

**OP-III / PQI-3402**  
**Operações unitárias da indústria química**

**Introdução**

**Marcelo Seckler**

*Texto de apoio: cap 1 do Seader and Henley*

1

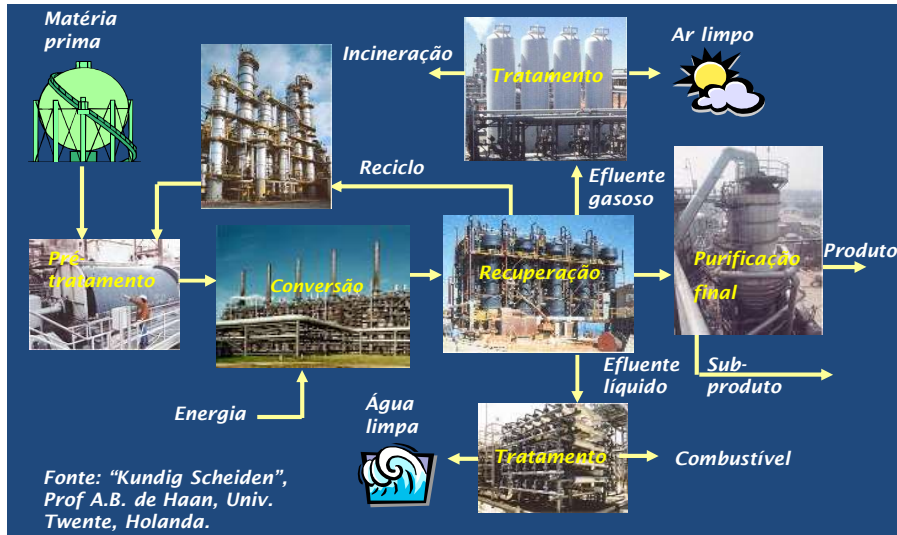
**Resumo**

- Papel de processos de separação na indústria química:
- Etapas de uma separação em sistema homogêneo
- Transporte baseado em diferenças dos componentes quanto a:
  - Propriedades termodinâmicas
  - Propriedades de transporte
- Indicadores para avaliar o desempenho da separação

2

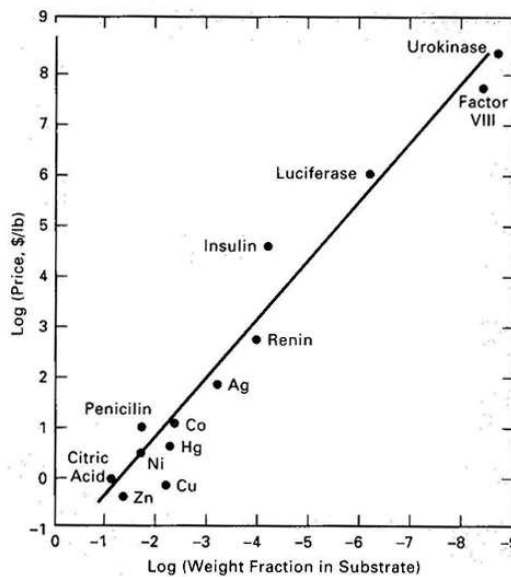
2

## Processo químico típico



3

## Efeito da concentração sobre o preço do produto



4

## Definições

• **Fase** refere-se à forma de organização das moléculas

- sólida (S), líquida (L), gasosa (G), vapor (V)

• **Sistemas homogêneos** contêm 1 fase, e

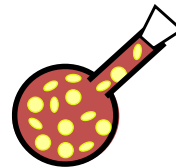
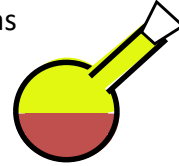
• **Sistemas heterogêneos** contêm 2 ou mais fases.

