

2ª Prova Revisão	Autor: TADINI	Edição: 1ª	Revisor:	
21 X 28	Cap.: 19	Págs.: 42	Operador: Algo +	Data: 20/10/2015

19



EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Christianne Elisabete da Costa Rodrigues*
Cintia Bernardo Gonçalves*

-
- 19.1 Fundamentos e definições
 - 19.2 Aplicações da ELL na indústria de alimentos
 - 19.2.1 Purificação de compostos biológicos
 - 19.2.2 Purificação de ácidos orgânicos
 - 19.2.3 Desterpenação de óleos essenciais
 - 19.2.4 Lipídios
 - 19.3 Equipamentos
 - 19.3.1 Equipamentos para contato por estágios
 - 19.3.2 Equipamentos para contato diferencial
 - 19.4 Relações de equilíbrio no processo de extração
 - 19.4.1 Nomenclatura
 - 19.4.2 Regra das fases
 - 19.4.3 Representação gráfica do equilíbrio líquido-líquido — diagramas triangulares e retangulares
 - 19.4.4 Influência da temperatura, pressão e tipo de solvente no equilíbrio de fases
 - 19.4.5 Coeficiente de distribuição e seletividade
 - 19.4.6 Cálculo rigoroso do equilíbrio líquido-líquido
 - 19.4.7 Fatores que influenciam a escolha do solvente
 - 19.5 Cálculo de extratores líquido-líquido
 - 19.5.1 Regra da alavanca
 - 19.5.2 Vazão mínima de solvente
 - 19.6 Exercícios
 - 19.7 Bibliografia recomendada
-

* Universidade de São Paulo (USP).

19.1 FUNDAMENTOS E DEFINIÇÕES

Os processos de separação na indústria de alimentos utilizam-se, na maioria das vezes, das operações unitárias concebidas pela engenharia química clássica. Porém deve-se considerar que na indústria de alimentos as matérias-primas são, em geral, bastante complexas, apresentando, principalmente no caso de material de origem biológica, sensibilidade em relação à temperatura, bem como a meios extremamente ácidos ou alcalinos. Por isso, esses materiais não podem ser tratados convencionalmente, o que reforça a necessidade da busca de processos alternativos de separação.

A escolha de determinado processo de separação é realizada com base em uma análise prévia do problema em termos de custo-benefício. De maneira geral, vários processos são elegíveis para realizar determinada separação e uma análise detalhada com base nas características da matéria-prima, como características sensoriais, estruturais e de estabilidade, deve ser realizada.

Pode-se inferir que os processos de destilação e evaporação são concorrentes diretos do processo de separação por extração líquido-líquido. Os processos de destilação e evaporação produzem produtos praticamente puros e, em geral, não requerem tratamento posterior das correntes geradas nesses processos. A extração, por outro lado, gera produtos intermediários, ou seja, transfere um componente solubilizado em uma solução (soluto na alimentação) para outro solvente, formando-se, conseqüentemente, uma nova solução a qual necessita de um tratamento posterior, por exemplo, por destilação, evaporação ou outros.

Um processo completo de separação baseado na extração líquido-líquido inclui, desse modo, a unidade de extração acoplada às unidades de recuperação do solvente das correntes de extrato e refinado, como esquematizado na Figura 19.1.

Na indústria de processamento de alimentos a técnica de extração líquido-líquido é utilizada para concentrar componentes de alto valor agregado ou para remover compostos indesejáveis, ou nocivos, presentes em uma matéria-prima. Desse modo, como a extração líquido-líquido pode ser eficientemente realizada sob temperatura ambiente ou moderada, essa técnica pode ser empregada como alternativa a outros processos de separação quando esses não são recomendáveis, por exemplo, na recuperação de componentes termossensíveis. No caso da separação de biomoléculas é possível controlar durante o processo de extração parâmetros como pH, força iônica e temperatura, de modo a evitar a desnaturação de proteínas ou a perda de atividade enzimática, por exemplo.

De fato, os processos de separação embasados na diferença de volatilidade dos componentes da solução, como a destilação e evaporação, são economicamente vantajosos para substâncias que têm diferentes pressões de vapor a qualquer temperatura. No caso de destilação de componentes com volatilidades relativas próximas à unidade, o processo de separação por extração líquido-líquido torna-se uma alternativa atraente, uma vez que utiliza a diferença de solubilidade dos componentes no solvente escolhido.

A extração líquido-líquido, também chamada de extração líquida ou extração por solvente, é uma operação de transferência de massa na qual uma solução líquida, a alimentação, é colocada em contato com um segundo líquido denominado solvente. O solvente é imiscível ou parcialmente miscível com a solução de alimentação e é escolhido de modo a extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados, denominados solutos contidos na corrente de alimentação.

Determinado grau de separação entre os constituintes da corrente de alimentação ocorrerá considerando-se que as substâncias que constituem a solução original distribuem-se diferentemente entre as duas fases líquidas formadas. A extensão da separação pode ser controlada e aumentada utilizando-se múltiplos contatos.

Duas correntes resultam desse contato, o refinado, que é a solução residual da alimentação, pobre em solvente, com um ou mais de um dos solutos removidos pela extração, e o extrato, rico em solvente, contendo o soluto extraído.

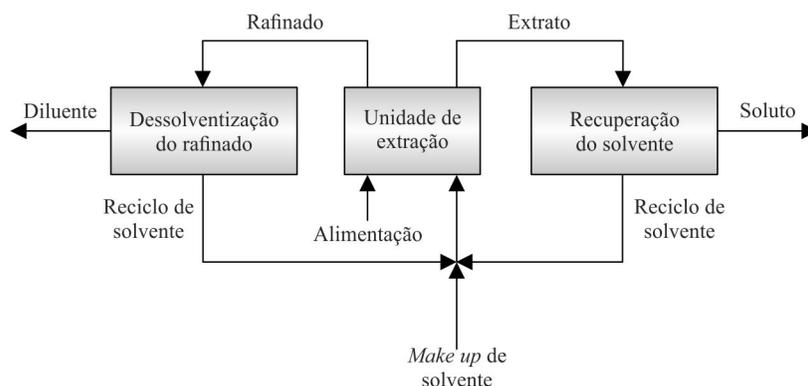


Figura 19.1 Unidade de extração e recuperação de solvente.

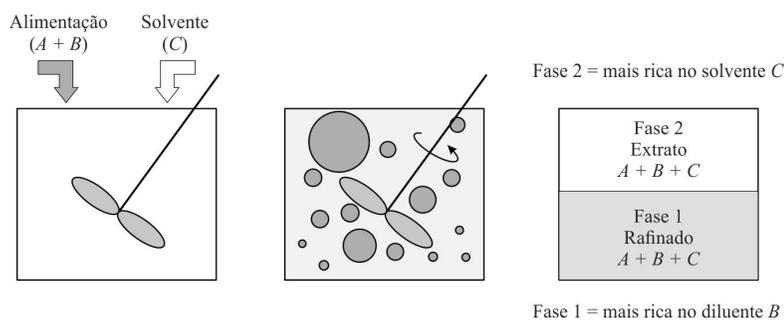


Figura 19.2 Etapas do processo de extração líquido-líquido.

Uma aplicação interessante da extração líquido-líquido na engenharia de alimentos é a extração de ácidos graxos livres contidos em óleos vegetais empregando-se como solventes alcoóis de cadeia curta. A análise desse exemplo contribui para o entendimento das principais características dessa operação de transferência de massa.

Considere que determinada quantidade de óleo de soja (B) contendo ácidos graxos livres (A), caracterizando uma corrente de alimentação, é misturada com quantidade similar de etanol (C), caracterizando a corrente de solvente (Figura 19.2).

Durante o processo de agitação, gotículas da solução oleosa são dispersas em meio a uma fase contínua formada pelo solvente. Nessa etapa do processo, ocorre a maior extensão da transferência de massa. Parte dos ácidos graxos livres contidos inicialmente na solução de alimentação transfere-se da fase dispersa para a fase contínua. Concomitantemente, pequenas quantidades de óleo de soja e de etanol se transferem para as fases contínua e dispersa, respectivamente. Com o cessar da agitação as gotículas da fase dispersa coalescem e, em razão da diferença de densidade das fases, estas decantam separando-se uma da outra. Pode-se observar, após a separação das duas novas fases formadas, refinado e extrato, que a composição de ácidos graxos na fase refinado é menor que a composição desses na solução de alimentação e, dessa maneira, determinado grau de separação ocorreu. Esse processo de mistura da alimentação e solvente com subsequente separação das novas fases formadas, refinado e extrato, caracteriza um contato por estágio, o qual pode ser organizado em processos em batelada ou contínuos. Os ácidos graxos livres ainda presentes na fase refinado podem ser extraídos se etanol for adicionado a essa fase, caracterizando um arranjo do tipo corrente cruzada, ou ainda se o processo for organizado de forma contracorrente. Outra possibilidade é a organização do processo de forma diferencial em contracorrente, no qual os estágios discretos não estão envolvidos.

No processo exemplificado de extração de ácidos graxos livres, nota-se que na etapa de agitação, na qual gotículas da fase dispersa estão distribuídas na fase contínua, forma-se de fato uma emulsão instável. A estabilidade dessa emulsão formada é de suma importância para o delineamento de um processo de separação por extração líquido-líquido, uma vez que o contato por estágio é caracterizado pela etapa de mistura da alimentação e solvente com subsequente separação das novas fases formadas. Emulsões estáveis são caracterizadas por processos lentos de coalescência e sedimentação das gotas, o que é altamente indesejável. De maneira geral a “quebra” da emulsão, ou seja, a coalescência e sedimentação das gotas da fase dispersa dependem das propriedades físicas das fases. A velocidade de sedimentação aumenta quanto maior for o tamanho das gotas da fase dispersa, maior a diferença de densidade entre os líquidos, e menor a viscosidade da fase contínua. Com relação à coalescência das gotas sedimentadas, pode-se inferir que ela é mais rápida quanto maior for a tensão interfacial.

19.2 APLICAÇÕES DA ELL NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A extração líquido-líquido pode ser utilizada pela indústria de processamento de alimentos tanto para concentrar compostos valiosos presentes naturalmente na matéria-prima, como para remover componentes indesejáveis e potencialmente tóxicos do alimento.

19.2.1 Purificação de compostos biológicos

Para o sucesso da produção comercial de enzimas e proteínas, são necessárias técnicas de processamento eficientes, que envolvem etapas de purificação delicadas, a fim de se preservar a atividade biológica desses compostos. Os protocolos de purificação envolvem várias etapas, como, precipitação com sulfato de amônia, cromatografia, diálise e filtração, as quais aumentam o custo do processo e diminuem o seu rendimento.

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) podem ser uma boa alternativa para a primeira etapa de purificação, pois permitem a remoção de vários contaminantes por meio de um processo simples e econômico. Os SABs são formados adicionando-se à água dois polímeros hidrofílicos estruturalmente diferentes, como dextrana e polietilenoglicol (PEG) ou maltodextrina (MD) e PEG, ou ainda um polímero e um sal, tais como PEG e fosfato de potássio ou PEG e sulfato de sódio.

Recentemente, por causa de suas vantagens em comparação aos sistemas PEG/dextrana, vem crescendo a aplicação do sistema PEG/sal para processos de separação em grande escala. Além do menor custo e maior seletividade, a separação nesses sistemas ocorre mais rapidamente em razão da grande diferença de densidade e de viscosidade entre as fases, agilizando o processo em extratores contínuos.

Dados de equilíbrio para o sistema de interesse são necessários para o projeto de extratores líquido-líquido. Albertsson (1971) e Zaslavsky (1995) reportaram diagramas de equilíbrio para um grande número de sistemas do tipo polímero-polímero. No entanto, tais dados de equilíbrio ainda não estão completos, principalmente em relação ao comportamento desses em diferentes condições experimentais, como temperatura e pH.

Silva, Coimbra e Meirelles (1997) estudaram o efeito da temperatura, pH e peso molecular do polímero sobre sistemas aquosos contendo PEG (1000 e 8000) e fosfato de potássio. Concluíram que com o aumento da massa molecular do polímero, a curva binodal se desloca para concentrações menores de PEG e fosfato de potássio. Quanto ao pH, os autores observaram que o mesmo acontece à medida que este aumenta. Eles também estudaram o efeito da temperatura para esses sistemas, concluindo que o aumento da temperatura resulta em um aumento da região bifásica.

Muitos trabalhos na literatura também reportam coeficientes de partição de enzimas e proteínas em sistemas aquosos bifásicos.

Vernau e Kula (1990) estudaram a extração de proteínas em sistemas PEG/citrato, que causam menos problemas ao ambiente, pois o citrato é biodegradável e menos tóxico. O fator de purificação (grau de pureza do componente obtido ao fim do processo de separação) para proteínas nesses sistemas foi menor do que os observados para os sistemas PEG/fosfato de potássio.

Alves et al. (2000) realizaram um estudo experimental sobre a partição de diferentes proteínas, como de queijo, trigo, α -La (α -lactoalbumina), β -Lg (β -lactoglobulina), albumina de soro bovino e insulina suína em SAB contendo PEG (1500, 600, 1450, 3350) e sal (fosfato de potássio, citrato de sódio), e PEG (1450, 8000, 10000) e MD (2000, 4000). Os resultados mostraram que a purificação da α -La e da β -Lg é viável. Coeficientes de partição de albumina de soro bovino, α -La e β -Lg também foram estudados por Silva e Meirelles (2001) em sistemas contendo polipropilenoglicol (PPG) 400 e MD, a 25°C. Lima, Alegre e Meirelles (2002) investigaram a partição de quatro enzimas pectinólíticas de um preparado comercial de pectinase (Pectinex-3XL[®]) em SAB compostas por PEG e fosfato de potássio.

19.2.2 Purificação de ácidos orgânicos

Outra aplicação importante da extração líquido-líquido é a purificação de ácidos orgânicos, como cítrico, tartárico, láctico e fosfórico.

A produção mundial de ácido cítrico excede 500 mil toneladas por ano. Em contraste com muitos produtos previamente obtidos por meio de métodos microbiológicos e que, hoje em dia, são obtidos por meio de métodos sintéticos, esse ácido continua sendo fabricado principalmente por meio de fermentação. Setenta por cento de todo o ácido cítrico produzido são utilizados pela indústria de alimentos, representando 55 % a 65 % do total do mercado de acidulantes, no qual 20 % a 25 % correspondem ao ácido fosfórico e 5 % ao ácido málico.

O método clássico para a recuperação de ácido cítrico se baseia na precipitação de sais de cálcio, pela adição de hidróxido de cálcio ao caldo de fermentação. O sólido é filtrado e tratado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) para a precipitação preferencial de sulfato de cálcio. O ácido orgânico livre retido no filtro é purificado com carbono ativado ou troca iônica, e então é concentrado por evaporação. O ácido cristaliza com grande dificuldade e a eficiência do processo é muito baixa. Comparado aos processos de separação habituais, a extração líquido-líquido pode ser uma alternativa muito promissora.

O sucesso da ELL depende da seleção do solvente. No caso da purificação de compostos orgânicos, misturas de aminas terciárias e álcool são sugeridas como solventes apropriados para o processo. No entanto, essas misturas possuem grande toxicidade e um alto custo de purificação.

Lintomen et al. (2001) estudaram novos solventes para a recuperação de ácido cítrico por extração líquido-líquido utilizando os seguintes sistemas: água/ácido cítrico/álcool de cadeia curta (2-butanol ou 1-butanol) e água/ácido cítrico/álcool de cadeia curta/tricaprilina.

Assim como o ácido cítrico, o interesse na recuperação de ácido láctico do caldo de fermentação vem aumentando, principalmente pela demanda do produto puro, naturalmente obtido, na indústria de alimentos (como aditivo e agente conservador). Yankov et al. (2004) investigaram a extração de ácido láctico de soluções aquosas e caldo de fermentação sintético a partir de sistemas compostos por trietilamina, um diluente ativo (decanol) e um inativo (dodecano).

19.2.3 Desterpenação de óleos essenciais

Óleos cítricos, principalmente laranja, limão e lima, estão entre os mais importantes óleos essenciais existentes, sendo amplamente utilizados como aditivos de aroma e sabor em uma grande variedade de produtos alimentícios.

De maneira geral, os óleos essenciais provenientes de frutas cítricas apresentam-se como misturas complexas de mais de 200 diferentes compostos químicos, dos quais 100 foram identificados. Esses compostos incluem componentes altamente voláteis como os hidrocarbonetos terpênicos, sesquiterpenos, que representam mais de 90 % do óleo, e uma vasta lista de compostos oxigenados como alcoóis, cetonas e aldeídos, além das outras classes de compostos não voláteis como pigmentos e ceras.

Os hidrocarbonetos terpênicos, classe principalmente representada pelo limoneno — principal componente dos óleos cítricos — além de não contribuírem para o aroma dos óleos essenciais, são geralmente compostos insaturados facilmente decompostos pela ação do calor, luz e oxigênio, agindo como carreadores para os compostos oxigenados e facilitando a oxidação do óleo quando exposto ao ar. Sua insolubilidade em água é um fator adicional que justifica sua remoção do óleo, principalmente quando é utilizado para incrementar o aroma de sucos de frutas concentrados.

Diante desses fatores, é comum a aplicação de processos industriais que visem à remoção dos terpenos dos óleos essenciais e, conseqüentemente, sua concentração em compostos oxigenados, principais responsáveis pelo aroma agradável fornecido pelo óleo essencial. De fato, o teor de compostos oxigenados nos óleos essenciais tem se tornado um parâmetro definitivo na avaliação da qualidade do óleo, bem como no momento do estabelecimento de seu valor comercial.

Além dos óleos essenciais provenientes dos citros, pode-se enumerar uma série de compostos importantes encontrados em outras espécies de plantas aromáticas, como: d-limoneno e cineole no óleo de eucalipto, limoneno e carvona no óleo de hortelã, cimeno, timol e terpinen-4-ol no óleo de orégano.

Industrialmente, a remoção do limoneno e outros terpenos presentes no óleo essencial é realizada por meio de um processo conhecido como desterpenação. Além da melhoria em termos de qualidade do extrato, a desterpenação é realizada para melhorar a estabilidade oxidativa do óleo, aumentar sua solubilidade e reduzir custos de transporte e estocagem.

Processos como destilação sob vácuo, destilação a vapor, extração com fluidos supercríticos, adsorção e extração com solventes têm sido extensivamente propostos para concentrar os óleos essenciais em compostos oxigenados. De maneira geral, os obstáculos enfrentados durante a aplicação das técnicas de destilação, adsorção e extração com solventes na desterpenação de óleos essenciais são os baixos rendimentos, a formação de produtos de degradação e a adição de extratantes que devem ser removidos *a posteriori*. Em relação à utilização da tecnologia de extração com fluidos supercríticos para o fracionamento de óleos essenciais, muitos trabalhos têm reportado resultados promissores na obtenção de produtos de qualidade sob condições amenas de temperatura e pressão, porém esse tipo de tecnologia ainda não é aplicável na realidade econômica da indústria brasileira.

O processo de desterpenação por meio da metodologia de extração com solventes é, provavelmente, o mais comumente utilizado nas indústrias de óleos essenciais. Os solventes mais utilizados são o hexano e o clorofórmio, por causa, principalmente, de suas características intrínsecas de seletividade relacionadas com os compostos terpênicos e oxigenados.

Solventes alternativos têm sido propostos como substitutos ao hexano e clorofórmio, como: acetonitrila, nitrometano e dimetilformamida, 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol, etanolamina, metanol, 2-buten-1,4-diol, etileno glicol e líquidos iônicos tais como o 1-etil-3-metilimidazolium metanossulfonato.

Com o objetivo de garantir uma maior segurança para a posterior utilização do extrato, seja para a aplicação deste em fármacos, cosméticos ou alimentos, alguns trabalhos têm reportado a utilização de etanol aquoso como solvente para o processo de desterpenação. Nesse contexto, é importante ressaltar que os componentes leves dos óleos essenciais são completamente solúveis em etanol, porém apresentam solubilidade reduzida em água. Dessa maneira, a utilização de solventes mistos, misturas de etanol com diferentes teores de água, podem propiciar uma partição diferenciada entre os componentes do sistema nas fases oleosa e aquosa formadas.

Ademais, deve-se levar em consideração que extratos alcoólicos de óleos essenciais são particularmente solicitados pelas indústrias por causa, principalmente, das seguintes razões: (i) extratos alcoólicos são extensivamente solúveis em soluções aquosas podendo ser facilmente adicionados a bebidas e perfumes; (ii) os extratos alcoólicos possuem grande poder aromático se comparado aos óleos essenciais antes da etapa de desterpenação; (iii) reações de oxidação dos compostos aromáticos são reduzidas na presença de etanol.

Cháfer et al. (2004 e 2005) estudaram a influência da temperatura no equilíbrio de fases de sistemas compostos por limoneno, etanol e água e linalol, etanol e água, respectivamente. Em ambos os trabalhos, os autores estudaram a faixa de temperatura de 25 °C a 50 °C e observaram que a temperatura exerce pouca influência, tanto na extensão da região de separação bem como no coeficiente de distribuição dos compostos orgânicos estudados.

Um amplo estudo relacionado com a escolha do solvente para a desterpenação de óleos essenciais tem sido desenvolvido por Arce e colaboradores (2002, 2003, 2004a, 2004b, 2005 e 2006). Entre os solventes estudados pelos autores estão: dietileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etanol + água, 2-aminoetanol, 2-buten-1,4-diol, etileno glicol e 1-etil-3-metilimidazolium metanossulfonato.

19.2.4 Lipídios

A extração líquido-líquido também vem sendo estudada como alternativa em processos envolvendo óleos e gorduras, por exemplo, na remoção de ácidos graxos livres, no fracionamento dos triacilgliceróis e na remoção ou manutenção de compostos minoritários presentes no óleo.

As sementes oleaginosas são as maiores fontes de óleos comestíveis, considerados de grande importância para a dieta, como fonte de energia, ácidos graxos essenciais (como o ácido linoleico), e vitaminas lipossolúveis (como vitaminas A e E). Os óleos vegetais brutos são compostos predominantemente por triacilgliceróis (95 % a 99 % do óleo), além de 1 % a 5 % de compostos minoritários que incluem ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, entre outros, que devem ser removidos para a obtenção do óleo comestível. A remoção de impurezas do óleo é feita por meio de um processo chamado refino, que consiste em várias etapas, como: extração do óleo da matriz sólida por meio de prensagem ou solventes orgânicos, degomagem, branqueamento, desacidificação e desodorização.

