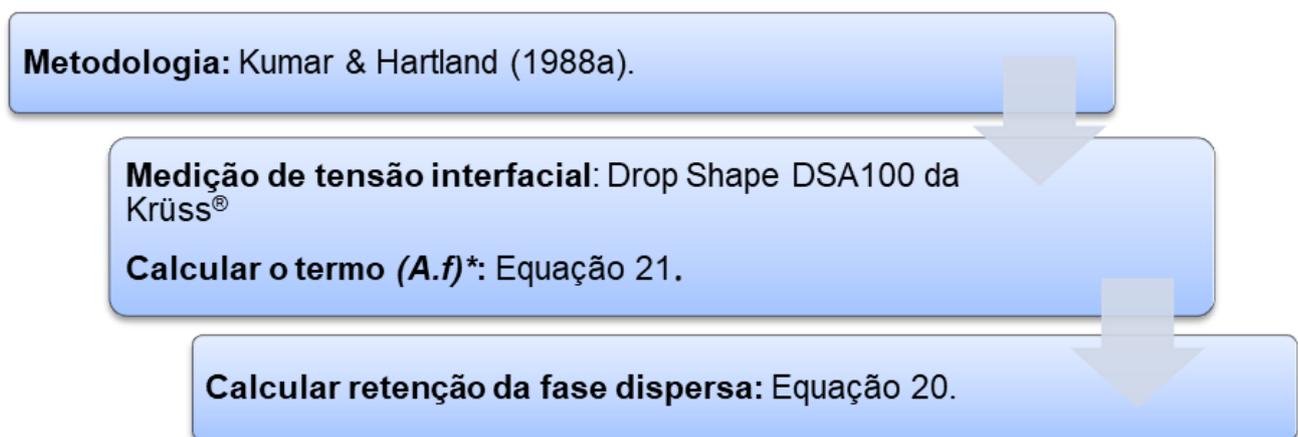
Venkatanarasiah & Varma (1998) realizaram o cálculo de α , considerando a tensão interfacial e sem transporte de massa, salientando que nos sistemas de troca de massa as constantes envolvidas eram características para cada sistema. Em seguida fizeram um

estudo comparativo quanto ao erro médio absoluto diante dos dados da correlação de Kumar & Hartland (1988a). Os erros médios absolutos obtidos foram de 16,94% para correlações propostas pelos autores e 28,27% para correlações de Kumar & Hartland (1988a). É importante destacar que, dos 14 sistemas utilizados por Venkatanarasaiah & Varma (1998), somente 4 foram contemplados por Kumar & Hartland (1988a), dentre os 23 sistemas estudados. Isso confirma a eficiência e abrangência da correlação proposta por Kumar & Hartland (1988a).

Nesse trabalho foram medidas as tensões interfaciais dos sistemas pela metodologia da gota pendente para utilização das correlações de Kumar & Hartland (1988a) junto aos parâmetros operacionais realizados nos experimentos de transferência de massa.

O resumo da metodologia para dimensionar a retenção da fase dispersa está apresentado na *Figura 19*.

Figura 19. Resumo da metodologia de retenção da fase dispersa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 Transferência de massa

No estudo sobre a transferência de massa, a determinação da eficiência global do extrator baseou-se nos dados obtidos pela altura de unidade de transferência (AUT), do coeficiente global de transferência de massa volumétrico ($K_{OC} \cdot a$) e da eficiência global de separação. O procedimento experimental abordado contou com as medidas de concentração do soluto nas correntes de saída e ao longo do extrator, ou seja, o perfil de concentração do soluto.

Na *Tabela 7* encontra-se as variáveis utilizadas para o procedimento de transferência de massa.

Tabela 7. Variáveis de operação utilizadas no estudo da transferência de massa.

Variáveis de operação	Valores
$A.f$ (cm/s)	3,6
V_d (cm/s)	4,5
V_c (cm/s)	2,5
P (cm)	5
d (cm)	0,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Operou-se a coluna por aproximadamente 2 min para se alcançar o regime estacionário em relação ao escoamento das fases em equilíbrio. Passado o tempo, houve o recolhimento das amostras com um intervalo de 10 s.

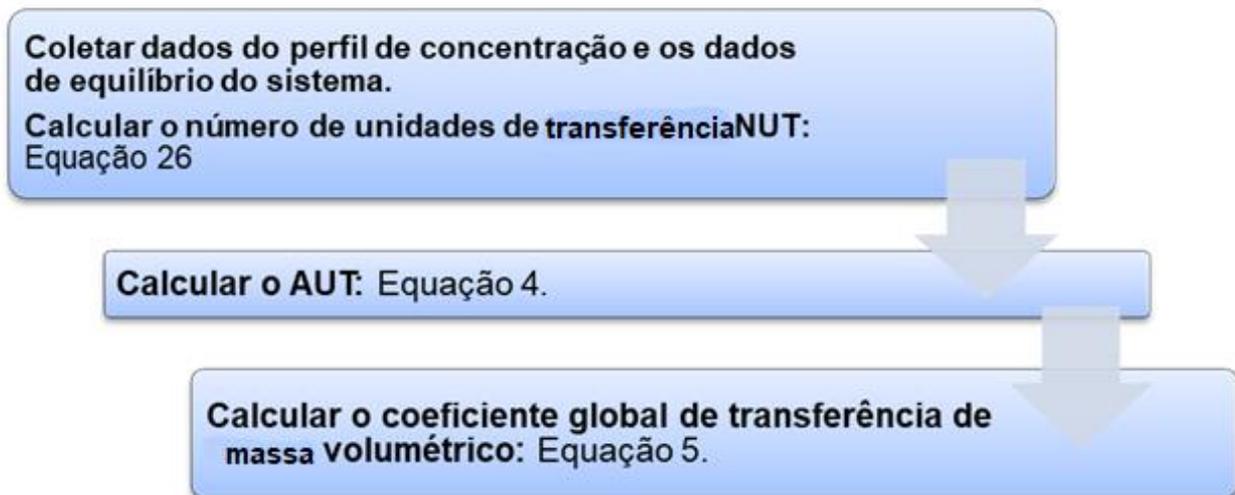
No cálculo dos parâmetros, iniciou-se pela altura de unidade de transferência (AUT) através da primeira igualdade da *Equação 4*. Para isso, precisou-se calcular o número de unidades de transferência (NUT).

Como o trabalho presente dispõe somente de dados de coeficientes de dispersão axial para a fase contínua, será utilizado o conceito de Numero de Unidade de Transferência Interno Aparente ou Medido (NUT_M) da *Equação 26*, por apresentar a melhor aproximação ao Número de Unidades de Transferência Verdadeiro (NUT_V) – segundo os trabalhos de Lo et al. (1983) a avaliação e cálculo se torna muito difícil pela presença de uma derivada segunda e também pela ocorrência de erros experimentais significativos.

$$NUT_M = \int_{X_f}^{X_r} \frac{dX}{(X-X^*)_V} \quad \text{Equação 26}$$

Onde X é a quantidade de soluto na fase contínua em porcentagem de massa. Já o X^* equivale a quantidade de soluto no equilíbrio, determinado em testes em bancada do mesmo sistema. Assim, com a segunda igualdade da *Equação 4*, após o cálculo de NUT_M , calculou-se o termo do coeficiente global de transferência de massa volumétrico ($K_{OC}.a$). Com isso, por fim, foi calculada a eficiência global com a utilização da *Equação 5*. Na *Figura 20* tem-se o resumo da metodologia do estudo da transferência de massa.

Figura 20. Resumo da metodologia de transferência de massa.

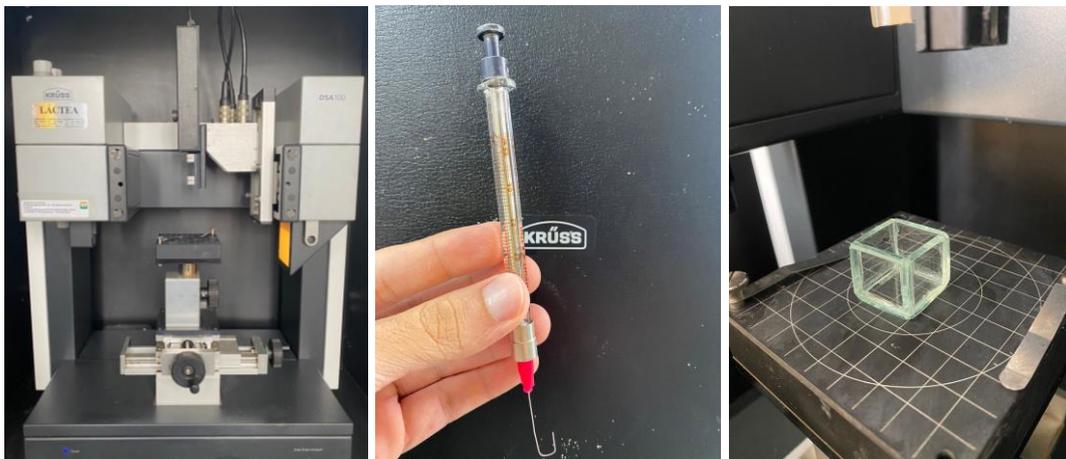


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Estudo de transferência de massa em gotas

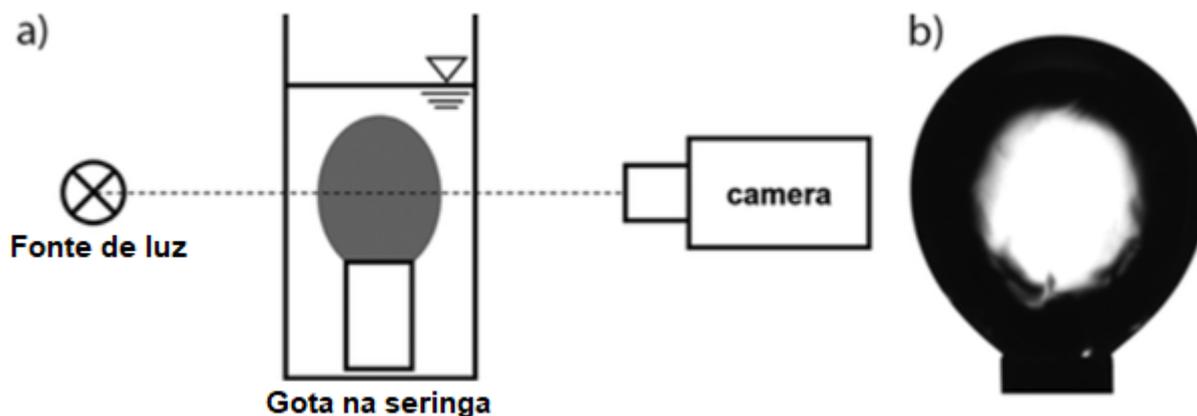
Nesse estudo foi utilizada a metodologia de Wegener et al. (2014) para determinação de coeficientes de transferência de massa em gotas para sistemas líquido-líquido sob efeito Marangoni, por meio da medição de dados de tensão interfacial do sistema, diâmetro e volume da gota. Esses dados foram medidos pelo equipamento Drop Shape DSA100 da Krüss® (Figura 21) pelo método da gota pendente comentado por Heine et al. 2017 e mostrado na Figura 22. Na Figura 23, mostra-se o método para medição da tensão interfacial no layout do programa vinculado ao equipamento.