• Nos sistemas heterogêneos, as fases que os compõem são ditas **fases descontínuas** ou **dispersas**. Exemplos:

- emulsão de óleo em água      sistema L-L
- fumaça                              sistema S-G
- Lama                                 sistema L-S

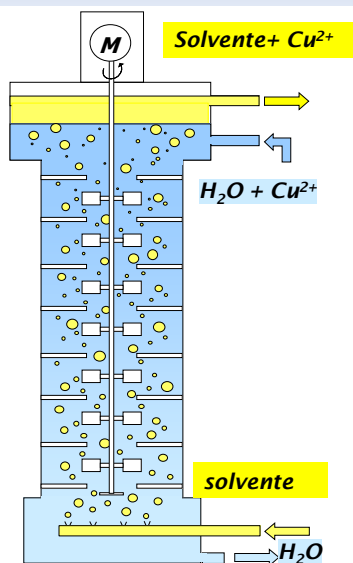
• **Componente:** um sistema é constituído por componentes, escolhidos arbitrariamente, podendo ser reais ou fictícios.

*Você citaria sistemas nos quais fases e componentes não são triviais?*



5

## Exemplo: extração líquido-líquido



• Alimentação:

- Solução aquosa rica em cobre
- Solvente orgânico puro

• Escoamento contra-corrente

• Saídas:

- Solução aquosa pobre em cobre
- Solvente rico em cobre
- $\text{Cu}^{2+}$  é transportado da fase aquosa para a fase orgânica

■ Fase principal: solução aquosa contendo  $\text{Cu}^{2+}$

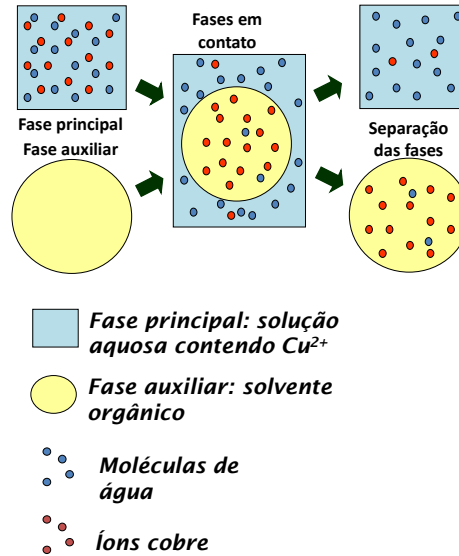
● Fase auxiliar: solvente orgânico

6

6

## Exemplo: extração líquido-líquido

- Etapas da separação:
  - Fases em contato
    - cobre é transportado da fase aquosa para a orgânica
    - Transporte de massa (TM) ocorre no sentido do equilíbrio termodinâmico (EQ)
  - Separação heterogênea
- Duas situações-limite:
  - TM é rápido → EQ controla
  - TM é lento → TM controla

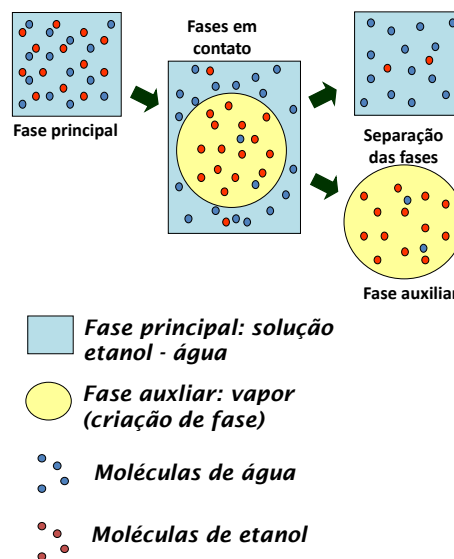
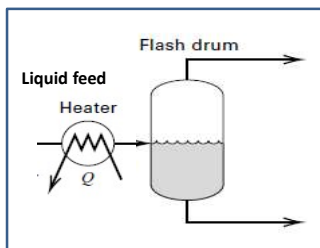


7

7

## Exemplo: separação flash

- Etapas da separação como antes, mas a fase auxiliar é criada, e não adicionada
- Fase vapor é mais rica em etanol que a fase líquida.
- Equilíbrio termodinâmico controla o processo: a pressão de vapor dos componentes na mistura ( $P_{\text{etanol}} > P_{\text{água}}$ )

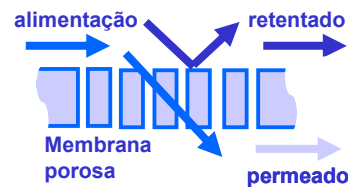
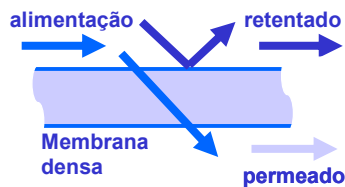