A remoção dos ácidos graxos livres (desacidificação) é a mais importante das etapas do processo de purificação de óleos, principalmente por causa do rendimento de óleo neutro nessa etapa, que tem um efeito significativo no custo global final. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), a porcentagem máxima de ácidos graxos livres permitida nos óleos vegetais é de 0,3%. Para atingir esse valor, a desacidificação de óleos vegetais tem sido feita por refino químico ou refino físico.

No refino químico, a etapa de desacidificação é efetuada por neutralização com soda cáustica, ocasionando a conversão dos ácidos graxos livres em sabões, que são removidos posteriormente por meio de centrifugação ou decantação. No entanto, esse processo apresenta dificuldades quando aplicado a óleos com elevada acidez. Para esses óleos o refino químico não é econômico em razão das perdas causadas pela saponificação do óleo neutro e pelo arraste mecânico do mesmo nas emulsões.

O refino físico, por sua vez, consiste na remoção dos ácidos graxos livres por destilação sob vácuo com injeção direta de vapor de água. O método se baseia na diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triacilgliceróis à pressão de operação, facilitando a remoção dos primeiros com uma insignificante perda de óleo. Entretanto, para alguns óleos, as condições necessárias nesse processo (altas temperaturas: 200 °C a 250 °C; e baixas pressões: (667-1334) Pa [(5 a 10) mmHg] têm um grande impacto na qualidade do produto final. Óleos com grande teor de fosfatídeos não podem ser purificados por esse método, pois a decomposição térmica desses compostos origina um material de cor escura dificilmente removível, prejudicando a aparência e o sabor do produto final. Compostos nutracêuticos, como carotenoides e tocoferóis, são eliminados ou têm seu teor reduzido pelo refino físico.

Novas abordagens para a desacidificação de óleos vegetais têm sido propostas na literatura, como desacidificação biológica, reesterificação química, extração com fluido supercrítico, separação por membrana e extração com solvente (ou líquido-líquido).

A técnica de desacidificação por extração líquido-líquido consiste na remoção dos ácidos graxos livres com alcoóis ou outros solventes que tenham uma maior afinidade com os ácidos graxos do que com os triacilgliceróis. A razão do potencial desse processo está no fato de a perda de óleo neutro no extrato poder ser consideravelmente inferior à perda no refino químico para óleos de acidez elevada. Em adição, a extração líquido-líquido torna-se um processo alternativo no caso do processamento de óleos para os quais a temperatura normalmente requerida para o refino físico (220 °C a 270 °C) não seja aceitável, possibilitando, dessa maneira, a preservação dos compostos nutracêuticos. Além disso, em relação ao refino químico, elimina-se o problema de formação e descarte dos sabões produzidos. Vale destacar que, por causa da elevada diferença entre os pontos de ebulição do solvente e dos compostos graxos, a recuperação do solvente do óleo refinado e do extrato pode ser facilmente conduzida por evaporação ou destilação a temperaturas relativamente baixas.

A extração de ácidos graxos livres a partir de material graxo utilizando solventes tem uma longa história, sendo que vários estudos já tinham demonstrado que esse processo é, em princípio, viável utilizando alcoóis de cadeia curta, especialmente etanol, como solvente. O etanol tem baixa toxicidade, facilidade no processo de recuperação, e tem apresentado bons valores de seletividade e coeficiente de distribuição dos ácidos graxos livres, além de proporcionar baixa perda de compostos nutracêuticos.

Nos últimos anos, dados de equilíbrio para sistemas compostos por vários óleos vegetais (canola, milho, palma, farelo de arroz, castanha do Brasil, macadâmia, semente de uva, semente de gergelim, alho, óleos de soja e algodão), ácidos graxos saturados, monoinsaturados ou poli-insaturados (esteárico, palmítico, oleico e linoleico) e solvente (etanol + água) têm sido publicados. Esses trabalhos mostram que a mistura etanol + água é a mais recomendada para ser utilizada como solvente para a desacidificação de óleos vegetais.

19.3 EQUIPAMENTOS

As duas fases presentes no processo de extração líquido-líquido, corrente de alimentação contendo o soluto e corrente de solvente, precisam ser intimamente contactadas com alto grau de turbulência a fim de se obter altas taxas de transferência de massa. A taxa de transferência de massa do soluto A entre as duas fases líquidas pode ser descrita de acordo com a Equação 19.1:

$$\hat{M}_A = K_L A_T \Delta \hat{c}_{Am} \quad (19.1)$$

sendo \hat{M}_A a taxa molar de transferência de massa [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]; K_L o coeficiente global de transferência de massa baseado na diferença de concentração molar [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]; A_T a área interfacial de transferência de massa entre as fases [m^2] e $\Delta \hat{c}_{Am}$, a força motriz média de diferença de concentração para o composto A , expressa em termos de concentração molar.

Desse modo, a taxa de transferência de massa pode ser aumentada por meio de uma eficiente dispersão de um dos líquidos, na forma de gotículas, no outro líquido, aumentando assim a área interfacial de contato entre as fases. Após esse contato, as fases precisam ser eficientemente separadas. Nos processos de destilação e absorção, essa separação é rápida e fácil por causa da grande diferença de densidade entre as duas fases envolvidas (fases gasosa ou vapor e fase líquida). Na extração por solvente, a diferença de densidade entre as duas fases não é tão elevada e a separação, por conseguinte, é mais difícil. Por causa dessa particularidade, uma grande variedade de equipamentos está disponível para utilização nos processos de extração por solvente.

A escolha do equipamento mais indicado para realizar determinada separação pode envolver diversos fatores, como facilidade no aumento de escala, número de estágios necessários para a separação, fluxos a serem processados, custos de fabricação, aspectos operacionais e de manutenção, espaço utilizado para instalação, tempo de residência, tendência à emulsificação e volatilidade do solvente. Geralmente em processos industriais são preferidos os equipamentos mais simples, em termos construtivos, com baixo custo de manutenção e que apresentem eficiência de separação.

Os equipamentos para extração líquido-líquido podem ser classificados com relação ao tipo de agitação que ocasiona a mistura dos fluidos, ou seja:

- 1) Equipamentos nos quais a agitação mecânica é responsável pela mistura.
- 2) Equipamentos nos quais a mistura é ocasionada pelos fluxos dos fluidos.

Adicionalmente, os extratores podem ser classificados com base no tipo de contato entre os líquidos:

- 1) Contato por estágios, no qual se observa claramente as etapas de mistura da alimentação e solvente com subsequente separação das novas fases formadas, refinado e extrato.
- 2) Contato diferencial, no qual os estágios discretos não estão envolvidos, ou seja, nesse caso as fases fluem dentro do equipamento continuamente e em contato direto em praticamente toda a sua extensão, sem as repetidas situações de mistura e separação que caracterizam os equipamentos de contato por estágio.

19.3.1 Equipamentos para contato por estágios

- (i) **Misturadores-decantadores:** esse equipamento constitui o mais antigo e conhecido tipo de extrator líquido-líquido no qual cada estágio apresenta duas regiões bem definidas e fisicamente delimitadas. A primeira região, de mistura, envolve a dispersão de um dos líquidos no outro, e a segunda, o decantador, é onde se dá a separação mecânica das fases. Esse tipo de equipamento fornece estágios de elevada eficiência em relação ao estágio ideal 80 % a 90 %, alta capacidade de processamento com adequada flexibilidade e fácil *scale-up*. Possibilita processamento de líquidos viscosos e, também, apresenta versatilidade em relação à ampla faixa de razões alimentação/solvente que pode atender. Como principais desvantagens pode-se citar a grande área requerida para instalação e altos custos de instalação e operação no caso da necessidade de múltiplos estágios. A Figura 19.3 apresenta uma unidade básica de um misturador-decantador a qual pode operar em batelada ou continuamente. Na operação em batelada, o mesmo vaso pode ser utilizado para as duas etapas do processo, mistura e decantação. Nos processos contínuos, um conjunto de unidades básicas, como o da figura a seguir, pode ser organizado com conexões internas para formar uma cascata em corrente cruzada ou, mais comumente, em contracorrente.

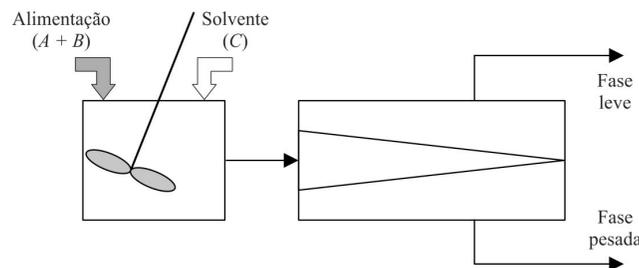


Figura 19.3 Extratores líquido-líquido: misturador-decantador.

- (ii) **Colunas de pratos perfurados:** esse equipamento é similar às colunas de pratos comumente utilizadas nos processos de destilação. Os pratos apresentam canais nas extremidades, denominados vertedores, os quais permitem o escoamento da fase líquida pesada (fase contínua). Abaixo de cada prato, as gotas da fase leve (fase dispersa) coalescem e se acumulam como uma camada de líquido. Essa camada de líquido flui através dos furos do prato e é dispersa em um grande número de novas gotículas dentro da fase contínua, a qual escoar acima do prato. Esse tipo de equipamento, em razão de sua simplicidade de projeto, requer baixo investimento inicial, bem como baixos custos operacionais e de manutenção. Apresenta alta capacidade de processamento e adequada eficiência na transferência de massa, particularmente para sistemas com baixa tensão interfacial, os quais não requerem agitação mecânica para uma boa dispersão (Figura 19.4).

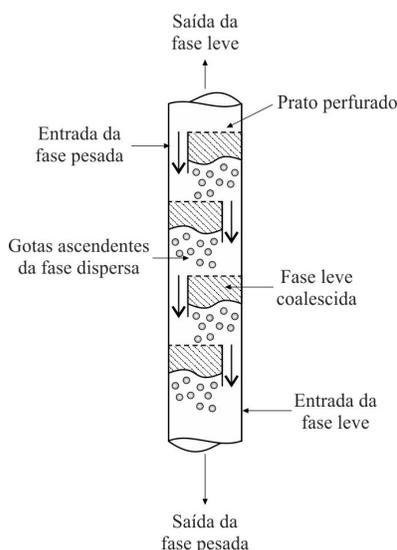


Figura 19.4 Colunas de pratos perfurados.

19.3.2 Equipamentos para contato diferencial

Nesse tipo de equipamento, os dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis escoam de modo contínuo em contracorrente em razão da diferença de densidade, sem etapas de decantação. Os equipamentos diferenciais são, geralmente, verticais com a entrada de líquido pesado (ou mais denso) pelo topo e a entrada do líquido mais leve (ou menos denso) pela base. A completa separação das fases acontece somente em uma das extremidades da coluna, no topo, no caso de a fase dispersa ser a fase leve ou na base, no caso de a fase dispersa ser constituída pelo líquido mais denso.

- (i) **Colunas *spray*:** as colunas *spray* apresentam-se como as colunas diferenciais mais simples. Consistem basicamente em um casco vazio com entradas e saídas para as correntes líquidas. Considerando como fase dispersa o líquido menos denso, a fase pesada entra pelo topo da coluna, através de um distribuidor, preenchendo todo o interior da mesma e deixando o equipamento pela base. O líquido leve, por sua vez, escoar para o interior do equipamento através de um distribuidor localizado na base da coluna. Esse dispositivo tem o objetivo de dispersar a fase leve na forma de gotículas dentro da fase contínua. Essas gotas escoam ascendente pelo equipamento, através da fase contínua, coalescem e formam uma interface no topo da coluna, na região acima da entrada do líquido mais denso, deixando em seguida o equipamento.

Embora esse tipo de equipamento apresente simplicidade construtiva, como as colunas de pratos perfurados, apresenta baixa eficiência na transferência de massa, principalmente por causa da ausência de dispositivos internos que minimizem a dispersão axial. De fato, dispersão axial é um termo genérico utilizado para descrever efeitos que reduzam o desempenho do extrator, tais como arraste da fase dispersa pela fase contínua, ou o inverso, perfis de velocidade não uniformes de ambas as fases, entre outros. De maneira geral, pode-se considerar que a dispersão axial reduz severamente a transferência de massa por causa da minimização da diferença de concentração entre as fases, ou seja, da deterioração da força motriz.

- (ii) **Colunas empacotadas:** nas colunas empacotadas, o casco do equipamento pode ser preenchido com recheio aleatório ou estruturado. O papel do recheio, independentemente da origem, é o de reduzir a dispersão axial, deslocar e distorcer as gotículas da fase dispersa, maximizando, dessa maneira, a eficiência da transferência de massa. No caso da utilização de recheio aleatório, este é constituído, na maioria das vezes, de elementos com cerca de 1/8 do diâmetro da

coluna. Os elementos utilizados para melhorar o contato líquido-líquido podem ser moldados em material cerâmico, metálico ou polimérico, são similares àqueles utilizados no contato gás-líquido como os anéis de Raschig, Lessing e Paul e as selas de Berl e Intalox. Esses dispositivos são suportados em telas e distribuídos de maneira randômica dentro da coluna. Os recheios estruturados por sua vez são formados por finas placas verticais onduladas moldadas em material cerâmico, metálico ou plástico. Os ângulos das ondulações são organizados de modo a apresentar-se como uma estrutura do tipo “colmeia” de alta área superficial. Para facilitar a instalação desses tipos de recheios eles são comercializados em módulos com diâmetros próximos ao diâmetro da coluna. Nas colunas empacotadas o distribuidor é um dispositivo essencial para prevenir caminhos preferenciais do líquido no recheio que podem diminuir a eficiência de transferência de massa. Outro detalhe de extrema importância é o tipo de material de construção do recheio. Esse deve ser preferencialmente molhado pelo líquido constituinte da fase contínua, possibilitando a formação de um filme de líquido sobre a superfície sólida. Essa afinidade físico-química entre o material sólido e a fase contínua impede que as gotas da fase dispersa coalesçam por causa do contato com o sólido. Esse tipo de equipamento é recomendado para sistemas com baixa tensão interfacial e, embora a presença do recheio minimize a dispersão axial, as taxas de transferência de massa são relativamente baixas.

- (iii) **Colunas agitadas mecanicamente:** uma das classes mais importantes de extratores diferenciais diz respeito aos extratores agitados mecanicamente. A agitação mecânica possibilita uma mistura eficiente de líquidos com alta tensão interfacial, aumentando significativamente a transferência de massa.

O primeiro exemplo dessa classe de extratores é a coluna de discos rotativos (*rotating disk contactor*, ou RDC) (Figura 19.5). Esse equipamento apresenta anéis estatores horizontais fixados no casco da coluna, os quais dividem o extrator em seções. Uma série de discos planos é fixada a um eixo central, ligado a um motor de velocidade variável, visando promover a dispersão e o contato entre as fases. Pode ser encontrada na literatura uma série de modificações da coluna RDC original, como o uso de pratos perfurados (*perforated rotating disk contactor*, ou PRDC) ou colunas sem estatores.

As colunas Kuhni apresentam impulsores fixados a um eixo central, que são dispostos em seções delimitadas por dois pratos perfurados adjacentes. Esses pratos permitem o controle da fração volumétrica da fase dispersa retida na coluna. Nas colunas do tipo York-Scheibel (Figura 19.6), a agitação é similar à coluna Kuhni, porém seções empacotadas separam cada seção contendo os impulsores. A Oldshue-Rushton (Figura 19.7) também é um exemplo de coluna mecanicamente agitada. De maneira geral, essas colunas apresentam boa capacidade de processamento mesmo quando muitos estágios são necessários ao processo, custo razoável de construção e baixos custos de operação e manutenção.

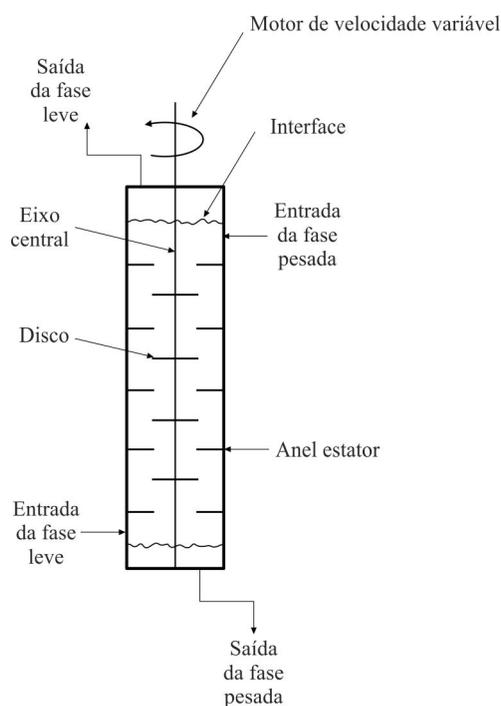


Figura 19.5 Coluna de discos rotativos.

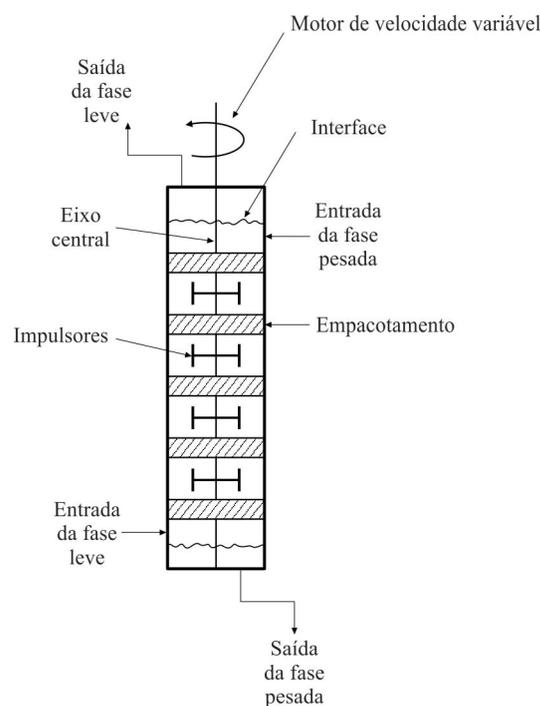


Figura 19.6 Coluna York-Scheibel.

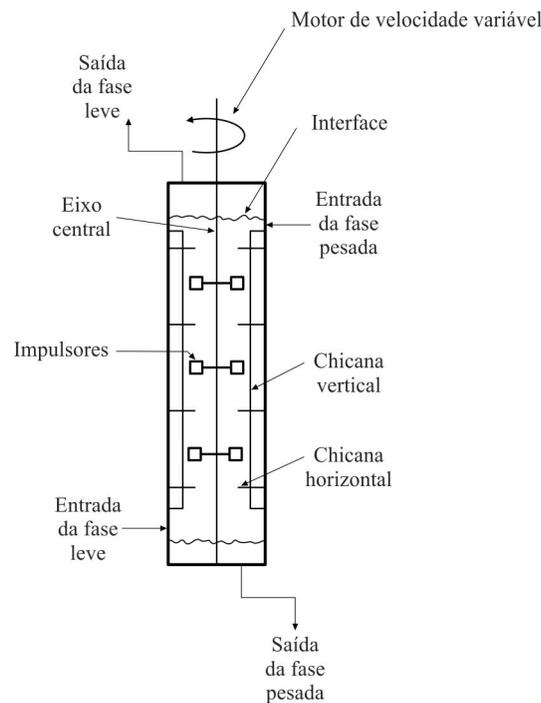


Figura 19.7 Coluna Oldshue-Rushton.

- (iv) **Colunas pulsadas:** as colunas pulsadas apresentam-se como uma variação das colunas mecanicamente agitadas ou ainda como uma alternativa às colunas de pratos ou empacotadas.

Nas colunas pulsadas, os pratos perfurados, fixados a um eixo central, podem se mover para cima ou para baixo, promovendo a mistura dos líquidos, ou ainda os líquidos podem ser bombeados para o interior da coluna com pratos perfurados estacionários, na forma de um escoamento pulsado promovido por dispositivo externo, com essa pulsação gerando a mistura desejada. A coluna do tipo Karr representa essa classe de extratores. Apresenta alta capacidade de processamento, grande versatilidade e flexibilidade, simplicidade na construção e aplicabilidade na separação de sistemas com tendência a emulsificação. A agitação dos extratores pulsados pode ainda ser obtida por meio de sistema de injeção de gás comprimido conectado à alimentação de fase contínua para a coluna, realizada com determinada amplitude e frequência; dessa maneira, a transferência de massa pode ser controlada pela variação da pulsação. Esse tipo de equipamento com injeção de ar apresenta como principais vantagens a possibilidade de operação com sólidos suspensos e a possibilidade de economia de espaço por ser altamente compacto.

