

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Cibele Konzen

**PROJETO E MONTAGEM DE UMA UNIDADE PILOTO
PARA OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE MEMBRANAS
LÍQUIDAS SURFATANTES UTILIZANDO-SE UMA
COLUNA MECANICAMENTE AGITADA**

Belo Horizonte

Junho / 2013

Cibele Konzen

**PROJETO E MONTAGEM DE UMA UNIDADE PILOTO
PARA OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE MEMBRANAS
LÍQUIDAS SURFATANTES UTILIZANDO-SE UMA
COLUNA MECANICAMENTE AGITADA**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
Junho / 2013

Dedico este trabalho aos grandes amores da
minha vida, meu esposo Luiz e meus filhos
Eduardo, Natália e Daniel.

AGRADECIMENTOS

À professora Adriane Salum, minha orientadora e grande amiga, que compartilhou sua experiência e conduziu com dedicação e paciência todas as etapas deste trabalho, que, pela sua sensibilidade e vivência, soube sempre me compreender e ajudar nos momentos de dificuldade. Agradeço, também, pelo seu exemplo de caráter, competência e respeito, pela sua coragem e persistência, características constantes no ambiente de trabalho do nosso grupo, além do companheirismo e alegria, que tornam o nosso trabalho uma mistura de bom humor, satisfação e confiança mútua, e fazem da nossa equipe de trabalho um grupo amigo, que prima pela competência, que inova e cresce, que se dedica às vezes além dos limites, mas que acima de tudo preza a confiança e a certeza de que pode contar com o esforço e dedicação de todos para o que der e vier. Obrigada por fazer parte desse grupo e por essa grande amizade.

Ao meu marido Luiz Cláudio Meira Belo e aos meus filhos Eduardo, Natália e Daniel, pela alegria e felicidade de viver ao lado deles, por me ensinarem que é sempre tempo de aprender a ter paciência, a brincar, a rir, a multiplicar o tempo, mas principalmente a amar. Especialmente ao Luiz, pelo apoio constante, pelos conhecimentos sem fim, pelo desprendimento em ajudar a todo o momento e pela generosidade, gentileza, amizade, carinho, exemplo de vida, por tornar a minha vida alegre e feliz. Obrigada por ser o grande amor da minha vida.

Aos meus pais e irmãos, que me transmitiram tantos valores importantes, me ensinaram, me deram oportunidades, me incentivaram e auxiliaram pessoal e profissionalmente durante a minha vida. Em particular, agradeço ao meu irmão Alexandre Konzen, *in memoriam*, pelo carinho especial que sempre teve por mim, por sempre me ajudar com dedicação, paciência e desvelo, e pela convivência de tantos e, ao mesmo tempo, tão poucos anos. Que Deus o abençoe sempre!

À grande amiga e também professora Tânia Lúcia Santos Miranda, pela visão mais bela da vida no dia fácil ou difícil, por tudo que aprendi sob sua paciente orientação durante boa parte da minha vida acadêmica, pelo trabalho que sempre foi mais divertido de fazer quando juntávamos nós “três”, e por ter me ajudado a fazer várias das escolhas que hoje me levaram

aonde me encontro. Dos ensinamentos, das conversas e do trabalho, de tudo afinal sempre ficaram coisas boas.

Ao amigo Julio César Balarini, pelos anos de convivência, pelas experiências compartilhadas, pelo auxílio em momentos críticos do trabalho, pelo companheirismo, pelas conversas e muitas risadas.

Aos grandes mestres e amigos, Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, Roberto Fernando de Souza Freitas e Ricardo Geraldo de Sousa, pelo aprendizado constante, pelo exemplo de competência e dedicação, pelo carinho, pelo respeito, por sempre me fazerem sentir como parte integrante, valorizando meu trabalho, me ajudando a crescer profissionalmente durante todos esses anos em que tive a alegria de conviver com vocês.

Aos companheiros da Fraternidade dos Irmãos Jacó & Mateus, pelo apoio, carinho, paciência e amizade. Pela oportunidade de crescimento, de aprendizado e pela alegria da convivência de cada dia, mostrando que a vida pode ser mais bela, mais harmoniosa e mais equilibrada do que acreditamos ser.