Figura 21. Drop Shape DSA100 da Krüss® com seringa para medição da tensão interfacial, fase dispersa, e recipiente em vidro para a fase contínua do sistema em estudo.



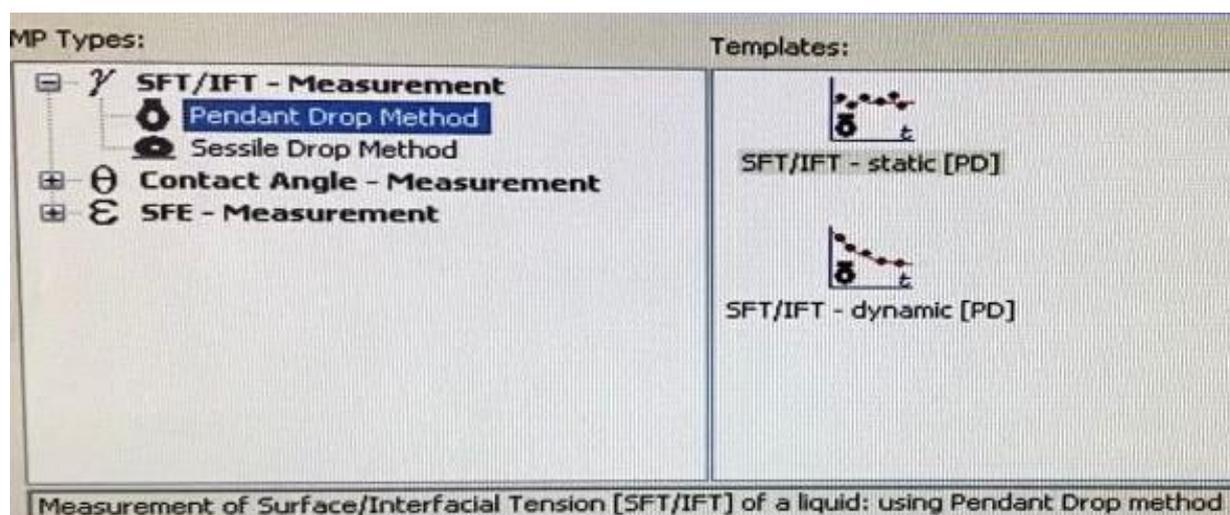
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22. Representação do método da gota pendente no equipamento de medição de tensão interfacial.



Fonte: Adaptado de Heine et al. 2017.

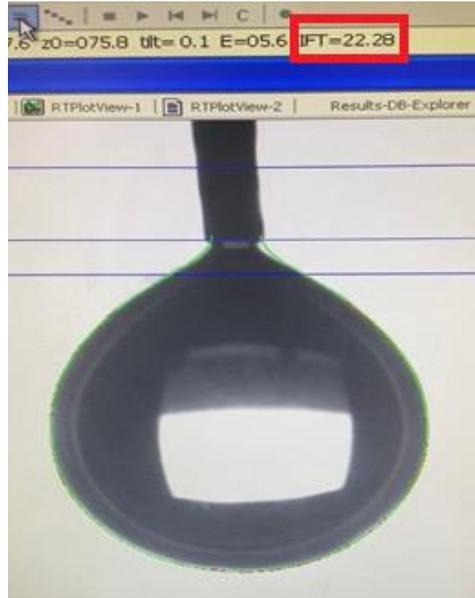
Figura 23. Layout do Programa do equipamento Drop Shape DSA100 da Krüss®.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, no equipamento citado utiliza-se uma agulha que irá, com um determinado volume, dispersar uma gota na fase contínua – partindo de um ponto que estabelece os dados de entrada como densidade e viscosidade da fase dispersa e contínua. Com o auxílio de uma câmera no próprio equipamento, o programa irá medir a tensão interfacial da gota como mostrado na *Figura 24*. Além da tensão interfacial, tem-se dados de volume, diâmetro e área superficial da gota – além do erro da tensão medida e calcula pelo programa.

Figura 24. Tensão interfacial mostrado pelo programa DSA100.



Fonte: elaborado pelo autor.

A metodologia mencionada no trabalho de Wegener et al. (2014) para sistemas contaminados parte de dados de tensão interfacial para cálculo de adimensionais como o número de Eötvös (Eo) (Equação 26) e Morton (Mo) (Equação 27), para encontrar parâmetros de correlação – J (Equação 30 e 31) e H (Equação 29). Com isso, calcula-se a velocidade terminal do soluto na fase dispersa pelas correlações de Grace et al. (1976) e o Reynolds nesse ponto.

$$Eo = g\Delta\rho d_p^2 / \gamma \quad \text{Equação 26}$$

$$Mo = g\mu_c^4 \Delta\rho / (\rho_c^2 \gamma^3) \quad \text{Equação 27}$$

$$v_t = \frac{\mu_c}{\rho_c d_p} Mo^{-0,149} (J - 0,857) \quad \text{Equação 28}$$

$$H = \frac{4}{3} Eo Mo^{-0,149} \frac{\mu_c}{\mu_w} \quad \text{Equação 29}$$

Onde g é a aceleração da gravidade (m/s^2), $\Delta\rho$ é a diferença de densidade do sistema ($|\rho_d - \rho_c|$, kg/m^3), v_t é a velocidade terminal em (m/s), μ_c é a viscosidade do fluido da fase contínua (cP), μ_w é a viscosidade da água (mPa.s), ρ_c é densidade da fase contínua (g/m^3) e d_p é o diâmetro da partícula dispersa (m).

Para $2 < H \leq 59,3$:

$$J = 0,94H^{0,757} \quad \text{Equação 30}$$

Para $H > 59,3$:

$$J = 3,42H^{0,441} \quad \text{Equação 31}$$

De modo mais específico, para sistemas de baixa tensão interfacial, a correlação de Mersmann (1974) para cálculo de velocidade terminal (Equação 32) e o diâmetro crítico (Equação 33) se tornam válidos.

$$d_{cr} = 14,1 \sqrt[3]{\frac{\gamma^{0,4} \mu_c^{0,8} \rho_d^{0,28}}{\Delta \rho^{0,867} g^{0,8} \rho_c^{0,613}}} \quad \text{Equação 32}$$

$$v_t = 2,5 \sqrt[3]{\frac{\Delta \rho^{0,867} \mu_c^{0,2} g^{0,8} \gamma^{0,6}}{\rho_c^{1,667}}} \quad \text{Equação 33}$$

Onde d_{cr} é o diâmetro crítico (m) que determina se a gota estará em oscilação ou não e ρ_d é a densidade da fase dispersa (g/m³).

Também, de forma análoga, pela correlação de Yamaguchi et al. (1975) (*Equação 34*) calcula-se o diâmetro crítico para sistemas com alta tensão interfacial. E de forma mais geral para calcular o diâmetro crítico tem-se a correlação de Klee & Treybal (1956) (*Equação 35*).

$$d_{cr} = \left(\frac{196\gamma}{\Delta \rho g} M_o^{0,22} \right)^{0,5} \quad \text{Equação 34}$$

$$d_{cr} = 0,33 \rho_c^{-0,14} \Delta \rho^{-0,43} \mu_c^{0,3} \gamma^{0,24} \quad \text{Equação 35}$$

Na *Equação 35*, ρ está em g/cm³, γ em dyn/cm, μ em P (Poise) e o diâmetro crítico em cm.

Tendo a velocidade terminal, calcula-se o Reynolds pela *Equação 36*.

$$Re = \rho_c v_t d_p / \mu_c \quad \text{Equação 36}$$

Diante disso, o desenvolvimento para encontrar o coeficiente de transferência de massa é feito a partir dos experimentos obtidos em uma coluna de extração de Kumar & Hartland (1999). Nessa metodologia, os autores se basearam em mais de 200 dados da literatura investigando diferentes sistemas de transferências em bolhas. Os dados correlacionam o número de Sherwood (Sh_d) em função de $ReSc_d^{1/3}$ como na *Equação 37*.

$$Sh_{od} = 17,7 + \frac{3,10 \cdot 10^{-3} (ReSc_d^{1/3})^{1+\alpha} \rho^{*2/3}}{1+1,43 \cdot 10^{-2} (ReSc_d^{1/3})^\alpha 1 + \mu^{*2/3}} \quad \text{Equação 37}$$

Onde α é uma variável em função da concentração inicial do soluto na fase dispersa, Sc_d é o número de Schmidt para fase dispersa mostrada na *Equação 38*, ρ^* é a razão da densidade do sistema (ρ_d/ρ_c) e μ^* é a razão de viscosidade do sistema (μ_d/μ_c).

$$Sc_d = \frac{\mu_d}{\rho_d D_{sd}} \quad \text{Equação 38}$$

Onde D_{sd} é o coeficiente de difusão molecular do soluto na fase dispersa (m²/s) e pode ser determinado ou encontrado na literatura diante de um sistema líquido-líquido conhecido. A correlação de Stokes & Einstein (1905) para determinação do coeficiente de difusão se aplica para pequenas dispersões, normalmente visíveis, com volumes molares do soluto maior que 500 cm³/mol (*Equação 39*). Também, a correlação de Wilke-Chang (1955) (*Equação 40*) abrangeu mais de 251 sistemas com apenas 10% de erro para previsão do coeficiente de difusão molecular. Nessa correlação o soluto deve ser muito diluído no

solvente e não é muito preciso quando a água é o soluto. Também, existe a correlação de Umes-Danner (1981) (*Equação 41*) para solventes não polares com solutos polares.

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r_A \mu_B} \quad \text{Equação 39}$$

Onde r_A é o raio do soluto disperso na fase B (m).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V b_A^{0,6}} \quad \text{Equação 40}$$

Onde ϕ_B é o fator de associação do solvente B que correlaciona as forças responsáveis pelas ligações de hidrogênio (para água $\phi_B = 2,26$; metanol é 1,9; etanol é 1,5; propanol 1,2 e para outros solventes o $\phi_B = 1$), M_B é a massa molecular do solvente (g/gmol), T é a temperatura (K) e $V b_A$ é o volume molar do soluto (cm^3/gmol).

$$D_{AB} = \frac{2,75 \cdot 10^{-8} (R_B/R_A^{2/3}) T}{\mu_B} \quad \text{Equação 41}$$

Onde R_i é o raio giratório da molécula (Å).