- (v) **Extratores centrífugos:** essa classe de extratores apresenta como principais vantagens o curto tempo de operação, o que é de extrema valia quando se processa materiais instáveis. Possibilita ainda o processamento de sistemas altamente emulsionados e com pequena diferença de densidade entre os líquidos. Requer pouco espaço para instalação e, como os custos de fabricação e operação são elevados, torna-se economicamente viável para operações de separação que requerem acima de sete estágios teóricos. O extrator centrífugo mais importante é o extrator Podbielniak, o qual apresenta um eixo horizontal que possibilita o giro de 30 rps a 85 rps de um tambor cilíndrico, contendo cascos concêntricos perfurados dispostos em seu interior. Os dois líquidos são alimentados ao extrator por meio da haste. A força centrífuga faz com que o líquido menos denso escoe em direção ao centro e o líquido mais denso escoe em direção à parede interna do tambor, possibilitando uma configuração contracorrente. As fases refinada e extrato deixam o equipamento através da haste, nos lados opostos aos locais de alimentação. Esses extratores centrífugos contínuos podem ser conectados a decantadores para acelerar a separação das fases. Além do extrator Podbielniak, são encontrados os extratores centrífugos Quadronic, Alfa-Laval, Westfalia e Robatel.
- (iv) **Extratores de membrana:** essa classe de extratores geralmente apresenta alta capacidade de processamento por causa da característica de não ser suscetível à inundação. De fato, do ponto de vista industrial, um extrator líquido-líquido deve processar altas taxas de fluxo, mantendo altas taxas de transferência de massa. No entanto, não é possível aumentar as taxas de fluxo das fases indefinidamente, pois há um limite para a quantidade de uma fase que pode ser dispersa na segunda. Quando esse limite é excedido, atinge-se o ponto de inundação no qual uma operação estável da coluna não é possível, uma vez que o movimento das gotas da fase dispersa é limitado pelo fluxo da fase contínua. Como vantagens adicionais dos extratores de membrana, pode-se citar a diminuição de tendência a emulsificação dos líquidos e a pos-

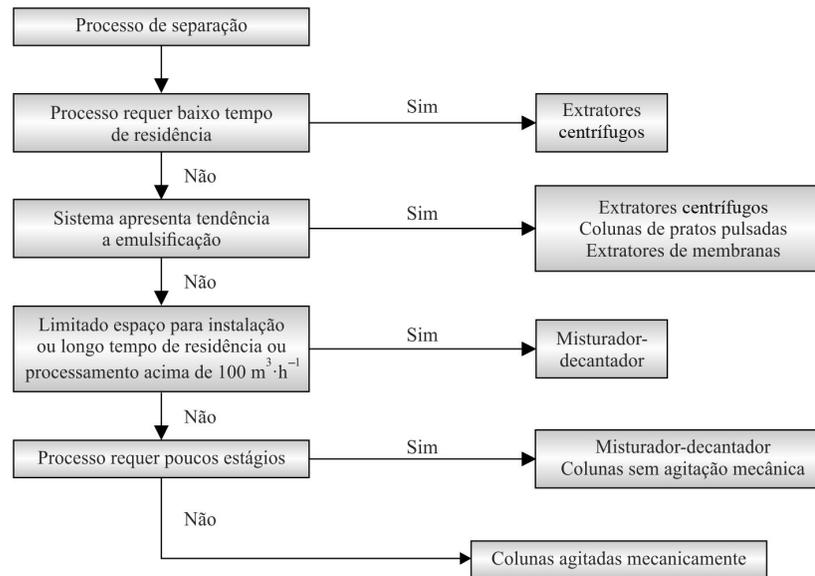


Figura 19.8 Rede de decisões para seleção de extratores líquido-líquido.

sibilidade de operação com baixíssimos fluxos. Nesse tipo de extrator deve-se considerar a compatibilidade química entre os líquidos a serem processados e o material constituinte da membrana. Os separadores Celgard apresentam-se como o exemplo clássico de extratores de membrana. De maneira geral, o equipamento possui membranas microporosas não seletivas dispostas em seu interior. As correntes de alimentação e solvente são alimentadas ao extrator cada uma em uma face da membrana porosa, preferencialmente em fluxo contracorrente. O soluto contido na alimentação permeia seletivamente através da membrana, sendo obtido como permeado no lado do solvente, enquanto o refinado é obtido como retentado no lado da membrana pelo qual foi introduzida a corrente de alimentação.

Informações detalhadas sobre os diferentes tipos de extratores líquido-líquido, aplicações, cálculos hidrodinâmicos, taxas de transferência de massa e dados de capacidade podem ser encontradas em Treybal (1980), Wankat (2007), Godfrey e Slater (1994) e Lo (1997).

Segundo Wankat (2007) pode-se empregar um método heurístico para realizar uma primeira triagem de equipamentos de extração:

- 1) Misturadores-decantadores devem ser escolhidos se um ou dois estágios de equilíbrio são necessários.
- 2) Para três estágios de equilíbrio, equipamentos do tipo misturadores-decantadores, colunas de pratos, colunas empacotadas (com recheio estruturado ou aleatório) ou contadores de membranas podem ser utilizados convenientemente.
- 3) Se quatro ou cinco estágios de equilíbrio são necessários para realização de determinada separação, colunas de pratos, colunas empacotadas (com recheio estruturado ou aleatório) ou contadores de membranas apresentam-se como as escolhas mais acertadas.
- 4) Acima de cinco estágios, os equipamentos mecanicamente agitados são os mais indicados.

Uma rede de decisões, com base no esquema proposto por Lo (1997), é apresentada para a seleção de extratores líquido-líquido (Figura 19.8).

19.4 RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO

19.4.1 Nomenclatura

Com o objetivo de facilitar a discussão do equilíbrio líquido-líquido bem como do cálculo de extratores, a seguinte nomenclatura é proposta: a corrente da solução alimentação, denominada \hat{F} , é formada pelos constituintes soluto (A) e diluente (B). A corrente denominada solvente, \hat{S} , é constituída pelo solvente da extração (C). \hat{E} é a denominação da corrente de extrato, que pode ser formada por $(A + B + C)$, porém com o predomínio do componente C , enquanto \hat{R} refere-se à

corrente de refinado, que também pode ser formada por $(A + B + C)$, porém com o predomínio do componente B . Nas operações em batelada as quantidades F , S , E e R são expressas em massa, enquanto nos processos contínuos \bar{F} , \bar{S} , \bar{E} e \bar{R} são expressas como massa que escoou dividida pelo tempo.

As frações mássicas dos componentes na corrente de alimentação bem como na corrente de refinado são denominadas X (X_{AF} , X_{BF} e X_{AR} , X_{BR} , X_{CF} respectivamente), enquanto as frações mássicas dos componentes na corrente solvente e extrato são denominadas Y (Y_{CS} e Y_{AE} , Y_{BE} , Y_{CE} respectivamente).

19.4.2 Regra das fases

Em um sistema de equilíbrio no qual as variáveis intensivas consideradas são temperatura, pressão e potencial químico, a regra das fases proporciona um meio de se determinar o número dessas variáveis que pode ser independentemente variado (dentro de limites prefixados) sem ocasionar mudança no estado do sistema. Esse número de variáveis é chamado de Graus de Liberdade (f), calculado pela Equação 19.2, e é relacionado com o número de componentes (n) e de fases (π) presentes no sistema.

$$f = n - \pi + 2 \quad (19.2)$$

Considerando-se um sistema parcialmente miscível no qual duas fases líquidas são formadas, no estado de equilíbrio as temperaturas e pressões das fases serão iguais e as composições das duas fases estarão relacionadas. Dessa maneira, para um sistema de extração ternário, o número de graus de liberdade calculado por meio da Equação 19.2 é $f = 3 - 2 + 2 = 3$. Sendo temperatura e pressão especificadas, tem-se somente 1 grau de liberdade para o sistema. Logo, se a concentração de um componente em uma fase for especificada, todas as outras composições estarão fixadas no equilíbrio.

19.4.3 Representação gráfica do equilíbrio líquido-líquido — diagramas triangulares e retangulares

De maneira geral, os sistemas de extração líquido-líquido podem apresentar uma grande variedade de comportamentos de equilíbrio, sendo, dessa maneira, mais facilmente analisados graficamente. Além disso, os processos de extração líquido-líquido envolvem sistemas compostos por pelo menos três substâncias e, apesar desses compostos apresentarem comportamentos químicos muito diferentes, geralmente todos os três componentes do sistema aparecem em ambas as fases.

Em um sistema ternário ($f = 3$), a representação gráfica no plano somente é possível se as variáveis pressão e temperatura forem fixadas. Os diagramas de fases ternários são muitas vezes graficados em triângulos equiláteros nos quais os componentes puros são representados pelos vértices, as misturas binárias pelos lados, e as misturas ternárias são representadas por pontos dentro do triângulo.

Um típico diagrama de fases isotérmico e isobárico pode ser visualizado na Figura 19.9 (a).

Nesse diagrama para uma mistura ternária, conhecido como Sistema do Tipo I, somente um dos pares binários apresenta miscibilidade parcial. O diagrama pode, desse modo, ser considerado como composto por um par parcialmente miscível (solvente-dilúente) e dois pares completamente miscíveis (soluto-dilúente e soluto-solvente), apresentando então uma região de duas fases líquidas em equilíbrio, dependente da concentração do soluto.

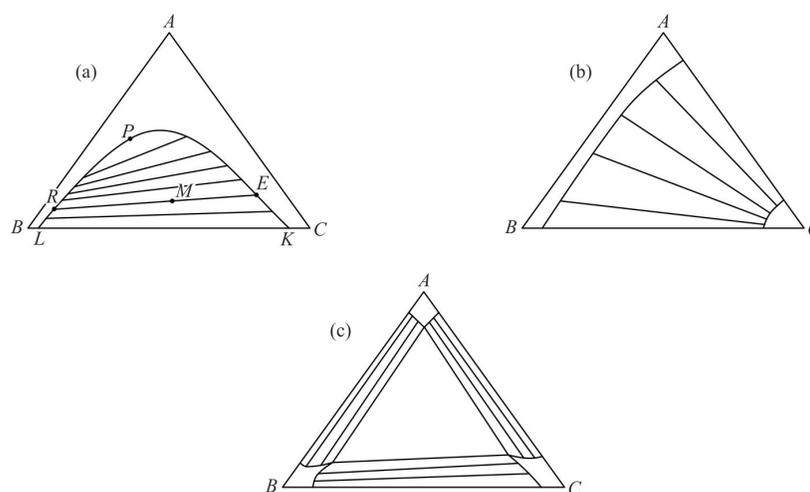


Figura 19.9 Diagramas de Fases: (a) Tipo I; (b) Tipo II; (c) Tipo III.

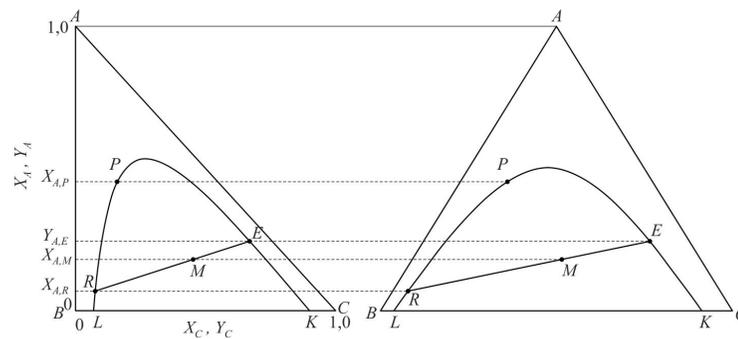


Figura 19.10 Coordenadas retangulares versus triangulares.

Nesse tipo de sistema, o aumento da concentração do soluto aumenta a miscibilidade mútua entre o diluente e o solvente, de modo que os três componentes formam uma fase homogênea, desde que haja quantidade suficiente de soluto no sistema.

No diagrama de equilíbrio (Figura 19.9a), os pontos localizados à direita (curva PEK) representam as composições obtidas experimentalmente para os componentes da fase extrato, enquanto os pontos localizados à esquerda (curva LRP) representam as composições na fase refinado. Os pontos no centro do diagrama referem-se aos pontos de mistura (M), obtidos pela composição mássica inicial do sistema. O ponto L representa a solubilidade do componente C em B e o ponto K a solubilidade do componente B em C .

A curva $LRPEK$ é a curva binodal e apresenta a mudança de solubilidade das fases extrato (E) e refinado (R) com a adição do soluto A . Qualquer mistura na parte exterior dessa curva será uma solução homogênea de uma fase, enquanto qualquer mistura no interior do envelope formado por essa curva e a base do triângulo, por exemplo, a mistura M , formará duas fases líquidas imiscíveis com as composições indicadas em R (rica no componente B) e E (rica no componente C). A linha RE é a linha de amarração ou *tie line*, que deverá passar necessariamente pelo ponto M . O ponto P , conhecido como ponto crítico ou *plait point*, representa a última linha de amarração e o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas nos componentes B e C se encontram.

As Figuras 19.9b e c apresentam os sistemas conhecidos como do Tipo II e III, respectivamente. Nesses sistemas pode-se observar, respectivamente, a existência de dois e três pares parcialmente miscíveis. No sistema do Tipo III, observa-se a existência de uma região de três fases para a qual o sistema é invariante ($f=0$). As composições das três fases em equilíbrio são representadas pelos três pontos isolados conectados por um triângulo de amarração. Considera-se de fato que os diagramas dos Tipos II e III são oriundos da mescla de dois ou três sistemas do Tipo I.

As relações de equilíbrio líquido-líquido, por causa de sua complexidade, são raramente expressas algebricamente, por isso, a utilização de gráficos para a análise do equilíbrio líquido-líquido se torna extremamente relevante. Para esse fim, o uso de coordenadas retangulares no lugar de coordenadas triangulares mostra-se mais eficiente por causa, principalmente, da possibilidade de se expandir a escala de concentração de um componente em relação aos outros (Figura 19.10).

19.4.4 Influência da temperatura, pressão e tipo de solvente no equilíbrio de fases

A dependência da temperatura de um sistema do Tipo I pode ser analisada de maneira genérica por meio de uma figura tridimensional, Figura 19.11a, na qual a temperatura é representada verticalmente e os triângulos isotérmicos podem ser observados nas seções por meio do prisma. Nesse exemplo, $T_3 > T_2 > T_1$.

Para a maioria dos sistemas desse tipo, a solubilidade mútua de B e C aumenta com o aumento da temperatura e, acima do valor de temperatura T_c (temperatura crítica da solução), B e C se dissolvem completamente. O aumento da solubilidade com o incremento da temperatura influencia grandemente o equilíbrio ternário, sendo esse efeito mais bem observado por meio da projeção das isoterms (Figura 19.11b).

O aumento da temperatura apresenta efeito significativo no tamanho da região de separação (região heterogênea) e pode, também, influenciar a inclinação das linhas de amarração. De fato, os processos de separação por extração líquido-líquido devem ser realizados a temperaturas abaixo da temperatura crítica, uma vez que somente são factíveis na região heterogênea.

A Figura 19.12 apresenta, utilizando coordenadas retangulares, a influência da temperatura no equilíbrio de fases de sistemas compostos por ácido palmítico (A), óleo de palma (B) e etanol anidro (C), nas temperaturas de 45 °C e 55 °C. Pode-se observar a diminuição da região de separação com o aumento da temperatura. Na linha de base do diagrama pode-se notar que o aumento da temperatura ocasiona um aumento da solubilidade mútua entre óleo de palma (B) e solvente (C) na ausência do soluto (A). A influência da temperatura para sistemas compostos por ácido oleico (A), óleo de canola (B) e solvente (C) (etanol, metanol ou isopropanol) pode ser observada em Batista et al. (1999).

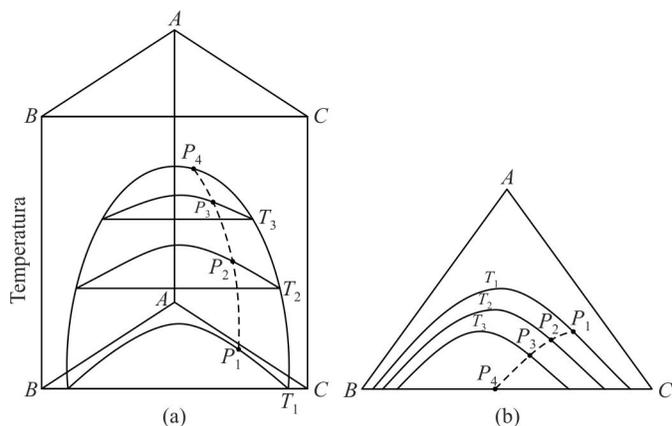


Figura 19.11 Equilíbrio líquido-líquido ternário: (a) Efeito da temperatura em sistema do tipo I; (b) projeções das isoterma.

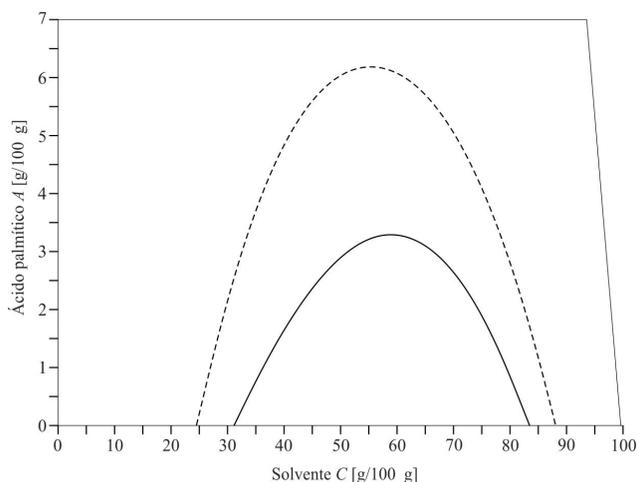


Figura 19.12 Curvas binodais para o sistema ácido palmítico (A) + óleo de palma (B) + etanol (C), a 45 °C (---) e a 55 °C (—).

De maneira geral, para os sistemas do Tipo II o aumento da temperatura também favorece o decréscimo da extensão da região de separação bem como uma alteração na inclinação das linhas de amarração. Nesse caso, em situações acima da temperatura crítica da solução BC, o sistema do Tipo II passa a se comportar como um sistema do Tipo I (Figura 19.13, na qual a temperatura T_2 é maior que T_1).

Diferentemente da temperatura, a pressão pouco influencia o equilíbrio líquido-líquido. De fato, considera-se que todos os diagramas apresentados foram obtidos em condições de pressão suficientemente altas para manter as fases do sistema completamente condensadas, isto é, pressões de trabalho bem acima das pressões de vapor dos componentes das soluções.

As características físico-químicas do solvente também influenciam grandemente esse tipo de processo de separação, uma vez que a técnica de extração líquido-líquido utiliza a diferença de solubilidade dos componentes da alimentação no solvente escolhido. Estudo realizado na área de desacidificação de óleos vegetais mostra que a utilização de metanol como solvente possibilita um aumento da região de separação em relação à utilização de etanol, e que este último possibilita maior área de heterogeneidade em relação ao solvente isopropanol, a 20 °C. De fato, pode-se inferir que o aumento da cadeia carbônica dos alcoóis utilizados como solventes no processo de desacidificação aumenta a solubilidade mútua entre diluente e solvente, diminuindo a região de separação (Figura 19.14).

Uma abordagem que pode ser utilizada para mudar as características do solvente de extração é a adição de outra substância, totalmente solúvel no componente C, porém com características específicas que modificam a interação entre o novo solvente misto formado e os outros componentes do sistema, soluto e diluente.

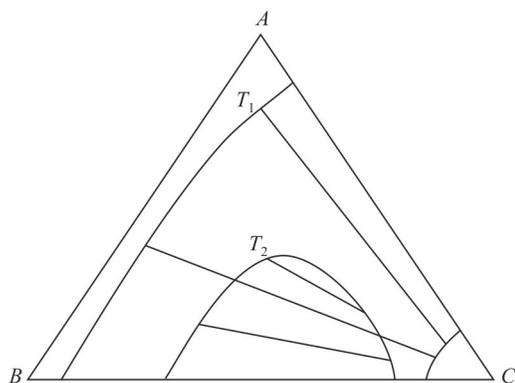


Figura 19.13 Efeito da temperatura em sistema do tipo II.

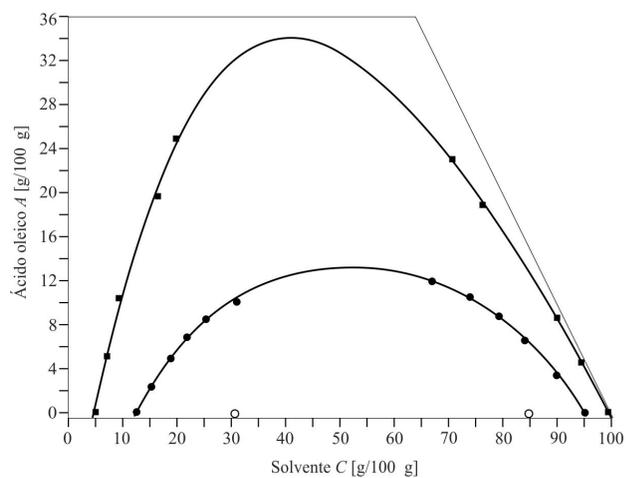


Figura 19.14 Curvas binodais para o sistema ácido oleico (A) + óleo de canola (B) + solvente (C), a 20 °C: metanol anidro (■—), etanol anidro (●—), isopropanol anidro (○—).

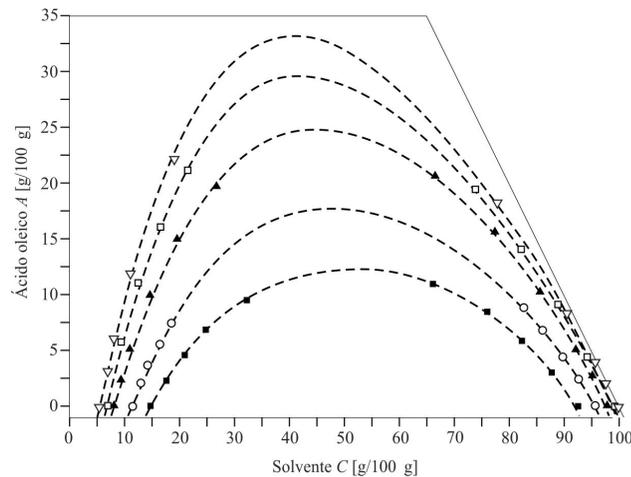


Figura 19.15 Curvas binodais para o sistema ácido oleico (A) + óleo de farelo de arroz (B) + solvente (C), a 25 °C: etanol anidro (—■—), etanol com 2 % de água (—○—), etanol com 6 % de água (—▲—); etanol com 10 % de água (—□—); etanol com 12 % de água (—▽—).

No processo de extração líquido-líquido aplicado à área de desacidificação de óleos vegetais, água pode ser adicionada ao solvente, geralmente alcoóis de cadeia curta, aumentando a polaridade do solvente misto. A Figura 19.15 apresenta as curvas binodais referentes ao sistema formado por ácido oleico (A), óleo de farelo de arroz (B) e etanol (C) com diferentes teores de água, a 25 °C.

Pode-se observar que o aumento do teor de água no solvente causa um aumento na região bifásica por causa da diminuição da solubilidade mútua entre o óleo e o solvente. De fato, a adição de água aumenta a seletividade do solvente, isto é, permite que este diferencie melhor o ácido graxo e o óleo, diminuindo o valor do coeficiente de distribuição do óleo. Consequentemente, a composição de solvente na fase refinado também diminui com a adição de água.