Ao amigo Estêvão Magno Rodrigues Araújo, pela sua ajuda constante no laboratório, pelas discussões e idéias inovadoras, enfim, por toda a sua colaboração durante as várias etapas deste trabalho.

À amiga Juliana dos Santos Barbosa, pela ajuda imprescindível na execução do trabalho experimental, mas acima de tudo por partilhar a sua alegria e a sua amizade em um momento tão importante da minha vida.

Aos colegas Márcia Regina Freiberg, Marina Vasconcelos Lara, Naiara Aparecida dos Santos Pereira e Fabrício Eduardo Bortot Coelho pelo companheirismo e convívio no laboratório.

Ao Rodrigo Modenesi Fonseca e à Ana Luiza Campos do Nascimento, pela sua colaboração preciosa durante a realização deste trabalho.

Ao Geraldo Luiz da Silva, pela disponibilidade e auxílio constantes e imprescindíveis à execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, à FAPEMIG e à PRPq, por tornarem possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo o projeto e a montagem de uma unidade piloto para operação de um sistema de membranas líquidas surfatantes (MLS), estudando-se o escoamento e a transferência de massa desse sistema em uma coluna mecanicamente agitada similar à coluna Kühni. As MLS são compostas de emulsões múltiplas do tipo água-óleo-água, utilizadas para a separação/concentração de inúmeras espécies orgânicas ou metálicas. Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas principais: adaptação e projeto dos equipamentos necessários para operação do processo de extração por membranas líquidas surfatantes em uma unidade piloto contínua; estudo das condições de escoamento e transferência no interior da coluna, para um sistema de membranas líquidas surfatantes. A primeira etapa envolveu: o projeto e confecção dos elementos internos da coluna para reproduzir a geometria de uma coluna tipo Kühni e, tanto quanto possível, as condições de escoamento de uma unidade industrial; a avaliação de desempenho e aquisição de um emulsificador para uso na unidade piloto; a montagem de um sistema para aquisição de imagens da coluna para registrar o tamanho das gotas durante a operação; e desenvolvimento de um coalescedor eletrostático contínuo para promover a quebra das emulsões do sistema de membranas líquidas surfatantes, incluindo o projeto, confecção e medição do desempenho do equipamento. A segunda etapa envolveu: montagem da unidade piloto e pré-operação; e operação da unidade piloto, com o levantamento dos parâmetros hidrodinâmicos para o sistema ácido cítrico / membranas líquidas surfatantes e avaliação das condições de transferência de massa para esse sistema por meio da medida do perfil de concentração do soluto ao longo da coluna. Foram utilizadas soluções sintéticas de ácido cítrico a 10% m/v, como fase contínua, e emulsões primárias compostas de fases orgânicas contendo de 20% m/m de Alamine[®] 336, 2% m/m de Infineum 9268 e 78% m/m de Exxsol[™] D 240/280 e de fases aquosas de reextração contendo 4,0 mol.L⁻¹ de acetato de sódio e 0,1 mol.L⁻¹ de íons Li⁺, como fase dispersa. Foi possível obter aproximadamente 60% de extração do ácido cítrico a partir da fase contínua empregando-se uma razão de fases dispersa/contínua igual 1/1 (F_d/F_c), vazão total $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$, rotação do impelidor da coluna igual a 145 rpm e razão de fase orgânica e de reextração igual a 3/1. Também foi possível estimar o diâmetro médio dos glóbulos de emulsão (~1,0 mm), determinar a fração de fase dispersa retida na mistura durante a operação ($\phi = 5,1\%$), a velocidade de deslizamento dos mesmos no interior da coluna ($4,3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$), a área interfacial para a transferência de massa ($136 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$) e o valor médio do coeficiente de transferência de massa para a fase contínua ($1,3 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$).