Assim, para achar o coeficiente de transferência de massa, usa-se a *Equação 42*.

$$Sh_{od} = \frac{\beta_{od} d_p}{D_{sd}} \quad \text{Equação 42}$$

Onde β_{od} é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

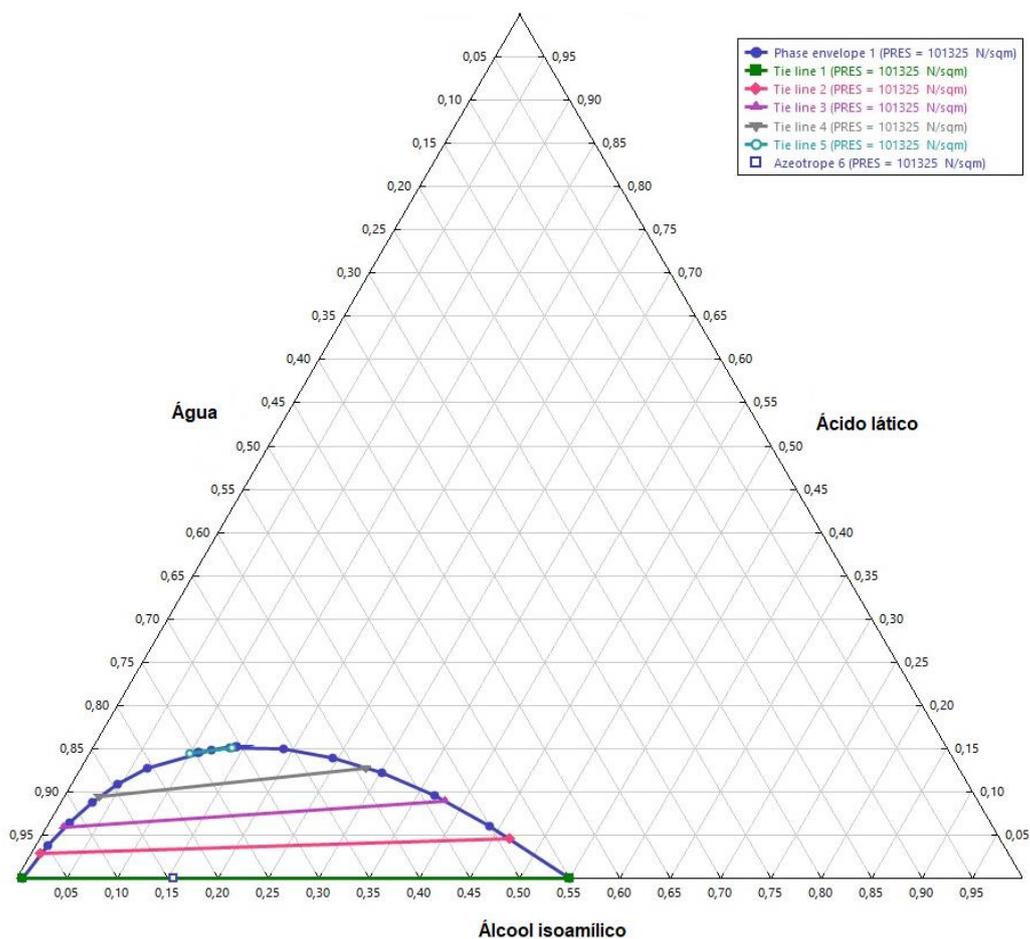
4. Resultados e Discussão

Nesse tópico serão abordados os resultados advindos da fundamentação teórica e metodologia proposta.

4.1 Sistemas modelos

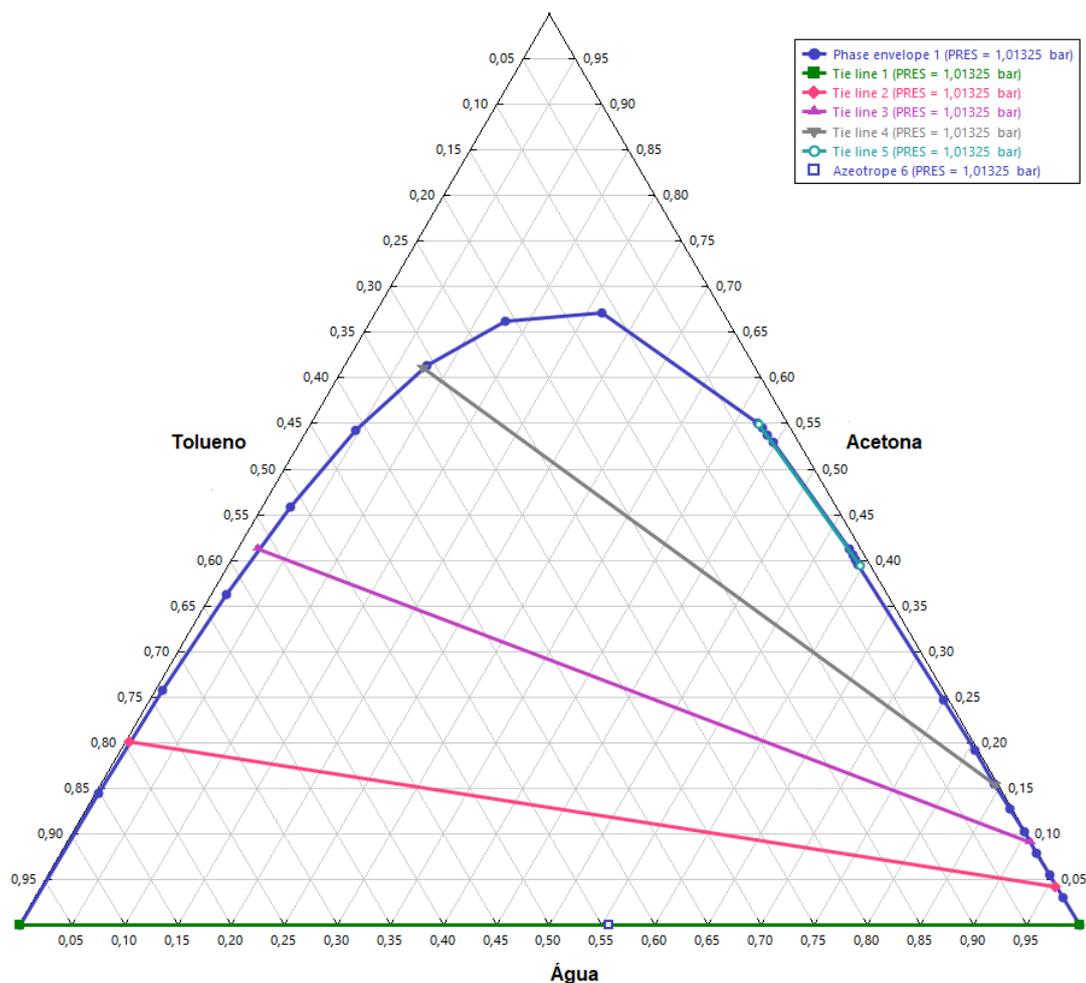
De início, foram avaliados os resultados obtidos da simulação de cada sistema em estudo (*Tabela 3*) pelo software de simulação *Aspen Plus®*. Os diagramas das *Figuras 25* e *26*, construídos no programa, foram montados mediante o modelo termodinâmico NRTL com os respectivos parâmetros de interação binária gerados pelo pacote de propriedades escolhido no software.

Figura 25. Diagrama ternário sistema M1; Álcool isoamílico – Ácido láctico – Água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26. Diagrama ternário sistema M2; Água – Acetona – Tolueno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que ambos os diagramas das *Figuras 25 e 26* apresentam classificação do Tipo 1 para as suas curvas binodais (Treybal, 1951, 1968) com formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis. Ademais, é válido notar que a área abaixo da curva binodal para o sistema M2 é consideravelmente maior que a do sistema M1. Isso mostra que o sistema de Água – Acetona – Tolueno apresenta uma maior área de região líquida bifásica, ou seja, uma menor área de mistura entre o solvente e o diluente e uma maior área de atuação para o trabalho de extração. Isso é explicado pelo fato do sistema tolueno e água ter maior tensão interfacial que o sistema álcool isoamílico e água.

Em seguida, são mostrados os dados de operação do extrator simulado do programa com os dados de entrada apresentados na *Tabela 8*. É importante comentar que Garnica (2003) mostrou um dado de eficiência global de separação de 93,6% para o sistema M1 com uma velocidade superficial da fase contínua de 0,25 cm/s e da fase dispersa da 0,44 cm/s – uma proporção de vazão de 9 para o solvente e 5 para a corrente de alimentação de topo aproximadamente. Da mesma forma, Sanpui e Khanna (2003) apresentaram o perfil

de composição do soluto (acetona) no diluente (tolueno) e solvente (água) no decorrer dos 8 estágios da coluna de extração utilizada, através de dados experimentais na coluna e modelo de taxa de transferência de massa proposta pelos autores.

Tabela 8. Dados da coluna e das correntes utilizadas nos trabalhos de análise de sistemas modelos.

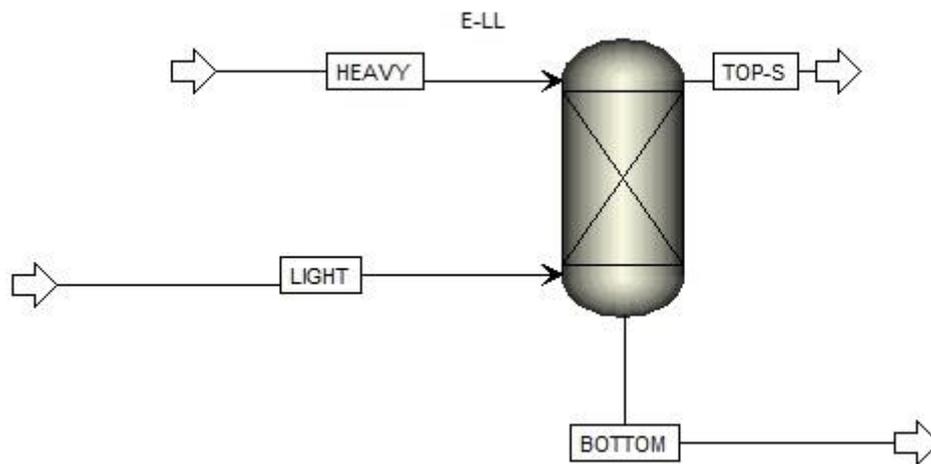
Parâmetros	Sistemas	
	M1	M2
Números de estágios no extrator	4	8
Corrente de base (componentes)	Álcool isoamílico	Tolueno e acetona
Corrente de topo (componentes)	Água e ácido láctico	Água
% de soluto no diluente (%)	5	15
Razão de solvente para corrente de alimentação (S/F)	9/5	3/1
Temperatura de operação (°C)	25	32

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a entrada dos dados apresentados na *Tabela 8* na janela de simulação do *Aspen Plus®* e configurando o número de interações e a tolerância do método de convergência de loop externo, *Broyden*, para 200 e 10^{-7} , respectivamente, teve-se o início a obtenção dos dados de extração então simulados.