8

8

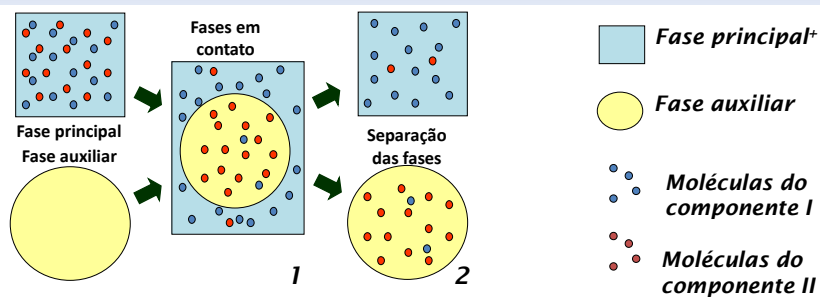
## Exemplo: separações com membranas

- Uma membrana é um filme semi-permeável
- Há passagem seletiva de moléculas através da membrana
- Fase principal: gás ou líquido a ser tratado
- Fase auxiliar: membrana
- Separação de fases é trivial
- Há diversas operações com membrana
- Membranas densas: há dissolução do componente na membrana e transporte através dela → EQ e TM
- Membranas porosas → apenas TM



9

## Etapas da operação de separação homogênea



Fase principal = corrente contendo os componentes a serem separados

Fase auxiliar = corrente adicionada ou criada no separador para promover a separação

Etapas da separação:

1. Contato entre as fases principal e auxiliar, para realizar o transporte de componentes entre as fases no sentido do equilíbrio termodinâmico
2. Separação heterogênea entre as fases principal e auxiliar

10

10

## Separação em sistemas homogêneos

- Princípio da separação: diferença em propriedades dos componentes a serem separados.
- Exemplos de propriedades a explorar:
  - Propriedades termodinâmicas: pressão de vapor, solubilidade, coeficiente de partição
  - Propriedades de transporte: difusividade, carga elétrica, etc.
- Ao entrar em contato com a fase auxiliar, alguns componentes são transportados em maior proporção que outros, assim efetuando a separação

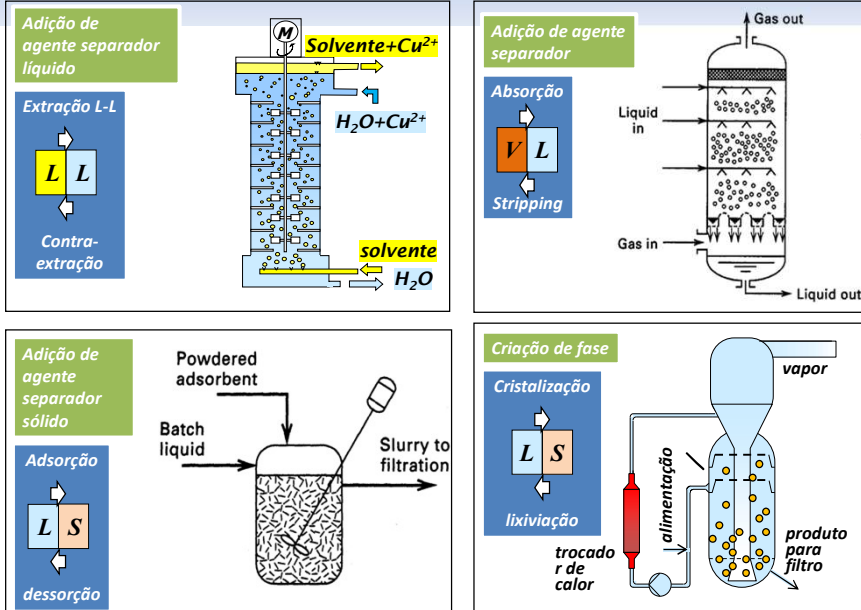
*Transporte ocorre no sentido do equilíbrio termodinâmico*