ABSTRACT

The present work had as main aim the design and the assembly of a pilot plant unit in order to operate a liquid surfactant membrane system (LSM), studying the hydrodynamic and mass transfer of this system, in a mechanically agitated extraction column similar to a Kühni one. The LSM comprise water-oil-water multiple emulsions to separate and/or concentrate several organic or metallic species. This study was developed into two main steps: adaptation and design of equipment and devices required to operation of the liquid surfactant membrane process in continuous pilot plant scale; study of the hydrodynamic and mass transfer conditions inside the column for the liquid surfactant membrane system. The first step involved: design and manufacture of the column internals in order to reproduce a Kühni column geometry and, as much as possible, the flow pattern of an industrial unit; acquisition of an homogenizer for the pilot plant unit and assessment of its efficiency; assembly of a system for image acquisition to register the globule sizes during column operation, and development of a continuous electrostatic demulsifier to split the emulsions used in the liquid surfactant membrane process, including the design, manufacture and evaluation of the performance of the equipment. The second step involved: assembly of the pilot plant unit and pre-operation; b) operation of the pilot plant unit, including the determination of some hydrodynamic parameters for the citric acid/liquid surfactant membrane system and evaluation of the mass transfer conditions for this system by measuring the solute concentration profile along the column. To carry out the experimental work, two phases were used: a continuous phase, composed of synthetic solutions of citric acid at 10% w/v, and a dispersed phase formed by primary emulsions composed of organic phases containing 20% w/w of Alamine 336, 2% w/w of Infineum 9268 and 78% w/w of Exxsol™ D 240/280 and aqueous inner phases containing sodium acetate and Li^+ solutions at 4.0 mol.L^{-1} and $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectively. It was possible to recover approximately 60% of the citric acid present into the continuous phase using a phase ratio dispersed/continuous equals to 1/1 (F_d/F_c), and total throughput $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$, column impeller speed equal to 145 rpm and organic phase/stripping phase ratio equal to 3/1. In this operating condition, it was also possible to measure the total hold-up ($\phi = 5.1\%$) and to determine the Sauter mean diameter of the globules ($\sim 1,0 \text{ mm}$), their mean slip velocity ($4.3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$), the specific interfacial area ($136 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$) and global mass transfer coefficient of the continuous phase ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 -	Representação da EQUAÇÃO (3.3) de Pratt-Thornton, para diversos valores da razão $U_c/\bar{v}_0$	18
FIGURA 3.2 -	Representação da condição de inundação, segundo a EQUAÇÃO (3.10) de Richardson-Zaki, para diversos valores de α	18
FIGURA 3.3 -	Representação da condição de inundação, segundo a EQUAÇÃO (3.11) de Míšek, para diversos valores de a	19
FIGURA 3.4 -	Mecanismos de formação de gotas para diferentes velocidades	20
FIGURA 3.5 -	Representação esquemática dos balanços materiais para o modelo de <i>backflow</i> . (a) Arranjo usual. (b) Arranjo com estágios finais fictícios ...	26
FIGURA 3.6 -	Método de injeção de traçadores para medida do efeito de mistura axial. (a) Injeção contínua. (b) Injeção em pulso	28
FIGURA 3.7 -	Efeito da transferência de soluto na coalescência entre gotículas. (a) Transferência da fase contínua para a dispersa. (b) Transferência da fase dispersa para a contínua	31
FIGURA 3.8 -	Fenômeno Marangoni em filme fino: (a) transferência de massa para o interior do filme; (b) ruptura do filme	32
FIGURA 3.9 -	Representação esquemática dos balanços materiais para o modelo de fluxo empistonado. (a) Arranjo usual. (b) Arranjo com estágios finais fictícios	34
FIGURA 3.10 -	Fenômenos predominantes em um extrator contracorrente em função da razão entre as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua (V_d/V_c) e da fração de fase dispersa (ϕ)	42
FIGURA 3.11 -	Coluna Kühni. (a) Elementos internos. (b) Padrão de fluxo e geometria	44
FIGURA 3.12 -	Distribuição esquemática de glóbulos em emulsões múltiplas: (a) emulsão A/O/A; (b) emulsão O/A/O	54
FIGURA 3.13 -	Curvatura da interface na formação de uma emulsão: (a) emulsão A/O; (b) emulsão O/A	55
FIGURA 3.14 -	Diagrama esquemático do processo de extração por membranas líquidas surfatantes em unidade piloto	57