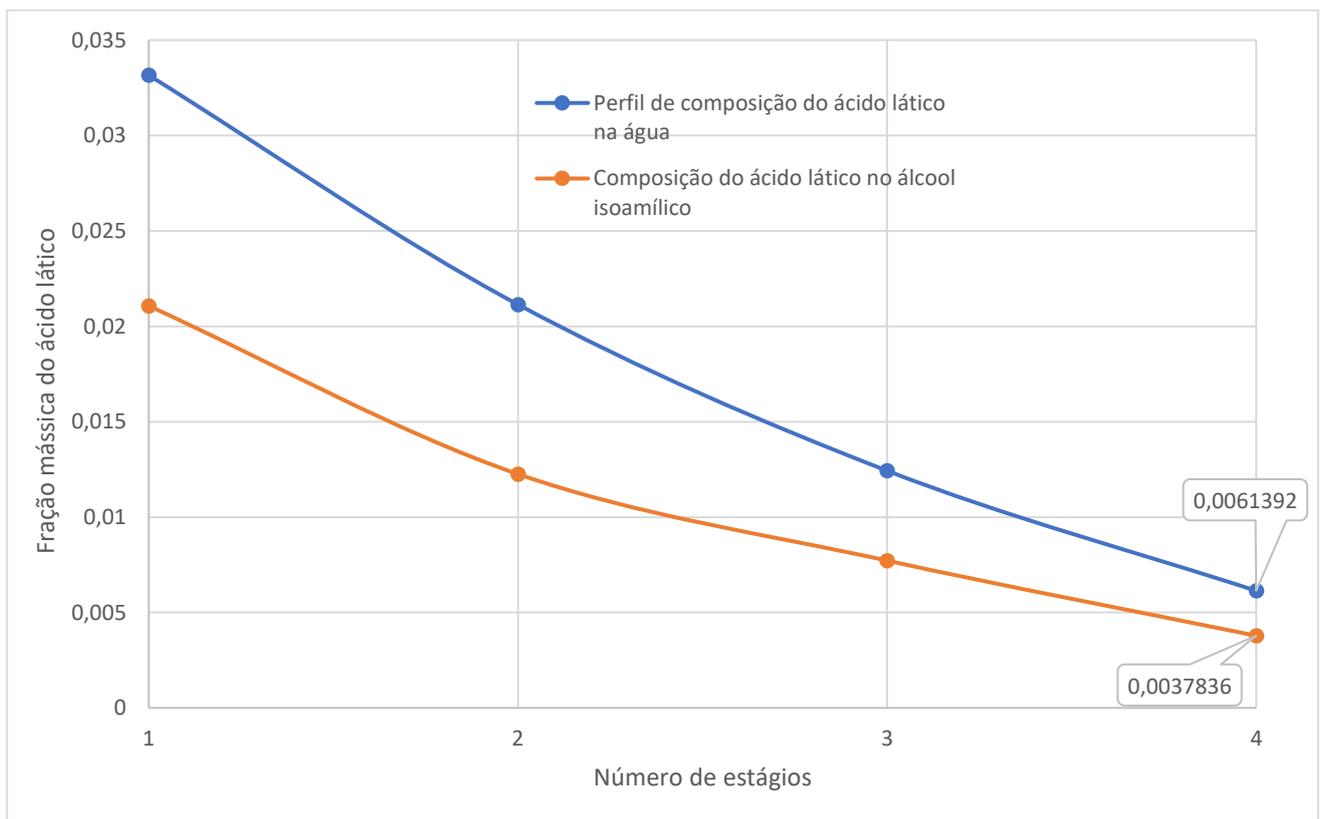
Na *Figura 27* está apresentado o fluxograma construído no simulador. As Figuras 28 e 29 mostram os resultados de simulação do perfil de concentração do soluto no decorrer dos estágios na fase contínua e dispersa.

Figura 27. Fluxograma de uma coluna de extração líquido-líquido.



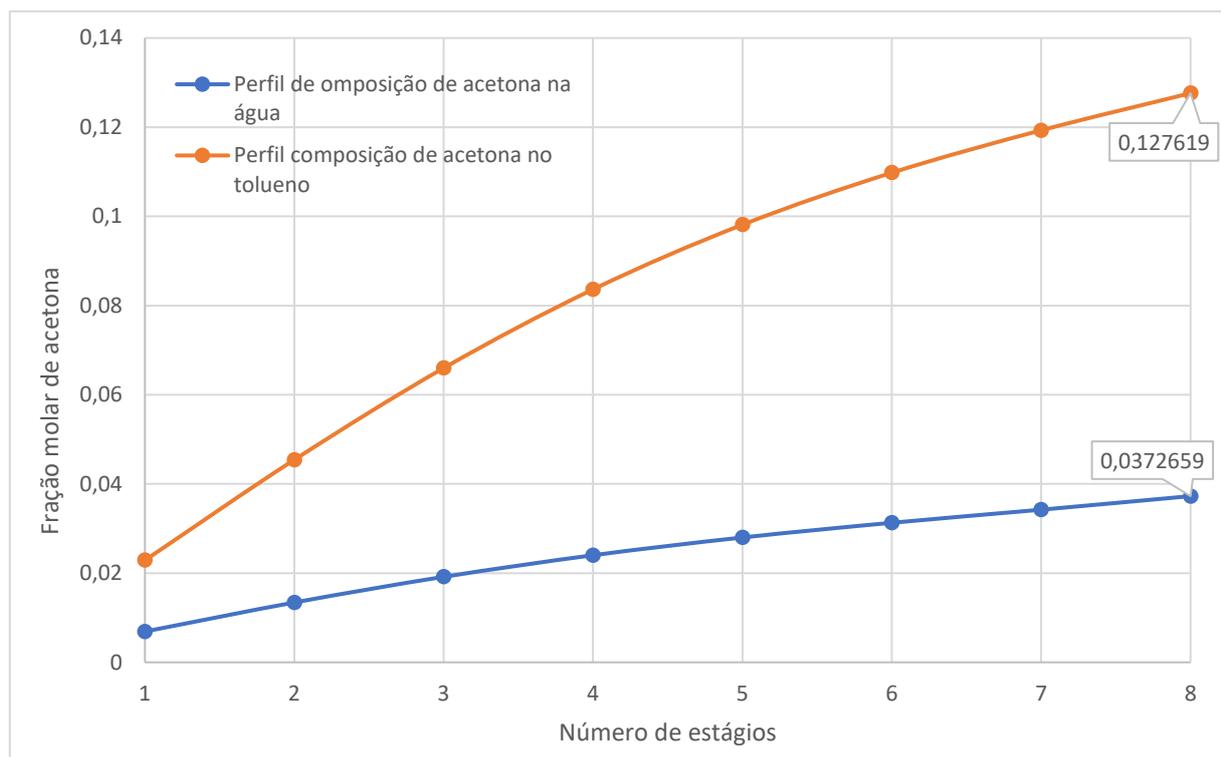
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28. Dados obtidos da simulação para o Sistema M1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29. Dados obtidos da simulação para o Sistema M2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o sistema M1, observa-se que o valor da fração mássica de ácido acético presente na água no último estágio (4) equivale a fração do soluto no refinado X_r . Portanto, como para o sistema de Garnica (2003) a fração de soluto da alimentação (X_f) é 5%, pode-se calcular a eficiência global de separação E_G pela Equação 5 e compará-lo com os dados obtidos pelo autor nessas condições pelo cálculo do erro E_{PMA} como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Análise comparativa para o Sistema M1.

Sistema M1	
E_G dado; Garnica (2003) (%)	E_G através dos dados simulados (%)
93,6	87,72
Erro médio percentual absoluto (%)	
6,7	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise do sistema M2 serão comparados os valores observados através da simulação com os dados das frações molares obtidas pelo modelo de resistência de transferência de massa paralelo-paralelo de Sanpui e Khanna (2003) mostrados nas

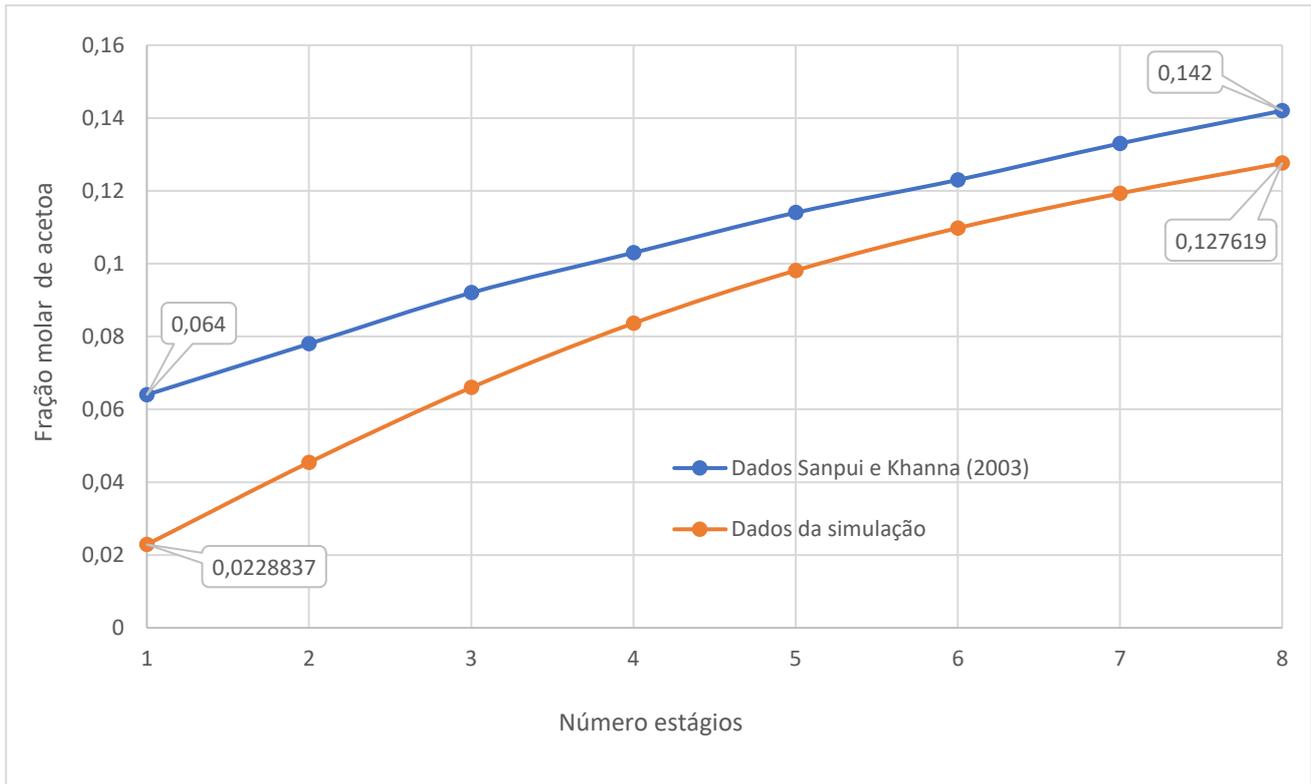
Figuras 29 e 30. Os dados mostrados na Tabela 10 só levaram em consideração os dados de soluto no tolueno que é o componente predominante da corrente de refino do sistema – evidenciado no primeiro estágio dos dados mostrados dessa fase.

Tabela 10. Análise comparativa em relação ao perfil de concentração para o Sistema M2.