*Taxa de transporte determina quanto o sistema se aproxima do equilíbrio*

11

11

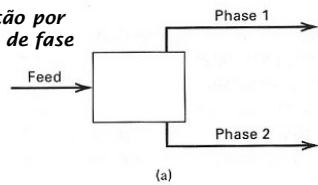
## Algumas operações de separação



12

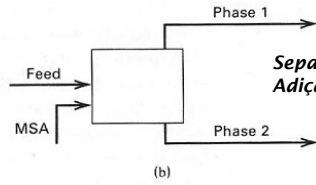
# Métodos de separação

Separação por Criação de fase



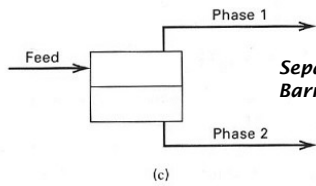
(a)

Separação por Adição de fase



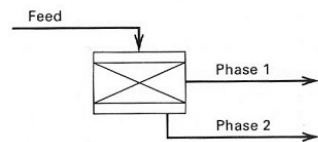
(b)

Separação por Barreira

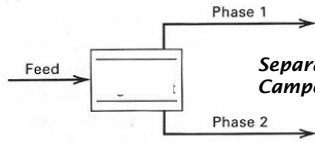


(c)

Separação por Agente sólido



Separação por Campo de força

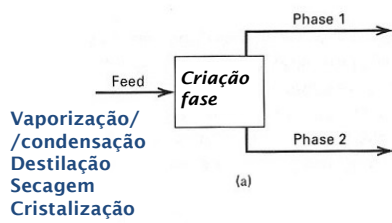


13

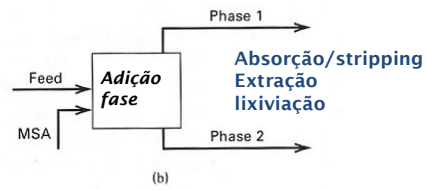
13

# Métodos de separação

Ler S&H Cap. 1



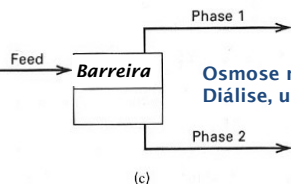
(a)



(b)

Vaporização/  
/condensação  
Destilação  
Secagem  
Cristalização

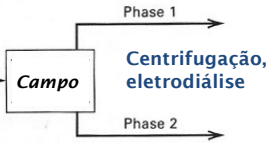
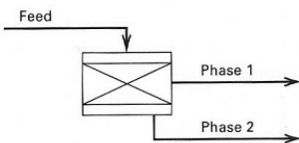
Absorção/stripping  
Extração  
lixiviação



(c)

Osmose reversa  
Diálise, ultrafiltração

Adsorção, cromatografia  
Troca iônica

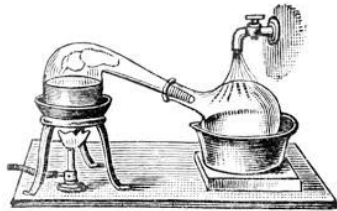


14

14

## Exercício 1a: caracterização dos processos de separação

- Na produção de cachaça conduz-se uma operação de separação que visa aumentar o teor alcóolico do vinho de cana oriundo da fermentação.
- Qual a corrente-problema (fase principal)? Indicar se é um sistema homogêneo, qual a fase (S, L ou G?) e quais os componentes
- No separador, qual a fase auxiliar? Indicar a fase e os componentes
- Qual o objetivo da separação?
- Qual propriedade é explorada para separar os componentes de interesse?
- Como é promovida a separação das fases?
- Como se chama este método de separação?

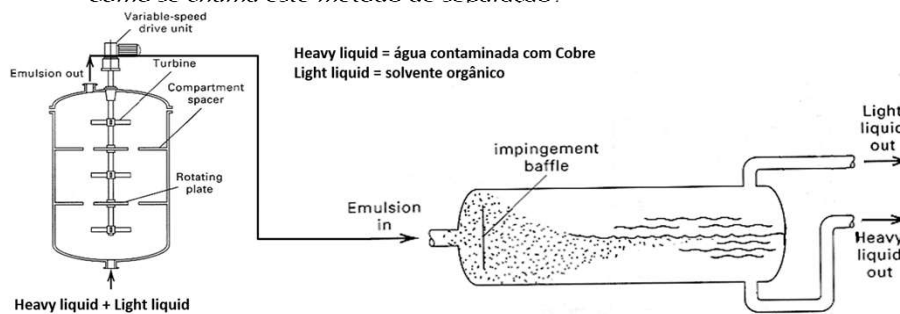


15

## Exercício 1b: caracterização dos processos de separação

- Deseja-se remover os íons cobre que contaminam uma solução aquosa. Para isso, usa-se um solvente orgânico, como mostrado abaixo.
- Quais as fases principal e auxiliar (S, L ou G?) e quais os componentes?
- Qual propriedade é explorada para separar componentes?
- Como é promovido o contato entre as fases?
- Como é promovida a separação das fases?
- Como se chama este método de separação?