FIGURA 3.15 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por transporte facilitado simples com reação química	63
FIGURA 3.16 - Mecanismo de contra-transporte	64
FIGURA 3.17 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por contra-transporte, utilizando-se Na_2CO_3	65
FIGURA 3.18 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por transporte facilitado simples com reação química, utilizando-se CH_3COONa	66
FIGURA 4.1 - Diagrama esquemático e dados de projeto da coluna mecanicamente agitada	74
FIGURA 4.2 - Coluna mecanicamente agitada: (a) elementos internos originais de uma coluna de extração piloto Kühni; (b) elementos de uma unidade industrial Kühni	75
FIGURA 4.3 - Esquema do sistema de registro de imagem junto à coluna	77
FIGURA 4.4 - Representação esquemática do dispositivo de controle do nível da interface instalado no sedimentador de topo	86
FIGURA 4.5 - Representação esquemática da montagem do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes em modo contínuo	87
FIGURA 4.6 - Esquema da montagem para aquisição de fotos da dispersão	91
FIGURA 4.7 - Estrutura molecular do ácido cítrico	92
FIGURA 5.1 - Fotografias dos elementos internos projetados	100
FIGURA 5.2 - Montagem dos elementos internos: (a) peças originais; (b) peças projetadas	100
FIGURA 5.3 - Fotografias do compensador de curvatura	101
FIGURA 5.4 - Fotografia da célula de desemulsificação contínua do coalescedor eletrostático	102
FIGURA 5.5 - Fotografias das conexões elétricas utilizadas nos eletrodos interno e externo	103
FIGURA 5.6 - Diagrama de blocos com as unidades que compõem a fonte de alta tensão do coalescedor eletrostático para operação em modo contínuo...	104
FIGURA 5.7 - Fotografia da fonte de alta tensão do equipamento de coalescência eletrostática	104
FIGURA 5.8 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de saída da fonte	105

FIGURA 5.9 - Variação dos parâmetros da fonte em função da capacitância: (a) tensão de pico de saída; (b) frequência.....	107
FIGURA 5.10 - Efeito da frequência sobre as taxas de desemulsificação para o par célula-emulsão utilizado (53 pF)	108
FIGURA 5.11 - Efeito da tensão sobre as taxas de desemulsificação, para $f = 13,7$ kHz.	109
FIGURA 5.12 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de entrada da fonte para a célula de bancada.....	111
FIGURA 5.13 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de entrada da fonte para a célula contínua.....	111
FIGURA 5.14 - Efeito da capacitância na frequência de pico da fonte de alta tensão	113
FIGURA 5.15 - Percentual de desemulsificação em função do tempo	114
FIGURA 5.16 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 200 mL	118
FIGURA 5.17 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 500 mL	119
FIGURA 5.18 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 1000 mL	120
FIGURA 5.19 - Micrografias das emulsões produzidas no homogeneizador VitaPrep 3, em função do tempo de repouso e volume de mistura. (a) e (b) $V = 200$ mL; (c) e (d) $V = 500$ mL; (e) e (f) $V = 1.000$ mL. Condições de emulsificação: 6.000 rpm, 5 minutos de emulsificação ...	122
FIGURA 5.20 - Percentual de desemulsificação em função do tempo e do volume de emulsão produzido, para os homogeneizadores Walita e VitaPrep 3. Tempo de emulsificação: 5 minutos	123
FIGURA 5.21 - Micrografias das emulsões produzidas no homogeneizador VitaPrep 3 em modo contínuo. Condições de emulsificação: 6.000 rpm, volume total de mistura produzido igual a 3 L	124

FIGURA 5.22 -	Percentual de desemulsificação em função do tempo e das condições de emulsificação para operação em modo contínuo e batelada	125
FIGURA 5.23 -	Fenômeno de emulsificação da fase externa: (a) glóbulos com tamanho aumentado, distribuição irregular e coalescência na parte superior da foto; (b) inundação da coluna em andamento	128
FIGURA 5.24 -	Padrão de dispersão usual na coluna para a extração de ácido cítrico por MLS	128
FIGURA 5.25 -	Coalescedor eletrostático contínuo: (a) fonte de alta tensão acoplada à célula de desemulsificação; (b) detalhe da célula em operação	129
FIGURA 5.26 -	Variação da fração de fase dispersa local em função do ponto de amostragem, da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total.....	130
FIGURA 5.27 -	Variação da fração de fase dispersa total em função da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total	132
FIGURA 5.28 -	Variação da velocidade de deslizamento dos glóbulos em função da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total	133
FIGURA 5.29 -	Variação de $\log(v_s)$ em função de $-\log(1 - \phi)$, para $F_d/F_c = 1/1$	134
FIGURA 5.30 -	Fotos da dispersão durante a operação da coluna: (a) $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$; (b) $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$; (c) $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$; (d) $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$	135
FIGURA 5.31 -	Tratamento de imagem para determinação da distribuição de tamanho de gota: (a) foto original ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$); (b) demarcação dos contornos dos glóbulos; (c) identificação das circunferências do quadrante inferior direito da imagem (b); (d) sobreposição das circunferências com a imagem original	136
FIGURA 5.32 -	Diâmetro dos glóbulos em função da fração volumétrica acumulada ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$)	138
FIGURA 5.33 -	Razão $(d - d_m)/d$ em função da fração volumétrica acumulada ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$)	139
FIGURA 5.34 -	Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota	140
FIGURA 5.35 -	Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota	140