Sistema M2		
Estágio	Dados Sanpui e Khanna (2003)	Dados da simulação
1	0,064	0,023
2	0,078	0,046
3	0,092	0,066
4	0,103	0,084
5	0,114	0,099
6	0,123	0,110
7	0,133	0,119
8	0,142	0,128
Erro médio percentual absoluto (%)		
45,6		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30. Dados da análise do sistema M2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os valores de eficiência de separação do sistema M2 através dos valores de concentração do soluto na alimentação e no refinado presente no trabalho de Sanpui e Khanna (2003), e comparando-os com os dados de eficiência simulados, pode-se compará-los e calcular o E_{PMA} como observado na *Tabela 11*.

Tabela 11. Análise comparativa em relação a eficiência de separação para o Sistema M2.

Sistema M2	
E_G dado; Sanpui e Khanna (2003) (%)	E_G através dos dados simulados (%)
57,4	84,7
Erro médio percentual absoluto (%)	
32,3	

Fonte: Elaborado pelo autor.

No sistema M2, à medida que a fase está mais perto do estágio final (1), os dados simulados divergem bastante em relação aos dados previstos no trabalho de Sanpui e Khanna (2003) – essa análise tem um peso significativo quando observa-se que a fase de tolueno no estágio 1 representa as frações da corrente do refinado. Essa diferença se

justifica pelos dados do trabalho serem calculados por um modelo de não-equilíbrio enquanto os dados obtidos pela simulação utilizaram o pacote termodinâmico NRTL.

Apesar do erro obtido para o sistema M1 ser de um número de dados pequeno e amostragens diferentes, o sistema M2 é mais vantajoso para o projeto da coluna. Portanto, o sistema modelo escolhido para a obtenção dos demais dados e discussões será o M2 por apresentar muitas outras discussões importantes na literatura e comportamento conhecido – além da disponibilidade dos reagentes serem favoráveis.

4.2 Dispersão axial

De início, para os estudos de dispersão axial, foram coletados através da metodologia citada 4 amostras de água com diferentes concentrações de Azul de Metileno e em um intervalo de 25 s entre elas para construção das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR). Na *Figura 31* apresenta 4 amostras referentes as seções da altura útil do extrator.

Figura 31. Amostras referentes apenas aos 4 primeiros pontos ao longo da coluna no estudo de dispersão.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se que a concentração mais azul é referente a primeira seção ou a seção mais próxima a injeção do traçador – mostrando visualmente em um dos testes (*Figura 31*) e numericamente para os dados em duplicata (*Tabela 12*).

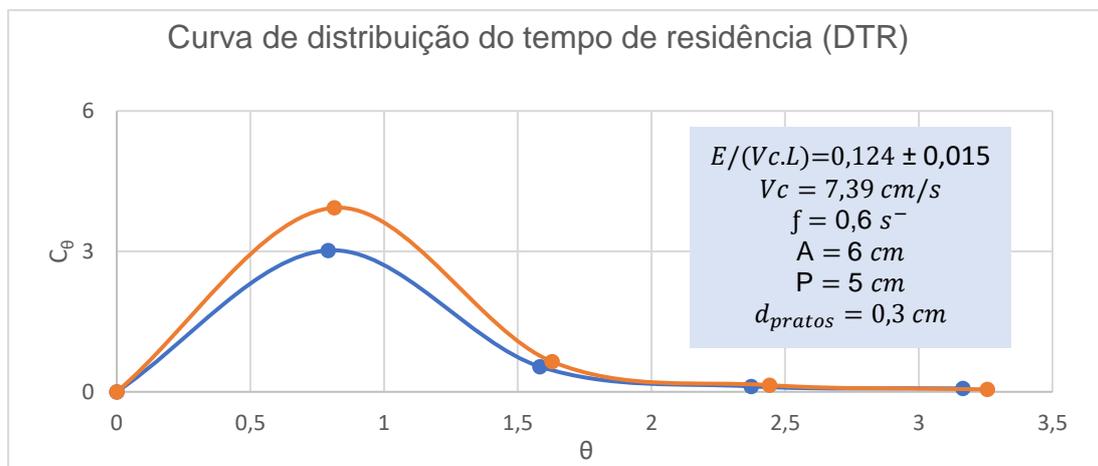
Tabela 12. Dados iniciais no estudo de dispersão axial.

Amostra	Tempo (s)	Concentração (mg/L)
1.1	25	3,0221317
1.2	50	0,5398554
1.3	75	0,1164635
1.4	100	0,0722211
2.1	25	3,9324761
2.2	50	0,6457094
2.3	75	0,1429029
2.4	100	0,052927

Fonte: Elaborado pelo autor.

O tempo médio de residência do traçador na coluna encontrado foi de $31,15 \pm 0,63$ s e a variância adimensional média igual a 210,77. Assim, foi construída uma curva de distribuição do tempo de residência presente na *Figura 32*.

Figura 32. Curva de distribuição de tempo de residência (DTR)



Fonte: elaborado pelo autor.

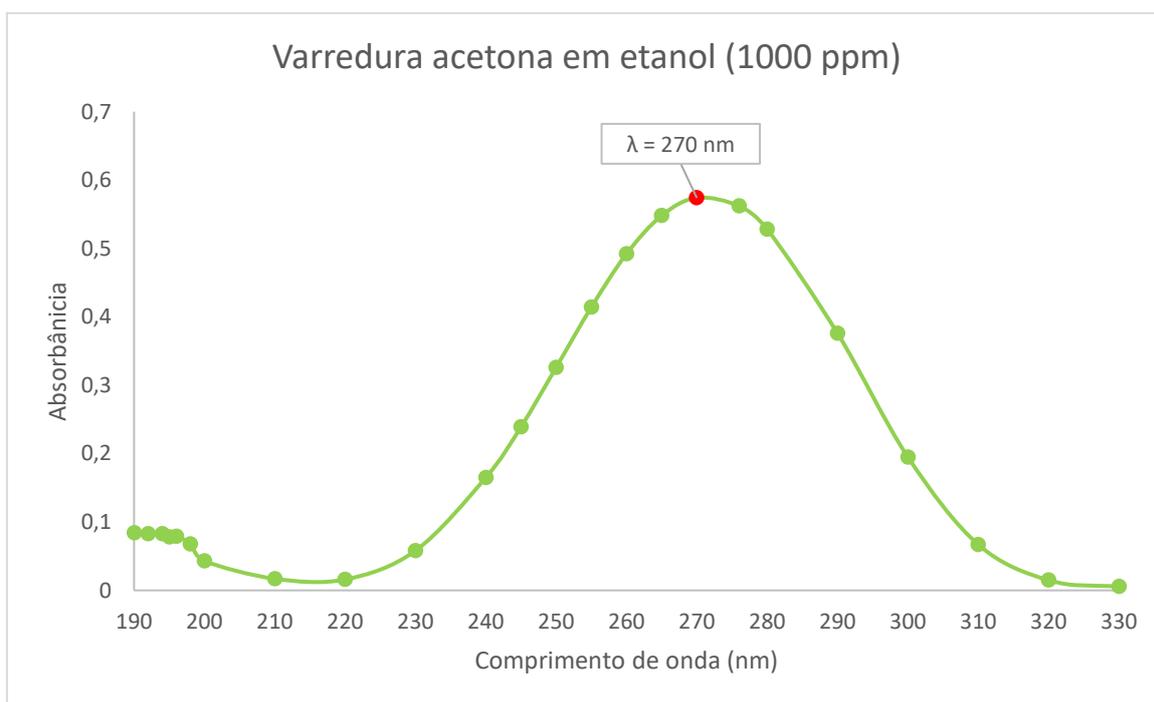
O número de Peclet (Pe) encontrado foi de aproximadamente $8,15 \pm 1,02$ e o coeficiente de dispersão médio (E) igual a $82,21 \text{ cm}^2/\text{s}$. Nas mesmas condições de operação, e com a utilização do mesmo traçador, Garnica (2003) encontrou valores de dispersão 60 vezes menor, uma vez que operou a coluna nos testes de dispersão axial com uma velocidade superficial da fase contínua de $0,12 \text{ cm/s}$ – aproximadamente 60 vezes menor do que a utilizada nesse trabalho. Nota-se, também que a razão $\frac{E}{V_c.L}$ presente na

Figura 32 foi característica para sistemas entre média à grandes dispersões, como exemplificado na Figura 16.

4.3 Dados de transferência de massa do sistema Tolueno-Acetona-Água (TAA).

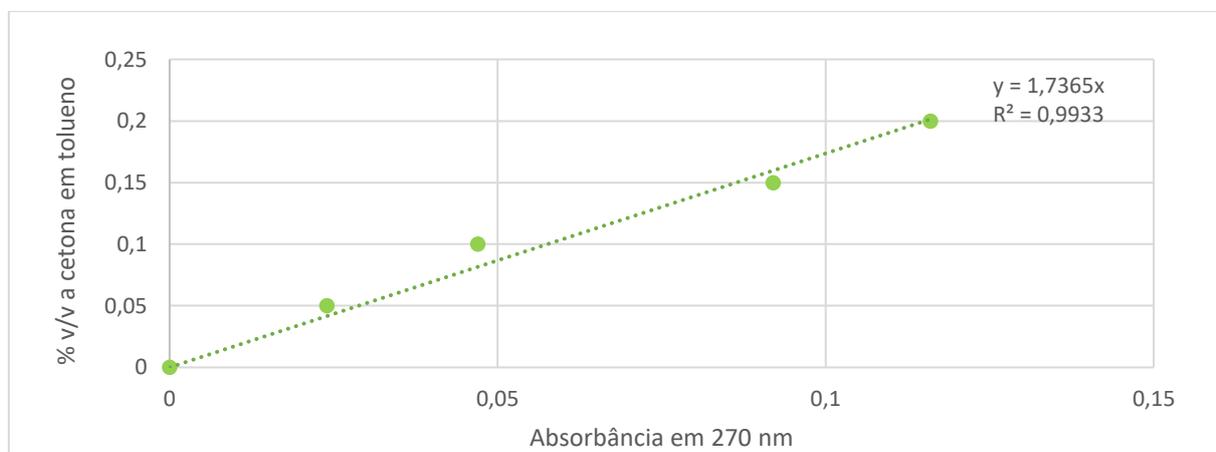
Para o estudo de transferência de massa, foi construída uma curva de calibração demonstrada na Figura 34, após a análise do comprimento de máxima absorbância da acetona (Figura 33), para quantificação desse soluto em tolueno após as operações.

Figura 33. Comprimento de onda característico da acetona para construção da curva de calibração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34. Curva de calibração da acetona em tolueno.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com isso, é válido mencionar que os testes utilizaram uma proporção de 10% de soluto por quantidade da fase dispersa e uma proporção de 3:1 de fase contínua para fase dispersa. Dessa forma, foi feito o experimento em bancada para determinação da quantidade de soluto na fase contínua em equilíbrio (X^*) apresentado na *Figura 35*.