**Exercício para entregar na semana seguinte**



16



## Análise dos processos de separação

- Objetivos da separação: foco pode ser na **quantidade** do componente recuperado ou na **pureza** da corrente de interesse.

- Recuperação do componente  $i$  na fase principal:

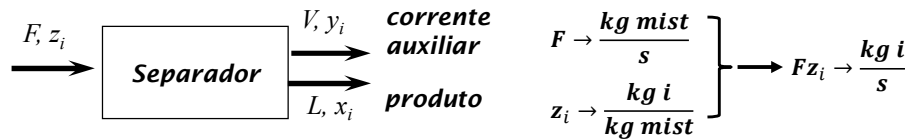
$$R_i = \frac{Lx_i}{Fz_i} \quad \begin{array}{l} \text{Vazão de componente } i \text{ na fase principal} \\ \text{Vazão de componente } i \text{ na alimentação} \end{array}$$

- Pureza do produto (P):

$$P = x_i \quad \begin{array}{l} \text{Fração mássica (ou molar) do} \\ \text{componente } i \text{ no produto} \end{array}$$

Estes indicadores INDEPENDEM dos princípios físicos da separação.

Os indicadores são redefinidos conforme o objetivo da separação.

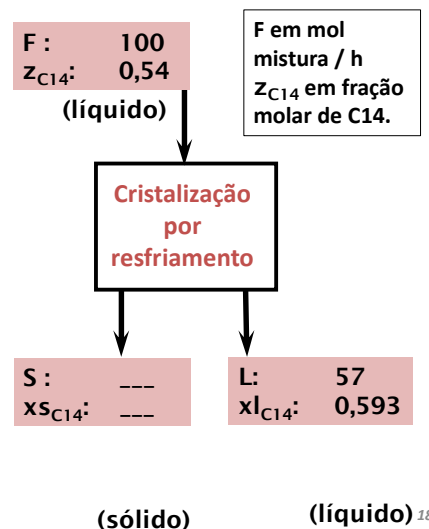


17

17

## Exercício 2: Indicadores de desempenho de separadores

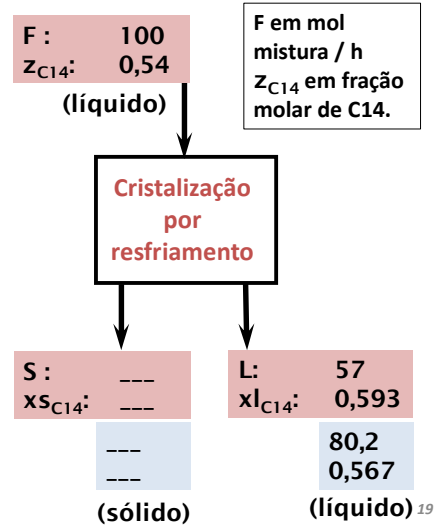
- A uma solução de parafinas C14 e C16 contendo 54% de C14 é purificada por cristalização. O objetivo da separação é obter uma solução rica em C14
- Qual indicador você usaria para avaliar a qualidade desta separação?
- Qual o valor obtido?
- Repita o exercício para o objetivo de maximizar a recuperação de C14.



18

## Exercício 2: Indicadores de desempenho de separadores

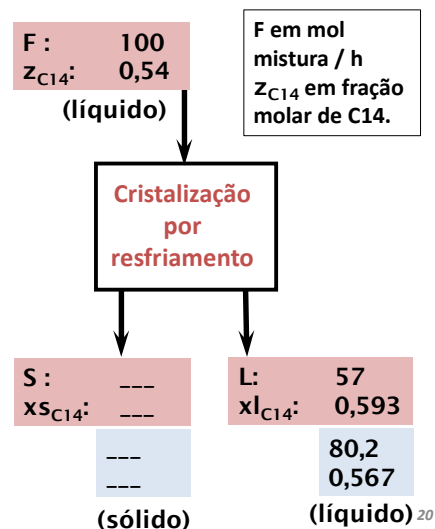
- Suponha agora uma nova condição de processo, indicada em azul no esquema ao lado.
- Qual condição de processo você escolheria para cada objetivo de separação? Justifique comparando os indicadores de desempenho apropriados.