19.4.5 Coeficiente de distribuição e seletividade

As definições de coeficiente de distribuição (k_i) e seletividade (β_{ij}) são de extrema valia para a análise de um processo de separação por extração líquido-líquido. A razão entre as composições do componente i na fase extrato (Y_i) e na fase refinado (X_i), no equilíbrio, representa o coeficiente de distribuição desse componente i . Matematicamente o coeficiente de distribuição (k_i) é representado pela Equação 19.3:

$$k_i = \frac{Y_i}{X_i} \quad (19.3)$$

O coeficiente de distribuição também pode ser visualizado pela inclinação das linhas de amarração no diagrama de equilíbrio. No exemplo apresentado na Figura 19.9a, a composição do componente A na fase extrato é maior que na fase refinado; portanto, o coeficiente de distribuição será maior que 1.

A capacidade do solvente de separar o soluto (A) do diluente (B) é medida pela razão entre o coeficiente de distribuição do soluto (k_A) e do diluente (k_B). Esse fator de separação é conhecido como seletividade, ou separação relativa, e representa a eficácia de determinado solvente no processo de extração (Equação 19.4).

$$\beta_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (19.4)$$

De fato, o conceito de seletividade na extração líquido-líquido é similar ao conceito de volatilidade relativa utilizado no processo de destilação. Desse modo, em relação ao coeficiente de distribuição, é altamente desejável, porém não necessária, a utilização de solvente que possibilite valores de k maiores que a unidade, uma vez que quanto maior o valor do coeficiente de distribuição menor a quantidade de solvente utilizada no processo e menor o tamanho do equipamento.

Em relação à seletividade, um processo de separação somente será possível se os valores de seletividade excederem a unidade.

19.4.6 Cálculo rigoroso do equilíbrio líquido-líquido

O equilíbrio líquido-líquido é mais difícil de ser previsto analiticamente que o equilíbrio líquido-vapor por causa, principalmente, da ausência da hipótese simplificadora de solução ideal a qual pode ser utilizada para o cálculo do equilíbrio em inúmeras situações.

O equilíbrio líquido-líquido envolve quase inteiramente interações não ideais, uma vez que parte do princípio da imiscibilidade ou miscibilidade parcial entre duas ou mais soluções líquidas. Por causa dessa particularidade, o sucesso desse processo de separação tem sido geralmente dependente da determinação de um número apreciável de dados experimentais utilizando inúmeros tipos de solventes antes da seleção de um solvente específico. Muitas vezes não é possível obter todos os dados para a mistura particular nas condições de temperatura, pressão e composição correspondentes às do estudo. É necessário, então, manipular os poucos dados experimentais obtidos de modo a obter-se a melhor interpolação e extrapolação dos resultados.

A esse respeito, deve-se considerar que as relações de equilíbrio são decisivas no cálculo da força motriz para transferência de massa e no cômputo das composições das fases que estão em contato no equipamento. É a partir do conhecimento dessas composições que outras propriedades físicas importantes no processo (densidade, viscosidade, tensão interfacial, difusividade etc.) podem ser estimadas.

Nas condições de equilíbrio termodinâmico de duas fases líquidas, tem-se que:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (19.5)$$

em que \hat{f}_i^I e \hat{f}_i^{II} são as fugacidades do componente i nas fases I e II, respectivamente. Assume-se que a fase I corresponde à fase líquida pesada (maior densidade) e a II à fase líquida leve (menor densidade).

Utilizando a definição do coeficiente de atividade, a Equação 19.5 pode ser reescrita como:

$$\gamma_i^I x_i^I \hat{f}_i^o = \gamma_i^{II} y_i^{II} \hat{f}_i^o \quad (19.6)$$

Na Equação 19.6, tem-se que:

$$\gamma_i^I x_i^I = a_i^I \quad \text{e} \quad \gamma_i^{II} y_i^{II} = a_i^{II} \quad (19.7)$$

sendo x_i^I e y_i^{II} as frações molares do componente i nas fases I e II [Pa], respectivamente; γ_i^I e γ_i^{II} seus coeficientes de atividade nas duas fases; a_i^I e a_i^{II} os valores de suas atividades; e \hat{f}_i^o a fugacidade do componente i no estado de referência, adotado como o mesmo para as duas fases.

Muitas expressões semiempíricas têm sido propostas na literatura para relacionar os coeficientes de atividade com a composição e a temperatura da mistura. Todas essas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que os principais modelos moleculares sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido são as equações NRTL (Non Random Two Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical). A principal vantagem dessas equações é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes (Abrams e Prausnitz, 1975).

Além dos modelos moleculares, modelos de contribuição de grupos podem ser aplicados ao cálculo das composições no equilíbrio líquido-líquido. A metodologia de contribuição de grupos baseia-se no fundamento de que o número de grupos funcionais (CH_3 , CH_2 , OH , $\text{CH}=\text{CH}$, entre outros) é bem menor que o número de moléculas de interesse para a indústria de alimentos ou química. Ademais, essa metodologia considera que um grande número de propriedades físicas pode ser calculado pela soma da contribuição dos grupos funcionais presentes na solução.

UNIFAC (UNIQUAC Functional - group Activity Coefficients) (Fredenslund, Gmehling e Rosmussen, 1977) e ASOG (Analytical Solutions of Group) (Kojima e Tochigi, 1979) apresentam-se como os modelos de contribuição de grupos de maior aplicabilidade no processamento de fluidos alimentícios.

19.4.7 Fatores que influenciam a escolha do solvente

A preocupação com a saúde e a segurança pública leva à restrição do número de solventes que podem ser utilizados no processamento de alimentos. De maneira geral, os solventes considerados seguros (ou GRAS, *generally recognized as safe*) em processos de extração líquido-líquido são (Hamm, 1992):

- 1) **Alcoóis de cadeia curta:** possibilitam a extração de compostos mais polares. Deve-se levar em consideração que esses compostos apresentam miscibilidade total com água e, dessa maneira, não podem ser utilizados para extração em sistemas aquosos bifásicos. Os exemplos mais importantes dessa classe são metanol, etanol e isopropanol. Vale ressaltar que, para todos os usos, metanol e isopropanol devem apresentar o limite máximo residual em alimentos de $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- 2) **Misturas de alcoóis de cadeia curta e água:** como comentado anteriormente, em algumas situações a adição de água ao solvente pode ser utilizada como forma de modificação da polaridade do solvente;
- 3) **Cetonas de baixa massa molar:** a representante dessa classe de compostos com aplicação na área alimentícia é a acetona, porém o uso desse solvente em processo de refino de óleo de oliva, extraído da torta de prensagem, é proibido pela Comunidade Europeia. A metiletilcetona é, no entanto, empregada em processos de fracionamento de óleos e gorduras e remoção de substâncias amargas de chás e cafés. Porém, para essa cetona, o limite residual máximo aceitável em alimentos é de $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;

- 4) **Ésteres:** os acetatos de etila e butila são os ésteres mais comuns utilizados como solventes na indústria de processamento de alimentos. O acetato de metila, empregado em processos de descafeinação ou remoção de substâncias amargas de cafés e chás, apresenta limite tolerável de $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- 5) **Hidrocarbonetos halogenados:** é permitido o uso de um número extremamente restrito de hidrocarbonetos halogenados, como o diclorometano. No entanto, o limite residual máximo aceitável em alimentos é de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ na utilização desse solvente em processos de descafeinação ou remoção de substâncias amargas de cafés e chás.

A seleção do solvente para uso em processos de separação por extração líquido-líquido deve ser realizada com base em um conjunto de critérios, como:

- 1) **Coefficiente de distribuição:** como já comentado, é altamente desejável, porém não necessário, a utilização de solvente que possibilite valores de k maiores que a unidade, uma vez que quanto maior o valor do coeficiente de distribuição menor a quantidade de solvente utilizada no processo e menor o tamanho do equipamento.
- 2) **Seletividade:** é altamente desejável que a seletividade assuma valores elevados.
- 3) **Estabilidade química:** é desejável que o solvente seja estável a fim de prevenir a contaminação do alimento processado. Ademais, o solvente deve ser inerte no contato com equipamentos a fim de minimizar gastos com manutenção.
- 4) **Propriedades físicas:** propriedades físicas como densidade, viscosidade, ponto de ebulição, calor latente de evaporação e tensão interfacial devem ser cuidadosamente avaliadas a fim de otimizar a etapa de extração, bem como as etapas associadas de recuperação do solvente e purificação da corrente de refinado.
 - **Densidade:** a diferença de densidade entre as fases refinado e extrato é decisiva para o sucesso de processos tanto na separação diferencial como por estágios. Quanto maior a diferença das densidades das fases, mais facilitado será o processo de separação;
 - **Viscosidade, pressão de vapor e ponto de congelamento:** os valores dessas propriedades devem ser, de maneira geral, baixos para facilitar o manuseio e estocagem;
 - **Tensão interfacial:** quanto maior a tensão interfacial mais rápido será o processo de coalescência das gotículas na emulsão. Por outro lado, mais difícil será o processo de mistura para a dispersão de uma fase na outra. A etapa de coalescência é, geralmente, mais importante e, desse modo, altos valores de tensão interfacial são preferidos.
- 5) **Recuperabilidade:** o processo de extração líquido-líquido só será economicamente viável se a etapa de recuperação do solvente for factível, tanto na fase extrato como na fase refinado. Os processos associados de recuperação são também processos de transferência de massa, sendo a destilação o mais frequentemente utilizado. Nesse caso específico, é altamente desejável que o solvente não forme azeótropos com o soluto, bem como a solução a ser destilada apresente alta volatilidade relativa. Torna-se também desejável que a substância em menor proporção seja a mais volátil a fim de reduzir os custos para a volatilização. No caso específico de o solvente ser a substância a ser volatilizada, seu calor latente de vaporização deve ser, preferencialmente, baixo.

O solvente deve ainda apresentar como características desejáveis: alta pureza para uniformizar as características operacionais, grande oferta a baixos preços e baixa inflamabilidade a fim de prevenir acidentes.

19.5 CÁLCULO DE EXTRATORES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Como já mencionado na Seção 19.4, para o desenvolvimento e o planejamento de um processo extração líquido-líquido é essencial o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse. Como a ELL é uma operação de transferência de massa, ela é fortemente afetada por considerações do equilíbrio de fases. Portanto, o conhecimento exato das relações do equilíbrio é vital para as considerações quantitativas dos processos de extração. A quantidade necessária de solvente para realizar determinada extensão de separação pode ser determinada pelos dados de equilíbrio líquido-líquido.

19.5.1 Regra da alavanca

A regra da alavanca nada mais é do que a solução de duas equações simultâneas de balanço de massa. Se uma mistura de massa R [kg] é adicionada à outra mistura de massa E [kg], ambas contendo os componentes A , B e C , uma nova mistura ternária com massa M [kg] é gerada, como representado pela Figura 19.16.

Pela regra das fases (Equação 19.2), para um sistema com três componentes e duas fases, três equações de balanço de massa são necessárias para resolver o problema. Escrevendo o balanço de massa global e o balanço de massa para dois componentes, A e C , tem-se:

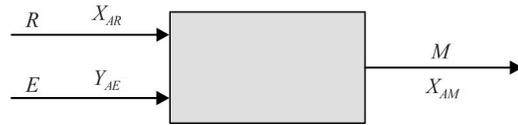


Figura 19.16 Processo de mistura.

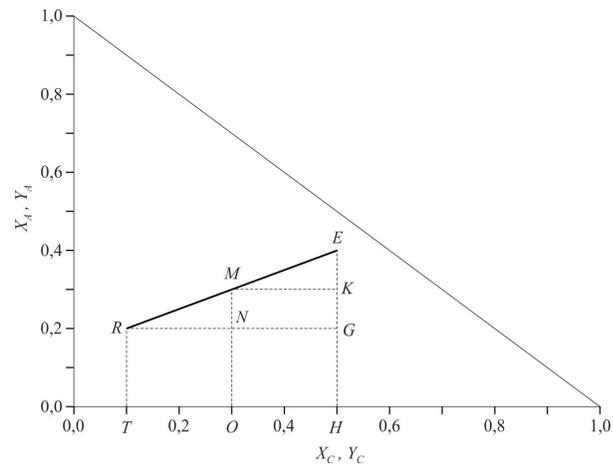


Figura 19.17 Regra da alavanca em coordenadas retangulares.

$$R + E = M \tag{19.8}$$

$$RX_{AR} + EY_{AE} = MX_{AM} \tag{19.9}$$

$$RX_{CR} + EY_{CE} = MX_{CM} \tag{19.10}$$

em que X representa as frações mássicas dos componentes A e C no ponto M e na fase refinado R ; Y representa as frações mássicas de A e C na fase extrato E .

Substituindo a Equação 19.8 na Equação 19.9 e rearranjando:

$$\frac{R}{E} = \frac{Y_{AE} - X_{AM}}{X_{AM} - X_{AR}} \tag{19.11}$$

Substituindo a Equação 19.8 na Equação 19.10 e rearranjando:

$$\frac{R}{E} = \frac{Y_{CE} - X_{CM}}{X_{CM} - X_{CR}} \tag{19.12}$$

Combinando as Equações 19.11 e 19.12 e rearranjando-as, obtém-se:

$$\frac{Y_{AM} - X_{AR}}{X_{CM} - X_{CR}} = \frac{Y_{AE} - X_{AM}}{X_{CE} - X_{CM}} \tag{19.13}$$

Representando essas variáveis no diagrama retangular, obtém-se a Figura 19.17.

A Figura 19.17 mostra que os pontos R , M e E devem estar alinhados. Observa-se ainda que:

$$X_{AR} = \text{linha } RT \text{ ou } \overline{RT}$$

$$Y_{AE} = \text{linha } EH \text{ ou } \overline{EH}$$

$$X_{AM} = \text{linha } MO \text{ ou } \overline{MO}$$

$$\text{logo } \frac{R}{E} = \frac{Y_{AE} - X_{AM}}{X_{AM} - X_{AR}} = \frac{\overline{EH} - \overline{MO}}{\overline{MO} - \overline{RT}} = \frac{\overline{EK}}{\overline{MN}}$$

Usando as propriedades de semelhança de triângulos, tem-se:

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{EK}}{\overline{MN}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \tag{19.14}$$

Ou seja, a regra da alavanca (Equação 19.14) estabelece que a relação entre as quantidades de R e E é igual à razão entre os comprimentos das linhas \overline{EK} e \overline{MN} ou \overline{ME} e \overline{RM} . Dessa maneira, pode-se inferir que a regra da alavanca é útil para relacionar informações entre as quantidades de (ou vazões das correntes) alimentação e solvente, bem como de refinado e extrato, com suas respectivas composições. A relação apresentada na Equação 19.14 pode ser utilizada quando já se conhece a localização do ponto de mistura. No entanto, quando apenas a relação entre as quantidades é conhecida, fica mais fácil marcar o ponto de mistura por meio das relações apresentadas na Equação 19.15.

$$\frac{R}{R+E} = \frac{R}{M} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RE}} \quad \frac{R}{R+E} = \frac{E}{M} = \frac{\overline{RM}}{\overline{RE}} \quad (19.15)$$

No exemplo mostrado na Figura 19.17, a regra da alavanca seria útil para o cálculo das quantidades de refinado e extrato (R e E), aliando-se a essa informação (Equação 19.14) a equação do balanço de massa global (Equação 19.8).

O cálculo do número de estágios de extratores será desenvolvido com base nos três exercícios resolvidos apresentados a seguir.

Para se determinar as vazões (ou quantidades) e composições das correntes de saída de extratores simples, ou seja, equipamentos contendo um único estágio do tipo misturador-decantador, considere o Exemplo 19.1.

EXEMPLO 19.1

Uma corrente $\dot{F} = 100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ composta por um óleo vegetal com 10 g/100 g de ácidos graxos livres é misturada com 100 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol puro (\dot{S}_1). O processo está esquematizado na Figura 19.18. Calcule as correntes de saída \dot{R}_1 (refinado) e \dot{E}_1 (extrato) que deixam o extrator em situação de equilíbrio. Para resolver esse problema, o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C), apresentado na Figura 19.19, é essencial. OBS.: O processo ocorre a pressão e temperatura constantes.

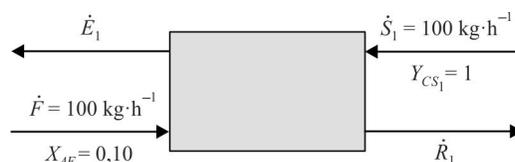


Figura 19.18 Extração em um único estágio.

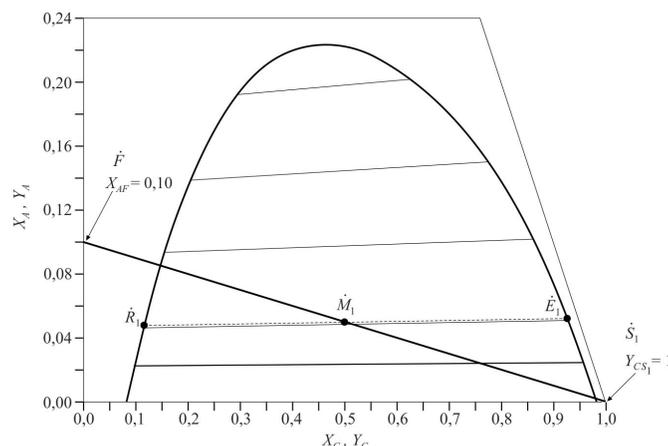


Figura 19.19 Diagrama de fases indicando o cálculo da extração em um único estágio.

Solução

Nesse exemplo, o objetivo é o cálculo das vazões e composições das correntes \dot{E}_1 e \dot{R}_1 que deixam o extrator. Uma vez que as quantidades e composições das correntes de entrada são conhecidas (\dot{F} , X_{AF} , X_{BF} , \dot{S}_1 e Y_C), é possível calcular os valores da mistura \dot{M}_1 , X_{CM} e X_{AM} a partir das Equações 19.8 a 19.10.

Balanço de massa global:

$$\dot{F}_1 + \dot{S}_1 = \dot{M}_1 = 200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Balanço de massa para o componente A:

$$X_{AM_1} = \frac{X_{AF} \dot{F} + Y_{AS_1} \dot{S}_1}{\dot{M}_1}$$

$$X_{AM_1} = 0,05$$

Balanço de massa para o componente C:

$$X_{CM_1} = \frac{X_{CF} \dot{F} + Y_{CS_1} \dot{S}_1}{\dot{M}_1}$$

$$X_{CM_1} = 0,5$$

A composição do ponto \dot{M}_1 também pode ser obtida, traçando-se uma linha unindo os pontos \dot{F} e \dot{S}_1 e, em seguida, aplicando-se a regra da alavanca para a composição global:

$$\frac{\overline{\dot{F}\dot{M}_1}}{\overline{\dot{F}\dot{S}_1}} = \frac{\dot{S}_1}{\dot{M}_1} = \frac{100}{200} = 0,5$$

Como o tamanho do segmento $\overline{\dot{F}\dot{S}_1}$ é conhecido por meio do gráfico, é possível encontrar $\overline{\dot{F}\dot{M}_1}$.

A composição do ponto de mistura \dot{M}_1 está localizada na linha que liga o ponto \dot{F} ($X_{AF} = 0,10$) e \dot{S}_1 ($Y_{CS_1} = 1$). A partir do ponto \dot{M}_1 pode-se interpolar uma linha de amarração, originando os pontos \dot{E}_1 e \dot{R}_1 , tornando possível a obtenção gráfica das composições das correntes de refinado e extrato, respectivamente.

As composições das correntes de extrato (\dot{E}_1) e refinado (\dot{R}_1) a partir do diagrama de equilíbrio da Figura 19.19, estão apresentadas na Tabela 19.1. Vale ressaltar que no diagrama de fases apresentado na Figura 19.19, é possível obter por leitura direta a composição de C e A nas fases \dot{R}_1 e \dot{E}_1 . Dessa maneira, a composição de B (diluente) nas correntes de extrato e refinado pode ser obtida por diferença.

Tabela 19.1 Composição das correntes de extrato (\dot{E}_1) e refinado (\dot{R}_1) obtidas do diagrama de equilíbrio

\dot{E}_1	\dot{R}_1
$Y_{AE_1} = 0,052$	$X_{AR_1} = 0,048$
$Y_{CE_1} = 0,925$	$X_{CR_1} = 0,120$
$Y_{BE_1} = 1 - (Y_{CE_1} + Y_{AE_1})$ $= 1 - (0,052 + 0,925)$ $= 0,023$	$X_{BR_1} = 1 - (X_{CR_1} + X_{AR_1})$ $= 1 - (0,048 + 0,120)$ $= 0,832$

As vazões \dot{E}_1 e \dot{R}_1 podem ser determinadas por balanços de massa ou utilizando-se a regra da alavanca. Faz-se então o cálculo da vazão mássica das correntes de extrato e refinado pela regra da alavanca:

$$\frac{\overline{\dot{R}_1\dot{M}_1}}{\overline{\dot{E}_1\dot{M}_1}} = \frac{\dot{E}_1}{\dot{R}_1} = 0,9$$

Associando-se essa informação à equação de balanço global de massa (Equação 19.8), tem-se:

$$\dot{M}_1 = \dot{R}_1 + \dot{E}_1 = 200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Obtendo-se:

$$\begin{aligned} \dot{E}_1 &= 94,74 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{R}_1 &= 105,26 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

Respostas: As vazões das correntes de saída são 94,74 kg h⁻¹ de extrato e 105,26 kg h⁻¹ de refinado. A composição do extrato é 0,052 de A, 0,023 de B e 0,925 de C. A composição do refinado é 0,048 de A, 0,832 de B e 0,120 de C.

De acordo com o Exemplo 19.1, após um estágio de equilíbrio, foi possível obter uma corrente de refinado com concentração de ácidos graxos livres igual a 4,8 g/100 g ($X_{AR_1} = 0,048$). Como já mencionado na Seção 19.2, um óleo vegetal deve apresentar, no máximo, 0,3 g/100 g de ácidos graxos livres para ser considerado de grau comestível. Assim, fica claro que, nesse caso, apenas um estágio de equilíbrio não é suficiente para se atingir a condição desejada. Sugere-se, então, um processo que proporcione vários estágios, como o extrator de correntes cruzadas, apresentado no Exemplo 19.2.