Figura 35. Sistema TAA em um balão de decantação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O X^* encontrado no experimento de bancada foi de 0,025 em porcentagem de massa. Lembrando que com os dados de absorvância, tem-se a quantidade de soluto na fase dispersa (Y em porcentagem de volume), mas com o balanço de massa e quantificando o volume da fase contínua das amostras, encontra-se o X em porcentagem de massa. Tendo isso, foram coletados os dados do TAA em operação na coluna conforme a metodologia mencionada.

É importante mencionar que, no experimento na coluna, o sistema TAA operou em emulsão – ou seja, na região de operação que se tem as melhores taxas de troca de massa. Na *Tabela 13* e *14* estão apresentados os dados de concentração traduzidos pela curva de calibração e os parâmetros calculados da coluna e do sistema operado, respectivamente.

Tabela 13. Dados resultantes da operação do sistema TAA na coluna de extração.

Amostra	Y (% massa)	X (% massa)
1	0,009314	0,049907923
2	0,009766	0,039080094
3	0,011484	0,144938541
Top	0,010399	0,026982667

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14. Dados calculados a partir da metodologia de transferência de massa com a operação na coluna.

NUTocm	0,994
L (cm)	90
AUToc (cm)	90,520
Qc (cm ³ /s)	50
D (cm)	5
Vc (cm/s)	2,548
Koc. α (s ⁻¹)	0,028

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que as unidades de transferência interna aparente ou medida são aproximadamente 1 e isso pode ser explicado pelo sistema TAA operar na coluna em vazões consideravelmente grandes, com uma altura do equipamento pequena e, conseqüentemente, em tempos de residência menores.

Quanto a eficiência de extração do sistema, calculada pela *Equação 5*, para o sistema TAA, foi de 87,27%. Endres et al. 1999 operaram com o mesmo sistema em uma coluna de extração do tipo Karr com porcentagem de acetona em tolueno de 3% e proporção entre fase contínua e dispersa de 3:1 e apresentaram resultados de extração entre 80 e 90%, mostrando que a eficiência obtida nesse trabalho para o sistema TAA se enquadra nos dados descritos na literatura.

4.4 Obtenção do coeficiente de transferência de massa (TAA).

Foram medidos dados de tensão interfacial, volume, diâmetro e área superficial da gota. Adotou-se 4 ciclos de coleta de dados, o primeiro (*Tabela 15*) e o segundo (*Tabela 16*) apenas com tolueno e água, alternando o conteúdo da gota e da fase contínua, o terceiro (*Tabela 17*) foram medidas com tolueno e 10% de acetona na gota e água na fase contínua para estudo do transporte de massa da fase dispersa para contínua ($d \rightarrow c$) e, por último ou quarto ciclo (*Tabela 18*) foi medida a água na gota e tolueno com 10% de acetona na fase contínua para simular o transporte de massa da fase contínua para dispersa ($c \rightarrow d$).

Tabela 15. Dados de tensão primeiro ciclo.

Tolueno (gota) e água (fase contínua)				
IFT (mN/m)	Vol (uL)	Área da bolha (mm ²)	Diâmetro da bolha (mm)	Erro (um)
34,735	21,175	49,18	3,946815	9,09

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 16. Dados de tensão segundo ciclo.

Água (gota) e tolueno (fase contínua)				
IFT (mN/m)	Vol (uL)	Área da bolha (mm ²)	Diâmetro da bolha (mm)	Erro (um)
26,95	18,61	32,87	3,288435479	3,6

Fonte: elaborado pelo autor.

A tensão interfacial do sistema tolueno gota e água fase contínua é de $34,735 \pm 0,306$ mN/m, o que converge para os resultados obtidos no trabalho de Silva (2009) que encontrou um intervalo de tensão interfacial de tolueno-água de $35,47 \pm 0,03$ até $34,96 \pm 0,03$ mN/m. Já para a tensão interfacial do sistema água gota e tolueno na fase contínua, obteve-se um valor de $26,95 \pm 0,5$ enquanto os dados na literatura expostos nos estudos de Endres et al. (1999) resultaram em uma tensão de 26,0 mN/m.

Tabela 17. Dados de tensão terceiro ciclo ($d \rightarrow c$).

Tolueno e 10% de acetona (gota) e água (fase contínua)				
IFT (mN/m)	Vol (uL)	Área da bolha (mm ²)	Diâmetro da bolha (mm)	Erro (um)
20,39	17,96	33,2	3,249695319	4,93
20,42	17,96	33,14	3,249695319	5,12
21,26	17,93	33,07	3,247884904	5,07

Fonte: elaborado pelo autor.

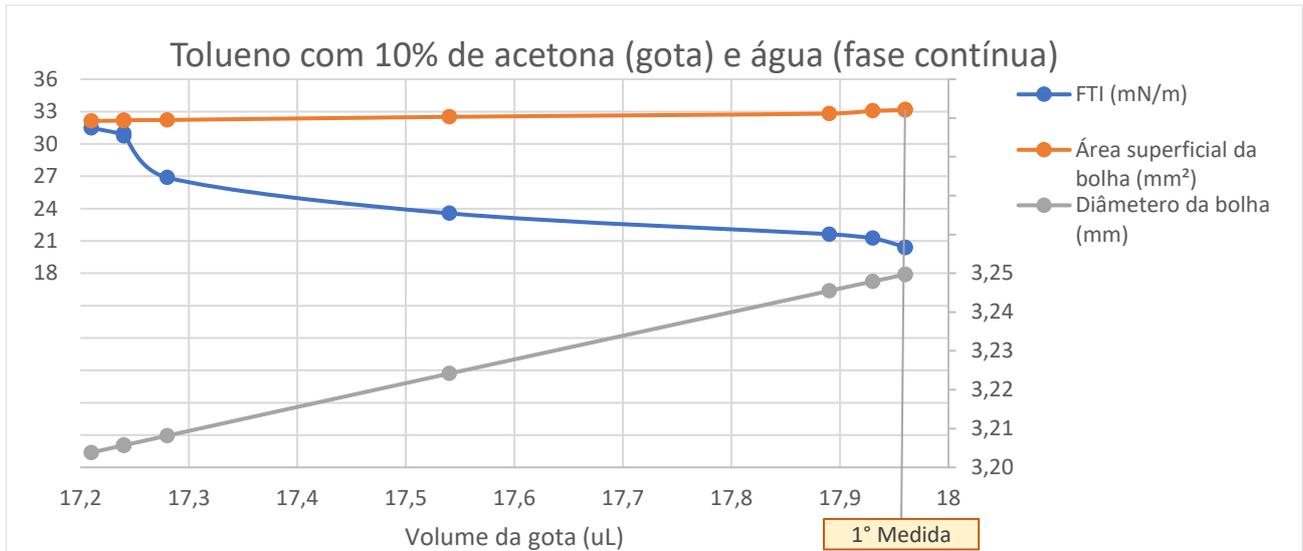
Tabela 18. Dados de tensão quarto ciclo ($c \rightarrow d$).

Água (gota) e tolueno e 10% de acetona (fase contínua)				
IFT (mN/m)	Vol (uL)	Área da bolha (mm ²)	Diâmetro da bolha (mm)	Erro (um)
17,78	10,42	21,58	2,71037744	2,85
18,34	10,62	22,06	2,727608528	1,8
18,56	10,74	22,32	2,737843553	1,73

Fonte: elaborado pelo autor.

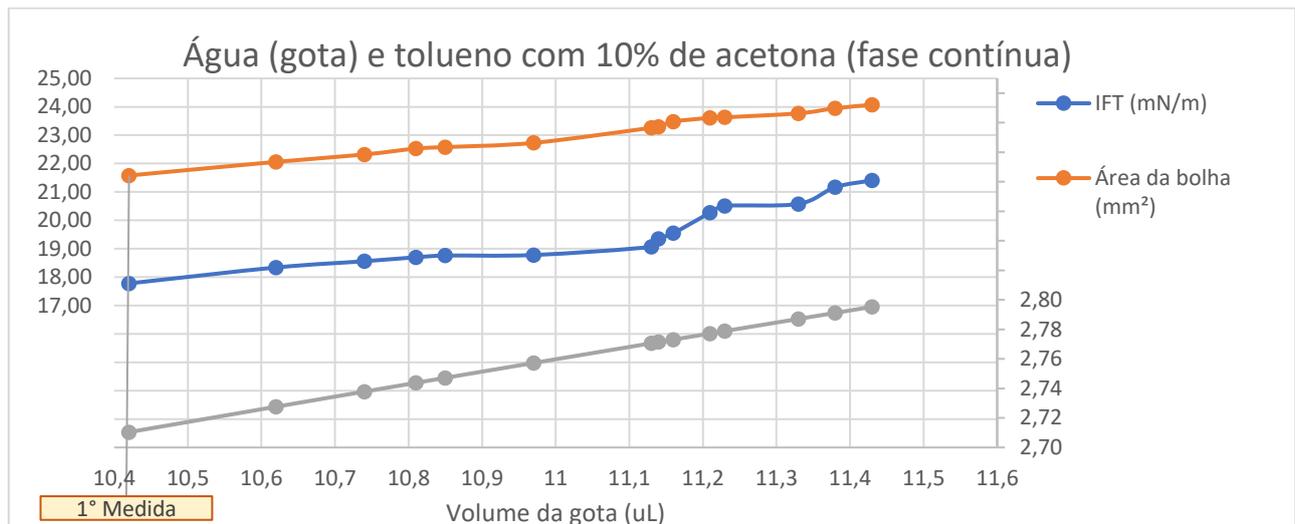
Tanto para os experimentos do terceiro e quarto ciclo, foram coletados mais de 10 dados para observação do perfil da bolha diante dos fenômenos de transferência de massa que ocorriam. Diante disso, notou-se na *Figura 40* que no transporte de massa ($d \rightarrow c$) a tensão interfacial aumentava a partir do momento da formação da bolha em sua máxima capacidade volumétrica – para obtenção de dados de tensão interfacial mais próximos da realidade. Além disso, a área superficial e o diâmetro diminuíram da gota, mostrando o transporte de massa no sentido da fase dispersa para a contínua de forma preferencial. Para o quarto ciclo, o de estudo no sentido ($c \rightarrow d$), observou-se a tensão interfacial, área superficial da bolha e diâmetro aumentando (*Figura 37*).

Figura 36. Comportamento da gota terceiro ciclo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37. Comportamento da gota quarto ciclo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Dando continuidade a metodologia desenvolvida e apresentada no *Item 3.4*, a partir desses últimos dados mencionados foram calculados os parâmetros: velocidade terminal, Reynolds, número de Schmidt, número de Sherwood e, assim, o coeficiente de transferência de massa e mostrados na *Tabela 19*.

Tabela 19. Dados iniciais para calcular o coeficiente de transferência de massa ($d \rightarrow c$).

$(d \rightarrow c)$ com $[soluto]_o = 7,84$ g/L					
Eo	Mo	H	J	v_t (m/s)	Re
0,659	9,528E-11	27,384	11,516	0,0912	331,783
0,658	9,486E-11	25,765	10,997	0,086	315,835
0,632	8,406E-11	25,169	10,804	0,086	315,453

Fonte: elaborado pelo autor.