FIGURA 5.36 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota	141
FIGURA 5.37 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota	141
FIGURA 5.38 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$	144
FIGURA 5.39 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 8 \text{ L.h}^{-1}$	146
FIGURA 5.40 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$	147
FIGURA 5.41 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$	148
FIGURA 5.42 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$	149
FIGURA 5.43 - Variação do coeficiente de transferência de massa da fase contínua e da área interfacial específica como uma função da razão F_d/F_c	153
FIGURA A.1 - Representação esquemática das perfurações dos pratos separadores	172
FIGURA A.2 - Estabelecimento das circunferências para disposição dos furos nos pratos	174
FIGURA B.1 - Impelidor de seis pás: (a) vista frontal; (b) vista superior	175
FIGURA B.2 - Vista frontal do impelidor utilizado para junção das seções da coluna .	175
FIGURA C.1 - Vista superior de uma das peças que compõe o compensador de curvatura	176
FIGURA C.2 - Vista frontal do compensador de curvatura com a tampa	176
FIGURA D.1 - Anel separador para os eletrodos da célula: (a) vista frontal; (b) vista superior	177

FIGURA D.2 - Elementos que compõem o suporte inferior da célula: (a) Vista frontal; (b) vista lateral esquerda; (c) vista superior	177
FIGURA D.3 - Elementos que compõem o suporte superior da célula: (a) e (b) vistas frontal e lateral esquerda do primeiro elemento; (c) e (d) vistas frontal e lateral esquerda do segundo elemento; (e) vista superior dos dois elementos acoplados.....	178
FIGURA D.4 - Vistas da estrutura de sustentação da célula de desemulsificação	179
FIGURA D.5 - Esquemas de projeto da célula: (a) vista superior do eletrodo externo; (b) vista frontal do eletrodo externo; (c) vista frontal do eletrodo interno	180

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Classificação dos contadores líquido-líquido segundo o modo de contato e de dispersão das fases	10
TABELA 4.1 - Parâmetros característicos da coluna piloto original e modificações propostas para utilização nos experimentos.....	76
TABELA 4.2 - Composição do sistema de extração definido a partir do estudo em escala de bancada	84
TABELA 4.3 - Condições operacionais do estudo de bancada	85
TABELA 4.4 - Composição do sistema de extração inicialmente utilizado na unidade piloto	88
TABELA 4.5 - Condições iniciais de operação definidas a partir do estudo de bancada e de dados da literatura.....	88
TABELA 5.1 - Valores de tensão máxima de saída da fonte e de frequência para diversas capacitâncias	106
TABELA 5.2 - Valores de tensão de entrada da fonte e de frequência para diversas capacitâncias, para a célula de bancada e célula contínua	112
TABELA 5.3 - Dados comparativos para os experimentos de extração de ácido cítrico na unidade piloto	150
TABELA E.1 - Escala de velocidades para operação do homogeneizador VitaPrep 3	181
TABELA H.1 - Percentual de desemulsificação em função do tempo e da frequência (FIG. 5.10)	190
TABELA H.2 - Percentual de desemulsificação em função do tempo e da tensão de saída (FIG. 5.11)	191
TABELA H.3 - Percentual de desemulsificação em função do tempo (FIG. 5.15).....	192
TABELA H.4 - Percentual de desemulsificação em função do tempo para diversas condições de emulsificação - célula de bancada $f = 15$ kHz (FIG. 5.20)..	193
TABELA H.5 - Percentual de desemulsificação em função do tempo para emulsificação contínua e batelada – $f = 4,7$ kHz (FIG. 5.22)	194
TABELA H.6 - Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.38)	195