19

## Exercício 2: Indicadores de desempenho de separadores

- Roteiro para solução
  - BM global, em torno do separador
  - BM do componente C14
  - Ao conhecer todas as correntes que entram e saem, podemos calcular os indicadores de desempenho R e P



20

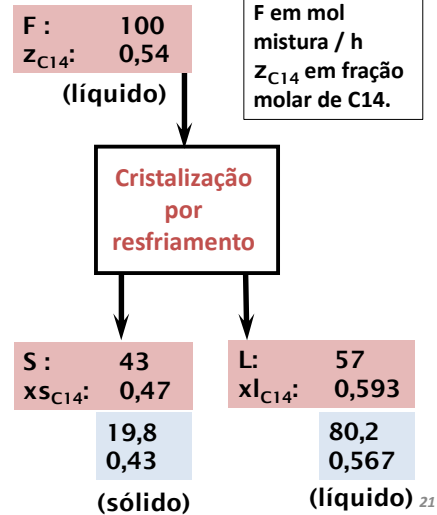
## Exercício 2: Indicadores de desempenho de separadores

### • Solução

- R e P para o C14 ficam:

Alternativa	R	P
1 Vermelho	63%	59%
2 Azul	84%	56%

- Para obter solução rica em C14 a alternativa 1 é melhor (P é maior)
- Para maximizar a recuperação de C14 a alternativa 2 é melhor (R maior)
- Essa é uma situação comum, não se pode privilegiar P e R em um único estágio de separação.



21

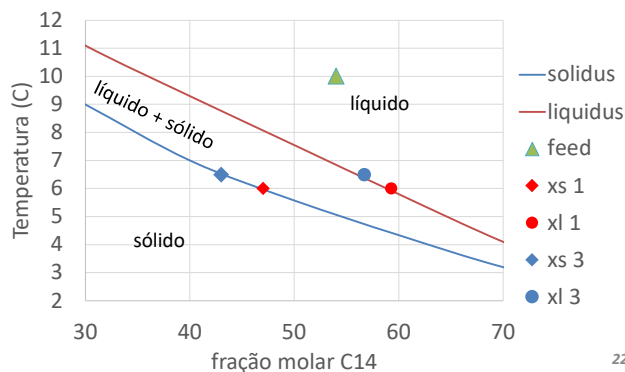
## Estágios de equilíbrio em duas condições

- O separador azul também é um estágio de equilíbrio, mas operando em outra condição (temperatura de 6,7°C).
- O desempenho do separador pode ser inferido a partir do diagrama de fases
- → diagrama de fases permite escolher a condição adequada para o indicador de desempenho desejado.

EQUIL	$P_{14}$	$R_{14}$
6,0 °C	59,3%	62,6%
6,7 °C	56,7%	84,3%

EQUIL	$SR_{14}$	$SP_{14,16}$
6,0 °C	1,67	1,64
6,7 °C	5,35	1,74



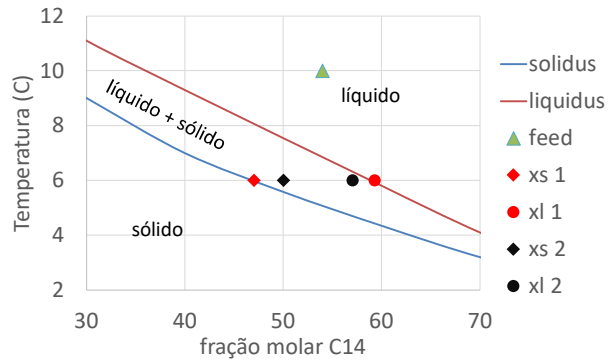
22

## Separador real

- Possivelmente, medições num equipamento em funcionamento mostrem um comportamento diferente do ideal. Isso ocorre se o transporte de massa entre as fases é lento.
- No separador real, o enriquecimento/empobrecimento das correntes é menos significativo ( $x_{s2} > x_{s1}$  e  $x_{l2} < x_{l1}$ ). Todos os indicadores são piores.