Para o sistema TAA com transporte de massa da fase dispersa para a fase contínua, o coeficiente de difusão molecular da acetona em tolueno foi de 27×10^{-10} m²/s como exposto no trabalho de Endres et al. (1999) – que também comentam o valor do coeficiente de difusão molecular da acetona em água de $9,6 \times 10^{-10}$ m²/s. Diante disso, para os estudos de ($d \rightarrow c$) e com o coeficiente de difusão citado, têm-se um número de Schmidt de 247,77. Com isso, foram calculados os demais parâmetros e o coeficiente de transferência de massa apresentado na *Tabela 20*.

Tabela 20. Coeficiente de transferência de massa (β_{od}) ($d \rightarrow c$).

$(d \rightarrow c)$ com $[soluto]_o = 7,84$ g/L		
$Re(Scd^{1/3})$	Sh_{od}	β_{od} (m/s)
2083,863	199,242	0,00016554
1983,701	189,017	0,000157045
1981,299	188,772	0,000156929

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos por Kumar & Hartland (1999) para o sistema TAA e exposto no trabalho de Wegener et al. (2014) apresentaram semelhança aos calculados nesse trabalho. Para diâmetros de partículas de 3 mm e com concentrações iniciais de soluto na fase dispersa de 30 g/L os resultados obtiveram concordância com os calculados como visto na *Tabela 21*.

Tabela 21. Dados obtidos no trabalho de Kumar & Hartland (1999).

d_p (mm)	c_{s0} (g/L)	v_t (mm/s)	$v_{t,MC}$ (mm/s)	Re_{MC} (-)	Pe_{MC} ($\cdot 10^4$)	Δt (s)	E (%)	β_{od} ($\cdot 10^{-4}$ m/s)	Sh_{od} (-)
<i>d</i> → <i>c</i>									
2.0	0.9	111.16	71.73	159.46	4.95	7.02	94.86	1.41	97.14
	1.8		63.28	140.66	4.36	10.89	97.42	1.12	77.24
	3.75		59.53	132.33	4.11	13.20	96.62	0.86	58.98
	7.5		58.82	130.75	4.06	12.96	97.98	1.00	69.27
	15		57.84	128.57	3.99	13.48	97.66	0.93	64.05
	30		60.90	135.38	4.20	13.19	97.62	0.95	65.16
2.5	30	154.43	73.60	204.52	6.34	9.27	89.98	1.03	89.13
3.0		183.31	80.00	266.76	8.28	8.78	88.30	1.22	126.45
3.5		186.31	95.00	369.58	11.47	8.03	89.46	1.64	197.31
4.0		179.78	110.00	489.06	15.17	6.87	85.85	1.90	261.55
5.0	0.9	173.28	134.40	746.91	23.17	5.35	59.42	1.40	242.14
	7.5		124.60	692.46	21.48	6.27	71.70	1.68	289.08
	30		108.20	601.32	18.66	6.40	79.92	2.09	360.37
	60		108.57	603.35	18.72	6.71	80.03	2.00	344.91
6.0	0.9	163.21	146.73	978.53	30.36	5.00	48.69	1.33	276.02
	7.5		135.03	900.51	27.94	5.52	64.46	1.87	387.61
	30		116.00	773.61	24.00	6.04	72.15	2.12	437.63
6.9	0.9	156.14	137.06	1051.20	32.61	4.99	45.56	1.40	333.29
	7.5		123.90	950.25	29.48	5.35	53.57	1.65	392.23
	30		111.77	857.20	26.59	5.74	70.59	2.45	583.83

Fonte: Adaptado de Wegener et al. (2014)

Da mesma forma, foram feitas as mesmas etapas de tratamento de dados para ($c \rightarrow d$), sabendo que o coeficiente de difusão molecular utilizado foi de $9,6 \times 10^{-10}$ m²/s e obtendo, assim, um número de Schmidt de 930,91. Esses dados calculados estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Coeficiente de transferência de massa (β_{od}) ($c \rightarrow d$).

$(c \rightarrow d)$, com $[soluto]_o = 7,84$ g/L					
Eo	Mo	H	J	v_t (m/s)	Re
0,526377381	3,41231E-11	27,0342778	11,40479114	0,094431416	382,5933163
0,516813888	3,10918E-11	26,9135964	11,36623045	0,094796791	386,5153792
0,514527643	2,99992E-11	26,93773793	11,37394763	0,095016865	388,8664064
Re($Scd^{(1/3)}$)		Sh _{od}		β_{od} (m/s)	
3735,721424		339,0830879		0,000120101	
3774,017269		342,7959591		0,000120649	
3796,973192		345,0227061		0,000120979	

Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar dos coeficientes de transferência de massa terem dados condizentes com os resultados de Kumar & Hartland (1999), os dados calculados do número de Sherwood estão equivalentes para os resultados obtidos com diâmetro da gota de 6-7 mm (Tabela 23) – enquanto o diâmetro medido para o cálculo dos dados foi de aproximadamente 2,7 mm.

Tabela 23. Segunda parte dos dados obtidos no trabalho de Kumar & Hartland (1999).

d_p (mm)	c_{sd0} (g/L)	v_t (mm/s)	$v_{t,MC}$ (mm/s)	Re_{MC} (-)	Pe_{MC} ($\cdot 10^4$)	Δt (s)	E (%)	β_{od} ($\cdot 10^{-4}$ m/s)	Sh_{od} (-)
<i>c → d</i>									
2.0	1.4	111.16	71.28	158.46	4.92	10.50	93.73	0.88	60.64
	2.9		68.97	153.32	4.76	9.25	87.70	0.76	52.09
	5.9		61.93	137.66	4.27	10.58	96.33	1.04	71.83
	12		59.80	132.94	4.12	11.53	95.65	0.91	62.51
	24		59.54	132.35	4.11	12.11	80.99	0.46	31.53
5.0	49	58.54	130.14	4.04	11.73	70.45	0.35	23.89	
	1.4	173.28	127.81	710.32	22.04	5.20	56.10	1.32	227.63
	12		116.51	647.48	20.09	5.39	54.86	1.23	212.10
49	97.53		542.05	16.82	5.70	56.05	1.20	207.31	
6.0	1.4	163.21	119.90	799.61	24.81	5.09	52.54	1.46	302.80
	12		111.63	744.47	23.10	5.32	51.19	1.35	279.16
	49		104.42	696.36	21.60	6.02	49.33	1.13	233.63
6.9	1.4	156.14	117.09	898.04	27.86	5.18	49.82	1.53	364.52
	12		121.97	935.40	29.02	5.25	53.21	1.66	395.96
	49		115.03	882.24	27.37	5.79	53.25	1.51	359.62

Fonte: Adaptado de Wegener et al. (2014)

Por fim, foram calculados os diâmetros críticos presentes na *Tabela 24* pelas correlações representadas pela *Equação 32, 34 e 35*.

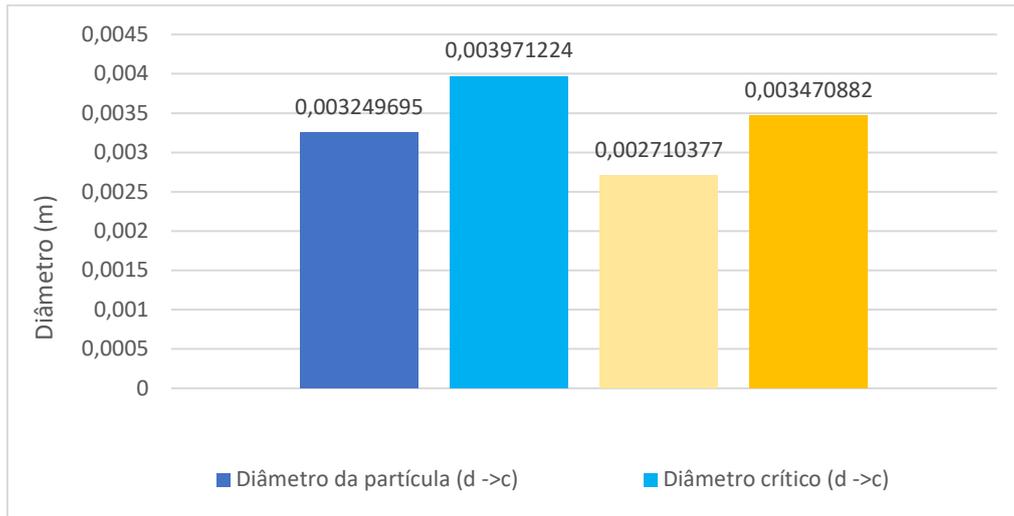
Tabela 24. Estudo do diâmetro crítico.

<i>(d → c)</i>		
Diâmetro crítico (m) - Mersmann (1974)	Diâmetro crítico (m) – Klee & Treybal (1956)	Diâmetro crítico (m) - Yamaguchi et al. (1975)
0,005893745	0,003971224	0,004425335
0,005895479	0,003972626	0,004426441
0,005943203	0,004011248	0,00445688
<i>(c → d)</i>		
0,005140511	0,003470882	0,003691004
0,005172491	0,003480829	0,003710513
0,005184842	0,003487113	0,003718042

Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados obtidos e apresentados na *Tabela 24* mostram que os resultados da correlação de Klee & Treybal (1956) e Yamaguchi et al. (1975) se aproximam, uma vez que calculam o diâmetro crítico para sistemas com alta tensão interfacial que é o caso do TAA – diferentemente da correlação de Mersmann (1974) que é para sistemas de baixa tensão interfacial. Na *Figura 40* foram apresentados por gráfico de barras os dados de diâmetro medido e calculado pelas correlações.

Figura 38. Diâmetro da gota e o diâmetro crítico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que em ambos os casos apresentados na *Figura 40*, para o transporte da fase dispersa para contínua e da contínua para a fase dispersa, o diâmetro da partícula no sistema é menor que o diâmetro crítico. Portanto, as gotas estudadas nesse trabalho não estão em oscilação.

5. Conclusões

Diante dos resultados obtidos e discussões descritas no trabalho, conclui-se que:

- O sistema modelo escolhido foi o Tolueno, água e acetona - TAA;
- A coluna de extração construída opera entre médias à grandes dispersões axiais;
- O sistema TAA operou em regiões de emulsão;
- O sistema TAA apresentou valor condizente com os dados encontrados na literatura de eficiência de extração na coluna construída de 87,27%;
- O sistema TAA apresentou o valor experimental de coeficiente global de transferência de massa volumétrico de 0,028 (s⁻¹);
- Os valores de tensão interfacial medidos para o tolueno e água convergiram com os dados da literatura;
- A média dos coeficientes de transferência de massa encontrados para o sistema TAA, independente do sentido de transporte de massa, foi de 0,00012 (m/s).
- As gotas estudadas no sistema TAA não estavam em oscilação.

As conclusões apresentadas apontam para o sucesso do extrator piloto montado e a sua importância para futuros trabalhos e melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na operação de extração líquido-líquido na área de petróleo, como tratamento de água produzida utilizando tensoativos.