TABELA H.7 - Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.39)	195
TABELA H.8 - Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.40)	196
TABELA H.9 - Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.41)	196
TABELA H.10- Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.42)	196

NOMENCLATURA

VARIÁVEIS E CONSTANTES:

a	coeficiente da Eq. (3.6) para cálculo da velocidade característica (-)
a_{int}	área interfacial efetiva de contato entre as fases ($\ell^2 \cdot \ell^{-3}$)
A	área da seção transversal da coluna (ℓ^2)
C	capacitância (pF)
c_j	concentração do soluto na fase j ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
C_0^j	concentração inicial de ácido cítrico da fase j ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
C_l^j	concentração de ácido cítrico da fase j no ponto de amostragem l ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
C_{FI}	concentração final de ácido cítrico na fase interna ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
C_R	fator de constrição (-)
C_{TR}^j	concentração de traçador na fase j ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
d	diâmetro da gota (ℓ)
d_e	diâmetro equivalente (ℓ)
d_I	diâmetro do impelidor (ℓ)
d_m	diâmetro máximo da gota (ℓ)
d_{32}	diâmetro médio de Sauter (ℓ)
D_{col}	diâmetro da coluna de extração (ℓ)
%D	percentual de desemulsificação (-)
e_p	espessura do prato perfurado (pixel)
E_f	eficiência de separação das emulsões no coalescedor eletrostático (-)
Ex	percentual de extração (-)
f	frequência (kHz)
F_s	fator de correção da substância s (-)
F_j	taxa de escoamento volumétrica da fase j ($\ell^3 \cdot \Theta^{-1}$)
F_r	taxa de escoamento radial ($\ell^3 \cdot \Theta^{-1}$)
h_c	altura do compartimento (ℓ)
h_{col}	altura da seção de mistura (ℓ)
h_I	altura do impelidor (ℓ)
I	percentual de inchamento da emulsão primária (-)

IE	índice de enriquecimento (-)
k_j	coeficiente de transferência de massa da fase j ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
k_{oj}	coeficiente global de transferência de massa da fase j ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
L	comprimento da coluna (distância entre os distribuidores de alimentação das fases) (ℓ)
m^{al}	massa de ácido cítrico na alíquota ($\mathcal{M}$)
M_s	molaridade da substância s ($\text{kmol} \cdot \ell^{-3}$)
MM	massa molecular do ácido cítrico ($\mathcal{M} \cdot \text{kmol}^{-1}$)
n	número do estágio de extração (-)
N	rotação do eixo da turbina (Θ^{-1}) número do último estágio para o modelo de <i>backflow</i> (-)
r_c	raio da circunferência (pixel)
Re	número de Reynolds (-)
S_ϕ	fração livre da seção transversal dos pratos perfurados (-)
t_{rp}	tempo gasto para se atingir o regime permanente de operação na coluna (Θ)
U_j	fluxo da fase j ($\ell^3 \cdot \ell^{-2} \cdot \Theta^{-1}$)
V^{al}	volume da alíquota (ℓ^3)
V_{cel}	volume útil da célula de desemulsificação (ℓ^3)
V_{comp}	volume do compartimento (ℓ^3)
V^{EP}	volume de emulsão primária utilizado nos ensaios de desemulsificação (ℓ^3)
V_D^{EP}	vazão de alimentação da emulsão primária na célula de desemulsificação ($\ell^3 \cdot \Theta^{-1}$)
V_p	velocidade periférica ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
V_s^j	vazão de saída da fase j ($\ell^3 \cdot \Theta^{-1}$)
V_t^{FI}	volume de fase interna desemulsificado no tempo t (ℓ^3)
$\bar{V}_{tit}$	volume médio titulado (ℓ^3)
v_j	velocidade superficial da fase j ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
$\bar{v}_s$	velocidade de deslizamento ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
$\bar{v}_0$	velocidade característica ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
$\bar{v}_t$	velocidade terminal ($\ell \cdot \Theta^{-1}$)
x_0^I	fração inicial de fase interna na emulsão primária (-)
z	posição na coluna medida a partir do ponto de alimentação (ℓ)