EXEMPLO 19.2

Considere agora que a corrente $\dot{F} = 100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ composta por um óleo vegetal com $10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de ácidos graxos livres seja misturada com $100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol puro (\dot{S}_1) no primeiro estágio de um extrator de correntes cruzadas, como esquematizado na Figura 19.20. As correntes que entram em cada estágio n são misturadas, originando as correntes \dot{E}_n e \dot{R}_n , as quais deixam o extrator em situação de equilíbrio. A partir do estágio 2, o refinado \dot{R}_n ($\dot{R}_1, \dot{R}_2, \dot{R}_3, \dots, \dot{R}_{N-1}$) é sucessivamente colocado em contato com solvente puro \dot{S}_n ($\dot{S}_2, \dot{S}_3, \dot{S}_4, \dots, \dot{S}_N$), e será considerado na resolução desse problema específico que a vazão de solvente alimentado a cada estágio é igual à vazão de refinado alimentado no mesmo estágio, de modo que, em termos de vazão, $\dot{R}_{N-1} = \dot{S}_N$. Nesse exemplo, diferentemente do Exemplo 19.1, o objetivo é o cálculo do número de estágios de contato necessários para se obter uma corrente de refinado (\dot{R}_N) com composição em ácidos graxos livres igual, no máximo, a 0,005 (expressa em fração mássica). Novamente, considera-se que o processo ocorre a pressão e temperatura constantes.

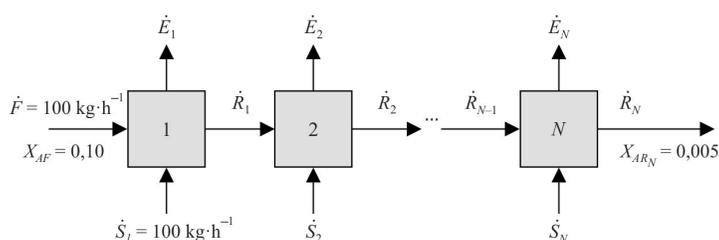


Figura 19.20 Esquema simplificado do processo: extrator de correntes cruzadas.

Solução

Como no Exemplo 19.1, para a localização do ponto \dot{M}_1 no diagrama de fases, faz-se o balanço de massa global no estágio 1 e, em seguida, une-se os pontos \dot{F} e \dot{S}_1 (Figura 19.21) e aplica-se a regra da alavanca:

$$\dot{F} + \dot{S}_1 = \dot{M}_1 \quad 200 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$\frac{\overline{\dot{F}\dot{M}_1}}{\overline{\dot{F}\dot{S}_1}} = \frac{\dot{S}_1}{\dot{M}_1} = \frac{100}{200} = 0,5$$

Também é possível encontrar o ponto \dot{M}_1 pela aplicação de balanços de massa para os componentes A e C:

$$X_{AM_1} = \frac{X_{AF}\dot{F} + Y_{AS_1}\dot{S}_1}{\dot{M}_1} X_{AM_1} = 0,05$$

$$X_{CM_1} = \frac{X_{CF}\dot{F} + Y_{CS_1}\dot{S}_1}{\dot{M}_1} X_{CM_1} = 0,5$$

Vale lembrar que, se não houver linhas de amarração passando por \dot{M}_1 no diagrama de equilíbrio, é necessário fazer uma interpolação para achar \dot{E}_1 e \dot{R}_1 na curva binodal (Figura 19.21).

Para encontrar o ponto de mistura do segundo estágio, \dot{M}_2 , repete-se o procedimento. O balanço de massa global no estágio 2 é dado por:

$$\dot{R}_1 + \dot{S}_2 = \dot{M}_2$$

Unindo-se os pontos \dot{R}_1 e \dot{S}_2 (Figura 19.21) e aplicando-se a regra da alavanca, encontra-se \dot{M}_2 , lembrando que, se $\dot{R}_{N-1} = \dot{S}_N$, então $\dot{R}_1 = \dot{S}_2$. Como o segmento $\overline{\dot{R}_1\dot{S}_2}$ é conhecido, então $\overline{\dot{R}_1\dot{M}_2}$ pode ser calculado.

$$\frac{\overline{\dot{R}_1\dot{M}_2}}{\overline{\dot{R}_1\dot{S}_2}} = \frac{\dot{S}_2}{\dot{M}_2} = 0,5$$

Uma nova linha de amarração passando por \dot{M}_2 é traçada e os pontos \dot{R}_2 e \dot{E}_2 são encontrados sobre a linha binodal. Esse procedimento deve ser repetido até que $X_{AR_N} \leq 0,005$. Nesse exemplo, o extrator deve possuir quatro estágios para que essa condição seja atingida (Figura 19.21).

Os cálculos das vazões de extrato e refinado para cada estágio podem ser realizados utilizando-se balanços de massa e a regra da alavanca, como segue:

Estágio 1:

$$\begin{aligned}\dot{S}_1 &= 100 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{F} + \dot{S}_1 &= \dot{M}_1 = 200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{M}_1 &= \dot{R}_1 + \dot{E}_1 = 200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \frac{\dot{E}_1}{\dot{R}_1} &= \frac{\dot{R}_1 \dot{M}_1}{\dot{E}_1 \dot{M}_1} = 0,9 \Rightarrow \dot{E}_1 = 0,9 \dot{R}_1\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\dot{R}_1 &= 105,26 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{E}_1 &= 94,74 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}\end{aligned}$$

Estágio 2:

$$\begin{aligned}\dot{R}_{n-1} &= \dot{S}_n \text{ então } \dot{R}_1 = \dot{S}_2 \\ \dot{S}_2 &= 105,26 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{R}_1 + \dot{S}_2 &= \dot{M}_2 = \dot{R}_2 + \dot{E}_2 = 210,52 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \frac{\dot{E}_2}{\dot{R}_2} &= \frac{\dot{R}_2 \dot{M}_2}{\dot{E}_2 \dot{M}_2} = 1,16 \Rightarrow \dot{E}_2 = 1,16 \dot{R}_2\end{aligned}$$

Dessa maneira,

$$\begin{aligned}\dot{R}_2 &= 97,46 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{E}_2 &= 113,06 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}\end{aligned}$$

Estágio 3:

$$\begin{aligned}\dot{R}_{n-1} &= \dot{S}_n \text{ então } \dot{R}_2 = \dot{S}_3 \\ \dot{S}_3 &= 97,46 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{R}_2 + \dot{S}_3 &= \dot{M}_3 = \dot{R}_3 + \dot{E}_3 = 194,92 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \frac{\dot{E}_3}{\dot{R}_3} &= \frac{\dot{R}_3 \dot{M}_3}{\dot{E}_3 \dot{M}_3} = 1,10 \Rightarrow \dot{E}_3 = 1,10 \dot{R}_3\end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned}\dot{R}_3 &= 92,82 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{E}_3 &= 102,10 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}\end{aligned}$$

Estágio 4:

$$\begin{aligned}\dot{R}_{n-1} &= \dot{S}_n \text{ então } \dot{R}_3 = \dot{S}_4 \\ \dot{S}_4 &= 92,82 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \dot{R}_3 + \dot{S}_4 &= \dot{M}_4 = \dot{R}_4 + \dot{E}_4 = 185,64 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \\ \frac{\dot{E}_4}{\dot{R}_4} &= \frac{\dot{R}_4 \dot{M}_4}{\dot{E}_4 \dot{M}_4} = 1,07 \Rightarrow \dot{E}_4 = 1,07 \dot{R}_4\end{aligned}$$

$$\dot{R}_4 = 89,68 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\dot{E}_4 = 95,96 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

A vazão total de extrato (\dot{E}) pode ser obtida como a somatória das vazões de extrato obtidas em cada estágio teórico:

$$\dot{E} = \dot{E}_1 + \dot{E}_2 + \dot{E}_3 + \dot{E}_4 = 405,86 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Da leitura direta do diagrama de equilíbrio líquido-líquido, é possível obter as composições, em ácidos graxos livres, das correntes de extrato obtidas em cada estágio teórico:

$$Y_{AE_1} = 0,052$$

$$Y_{AE_2} = 0,025$$

$$Y_{AE_3} = 0,012$$

$$Y_{AE_4} = 0,005$$

Assim, a composição média, em ácidos graxos livres, da corrente global de extratos é dada por:

$$Y_{AE} = \frac{\sum_{n=1}^4 \dot{E}_n Y_{AE_n}}{\dot{E}} = 0,023$$

em que n representa o número do estágio, variando de um até número total de estágios teóricos $N = 4$.

Respostas: Serão necessários quatro estágios para se obter uma concentração de ácidos graxos livres no refinado menor que 0,005 g/100 g.

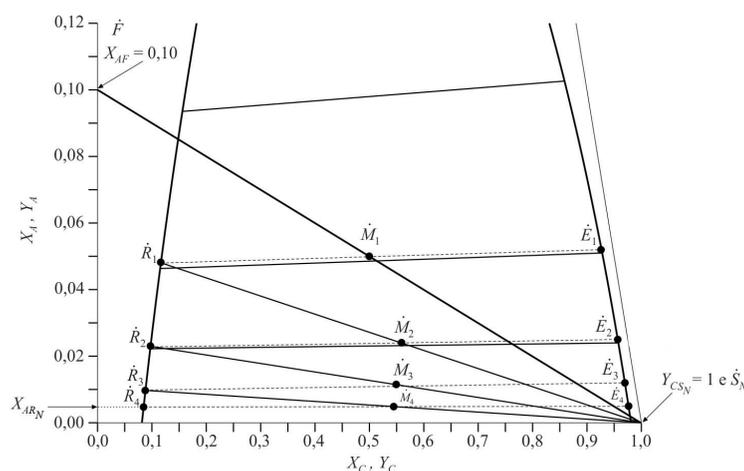


Figura 19.21 Diagrama de fases indicando o cálculo de um extrator de correntes cruzadas.

Em processos de extração que necessitam de múltiplos estágios, além da configuração em corrente cruzada discutida anteriormente, pode-se utilizar a configuração contracorrente, na qual as correntes de alimentação e solvente entram em lados opostos do extrator. De fato, extratores contracorrente são os mais usados industrialmente, pois permitem uma melhor distribuição da força motriz de transferência de massa quando comparados com extratores com correntes cruzadas. Por essa razão, para extrair a mesma quantidade de soluto, extratores contracorrente, como o representado no Exemplo 19.3, empregam uma menor quantidade de solvente, ou então, alternativamente, para a mesma quantidade total de solvente necessitam de um menor número de estágios, do que extratores com correntes cruzadas.

EXEMPLO 19.3

Nesse caso, a corrente $\dot{F} = 100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ composta por um óleo vegetal com 10 g / 100 g de ácidos graxos livres é misturada com $300 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol puro (\dot{S}) no lado oposto do extrator, ou seja, as correntes de extrato e refinado escoam em contracorrente. O fluxograma do processo está esquematizado na Figura 19.22. As correntes de refinado e extrato que deixam cada estágio do extrator estão em situação de equilíbrio. Determine o número de estágios para que a fração mássica de ácidos graxos livres (A) na corrente \dot{R}_N seja menor ou igual a 0,005. OBS: O processo ocorre a pressão e temperatura constantes.

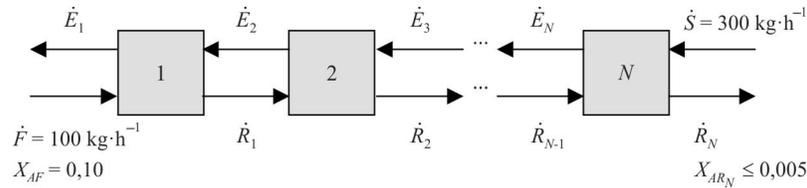


Figura 19.22 Esquema simplificado do processo: extrator contracorrente.

Solução

Note que as correntes \dot{R}_N e \dot{E}_1 deixam o extrator em equilíbrio com as correntes \dot{E}_N e \dot{R}_1 , respectivamente. Assim, \dot{E}_1 está em equilíbrio com \dot{R}_1 , \dot{E}_2 com \dot{R}_2 , ..., \dot{E}_N com \dot{R}_N .

Realizando-se o balanço global de massa para todo o extrator, tem-se:

$$\dot{F} + \dot{S} = \dot{M} = \dot{R}_N + \dot{E}_1 = 400 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

em que \dot{M} representa a corrente total de mistura correspondente ao extrator como um todo.

Os balanços de massa para cada estágio podem ser escritos como:

Estágio 1:

$$\dot{E}_1 + \dot{R}_1 = \dot{F} + \dot{E}_2 \Rightarrow \dot{E}_1 - \dot{F} = \dot{E}_2 - \dot{R}_1$$

Estágio 2:

$$\dot{E}_2 + \dot{R}_2 = \dot{R}_1 + \dot{E}_3 \Rightarrow \dot{E}_2 - \dot{R}_1 = \dot{E}_3 - \dot{R}_2$$

...

Estágio N:

$$\dot{E}_N + \dot{R}_N = \dot{R}_{N-1} + \dot{S} \Rightarrow \dot{E}_N - \dot{R}_{N-1} = \dot{S} - \dot{R}_N$$

Agrupando as equações dos balanços de massa, percebe-se que a diferença entre as vazões mássicas das correntes interestágios, ou seja, a diferença entre as vazões das correntes que se cruzam entre dois estágios consecutivos é constante.

$$\dot{E}_1 - \dot{F} = \dot{E}_2 - \dot{R}_1 = \dot{E}_3 - \dot{R}_2 = \dots = \dot{E}_N - \dot{R}_{N-1} = \dot{S} - \dot{R}_N = \dot{\Delta}$$

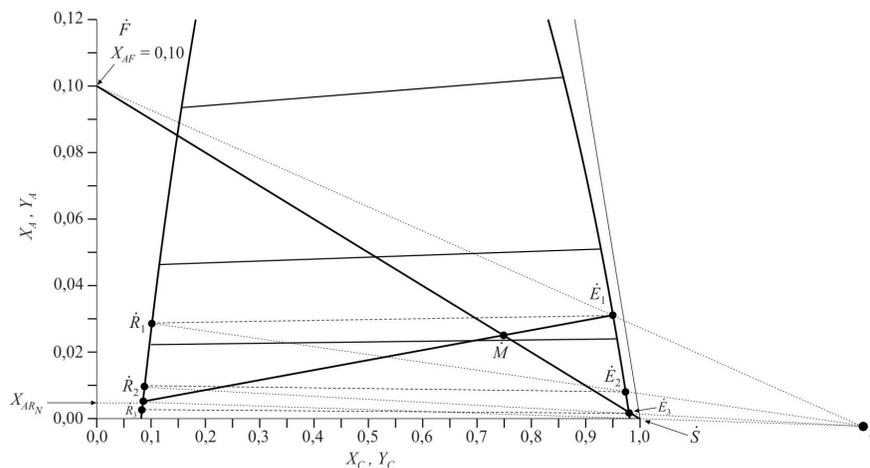


Figura 19.23 Diagrama de fases indicando os cálculos de um extrator contracorrente.

Pode-se atribuir, dessa maneira, o nome de corrente delta, representada por $\dot{\Delta}$, a essa vazão fictícia associada à diferença entre as vazões de extrato e refinado que escoam entre os mesmos dois estágios consecutivos.

Do agrupamento das equações de balanço de massa, observa-se que:

$$\dot{E}_1 - \dot{F} = \dot{\Delta} \Rightarrow \dot{F} + \dot{\Delta} = \dot{E}_1$$

Assim, o ponto \dot{E}_1 está localizado sobre o segmento de reta que liga os pontos \dot{F} e $\dot{\Delta}$.

Analogamente, $\dot{S} - \dot{R}_N = \dot{\Delta} \Rightarrow \dot{R}_N + \dot{\Delta} = \dot{S}$. Dessa relação, observa-se que o ponto relativo à vazão \dot{S} está localizado no segmento de reta que liga os pontos relativos às vazões \dot{R}_N e $\dot{\Delta}$. Portanto, pode-se deduzir que o ponto $\dot{\Delta}$ está localizado na interseção do prolongamento das retas que passam por \dot{F} e \dot{E}_1 (segmento $\overline{\dot{E}_1\dot{F}}$) e por \dot{R}_N e \dot{S} (segmento $\overline{\dot{R}_N\dot{S}}$).

Nesse exemplo o objetivo principal é o cálculo do número de estágios necessários para se obter uma corrente de refinação com, no máximo, 0,5 g/100 g de ácidos graxos livres. Como nos exemplos anteriores, primeiramente deve-se localizar o ponto de mistura \dot{M} no diagrama de equilíbrio (Figura 19.23). Note, no entanto, que no extrator contracorrente o ponto de mistura \dot{M} está associado ao balanço de massa em torno do extrator como um todo, não a estágios específicos. Já no exemplo anterior (extrator com correntes cruzadas), os pontos de mistura estavam associados a estágios específicos (\dot{M}_1 , \dot{M}_2 etc.).

A localização do ponto \dot{M} no diagrama de fases pode ser realizada aplicando-se a regra da alavanca ou por meio do cálculo do balanço de massa. No diagrama, unindo-se os pontos \dot{F} e \dot{S} , obtendo-se o comprimento do segmento $\overline{\dot{F}\dot{S}}$ e considerando-se:

$$\frac{\overline{\dot{F}\dot{M}}}{\overline{\dot{F}\dot{S}}} = \frac{\dot{S}}{\dot{M}}$$

$$\dot{M} = \dot{F} + \dot{S} = 100 + 300 = 400 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Assim:

$$\frac{\overline{\dot{F}\dot{M}}}{\overline{\dot{F}\dot{S}}} = \frac{\dot{S}}{\dot{M}} = \frac{300}{400} = \frac{3}{4}$$

Se a localização do ponto de mistura \dot{M} , for realizada pelo balanço, os balanços de massa para os componentes A e C devem ser escritos como:

$$X_{AM} = \frac{X_{AF}\dot{F} + Y_{AS}\dot{S}_1}{\dot{M}} \quad X_{AM} = 0,025$$

$$X_{CM} = \frac{X_{CF}\dot{F} + Y_{CS}\dot{S}_1}{\dot{M}} \quad X_{CM} = 0,750$$

Do balanço global de massa para o extrator contracorrente, tem-se:

$$\dot{F} + \dot{S} = \dot{M} = \dot{R}_N + \dot{E}_1$$

Assim, as correntes \dot{R}_N e \dot{E}_1 são necessariamente alinhadas pelo balanço de massa. Dessa maneira, o ponto \dot{M} está localizado sobre o segmento de reta que une os pontos \dot{R}_N e \dot{E}_1 ($\overline{\dot{R}_N\dot{E}_1}$). Portanto, unindo-se os pontos \dot{R}_N e \dot{M} e prolongando a reta até a curva binodal, pode-se encontrar o ponto \dot{E}_1 .

De acordo com a Figura 19.23, nota-se que a corrente \dot{E}_1 sai do estágio 1 em situação de equilíbrio com a corrente \dot{R}_1 . Dessa maneira, existe uma linha de amarração no diagrama de fases que liga as correntes de saída \dot{R}_1 e \dot{E}_1 . A partir dessa informação, pode-se localizar o ponto \dot{R}_1 sobre a parte da curva binodal referente à fase refinado. Nessa etapa, pode-se utilizar um diagrama de distribuição para se determinar a composição da corrente de refinado em equilíbrio com a composição da corrente de extrato (Figura 19.24).

A partir deste momento, os cálculos relativos ao estágio 2 somente serão possíveis se for levada em conta a informação referente à vazão fictícia $\dot{\Delta}$, a qual foi definida, por meio de balanço de massa, também como $\dot{E}_2 - \dot{R}_1 = \dot{\Delta}$. De fato, tem-se que a corrente delta pode ser obtida por $\dot{S} - \dot{R}_N = \dot{\Delta}$ ou por $\dot{E}_1 - \dot{F} = \dot{\Delta}$, ou ainda, em termos gerais, por $\dot{\Delta} = \dot{E}_{N+1} - \dot{R}_N$, para $N \geq 1$, onde N representa o número do estágio considerado.

Desse modo, somente com a localização do ponto $\dot{\Delta}$ será possível a localização do ponto \dot{E}_2 sobre a curva binodal, uma vez que \dot{E}_2 está localizado sobre o segmento que une \dot{R}_1 e $\dot{\Delta}$ ($\overline{\dot{R}_1\dot{\Delta}}$). Deve-se, portanto, encontrar o ponto $\dot{\Delta}$, que é a interseção das extrapolações das linhas $\overline{\dot{E}_1\dot{F}}$ e $\overline{\dot{R}_N\dot{S}}$ (Figura 19.23). Pelo balanço de massa, os pontos \dot{F} , \dot{E}_1 e $\dot{\Delta}$ e os pontos \dot{R}_N , \dot{S} e $\dot{\Delta}$ estão alinhados, como comentado anteriormente. Assim, $\dot{E}_1 - \dot{F} = \dot{S} - \dot{R}_N = \dot{\Delta}$.

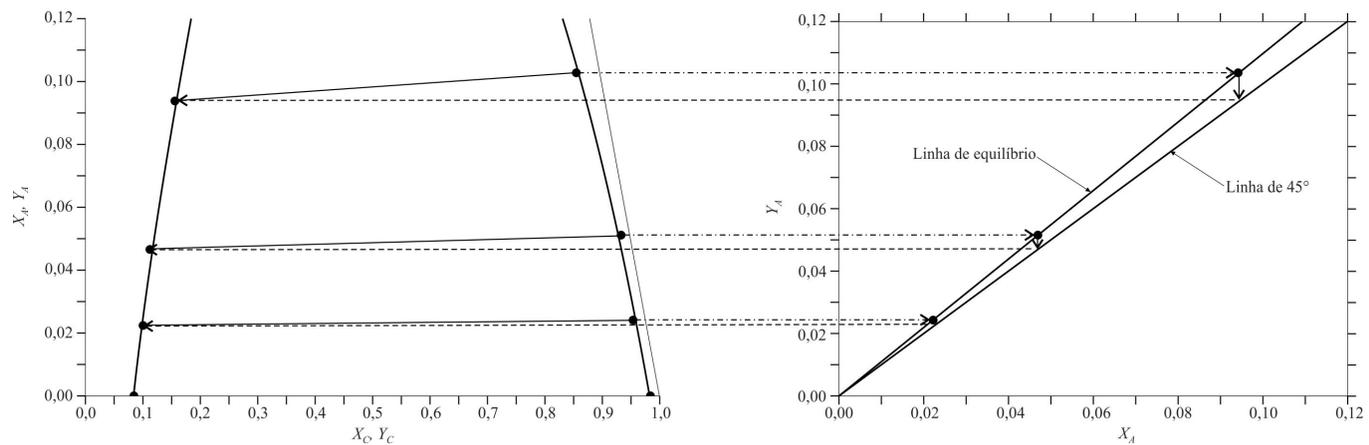


Figura 19.24 Diagrama de equilíbrio e diagrama de distribuição para o sistema ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C).