T=6 °C	P <sub>14</sub>	R <sub>14</sub>
Equil	59,3%	62,6%
Real	57,0%	60,2%

T=6 °C	SR <sub>14</sub>	SP <sub>14,16</sub>
Equil	1,67	1,64
Real	1,51	1,33

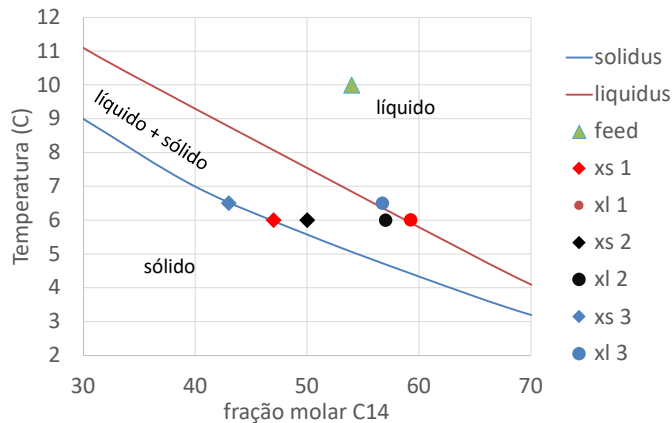


23

23

## As 3 condições

- Abaixo as 3 condições dos exercícios anteriores
1. (vermelho) estágio de equilíbrio a 6°C
  2. (preto) estágio real a 6°C
  3. (azul) estágio de equilíbrio a 6,7°C

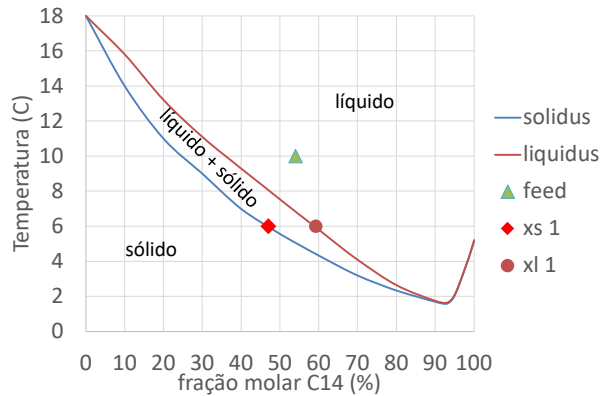


24

24

## Diagrama de fases para o sistema binário das parafinas $C_{14}H_{30}$ e $C_{16}H_{34}$

- O separador “vermelho” apresentado no exercício anterior é um estágio de equilíbrio”, pois as correntes S e L na saída estão em equilíbrio termodinâmico, como mostra o diagrama abaixo.
- O separador opera a  $6^{\circ}C$ .



25

25

## Indicadores de desempenho relacionados a equilíbrio

- Razão de separação do componente  $i$

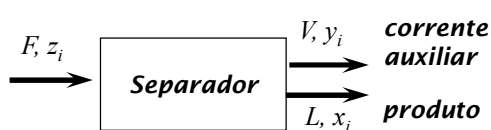
$$SR_i = \frac{Vy_i}{Lx_i} \quad \begin{array}{l} \text{Vazão de componente } i \text{ na corrente auxiliar} \\ \text{Vazão de componente } i \text{ na corrente principal} \end{array}$$

- $SR_i > 1$  componente se acumula na fase auxiliar V
- $SR_i < 1$  componente se acumula na fase principal L

- Fator de separação (SP) entre os componentes  $i$  e  $j$

$$SP_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad \text{por convenção } SP > 1, \text{ pela escolha de } y \text{ e } x$$

Estes indicadores são úteis para projeto do processo (termodinâmica)



Indicadores estão relacionados

$$SR_i = \frac{1 - R_i}{R_i} \quad SP_{i,j} = \frac{SR_i}{SR_j}$$

26

26

## Separador operando como estágio de equilíbrio

◦ Se tempo de contato é longo → fases L-V na saída do separador estão em equilíbrio termodinâmico → separador é dito um **estágio de equilíbrio**.