α	coeficiente da Eq. (3.6) para cálculo da velocidade característica (-)
α_j	razão de <i>backmixing</i> (-)
β	parâmetro da função de distribuição (-)
δ	parâmetro da função de distribuição (-)
ε	percentual de quebra da membrana (-)
ϕ	fração de fase dispersa retida na mistura (-)
ϕ_f	fração de fase dispersa retida na mistura no ponto de inundação (-)
$\Phi_n(d)$	distribuição de frequência relativo ao tamanho das gotas (-)
$\Phi_v(d)$	distribuição de frequência relativo ao volume das gotas (-)
Γ	função gama (-)
μ	viscosidade ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-1} \cdot \Theta^{-1}$)
ρ	densidade ($\mathcal{M} \cdot \ell^{-3}$)
τ_D	tempo de residência no desmulsificador (Θ)
v	fração do volume das gotas com diâmetro menor que d (-)

SUBESCRITOS:

c	fase contínua
d	fase dispersa
f	inundação (<i>flooding</i>)
0	inicial
s	saída

SOBRESCRITOS:

*	equilíbrio
I	fase interna aquosa
II	fase orgânica
III	fase externa aquosa

SÍMBOLOS:

(-)	adimensional
(ℓ)	unidade de comprimento (m*)
($\mathcal{M}$)	unidade de massa (kg*)
(Θ)	unidade de tempo (s*)

*Unidades de referência exceto quando especificado no texto do documento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
2	OBJETIVOS	07
3	REVISÃO DE LITERATURA	08
3.1	Colunas de extração	08
3.1.1	Introdução	08
3.1.2	Tipos de contadores líquido-líquido	09
3.1.3	Hidrodinâmica de colunas de extração	11
3.1.3.1	Fração de fase dispersa retida na mistura (<i>hold-up</i>)	12
3.1.3.2	Velocidade de deslizamento (<i>slip velocity</i>).....	13
3.1.3.3	Ponto de inundação (<i>flooding</i>)	17
3.1.3.4	Distribuição do tamanho de gota e diâmetro médio	20
3.1.3.5	Dispersão ou mistura axial	23
3.1.4	Transferência de massa	30
3.1.4.1	Gradiente de tensão interfacial (efeito Marangoni)	30
3.1.4.2	Coeficientes de transferência de massa	33
3.1.5	Projeto e operação de colunas de extração.....	37
3.1.5.1	Considerações iniciais	38
3.1.5.2	Parâmetros e procedimentos básicos de projeto	39
3.1.5.3	Teste em planta piloto.....	40
3.1.5.4	Condições de operação.....	42
3.1.6	Colunas agitadas do tipo Kühni	43
3.1.6.1	Características de projeto	43
3.1.6.2	Hidrodinâmica e transferência de massa	45
3.1.6.3	Dimensionamento	50
3.2	Sistemas líquido-líquido emulsionados	52
3.2.1	Membranas líquidas surfatantes (MLS).....	53
3.2.2	Extração de ácido cítrico por membranas líquidas surfatantes.....	60
3.2.3	O processo MLS em colunas de extração	68

4	METODOLOGIA	75
4.1	Coluna mecanicamente agitada	75
4.1.1	Descrição.....	75
4.1.2	Projeto dos elementos internos.....	77
4.2	Sistema de aquisição e registro de imagem para a coluna	79
4.3	Projeto, montagem e medição do desempenho do coalescedor eletrostático contínuo.....	80
4.3.1	Projeto e montagem do coalescedor	80
4.3.2	Medição do desempenho	82
4.4	Teste de desempenho e seleção do emulsificador contínuo.....	84
4.5	Definição do sistema de extração de ácido cítrico por MLS.....	86
4.6	Sistema MLS em unidade piloto	87
4.6.1	Montagem da coluna e da unidade piloto.....	87
4.6.2	Procedimento operacional	89
4.6.3	Determinação dos diâmetros das gotas na dispersão	92
4.6.4	Medidas experimentais para a extração de ácido cítrico	94
4.7	Equipamentos, reagentes e soluções	97
4.7.1	Equipamentos e acessórios.....	98
4.7.2	Soluções e reagentes	99
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1	Projeto dos elementos internos da coluna	101
5.2	Projeto do compensador de curvatura para aquisição de imagens	103
5.3	Projeto e medição do desempenho do coalescedor eletrostático	103
5.3.1	Célula de desemulsificação	104
5.3.2	Fonte de alta tensão	105
5.3.3	Medição do desempenho	106
5.4	Definição do método de emulsificação e medição do desempenho do emulsificador contínuo.....	117
5.5	Operação da planta piloto para o sistema ácido cítrico/membranas líquidas surfatantes	128
5.5.1	Pré-operação da unidade piloto	128
5.5.2	Estudo das condições de escoamento	132
5.5.3	Determinação da distribuição do tamanho dos glóbulos de emulsão	137
5.5.4	Avaliação das condições de extração de ácido cítrico	145