Após a localização do ponto \dot{E}_2 , via segmento $\overline{\dot{R}_1\dot{\Delta}}$, deve-se utilizar a relação de equilíbrio para localizar o ponto \dot{R}_2 , ou seja, \dot{R}_2 será localizado sobre a curva binodal com base na linha de amarração que une as correntes de saída do estágio 2 (\dot{R}_2 e \dot{E}_2).

Esse procedimento, balanço de massa interestágio via ponto $\dot{\Delta}$ e relação de equilíbrio via utilização das linhas de amarração, deve ser repetido até que se obtenha uma corrente de refinado com fração mássica em ácidos graxos livres $X^{AR_N} \leq 0,005$. Nesse exemplo, são necessários três estágios para se atingir a condição requerida na corrente final de refinado.

Finalmente, as vazões mássicas das correntes de extrato, \dot{E}_1 , e refinado, $\dot{R}_{N=3}$ ou \dot{R}_3 , podem ser obtidas utilizando-se a regra da alavanca associada à equação de balanço de massa global:

$$\dot{E}_1 + \dot{R}_3 = \dot{M} = 400 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\frac{\overline{\dot{R}_3\dot{M}}}{\overline{\dot{E}_1\dot{M}}} = \frac{\dot{E}_1}{\dot{R}_3} = 3,3 \Rightarrow \dot{E}_1 = 3,3\dot{R}_3$$

Assim,

$$\dot{R}_{N=3} = 93,02 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \text{ e } \dot{E}_1 = 306,98 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Respostas: Serão necessários três estágios para se obter uma concentração de ácidos graxos livres no refinado menor que 0,005 g/100 g.

Como pode ser observado, o extrator em contracorrente permitiu o alcance da condição requerida em apenas três estágios de equilíbrio, contra quatro estágios requeridos pelo extrator de correntes cruzadas. Além disso, a vazão de solvente empregada no extrator contracorrente foi menor que a vazão total de solvente utilizada no extrator com correntes cruzadas. De fato, para que a transferência de massa ocorra, é fundamental que haja uma diferença de concentração entre as correntes que são introduzidas no extrator. A configuração contracorrente proporciona maior diferença média de concentrações entre essas correntes do que o extrator de correntes cruzadas.

19.5.2 Vazão mínima de solvente

Nos Exemplos 19.1 a 19.3, foram apresentados métodos gráficos para o cálculo de extratores líquido-líquido. Esse procedimento de cálculo estágio a estágio pressupõe a existência de uma vazão de solvente, a qual, dada a alimentação a ser processada no equipamento, deve garantir que as correntes alimentadas em cada estágio do extrator estejam distantes da condição de equilíbrio. Dessa maneira, haverá em cada estágio a força motriz necessária para a transferência de massa, a qual levará as correntes de saída do estágio considerado à condição de equilíbrio. No entanto, se a quantidade de solvente for seguidamente diminuída, a força motriz de transferência de massa em cada estágio também diminuirá e a quantidade de soluto transferida em cada um cairá correspondentemente, exigindo um número bem maior de estágios para que a quantidade total de soluto a ser transferida no equipamento possa ser alcançada. No limite, se a vazão de solvente for diminuída ainda mais, a seguinte situação pode ocorrer: em alguma parte do equipamento as correntes que deveriam entrar em um estágio podem se encontrar quase em uma

situação de equilíbrio, de modo que no máximo uma quantidade infinitesimal de soluto poderá ser transferida nesse estágio e um número de estágios tendendo ao infinito será requerido para realizar a transferência da quantidade total de soluto desejada.

De fato, se certa vazão mínima de solvente for escolhida, a separação só será possível se um número de estágios tendendo a um valor infinito for utilizado.

Em termos práticos deve-se selecionar uma vazão de solvente acima desse valor mínimo, garantindo-se a força motriz em cada estágio (gradiente de concentração em relação ao equilíbrio para as correntes alimentadas nesse estágio) para que a transferência de massa seja possível. No procedimento descrito no Exemplo 19.3, para o cálculo do número de estágios no extrator contracorrente, fica claro que se a extensão de qualquer reta a partir do ponto operacional Δ (linha de operação) coincidir com uma linha de amarração, serão necessários infinitos estágios para se alcançar a separação especificada. A razão entre as vazões de solvente (\dot{S}) e de alimentação (\dot{F}) tem influência direta nesse comportamento. Para entender o efeito da relação de vazões \dot{S}/\dot{F} , considere a Figura 19.23 e admita que as concentrações referentes à alimentação \dot{F} , solvente \dot{S} e refinado \dot{R}_N sejam conhecidas. Nesse caso, quanto menor a relação \dot{S}/\dot{F} , mais próximo do valor de concentração de \dot{F} estará o ponto \dot{M} . Consequentemente, o ponto \dot{E}_1 estará localizado mais acima (ou seja, o extrato estará mais concentrado, pois se empregou uma vazão menor de solvente), elevando o número de estágios do equipamento acima do valor $N = 3$ indicado na Figura 19.23 e deslocando o ponto Δ para regiões mais à direita e distantes do diagrama de equilíbrio. Reduções adicionais da vazão de solvente aumentarão ainda mais o número de estágios e deslocarão o ponto Δ em direção a $+\infty$. Como as linhas de amarração do diagrama de equilíbrio da Figura 19.23 têm uma pequena inclinação positiva (coeficiente de distribuição do soluto um pouco maior do que a unidade), a vazão de solvente pode ainda ser diminuída adicionalmente, com o ponto Δ migrando para as regiões à esquerda do diagrama de equilíbrio, bem mais distante desse diagrama e próximo a $-\infty$. Só para determinado valor de vazão de solvente próximo dessa última situação é que alguma das linhas de operação que passam pelo ponto Δ (linhas de balanço de massa associadas a cada um dos estágios) também coincidirão com uma linha de amarração, gerando desse modo o número infinito de estágios, correspondente ao mínimo teoricamente possível de vazão de solvente.

No exemplo da Figura 19.23, por causa da inclinação das linhas de amarração, pode-se deduzir que o ponto Δ associado à vazão mínima de solvente, Δ_{\min} , está localizado à esquerda do diagrama e em uma posição muito distante do gráfico, tornando difícil o cálculo com exatidão da vazão mínima correspondente \dot{S}_{\min} . Dessa maneira, para facilitar a demonstração do procedimento de cálculo da vazão mínima de solvente, vamos utilizar o exemplo da Figura 19.25.

No diagrama de fases genérico mostrado na Figura 19.25, as linhas de amarração apresentam inclinação negativa (valores de coeficiente de distribuição menores do que a unidade, Equação 19.3). Sabe-se que a região de interesse do processo de extração está delimitada pelos valores de composições da alimentação (\dot{F}) e da corrente de refinado (\dot{R}_N) (composições máxima e mínima de soluto, respectivamente). Existem infinitas linhas de amarração nessa região entre \dot{F} e \dot{R}_N , uma das quais deve coincidir, em termos de inclinação, com uma linha de operação do equipamento, resultando em um número infinito de estágios necessário para a referida extração e permitindo, assim, obter a vazão mínima de solvente.

Para se determinar a linha de operação que coincide com alguma das linhas de amarração deve-se, primeiramente, traçar no diagrama de fases a linha inferior associada ao ponto Δ , a saber, o segmento de reta $\overline{\dot{R}_N\dot{S}}$. Em seguida, devem-se prolongar as linhas de amarração localizadas na região de interesse, ou seja, abaixo da composição de alimentação, até que essas interceptem o segmento $\overline{\dot{R}_N\dot{S}}$. Obtemos desse procedimento diversos pontos Δ referentes a diferentes quantidades de solvente colocadas em contato com a alimentação \dot{F} . O ponto de interseção com $\overline{\dot{R}_N\dot{S}}$ que corresponde à vazão mínima de solvente (\dot{S}_{\min}) é nomeado de Δ_{\min} e será o ponto Δ mais próximo do ponto \dot{S} . Note que, quanto mais à di-

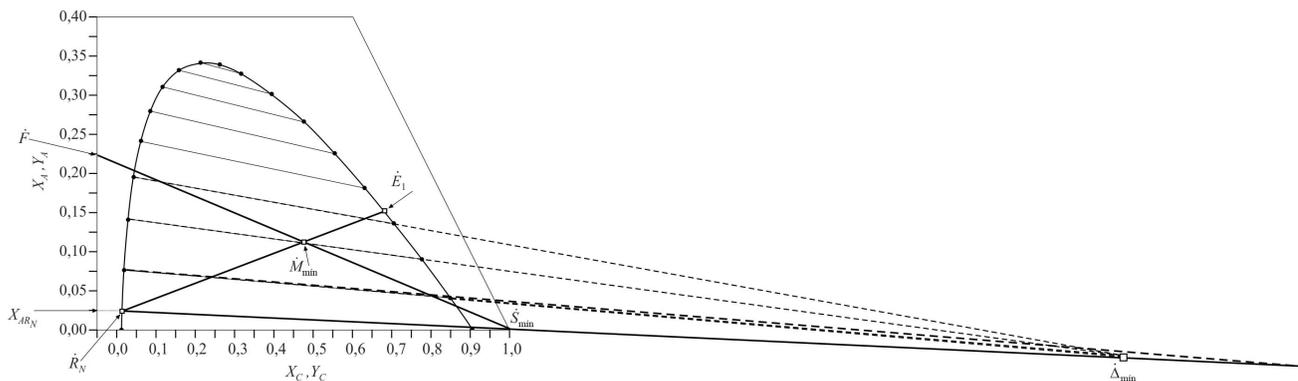


Figura 19.25 Diagrama de equilíbrio genérico com o procedimento de cálculo da vazão mínima de solvente.

reita um desses pontos $\hat{\Delta}$ estiver, menor será a vazão de solvente correspondente; logo, essa vazão será menor que aquela associada ao ponto $\hat{\Delta}_{\min}$ que está localizado mais próximo do ponto \hat{S} . Uma vez que esse ponto $\hat{\Delta}_{\min}$ mais próximo do ponto \hat{S} já está associado a um número infinito de estágios e à vazão mínima de solvente, qualquer ponto $\hat{\Delta}$ relacionado com uma vazão ainda menor torna a separação desejada impossível, mesmo que se empregue, hipoteticamente, um equipamento com número infinito de estágios.

Uma vez localizado o ponto correspondente ao $\hat{\Delta}_{\min}$, esse deve ser ligado ao ponto \hat{F} para que seja localizado, sobre o ramo à direita da curva binodal, o ponto correspondente ao $\hat{E}_{1\min}$, ou seja, a composição da corrente de extrato gerada pela mistura de \hat{F} e \hat{S}_{\min} . A interseção entre as retas $\overline{\hat{R}_N \hat{E}_{1\min}}$ e $\overline{\hat{F} \hat{S}_{\min}}$ fornecerá a localização do ponto \hat{M}_{\min} , ou seja, o ponto de mistura gerado pela mistura das correntes \hat{F} e \hat{S}_{\min} .

Com a localização do ponto \hat{M}_{\min} conhecida, pode-se determinar o valor da vazão mínima de solvente pela regra da alavanca ou pelo balanço de massa. Pela regra da alavanca, tem-se que:

$$\frac{\dot{S}_{\min}}{\dot{F}} = \frac{\overline{\hat{F} \hat{M}_{\min}}}{\overline{\hat{M}_{\min} \hat{S}_{\min}}} \quad (19.16)$$

Por outro lado, pelo balanço global de massa, tem-se que:

$$\dot{F} + \dot{S}_{\min} = \dot{M}_{\min} \quad (19.17)$$

Escrevendo o balanço para o componente C , obtém-se:

$$F X_{CF} + \dot{S}_{\min} Y_{CS_{\min}} = \dot{M}_{\min} X_{CM_{\min}} \quad (19.18)$$

Rearranjando:

$$\frac{\dot{S}_{\min}}{\dot{F}} = \frac{X_{CF} - X_{CM_{\min}}}{X_{CM_{\min}} - X_{CS_{\min}}} \quad (19.19)$$

Na prática, devem ser utilizados valores de \dot{S} sempre superiores ao \dot{S}_{\min} calculado. Por outro lado, devem-se evitar vazões muito elevadas de solvente, seja porque isso aumenta o diâmetro do equipamento de extração (para que esse possa suportar maiores vazões) ou, então, porque eleva os custos de recuperação do solvente a partir das correntes de extrato e refinado. Em adição, deve-se considerar que acima de determinado valor de vazão de solvente o ponto de mistura \hat{M} correspondente pode cair fora da região de miscibilidade parcial, impossibilitando a separação por extração líquido-líquido.

No Exemplo 19.4 é apresentado o procedimento de cálculo da vazão mínima de solvente para um sistema composto por ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C) (Figura 19.26). Nesse diagrama as linhas de amarração apresentam inclinação positiva (valores de coeficiente de distribuição maiores do que a unidade, Equação 19.3).

EXEMPLO 19.4

Considere uma corrente $\dot{F} = 100 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ composta por um óleo vegetal com 8 g/100 g de ácidos graxos livres. Deseja-se calcular qual é o mínimo valor admissível para a vazão de solvente (\dot{S}), etanol puro, que deve ser utilizada para se obter uma corrente de refinado (\hat{R}_N) com composição em ácidos graxos livres de, no máximo, 0,005 (expressa em fração mássica). OBS: O processo ocorre a pressão e temperatura constantes.

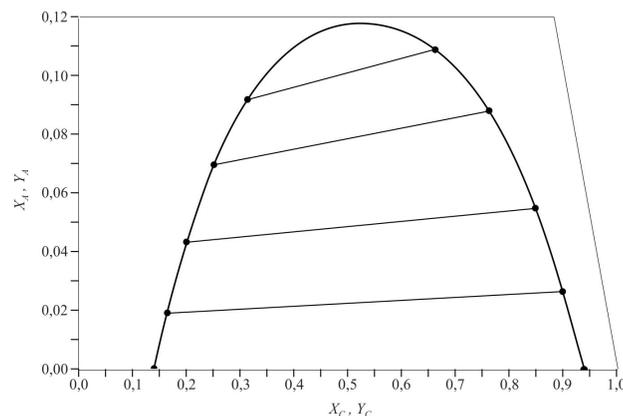


Figura 19.26 Diagrama de equilíbrio para o sistema ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C).

Solução

No diagrama apresentado na Figura 19.26 devem-se marcar os pontos \dot{F} , \dot{R}_N , e \dot{S} referentes às composições da alimentação, refinado e solvente. Após esse procedimento, a linha inferior associada ao ponto $\dot{\Delta}$ pode ser traçada, sendo o segmento de reta $\overline{\dot{R}_N \dot{S}}$ estendido para o lado esquerdo do diagrama. Em seguida, devem-se prolongar as linhas de amarração localizadas na região de interesse, ou seja, abaixo da composição de alimentação, até que essas interceptem o segmento $\overline{\dot{R}_N \dot{S}}$. O ponto de interseção com $\overline{\dot{R}_N \dot{S}}$ que corresponde à vazão mínima de solvente (\dot{S}_{\min}) é nomeado de $\dot{\Delta}_{\min}$ e será o ponto $\dot{\Delta}$ mais distante do ponto \dot{S} , uma vez que nesse exemplo de cálculo as linhas de amarração apresentam inclinação positiva (Figura 19.27).

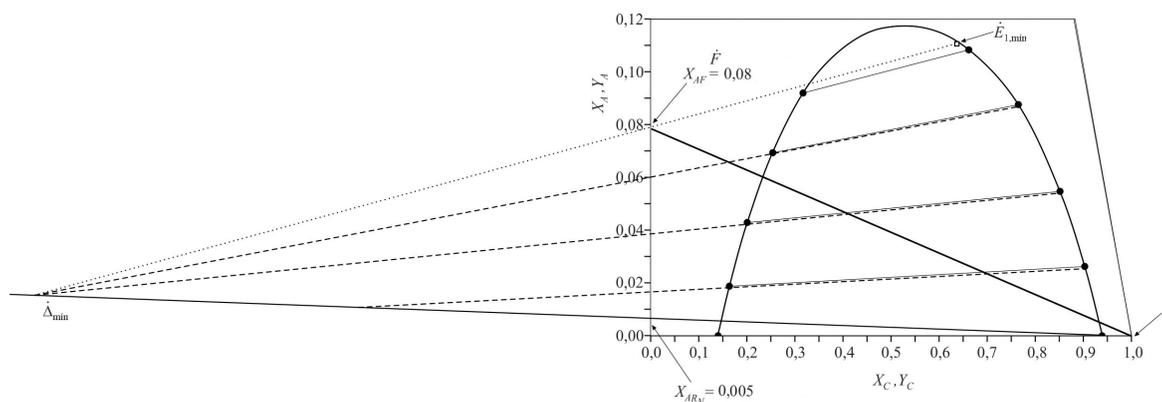


Figura 19.27 Diagrama de equilíbrio para o sistema ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C) com o procedimento de cálculo da vazão mínima de solvente (parte 1).

Uma vez localizado o ponto correspondente ao $\dot{\Delta}_{\min}$, este deve ser ligado ao ponto \dot{F} para que seja localizado o ponto correspondente ao $\dot{E}_{1\min}$, sobre o ramo à direita da curva binodal, $\dot{E}_{1\min}$, ou seja, a composição da corrente de extrato gerada pela mistura de \dot{F} e \dot{S}_{\min} . A interseção entre as retas $\overline{\dot{R}_N \dot{E}_{1\min}}$ e $\overline{\dot{F} \dot{S}_{\min}}$ (Figura 19.28) fornecerá a localização do ponto \dot{M}_{\min} , ou seja, o ponto de mistura gerado pela mistura das correntes \dot{F} e \dot{S}_{\min} .

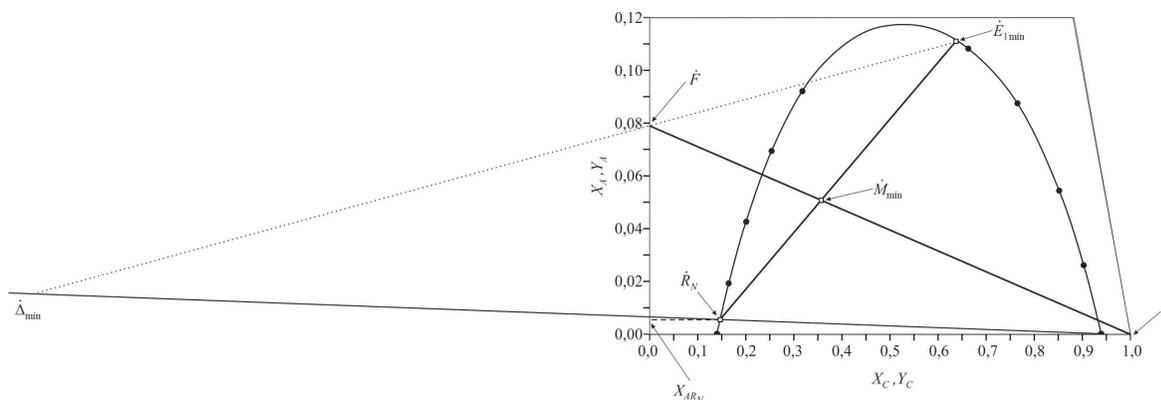


Figura 19.28 Diagrama de equilíbrio para o sistema ácidos graxos livres (A) + óleo vegetal (B) + etanol (C) com o procedimento de cálculo da vazão mínima de solvente (parte 2).

Com a localização do ponto \dot{M}_{\min} conhecida, pode-se determinar o valor da vazão mínima de solvente pela regra da alavanca:

$$\frac{\dot{S}_{\min}}{\dot{F}} = \frac{\overline{\dot{F} \dot{M}_{\min}}}{\overline{\dot{M}_{\min} \dot{S}_{\min}}} = 0,57$$

$$\frac{\dot{S}_{\min}}{100} = 0,57$$

Desse modo, \dot{S}_{\min} pode ser calculado, sendo igual a 57 kg·h⁻¹.

Respostas: o valor mínimo admissível para a vazão do etanol puro é de 57 kg·h⁻¹.

Nos exemplos apresentados, 19.1 a 19.4, foram discutidos os procedimentos para o cálculo de vazões e composições das correntes de saída de extratores simples (Exemplo 19.1), procedimentos para o cálculo do número de estágios de contato de um extrator de correntes cruzadas (Exemplo 19.2) e contracorrente (Exemplo 19.3), e procedimento para o cálculo da vazão mínima de solvente (Exemplo 19.4). Nesses casos, os procedimentos de cálculo foram realizados utilizando-se diagramas retangulares e os exemplos consideraram sistemas genéricos com miscibilidade parcial entre o diluente e solvente.

Se for considerada uma situação limite na qual diluente e solvente são totalmente imiscíveis e o soluto (único composto que se transfere) apresenta-se em concentração muito baixa (solução diluída), pode ser aplicado um procedimento de cálculo simplificado para o cálculo do número de estágios bem como da vazão mínima de solvente.

Nesse caso, dada a hipótese de solução diluída, a transferência de massa do soluto não modifica as vazões das fases, ou seja, a vazão de refinado é praticamente igual à de alimentação e a vazão da corrente de extrato é praticamente igual à vazão de solvente.