◦  $K_i$  é o coeficiente de distribuição (usado para sistemas L-L e L-S) ou “valor K” (G-L)

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{y_{i,eq}}{x_{i,eq}} \equiv K_i$$

$K_i$  é determinado a partir de modelo termodinâmico ou diagrama de fases

◦  $\alpha_{ij}$  é a volatilidade relativa (sistemas G-L) ou seletividade relativa (sistemas L-L):

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j}$$



$i, j$  definidos tais que  $\alpha_{ij} > 1$

27

## Separador operando como estágio de equilíbrio

• Quando separador é estágio de equilíbrio, os índices de desempenho são estabelecidos pela termodinâmica:

$$SR_i = \frac{Vy_i}{Lx_i} = K_i \frac{V}{L} \equiv S_i$$

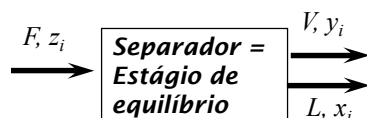
$S_i$  **Fator de absorção**  
**Fator de stripping**

$$SP_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{K_i}{K_j} \equiv \alpha_{i,j}$$

$\alpha_{ij}$  **Volatilidade relativa (destilação)**  
**Seletividade relativa (extração)**

• Para separadores reais  $SR_i < S_i$

$$SP_{i,j} < \alpha_{i,j}$$



28

28

## Exercício 3

- Calcular o fator de separação e a seletividade relativa para os 2 estágios de equilíbrio do exercício 2 (ao lado)

T (°C)	R	P	S <sub>14</sub>	α <sub>14,16</sub>
6,0	63%	59%		
6,7	84%	56%		

F : 100  
z<sub>C14</sub>: 0,54

(líquido)

F em mol  
mistura / h  
z<sub>C14</sub> em fração  
molar de C14.

**Cristalização  
por  
resfriamento**

S : 43  
x<sub>S<sub>C14</sub></sub>: 0,47

19,8  
0,43

(sólido)

L: 57  
x<sub>L<sub>C14</sub></sub>: 0,593

80,2  
0,567

(líquido)<sup>29</sup>

29

## Exercício 3

- Calcular o fator de separação e a seletividade relativa para os 2 estágios de equilíbrio do exercício 2 (ao lado)

T (°C)	R	P	S <sub>14</sub>	α <sub>14,16</sub>
6,0	63%	59%	1,67	1,64
6,7	84%	56%	5,35	1,74

- Para 6°C:

$$K_{14} \equiv \frac{x_{L14,eq}}{x_{S14,eq}} = 1,26 \quad K_{16} \equiv \frac{x_{L16,eq}}{x_{S16,eq}} = 0,768$$

$$S_{14} = \frac{Lx_{14}}{Sx_{14}} = K_{14} \frac{L}{S} = 1,67$$

$$\alpha_{14,16} \equiv \frac{K_{14}}{K_{16}} = 1,64$$

F : 100  
z<sub>C14</sub>: 0,54

(líquido)

F em mol  
mistura / h  
z<sub>C14</sub> em fração  
molar de C14.

**Cristalização  
por  
resfriamento**

S : 43  
x<sub>S<sub>C14</sub></sub>: 0,47

19,8  
0,43

(sólido)

L: 57  
x<sub>L<sub>C14</sub></sub>: 0,593

80,2  
0,567

(líquido)<sup>30</sup>

30

## Resumo

- Papel de processos de separação na indústria química:
  - Processo industrial = Reação + **separação** + mistura + troca de calor
- Etapas de uma separação em sistema homogêneo:
  - Contato entre fases principal e auxiliar
  - Transporte de componentes entre fases
  - Separação heterogênea
- Transporte baseado em diferenças dos componentes quanto a:
  - Propriedades termodinâmicas
  - Propriedades de transporte

31

31

## Resumo

- Tipos de processos:
  - Criação de fase, adição de fase, barreira sólida, campo de força
- Análise de processos:
  - Objetivos da separação:
    - recuperar um componente **ou** purificar uma corrente
    - na fase principal **ou** na fase auxiliar.
  - Indicadores
    - conforme o objetivo da separação: Recuperação e Pureza
    - para separador operando como um estágio de equilíbrio: fator de absorção (stripping, etc) e seletividade relativa ( $\alpha$ )

32

32