A metodologia apresentada para o cálculo da transferência de massa em gotas se mostrou eficiente e pode ser aplicada em sistemas com tais parâmetros desconhecidos – exemplo de sistemas com tensoativos onde as convecções de Marangoni são mais estáveis e interferem diretamente no processo de transferência de massa. Ademais, parâmetros de transferências de massa se tornam importantes para simulações computacionais e dimensionamento do processo de extração em escala industrial – além dos parâmetros termodinâmicos de interação entre os componentes do sistema.

Referências

AGBLE, D.; MENDES-TATSIS, M. A. The effect of surfactants on interfacial mass transfer in binary liquid-liquid. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. London. v. 43, p. 1025. Março, 2000.

BAIRD, M. H. I.; ARAVAMUDAN, K.; RAMA RAO, N. V.; CHADAM, J.; PEIRCE, A. P. Unsteady axial mixing by natural convection in a vertical column. **AIChE Journal**. Hamilton. v. 38. p. 1825. Novembro, 1992.

BRASIL, José Sarney. Congresso Nacional. Presidente do Senado Federal. **Decreto Legislativo nº 204, 7 de maio de 2004**. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decleg/2004/decretolegislativo-204-7-maio-2004-532161-convencao-14138-pl.html>>. Acesso em: 29 de maio de 2020.

BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; SOUSA, E. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2014.

BZIRD, M. H. I.; MCGINIIS, R. G.; TAN, G. C. Flooding conditions in a reciprocating-plate extraction column. **Soc. Ch. Ind.** London. 1971.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 16 de fevereiro de 2011**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 29 de maio de 2020.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações**. 3ª Ed. São Paulo: Blucher, 2011.

EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. **Ann. Phys.** Germany. v.17. p.549. (1905).

ENDRES, J. C. T.; LAY, M. L. D.; GERMANY, C. J. Hidrodinâmica e transferência de massa em coluna de extração do tipo Karr. **Fundação de ciência e tecnologia**. Rio Grande Sul, Brasil. Maio, 1999.

GARNICA, A. I. **Extrator de pratos perfurados recíprocos: construção, montagem e estudos da hidrodinâmica e transferência de massa**. 2003. 194 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GODFREY, J. C., HOULTON, D. A, MARLEY, S. T.; MARROCHELLI, A.; SLATER, M. J. Continuous phase axial mixing in pulsed sieve plate liquid-liquid extraction columns. **Chemical Engineering Research and Design**. United Kingdom. v. 66(5). p. 445. Maio, 1988.

GÓIS, L. M. N. **Estudo e desenvolvimento de um extrator de pratos perfurados pulsantes**. 1995. 194 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GOMES, E. A. S. **Estudo da Cristalização de Parafinas em Sistemas Solventes/Tensoativos/Água**. 2009. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil.

GRACE, J. R.; WAIREGI, T.; NGUYEN, T. H. Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. **Trans. Inst. Chem. Eng.** Montreal. v. 54. p.167. Julho, 1976.

GREEN, D.; PERRY, R. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8^o Ed. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2008.

GROOTHUIS, H.; ZUIDERWEG, F. J. Influence of mass transfer on coalescence of drops. **Chemical Engineering Science**. Amsterdam. v. 12. p. 288. Julho, 1960.

HEINE, J. S; BART, H. Massa Transfer During Droplet Formation – A Measuring Technique Study. **Chemie Ingenieur Technik**. Germany. v. 89. p. 1635. Novembro, 2017.

IEA, International Energy Agency. **Matriz energética mundial 2016**. Disponível em: <[https://www.iea.org/data-andstatistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-andstatistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source)>. Acesso em: 30 de maio de 2020.

JAFARINEJAD. Cost estimation and economical evaluation of three configurations of activated sludge process for a wastewater treatment plant (WWTP) using simulation. **Applied Water Science**. v. 7, n.5, p 2513-2521, set. 2017.

KARR, A. E. Performance of a reciprocating-plate extraction column. **AIChE Journal**. New Jersey. v. 5. p. 440. Dezembro, 1959.

KAWASE, Y.; Dispersed-phase holdup and mass transfer in a rotating disc contactor with perforated skirts. **Chemical Technology and Biotechnology**. Japan. v. 48, p. 247. Março, 1990.

KLEE, A.J.; TREYBAL, R.E. Rate of rise or fall of liquid drops. **AIChE J**. New York. v. 2. p. 444. Dezembro, 1956.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Prediction dispersed-phase holdup and flooding velocities in Karr reciprocating-plate extraction columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Switzerland. v. 27. p. 131. Janeiro, 1988b

KUMAR, A; HARTLAND, S. Prediction of dispersed Phase Hold-up in Pulsed Perforated-Plate Extraction Columns. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. Switzerland. v. 23. p. 41. Janeiro, 1988a.

KUMAR, A.; HARTLAND, S. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid–Liquid Extraction Columns. **Chemical Engineering Research and Design**. Switzerland. v. 77. p. 372. Julho, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reactor engineering**. John Wiley & Sons, New York, 242, 1962.

LO, T. C.; KARR, A. E. Development of a laboratory-scale reciprocating plate extraction column. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. New Jersey. v. 11. p. 495. Outubro, 1972.

LORENZ, M.; HAVERLAND, H.; VOGELPHOL, A. Fluid dynamics of pulsed sieve plate extraction columns. **Chemical Engineering & Technology**. Berlin. v. 13. p. 411. Janeiro, 1990.

MELO, T. N. **Utilização dos Tensoativos na Indústria de Petróleo**. 2013. Curso Bacharelado em Ciência e Tecnologia (Monografia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos.

MERSMANN, A. Zur stationären Bewegung fluider Partikel. **Chem. Ing. Tech.** Germany. v.46. p. 251. Abril,1974.

MISEK, T. Vertical motion of drops in agitated systems. **Collection of Czechoslovak Chemical Communication**. Pregue. v. 28. p. 570. Julho, 1963.

MOURA, M. C. **Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris**. 1997. 138 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLIVEIRA, A. K. C. **Remoção Simultânea de sulfetos e Petróleo, a partir de Águas Produzidas Utilizando MDIF (Misturador-Decantador à Inversão de Fases)**. 2015. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil.

OLIVEIRA, K. **Processos de Oxidação e Extração Líquido-líquido Utilizando Tensoativos para Remoção de Enxofre do Diesel**. 2019. 121 p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

POMBEIRO, A. L. **Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial**. 1ª Ed. Lisbon: Fundation Calouste Gulbenkian, 1984.

RANK, J. M. **BTEX Removal from Produced Water Using Surfactants-Modified Zeolite**. Dissertação de Mestrado, New Mexico Institute of Mining and Technology. New Mexico, 2003.

REISSINGER, K.; MARR, R. Auslegungskonzept für pulsierte Siebboden-Extraktoren. **Chemie Ingenieur Technik**. Leverkusen. v. 58. p. 1986. December 1986.

ROBB, I. D. **Microemulsions**. 1ª Ed. New York: Plenum Press, 1982.

ROCHA, B. S. **Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida**. 2018. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil.

SANPUI, D.; KHANNA, A. Selection of Mass Transfer Correlations for Rate Based Liquid-Liquid Extraction Model. **Korean Journal Chemical Engineering**. India. v. 20, p. 609. Fevereiro, 2003.

SANTOS, K. A. O. **Obtenção de Organovermiculitas Utilizando Tensoativos e Microemulsões e suas aplicações na separação de isômeros do xileno**. 2014. Tese

de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Brasil.

SAREMNIA, B.; ESMAEILI, A.; SOHRABI, M. Removal of Total Petroleum Hydrocarbons from Oil Refinery Waste Using Granulated NaA Zeolite Nanoparticles Modified with Hexadecyltrimethylammonium Bromide. **Canadian Journal of Chemistry**. Iran. v. 94. Novembro, 2015.

SCHWEITZER, P. A. **Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers**. 3^o Ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

SEGE, G.; WOODFIELD, F. W. Pulse column variables. **Chemical Engineering Progress**. v. 50. Dezembro, 1954.

SILVA, D. C.; WANDERLEY, A. O.; PERES, A. E. C.; DANTAS, A. A.; DANTAS, T. N. C. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. **Journal of Materials Research and Technology**. Brazil. v. 9. p. 4476. Maio, 2020.

SILVA, D.; LUCAS, C.; JUVINIANO, H.; MOURA, M. C.; NETO, A.; DANTAS, T. Novel Produced Water Treatment Using Microemulsion Systems to Remove Oil Contentes. **Journal of Water Process Engineering**. Brasil. v. 33, p 101006. Fevereiro. 2020.

SILVA, T. F. **Determinação da Tensão Interfacial do sistema Água- Tolueno- Acetona**. 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico do Porto.

SOARES, V. R. B.; ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F.; TEIXEIRA, L. S. G. Dispositivo para extração líquido-líquido em sistemas de análise em fluxo. **Química nova**. Brasil. v. 38, p. 992. Maio, 2015.

STERNLING, C.V; SCRIVEN, L. E. Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the Marangoni effect. **AIChE Journal**. United States. v. 5, p. 514. Dezembro, 1959.

STEVENS, G. W.; BAIRD, M. H. I. A model for axial mixing in reciprocating plate columns. **Chemical Engineering Science**. Hamilton. v. 45. p. 457. Junho, 1990.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. 1^a Ed. United Kingdom: Wiley-VCN, 2005.

TREYBAL, R. E. **Extraccion en Fase Liquida**. México: McGraw-Hill,1968.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. New York: McGraw-Hill,1951.

UMESI; DANNER. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 20, 662 (1981).

VENKATANARASAIH, D; VARMA, Y. B. G. Dispersed phase holdup and mass transfer in liquid pulsed column. **Bioprocess Engineering**. India. v. 18. p. 119. Fevereiro, 1998.

VILLANUEVA, G, R. **Aspectos fundamentals acerca de las operaciones de extracción**. 1996. 208f. Universidad Central de las Villas, Cuba.

WEGENER, M.; PAUL, N.; KRAUME, M. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. Germany. v. 71. p. 475. Janeiro, 2014.

WEGENER, M.; PAUL, N.; KRAUME, M. Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. Berlin. v. 71. p. 475. Dezembro, 2013.

WEGENER, M.; PASCHEDAG, A. R. Mass transfer enhancement at deformable droplets due to Marangoni convection. **International Journal of Multiphase Flow**. Germany. v. 37, p. 76. Janeiro, 2011.

WILKE; CHANG. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. **AIChE J**. California, v.1, p. 264. Junho, 1955.

WINSOR, P. A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. **Chemical Reviews**, v. 68, n. 1, p. 1–40, 1 fev. 1968.

YAMAGUCHI, M.; FUJIMOTO, T.; KATAYAMA, T. Experimental studies of mass transfer rate in the dispersed phase and moving behavior for single oscillating drops in liquid–liquid systems. **J. Chem. Eng.** Japan. v.8. p. 361. Janeiro, 1975.

YUAN, S.; JIN, S.; CHEN, Z.; YUAN, Y.; YIN, H. An Improved Correlation of the Mean Drop Size in a Modified Scheibel Extraction Column. **Chemical Engineering Technology**. China. v. 37. p. 2165. Outubro, 2014.