Considerando-se um extrator em contracorrente como o esquematizado na Figura 19.22, pode-se escrever o balanço de massa global como:

$$\dot{F} + \dot{S} = \dot{R}_N + \dot{E}_1 \quad (19.20)$$

Pode-se escrever o balanço de massa para o componente A considerando que

$$\dot{F} \cong \dot{R}_N \quad (19.21)$$

e

$$\dot{S} \cong \dot{E}_1 \quad (19.22)$$

$$\dot{R}_N X_{AS} + \dot{E}_1 Y_{AS} = \dot{R}_N X_{AR_N} + \dot{E}_1 Y_{AE_1} \quad (19.23)$$

Rearranjando a equação, obtém-se:

$$\frac{\dot{R}_N}{\dot{E}_1} = \frac{(Y_{AE_1} - Y_{AS})}{(X_{AF} - X_{AR_N})} \quad (19.24)$$

Ou então

$$\frac{\dot{F}}{\dot{S}} = \frac{(Y_{AE_1} - Y_{AS})}{(X_{AF} - X_{AR_N})} \quad (19.25)$$

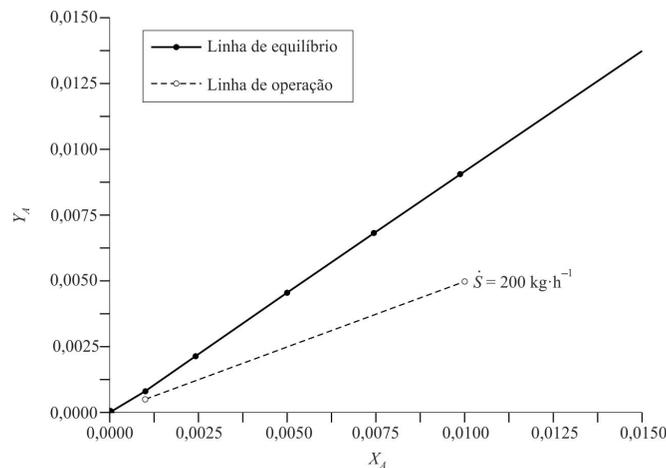


Figura 19.29 Diagrama de distribuição para o sistema genérico soluto (A) + diluente (B) + solvente (C): linha de operação com vazão de solvente igual a 200 kg·h⁻¹.

Desse modo, obtém-se uma única linha de operação para todo o equipamento, a qual possui inclinação \dot{R}_N/\dot{E}_1 ou, de forma equivalente, \dot{F}/\dot{S} .

A Figura 19.29 apresenta um diagrama de distribuição para um sistema genérico composto por soluto (A) + diluente (B) + solvente (C). Nessa figura, pode-se observar a curva de equilíbrio, a qual é construída com base na composição de cada linha de amarração e representa a concentração de soluto na fase rica em solvente Y_A em função de sua concentração na fase rica em diluente X_A . Por outro lado, a curva de operação mostrada na figura foi obtida por meio da ligação de dois pontos relativos à composição do componente A nos extremos do extrator, considerando nesse caso as entradas e saídas das fases ricas em solvente e diluente. De fato, a linha de operação corresponde à representação gráfica da reta indicada pela Equação 19.23. O uso desse tipo de procedimento será ilustrado na solução do Exemplo 19.5 a seguir.

EXEMPLO 19.5

Considere que a Figura 19.29 represente os dados de um extrator no qual uma corrente $\dot{F} = 100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, composta por diluente e 1 g/100 g de soluto, seja misturada, em contracorrente, com $200 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de solvente (\dot{S}), o qual contém 0,05 g/100 g de soluto. Deseja-se calcular o número de estágios teóricos do extrator para se obter uma corrente de refinado com 0,1 g/100 g de soluto e, posteriormente, verificar se o valor da corrente de solvente pode ser diminuído, calculando-se para isso a vazão mínima de solvente.

Solução

Considerando que diluente e solvente são imiscíveis e admitindo-se para o teor de soluto em questão que a solução possa ser considerada diluída, a concentração de soluto no extrato pode ser calculada via balanço de massa representado pela Equação 19.24.

$$Y_{AE_1} \cong \frac{\dot{F}}{\dot{S}} = (X_{AF} - X_{AR_N}) + Y_{AS} = \frac{100}{200}(0,01 - 0,001) + 0,0005 = 0,005$$

Note que um cálculo de balanço do soluto sem aproximação resultaria em $Y_{AE_1} = 0,004982$, o que corresponde a um desvio de 0,36 %, gerado pelo cálculo aproximado. Após o cálculo, localiza-se no diagrama de distribuição o par cartesiano referente à composição de A na corrente de refinado \dot{R}_N e no solvente \dot{S} , $(X_{AR_N}; Y_{AS}) = (0,001; 0,0005)$, e o outro par cartesiano referente à composição de A na corrente de alimentação \dot{F} e na corrente de extrato \dot{E}_1 $(X_{AR_N}; Y_{AE_1}) = (0,01; 0,005)$. Esse tipo de diagrama também é conhecido como diagrama de McCabe-Thiele.

O diagrama de McCabe-Thiele pode ser utilizado para se estimar o número de estágios teóricos necessários para se obter determinada extração do soluto, como serão mostrados previamente nos casos de separação por destilação e absorção (Figura 19.30). Por meio da Figura 19.30 é possível visualizar que são necessários cinco estágios teóricos no processo de extração considerado. Note que, no caso de cinco estágios teóricos, a concentração de composto A no refinado X_{AR_5} vai ser um pouco menor do que o valor de X_{AR_N} utilizado no balanço global. Todos os métodos gráficos para cálculo do número de estágios costumam gerar essa pequena inconsistência entre o balanço global, expresso na linha de operação, e os balanços estágio a estágio, expressos na linha traçada na forma de uma escada. No cálculo de equipamentos via computador isso é facilmente resolvido por meio de uma sequência de iterações utilizadas no programa computacional, a qual acaba por compatibilizar os balanços estágio a estágio com o balanço global. No caso do cálculo gráfico isso exigiria realizar novos gráficos como o da Figura 19.30, com uma pequena redução no valor de X_{AR_N} e, em consequência, um pequeno aumento em Y_{AE_1} até que $X_{AR_5} \cong X_{AR_N}$. O efeito disso sobre o número de estágios é, geralmente, nenhum, de modo que esse permanece $N = 5$, mas as composições de saída de cada estágio costumam sofrer pequenas alterações de valor. Note que essa pequena inconsistência também pode ocorrer no cálculo de extratores empregando o diagrama de equilíbrio em coordenadas retangulares, como no caso da Figura 19.23.

Nas Figuras 19.29 e 19.30, nota-se que a distância entre as curvas de equilíbrio e operação denota a extensão da força motriz da transferência de massa, ou seja, o gradiente de concentração. Assim, quanto menor a inclinação da curva de operação, maior o gradiente de concentração.

Pode-se observar que a razão entre a vazão de solvente (\dot{S}) e a vazão de alimentação (\dot{F}) tem influência direta na inclinação da curva de operação (Figura 19.31). Nota-se que à medida que a vazão de solvente é aumentada, a separação é facilitada, porém são obtidas soluções de extrato cada vez mais diluídas. Por outro lado, fica claro que para as vazões de solvente menores do que $150 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, mantendo-se a vazão de alimentação fixa em $100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, a inclinação da curva de operação se aproxima da inclinação da curva de equilíbrio.

Dessa maneira, pode-se inferir que existe um valor mínimo de vazão de solvente (\dot{S}_{min}) para o qual a curva de operação intercepta a curva de equilíbrio (ponto P, Figura 19.32).

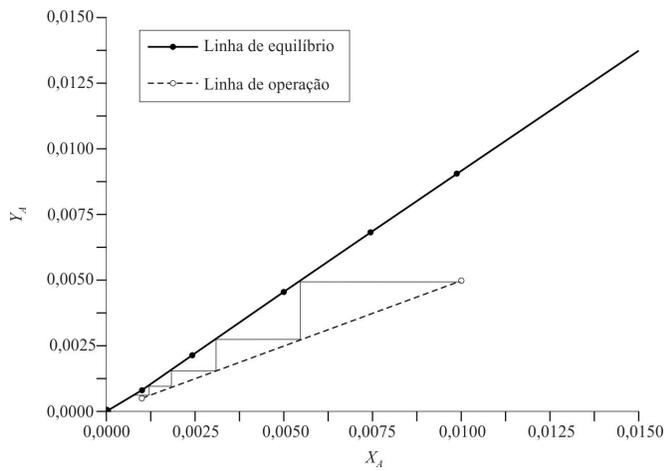


Figura 19.30 Diagrama de distribuição para o sistema genérico soluto (A) + diluente (B) + solvente (C): cálculo do número de estágios por meio do método de McCabe-Thiele.

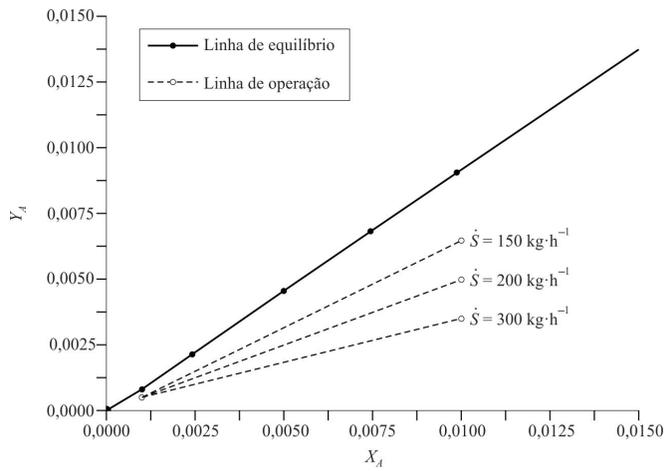


Figura 19.31 Diagrama de distribuição para o sistema genérico soluto (A) + diluente (B) + solvente (C): linhas de operação com diferentes vazões de solvente.

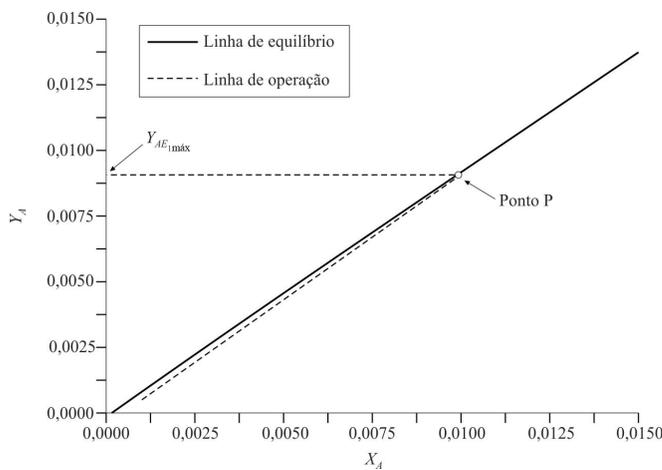


Figura 19.32 Diagrama de distribuição para o sistema genérico soluto (A) + diluente (B) + solvente (C): linha de operação para cálculo de vazão de solvente mínima.

De fato, se uma quantidade mínima de solvente é misturada à alimentação \dot{F} , a partir desse contato será gerada uma corrente de extrato \dot{E}_1 com composição Y_{AE1max} , ou seja, aquela de maior composição em A. Mantendo-se a hipótese de solução diluída, o valor de \dot{S}_{min} pode ser obtido pelo balanço de massa do soluto, uma vez obtido pelo gráfico o valor de Y_{AE1max} . Para o valor de $Y_{AE1max} = 0,0091$ correspondente ao ponto P na Figura 19.32 tem-se:

$$\dot{S}_{min} \cong \frac{(X_{AF} - X_{AR_N})}{(Y_{AE1max} - Y_{AS})} = \frac{100(0,01 - 0,001)}{(0,0091 - 0,0005)} = 104,7 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

Vale ressaltar que essa metodologia de cálculo via diagrama de McCabe-Thiele, tanto para estimativa do número de estágios assim como para estimativa de \dot{S}_{min} , pode ser amplamente aplicada para o caso de processos de extração utilizando líquidos completamente imiscíveis com concentração muito baixa de soluto (solução diluída). Nesse caso, a admissão das igualdades $\dot{S} = \dot{E}_1$ e $\dot{F} = \dot{R}_N$ possibilita uma boa aproximação.

No caso do diluente e solvente serem imiscíveis, mas o soluto apresentar concentração não muito baixa (solução não diluída), essa metodologia será aplicável somente se os cálculos forem realizados em base livre de soluto, como indicado pelo conjunto de equações a seguir.

$$\dot{F}_i = \dot{F}(1 - X_{AF}) \tag{19.26}$$

$$\dot{R}_{iN} = \dot{R}_N(1 - X_{AR_N}) \tag{19.27}$$

$$\dot{S}_i = \dot{S}(1 - X_{AS}) \quad (19.28)$$

$$\dot{E}_{i1} = \dot{E}(1 - Y_{AE_1}) \quad (19.29)$$

$$\bar{X}_{AF} = \frac{X_{AF}}{(1 - X_{AF})} \quad (19.30)$$

$$\bar{X}_{AR_N} = \frac{X_{AR_N}}{(1 - X_{AR_N})} \quad (19.31)$$

$$\bar{Y}_{AS} = \frac{Y_{AS}}{(1 - Y_{AS})} \quad (19.32)$$

$$\bar{Y}_{AE_1} = \frac{Y_{AE_1}}{(1 - Y_{AE_1})} \quad (19.33)$$

nas quais \dot{F}_i representa a vazão de alimentação em base livre do soluto, ou seja, representa exclusivamente a vazão de diluente. Da mesma maneira, \dot{S}_i expressa a vazão exclusivamente de solvente, sem contabilizar qualquer soluto presente. Se diluente e solvente são totalmente imiscíveis, eles não se transferem ao longo de todo o extrator, de modo que $\dot{F}_i = \dot{R}_{iN}$ e $\dot{S}_i = \dot{E}_{i1}$. As vazões totais ao longo do equipamento mudam exclusivamente por causa da transferência de soluto. Assim, as vazões contabilizadas em base livre do soluto que se transfere mantêm-se constantes. De fato, a consideração de diluente e solvente completamente imiscíveis significa que, do ponto de vista da transferência de massa, tais compostos se comportariam como inertes. \bar{X}_{AF} , \bar{X}_{AR_N} , \bar{Y}_{AS} e \bar{Y}_{AE_1} representam as composições de soluto das diversas correntes, também expressas em base livre do próprio soluto.

Empregando-se essas novas variáveis, as equações de balanço do soluto podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\frac{\dot{R}_{iN}}{\dot{E}_{i1}} = \frac{(\bar{Y}_{AE_1} - \bar{Y}_{AS})}{(\bar{X}_{AF} - \bar{X}_{AR_N})} \quad (19.34)$$

Ou então

$$\frac{\dot{F}_i}{\dot{S}_i} = \frac{(\bar{Y}_{AE_1} - \bar{Y}_{AS})}{(\bar{X}_{AF} - \bar{X}_{AR_N})} \quad (19.35)$$

As duas equações anteriores representam retas e, nesse caso, o cálculo do número de estágios bem como da vazão mínima é viável em um diagrama tipo McCabe-Thiele, mas o mesmo deve necessariamente empregar unidades de concentração em base livre de soluto, tanto para a linha de operação como para a curva de equilíbrio.

Utilizando essa última abordagem para o Exemplo 19.5, obtêm-se os seguintes resultados: $\bar{Y}_{AE_1} = 0,005007$, que corresponde a $\bar{Y}_{AE_1} = 0,004982$ em base total, e $\dot{S}_{i\min} = 103,40 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, que corresponde a $\dot{S}_{\min} = 103,45 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ em base total, mas o número total de estágios na primeira parte do problema não sofre qualquer alteração ($N = 5$).

Respostas: O número de estágios teóricos é cinco.

No caso de sistemas com miscibilidade parcial, as vazões ao longo do extrator se modificam tanto pela transferência de soluto, como pela transferência de quantidades de diluente e de solvente. Assim, a utilização desse procedimento deixa de ser válida, podendo ser empregado como uma estimativa inicial, tanto para o número de estágios como para a vazão mínima de solvente. Posteriormente, o cálculo gráfico correto poderá ser realizado utilizando o diagrama triangular, mas agora com maior facilidade, pois já se dispõem de estimativas iniciais dos valores.

19.6 EXERCÍCIOS

1. Represente graficamente, utilizando coordenadas retangulares, os dados de equilíbrio dos sistemas apresentados nas tabelas a seguir. Represente, também, a curva de distribuição (Y_{AE} versus X_{AR}) para os sistemas.

Dados de equilíbrio para o sistema metanol
(A) – água (B) – dietiléter (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
1,32	8,18	90,50	12,03	85,12	2,85
15,39	11,33	73,28	17,48	76,10	6,42
19,44	13,05	67,51	23,97	64,00	12,03
24,30	17,10	58,60	27,60	55,00	17,40
28,16	21,64	50,20	30,15	46,00	23,85

Fonte: Merzougui, Hasseine, Kabouche e Korichi (2011).

Dados de equilíbrio para o sistema propanol
(A) – água (B) – diclorometano (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
1,86	6,04	92,10	0,23	99,33	0,44
7,76	6,37	85,87	0,54	98,99	0,47
26,57	11,43	62,00	3,42	96,00	0,58
35,92	19,08	45,00	5,07	94,00	0,93
40,05	28,45	31,50	5,02	93,95	1,03
42,50	32,30	25,20	5,90	93,00	1,10

Fonte: Merzougui, Hasseine, Kabouche e Korichi (2011).

2. Considere os dados de equilíbrio apresentados nas tabelas do exercício anterior. Determine em cada caso o coeficiente de distribuição (k_i) para o soluto A, o coeficiente de distribuição para o componente B, e a seletividade, β_{AB} , para cada linha de amarração, representando-a em função da concentração de A na fase aquosa.
3. Considere que uma solução com 45 g/100 g de piridina em água, vazão de 7500 kg·h⁻¹, deve ser submetida a um processo de extração contínuo, configurado em contracorrente utilizando-se como solvente clorobenzeno puro. O processo de extração deve ser conduzido até que se obtenha uma corrente de refinado com concentração final de 2,5 g/100 g, de piridina. Os dados de equilíbrio estão apresentados nas tabelas a seguir. Determine: (i) a vazão mínima de clorobenzeno; (ii) assumindo uma vazão de solvente 25 % maior que a vazão mínima determinada no item (i), calcule: o número de estágios teóricos necessários para a realização do processo de separação; a concentração final da fase extrato; as vazões das correntes de extrato e refinado.

Dados de solubilidade (curva binodal) para o sistema piridina
(A) – água (B) – clorobenzeno (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
0,00	0,05	99,95	53,05	18,06	28,79
10,50	0,65	88,85	54,20	20,35	25,45
15,60	0,90	83,50	54,95	22,25	22,80
18,58	1,17	80,25	55,60	23,80	20,60
27,20	1,80	71,00	55,80	25,15	19,05
30,00	2,50	67,50	55,68	28,90	15,42
36,50	4,50	59,00	55,00	32,55	12,45

Continua

Continuação

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
39,40	5,85	54,75	52,70	38,90	8,40
41,20	6,80	52,00	48,40	45,85	5,75
43,58	8,22	48,20	40,75	56,40	2,85
46,40	10,60	43,00	39,40	58,00	2,60
48,02	12,38	39,60	31,31	67,50	1,19
50,16	14,54	35,30	22,60	77,00	0,40
51,60	16,05	32,35	0,00	99,92	0,08

Dados adicionais para a construção das linhas de amarração
[g/100 g]

FASE EXTRATO		FASE RAFINADO	
A		A	
	11,05		5,02
	18,95		11,05
	24,10		18,90
	28,60		25,50
	31,55		36,10
	35,05		44,95
	40,60		53,20

Fonte: Peake e Thompson (1952).

- [Respostas: (i) $5290 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$; (ii) quatro estágios; $Y_{AE_1} = 0,325$, $Y_{BE_1} = 0,025$, $Y_{CE_1} = 0,65$; $\dot{E}_1 = 4018 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ $\dot{R}_N = 10095 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$]
4. Considere que $1500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de uma solução de limoneno com $5 \text{ g}/100 \text{ g}$ de linalol deve ser submetida a um processo de extração utilizando-se $2500 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de etanol hidratado como solvente. A corrente de refinado obtida da primeira extração deve passar por nova extração, também com etanol hidratado, em quantidade igual à massa do refinado; esse processo deve prosseguir até que o refinado final apresente $0,5 \text{ g}/100 \text{ g}$, em massa, de linalol. Utilize os dados de equilíbrio apresentados na tabela a seguir. Determine: (i) utilizando diagrama com coordenadas retangulares, quantos estágios teóricos são necessários para a referida separação; (ii) qual a quantidade total de solvente que deve ser empregada no processo de extração; (iii) o número de estágios teóricos necessários para a realização do processo de separação utilizando um equipamento contínuo, configurado em contracorrente.

Dados de equilíbrio para o sistema linalol
(A) – limoneno (B) – etanol hidratado (C) [g/100 g]

FASE RICA EM LIMONENO			FASE RICA EM ETANOL		
A	B	C	A	B	C
0,00	97,25	2,75	0,00	2,24	97,76
1,58	94,55	3,87	1,49	2,97	95,54
2,61	92,80	4,59	2,11	3,40	94,50
5,71	87,09	7,20	3,97	3,50	92,53
12,41	74,31	13,28	7,03	5,05	87,92
19,25	57,90	22,84	9,11	5,17	85,72

[Respostas: (i) três estágios; (ii) $\dot{S} = 5433 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$; (iii) três estágios]

5. Com base nos dados de equilíbrio apresentados nas tabelas a seguir, responda as seguintes questões: (i) em média, qual dos solventes é mais seletivo para separar o ácido láctico da água?; (ii) qual o solvente mais indicado para possibilitar a obtenção de uma corrente de extrato com 40 g/100 g de ácido láctico a partir de uma solução concentrada de ácido láctico em água? Fundamente sua resposta; (iii) sabendo-se que, ao se misturar 75 kg de uma solução 5 g/100 g de ácido láctico e 95 g/100 g de água com 65 kg de solução 30 g/100 g de ácido láctico e 70 g/100 g álcool isoamílico a 25 °C formam-se duas fases líquidas em equilíbrio, determine a quantidade (em kg) das soluções formadas e suas respectivas composições mássicas.

Dados de solubilidade (curva binodal) para o sistema ácido láctico (A) – água (B) – álcool isoamílico (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
0,00	9,75	90,25	0,00	97,52	2,48
23,80	23,80	52,40	7,41	89,86	2,73
31,40	47,70	20,90	10,99	86,23	2,78
			14,50	82,46	3,04
			21,20	75,30	3,50
			28,90	64,90	6,20

Dados adicionais para a construção das linhas de amarração [g/100 g]

FASE EXTRATO	FASE RAFINADO
A	A
3,00	5,54
6,21	10,83
9,70	15,80
14,40	21,60
20,20	27,30
24,90	30,40
28,30	31,10

Fonte: Weiser e Geankoplis (1955).

Dados de solubilidade para o sistema ácido láctico (A) – água (B) – octanol (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
2,08	4,07	93,85	5,89	93,85	0,26
4,56	4,61	90,83	12,07	87,62	0,31
7,18	4,85	87,97	19,82	79,81	0,37
9,25	5,01	85,74	25,05	74,55	0,40
13,20	5,38	81,42	33,74	65,82	0,44

Fonte: Sahin, Kirbaslar e Bilgin (2009).

[Respostas: (iii) $E = 62$ kg, $R = 78$ kg, $Y_{AE} = 0,13$, $Y_{BE} = 0,07$, $Y_{CE} = 0,70$, $X_{AR} = 0,20$, $X_{BR} = 0,78$, $X_{CR} = 0,02$]

6. Uma solução de água-ácido láctico, com 40 g/100 g de ácido láctico e vazão de 100 kg·h⁻¹, deve ser extraída continuamente e em contracorrente com 1-octanol puro até uma composição final na corrente de refinado de 5 g/100 g de ácido láctico (veja

os dados de equilíbrio na tabela do Exercício 5). Determine: (i) a vazão mínima de solvente necessária para o processo; (ii) para uma vazão de $300 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de solvente, quantos estágios ideais serão necessários para realizar a referida operação?

[Respostas: (i) $\dot{S}_{\min} = 217 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$; (ii) cinco estágios]

7. A desacidificação de óleos vegetais pode ser realizada por extração líquido-líquido. Considere os diagramas de equilíbrio, a 25°C , para os sistemas compostos por ácidos graxos livres (*A*), óleo vegetal (*B*) e etanol anidro (*C*), e ácidos graxos livres (*A*), óleo vegetal (*B*) e etanol com $5 \text{ g}/100 \text{ g}$ de água (*C*) (veja as figuras a seguir). Compare os dois solventes do ponto de vista da seletividade, do coeficiente de distribuição do soluto e do tamanho da região de separação de fases. Qual entre os dois solventes testados é o melhor solvente? Qual o efeito da água no equilíbrio de fases? Fundamente suas respostas com valores dos parâmetros citados, seletividade e coeficiente de distribuição.

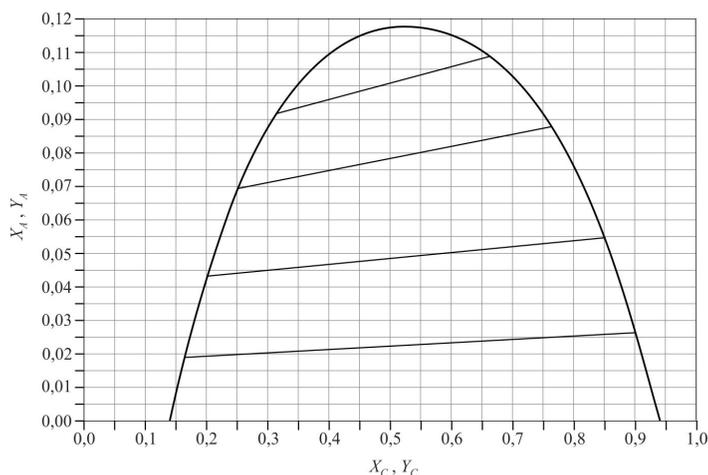


Diagrama de fases para o sistema ácidos graxos livres (*A*) + óleo vegetal (*B*) + etanol anidro (*C*).

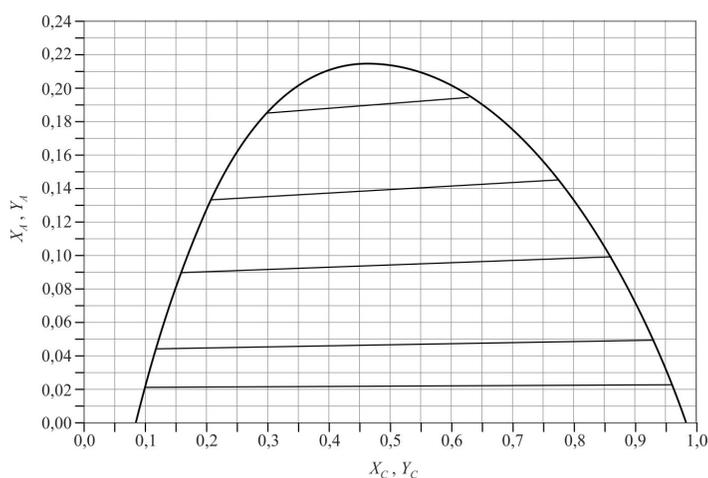


Diagrama de fases para o sistema ácidos graxos livres (*A*) + óleo vegetal (*B*) + etanol com 5% em massa de água (*C*).

8. Uma extração é realizada em um estágio de equilíbrio o qual é alimentado com 400 kg de uma solução contendo $35 \text{ g}/100 \text{ g}$ de ácido acético em água e 400 kg de éter isopropílico puro. Calcule as quantidades e composições do refinado e do extrato obtidos. Resolva algebricamente e, também, por meio da regra da alavanca. Qual a porcentagem de ácido acético recuperada no processo? (Veja os dados de equilíbrio na tabela a seguir.)

Dados de equilíbrio para o sistema ácido acético
(A) – água (B) – éter isopropílico (C) [g/100 g]

FASE RICA EM ÉTER			FASE RICA EM ÁGUA		
A	B	C	A	B	C
0,00	0,54	99,46	0,00	98,90	1,10
4,25	0,95	94,80	12,05	86,20	1,75
8,49	1,44	90,07	21,02	76,82	2,16
13,06	1,95	84,99	28,36	68,71	2,93
17,32	2,52	80,16	34,06	62,27	3,67
19,23	2,82	77,95	37,03	58,99	3,98
23,85	3,73	72,42	41,09	54,15	4,76
28,05	4,68	67,27	45,23	49,10	5,67
31,15	5,35	63,50	46,37	46,68	6,95
31,89	5,65	62,46	47,87	45,22	6,91

Fonte: Zhang et al. (2010).

[Respostas: $E_1 = 438$ kg; $R_1 = 362$ kg; $Y_{AE_1} = 0,110$, $Y_{BE_1} = 0,020$, $Y_{CE_1} = 0,870$, $X_{AR_1} = 0,250$, $X_{BR_1} = 0,725$, $X_{CR_1} = 0,025$; recuperação = 34,4 %]

9. Uma quantidade de 200 kg de um solvente misto contendo água, ácido acético e éter isopropílico, de composição desconhecida, são alimentados em um extrator de um único estágio com 280 kg de uma mistura contendo 40 g/100 g de ácido acético, 10% de água e 50 g/100 g de éter isopropílico. O extrato resultante, 320 kg, contém 29,5 g/100 g de ácido acético, 66,5 g/100 g de água e 4 g/100 g de éter isopropílico. Determine a composição do solvente misto alimentado ao extrator e a composição do refinado resultante. Use os dados de equilíbrio da tabela do Exercício 8, mas note que agora a mistura de alimentação é rica em éter isopropílico e, portanto, o solvente deverá necessariamente ser rico em água. Por esse motivo, deve-se alterar a nomenclatura usada na referida tabela, denominando a água composto C e o éter composto B, já que o ácido acético (composto A) será extraído de uma fase rica em éter para uma fase rica em água.

[Respostas: $Y_{AS} = 0,027$, $Y_{BS} = 0,017$, $Y_{CS} = 0,956$; $X_{AR_1} = 0,140$, $X_{BR_1} = 0,839$, $X_{CR_1} = 0,021$]

10. Água pura será utilizada para extrair ácido acético de uma solução com 400 kg contendo 25 g/100 g de ácido acético em éter isopropílico. Utilize os dados de equilíbrio da tabela do Exercício 8, levando em consideração a mesma questão de nomenclatura já indicada no Exercício 9, e calcule: (i) a porcentagem de ácido acético recuperada na fase aquosa se 400 kg de água pura forem utilizados como solvente em um extrator de um único estágio; (ii) a porcentagem global de recuperação de ácido acético se água pura for utilizada como solvente em um extrator de correntes cruzadas de quatro estágios (considere a utilização de 100 kg de água pura em cada estágio).

[Respostas: (i) 56,4 %; (ii) 66,8 %]

11. Uma mistura de vazão $1000 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ com 40 g/100 g de acetona em água deve ser submetida à extração contínua em um sistema em contracorrente usando como solvente 1,1,2-tricloroetano. O objetivo é obter uma corrente de refinado com 10 g/100 g de acetona. Utilize os dados de equilíbrio fornecidos na tabela a seguir e determine: (i) a vazão mínima de solvente; (ii) o número de estágios necessários para a realização da extração considerando uma vazão de solvente duas vezes a vazão de solvente mínima.

Dados de equilíbrio para o sistema acetona
(A) – água (B) – 1,1,2-tricloroetano (C) [g/100 g]

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
8,75	0,32	90,93	5,96	93,52	0,52
10,28	0,40	89,32	6,51	92,95	0,54
20,78	0,90	78,32	14,97	84,35	0,68
25,14	1,10	73,76	17,04	82,23	0,73

Continua

Continuação

FASE EXTRATO			FASE RAFINADO		
A	B	C	A	B	C
27,66	1,33	71,01	19,05	80,16	0,79
37,06	2,09	60,85	26,00	73,00	1,00
38,52	2,27	59,21	26,92	72,06	1,02
39,39	2,40	58,21	27,63	71,33	1,04
41,67	2,85	55,48	29,54	69,35	1,11
42,97	3,11	53,92	30,88	67,95	1,17
48,21	4,26	47,53	35,73	62,67	1,60
53,95	6,05	40,00	40,90	57,00	2,10
57,40	8,90	33,70	46,05	50,20	3,75
60,34	13,40	26,26	51,78	41,70	6,52

Fonte: Treybal, Weber e Daley (1946).

[Respostas: (i) $\dot{S}_{\min} = 250 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$; (ii) quatro estágios]

12. O destilado de uma coluna de destilação contém 45 g/100 g de álcool isopropílico, 50 g/100 g de éter isopropílico e 5% de água. A empresa pretende recuperar o éter contido nessa corrente por extração líquido-líquido em uma coluna utilizando água como solvente. A alimentação da coluna será introduzida pelo fundo da mesma enquanto a água será introduzida pelo topo, de modo que seja produzida uma fase rica em éter com, no máximo, 2,5 g/100 g de álcool. A fase rica em água deve ter uma concentração de, no mínimo, 20 g/100 g de álcool. Assuma que a relação entre a alimentação e o solvente é igual a 1:2 (em massa) e determine o número de estágios teóricos necessários para se realizar a dada separação (veja os dados de equilíbrio na tabela a seguir).

Dados de equilíbrio para o sistema álcool isopropílico
(A) – éter isopropílico (B) – água (C) [g/100 g]

FASE RICA EM ÉTER			FASE RICA EM ÁGUA		
A	B	C	A	B	C
2,80	96,40	0,80	6,90	1,00	92,10
5,80	93,00	1,20	9,80	1,20	89,00
8,40	90,10	1,50	11,90	1,20	86,90
11,90	86,10	2,00	13,40	1,20	85,40
14,50	82,80	2,70	15,00	1,20	83,80
19,70	76,30	4,00	16,30	1,30	82,40
22,90	72,10	5,00	17,00	1,40	81,60
28,80	64,20	7,00	18,80	0,90	80,30
35,60	54,20	10,20	20,70	1,50	77,80
40,60	45,40	14,00	23,60	2,30	74,10
44,40	36,90	18,70	25,90	2,90	71,20
45,50	31,50	23,00	28,00	3,70	68,30
45,70	25,30	29,00	30,70	4,70	64,60

Fonte: Frere (1949).

[Resposta: Três estágios]

19.7 BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid-mixtures: new expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ALBERTSSON, P. A. *Partition of cell particles and macromolecules*. Nova York: John Wiley, 1971.
- ALVES, J. G. L. F.; CHUMPITAZ, L. D. A.; SILVA, L. H. M.; FRANCO, T. T.; MEIRELLES, A. J. A. Partitioning of whey proteins, bovine serum albumin and porcine insulin in aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B.*, v. 743, p. 235-239, 2000.
- ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A. J. A. Pretreatment of corn oil for physical refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 75, p. 1411-1415, 1998.
- ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o "Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal". *Diário Oficial da União*, 23 set. 2005.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of linalool + ethanol + water, water + ethanol + limonene, and limonene + linalool + water systems. *J. Sol. Chem.*, v. 33, p. 561-569, 2004a.
- _____; _____. Phase stability of the system limonene + linalool + 2-aminoethanol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 226, p. 121-127, 2004b.
- _____; _____. Propanediols for separation of citrus oil: liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + (1,2-propanediol or 1,3-propanediol). *Fluid Phase Equilib.*, v. 211, p. 129-140, 2003.
- _____; _____. MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M. Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 83, p. 366-370, 2005.
- _____; _____. RODRÍGUEZ, O. Essential oil terpenes by extraction using organic solvents or ionic liquids. *AIChE J.*, v. 52, p. 2089-2097, 2006.
- _____; _____. Liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperatures. *Chem. Eng. J.*, v. 89, p. 223-227, 2002.
- AZEVEDO, E. G.; MATOS, H. A. Phase equilibria of ethene + limonene and ethene + cineole from 285 K to 308 K and pressures to 8 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, v. 83, p. 193-2002, 1993.
- BARYEH, E. A. Effects of palm oil processing parameters on yield. *J. Food Eng.*, v. 48, p. 1-6, 2000.
- BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 44, p. 1360-1364, 1999.
- CHÁFER, A.; DE LA TORRE, J.; MUÑOZ, R.; BURGUE, M. C. Liquid-liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 238, p. 72-76, 2005.
- CHÁFER, A.; MUÑOZ, R.; BURGUE, M. C.; BERNA, A. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H₂O. *Fluid Phase Equilib.*, v. 224, p. 251-256, 2004.
- CHARARA, Z. N.; WILLIAMS, J. W.; SCHMIDT, R. H.; MARSHALL, M. R. Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. *J. Food Sci.*, v. 57, p. 963-972, 1992.
- DUGO, P.; MONDELLO, L.; BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; BREEN, D. G. P. A.; DUGO, G. Deterpenation of sweet orange and lemon essential oils with supercritical carbon dioxide using silica gel as an adsorbent. *Flavour Frag. J.*, v. 10, p. 51-58, 1995.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). *Subsidiary legislation 231.41*. Extraction solvents for foodstuffs (Regulations), 1999.
- FRANCHESCHI, E.; GRINGS, M. B.; FRIZZO, C. D.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilib.*, v. 226, p. 1-8, 2004.
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. *Vapor-liquid equilibrium using Unifac*. Amsterdã: Elsevier, 1977.
- FRERE, F. J. Ternary system diisopropyl ether-isopropyl alcohol-water at 25° C. *Ind. Eng. Chem.*, v. 41, p. 2365-2367, 1949.
- GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. *Liquid-liquid extraction equipment*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
- GONÇALVES, C. B. *Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado*. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004. 153 f.
- _____; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 221, p. 139-150, 2004.
- HAMM, W. Liquid-liquid extraction in the food industry. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H.; HANSON, C. *Handbook of solvent extraction*. Nova York: John Wiley and Sons, 1983. p. 593-597.
- _____. Liquid-liquid extraction in food processing. In: THORNTON, J. D. *Science and practice of liquid-liquid extraction*. Oxford: Clarendon Press, 1992. v. 2, cap. 4, p. 309-352.

- HARTMAN, L. *Tecnologia moderna da indústria de óleos vegetais*. Campinas: Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 1971. p. 330.
- KERTES, A. S.; KING, C. J. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. *Biotechn. Bioeng.*, v. 28, p. 269-282, 1986.
- KIM, K. H.; HONG, H. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.*, v. 164, p. 107-115, 1999.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, T. *Prediction of vapor-liquid equilibrium by the Asog method*. Amsterdã: Elsevier, 1979.
- LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 60, p. 347A-351A, 1983.
- LIMA, A. S.; ALEGRE, R. M.; MEIRELLES, A. J. A. Partitioning of pectinolytic enzymes in polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two-phase systems. *Carbohydr. Polym.*, v. 50, p. 63-68, 2002.
- LINTOMEN, L.; PINTO, R. T. P.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A.; MACIEL, M. R. W. Liquid-liquid equilibrium of the water plus citric acid plus short chain alcohol plus tricaprylin system at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 546-550, 2001.
- LO, T. C. Commercial Liquid-liquid extraction equipment. In: SCHWEITZER, P. A. *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. Nova York: McGraw-Hill, 1997. parte 1, seq. 1.10, p. 1-449-1-518.
- MARCOS, J. C.; FONSECA, L. P.; RAMALHO, M. T.; CABRAL, J. M. S. Partial purification of penicillin acylase from *Escherichia coli* in poly(-ethylene glycol)-sodium citrate aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B.*, v. 734, p. 15-22, 1999.
- MEIRELES, M. A. A.; NIKOLOV, Z. L. Extraction and fractionation of essential oils with liquid carbon dioxide. In: CHARALAMBOUS, G. (Ed.). *Spices, herbs, and edible fungi*. Amsterdã: Elsevier Science, 1994. p. 171-199.
- MERZOUGUI, A; HASSEINE, A; KABOUCHE, A; KORICHI, M. LLE for the extraction of alcohol from aqueous solutions with diethyl ether and dichloromethane at 293.15 K, parameter estimation using a hybrid genetic based approach. *Fluid Phase Equilib.*, v. 309, p. 161-167, 2011.
- MOYLER, D. A.; STEPHENS, M. A. Counter current deterpenation of cold pressed weat orange peel oil. *Perf. Flav.*, v. 17, p. 37-38, 1992.
- NEWSHAM, D. M. T. Liquid-liquid equilibria. In: THORNTON, J. D. *Science and practice of liquid-liquid extraction*. Oxford: Clarendon Press, 1992. v. 1, cap. 1, p. 1-39.
- OWUSU-YAM, J.; MATHEWS, R. F.; WEST, P. F. Alcohol deterpenation of orange oil. *J. Food Sci.*, v. 51, p. 1180-1182, 1986.
- PEAKE, J. S.; THOMPSON JR., K. E. Four ternary liquid systems involving monochlorobenzene: phase equilibria and tie line data. *Ind. Eng. Chem.*, v. 44, p. 2439-2441, 1952.
- PINA, C. G.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of corn oil by solvent extraction in a perforated rotating disc column. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 77, p. 553-559, 2000.
- PRATT, H. R. C.; BAIRD, M. H. I. Axial dispersion. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. *Handbook of solvent extraction*. Nova York: John Wiley & Sons, 1983. p. 199-247.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.
- RODRIGUES, C. E. C. *Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-líquido*. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004. 221 f.
- _____; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 238, p. 193-203, 2007.
- SAHIN, S.; KIRBASLAR, I.; BILGIN, M. (Liquid + liquid) equilibria of (water + lactic acid + alcohol) ternary systems. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 41, p. 97-102, 2009.
- SARTORATTO, A.; MACHADO, A. L. M.; DELARMELINA, C.; FIGUEIRA, G. M.; DUARTE, M. C. T.; REHDER, V. L. G. Composition and antimicrobial activity of essential oils from aromatic plants used in Brazil. *Braz. J. Microbiol.*, v. 35, p. 275-280, 2004.
- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Bovine serum albumin, -lactoalbumin and -lactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydr. Polym.*, v. 42, p. 279-282, 2000.
- _____; _____. Phase equilibrium in aqueous mixtures of maltodextrin with polypropylene glycol. *Carbohydr. Polym.*, v. 46, p. 267-274, 2001.
- _____; _____. COIMBRA, J. R. Equilibrium behavior of poly(ethylene glycol) + potassium phosphate + water two-phase systems at various pH and temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 42, p. 398-401, 1997.
- THOMOPOULOS, C. Méthode de desacidification des huiles par solvant sélectif. *Rev. Fran. Corps Gras.*, v. 18, p. 143-150, 1971.
- TREYBAL, R. E. *Liquid extraction*. Cingapura: McGraw-Hill, 1963. cap. 2, p. 5-55.
- _____. *Mass transfer operations*. Cingapura: McGraw-Hill, 1980. parte 3, cap. 10. p. 477-561.

_____; WEBER, L. D.; DALEY, J. F. The system acetone - water-1,1,2-trichloroethane - ternary liquid and binary vapor equilibria. *Ind. Eng. Chem.*, v. 38, p. 817-821, 1946.

TRUJILLO-QUIJANO, J. A. *Aproveitamento integral do óleo de palma*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

VERNAU, J.; KULA, M. R. Extraction of proteins from biological raw material using aqueous polyethylene glycol: citrate phase systems. *Biotechnol. Appl. Bioc.*, v. 12, p. 397-404, 1990.

WANKAT, P. C. *Separation process engineering*. Boston: Prentice-Hall, 2007. cap. 13-14, p. 424-489.

WEISER, R. B.; GEANKOPLIS, C. J. Lactic acid purification by extraction. *Ind. Eng. Chem.*, v. 47, p. 858-863, 1955.

YANKOV, D.; MOLINIER J.; ALBET, J.; MALMARYB, G.; KYUCHOUKOV, G. Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane. *Biochem. Eng. J.*, v. 21, p. 63-71, 2004.

ZASLAVSKY, B. Y. *Aqueous two-phase partitioning*. Nova York: Marcel Dekker, 1995.

ZHANG, H.; ZHANG, L.; GONG, Y.; LI, C.; ZHU, C. Liquid-liquid equilibria for the ternary system water (1) + acetic acid (2) + diisopropyl ether (3) at (293.15, 303.15, and 313,15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 5354-5358, 2010.