6	CONCLUSÕES	158
7	PERSPECTIVAS	161
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
	APÊNDICES	174
A	Esquemas de projeto dos elementos internos da coluna	174
B	Esquemas de projeto dos impelidores	177
C	Esquemas de projeto do compensador de curvatura	178
D	Esquemas de projeto da célula de desemulsificação	179
E	Calibração do homogeneizador VitaPrep 3	183
F	Procedimentos para a preparação de soluções	184
F.1	Fases do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes.....	184
F.2	Soluções para dosagem do ácido cítrico	186
G	Procedimento de determinação analítica do ácido cítrico por titulação complexométrica.....	191
H	Resultados experimentais	192

1 INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento hidrodinâmico e das condições em que ocorre a transferência de massa no interior de contadores líquido-líquido é de fundamental importância para se estabelecer condições adequadas de operação e, com isso, aumentar a eficiência do equipamento. Se a unidade industrial ainda está em fase de projeto, o levantamento de parâmetros hidrodinâmicos e de coeficientes de transferência de massa em unidades piloto tem especial relevância para o dimensionamento do contator. Com os dados obtidos experimentalmente, é possível prever de forma mais realista o comportamento do sistema no interior do equipamento e incorporar efeitos que ainda não podem ser preditos adequadamente por meio de simulações ou correlações teóricas e empíricas, minimizando, assim, os erros de projeto.

A escolha do tipo de contator de acordo com as características do sistema também é de extrema importância para se obter as condições desejadas de separação. Para sistemas líquido-líquido, existem três tipos de equipamentos: misturadores-decantadores, colunas de extração e contadores centrífugos. Existe uma gama variada de modelos para esses equipamentos, especialmente para as colunas, o que possibilita a definição de um equipamento mais adequado às características de cada sistema.

Os misturadores-decantadores têm sido, tradicionalmente, os equipamentos mais utilizados na extração líquido-líquido. Porém, esse panorama vem mudando nos últimos anos. A utilização de colunas de extração para promover a separação de espécies orgânicas ou inorgânicas, em diferentes meios, tem se tornado cada vez mais comum em operações de extração líquido-líquido industriais. A grande diversidade de contadores desenvolvidos para atender às necessidades de uma gama variada de processos, associada ao estudo das condições de escoamento e transferência de massa no interior das colunas, têm levado à aplicação crescente desse tipo de equipamento nas indústrias química, farmacêutica, hidrometalúrgica, petroquímica entre outras (CAVERS, 1991; PRATT & STEVENS, 1992; MONHEMIUS, 1975; MÍŠEK & MAREK, 1991; LOGSDAIL & SLATER, 1991). Os contadores centrífugos têm sido utilizados somente para fins específicos, pois são equipamentos de alto custo e

direcionados para sistemas que apresentam dificuldades relativas à separação de fases e que requerem tempos curtos de contato.

De uma forma geral, as colunas de extração podem ser classificadas em equipamentos diferenciais ou estagiados, com agitação rotativa, pulsada ou mesmo sem agitação. A escolha do equipamento é complexa e deve ser feita com base nas características físico-químicas do sistema, na eficiência desejada e no espaço físico disponível, considerando-se também, os custos de instalação, operação e manutenção (PRATT & STEVENS, 1992).

Dentre as colunas, as agitadas são os contadores mais indicados para aplicações que requerem um contato mais efetivo entre as fases, fornecendo maiores áreas interfaciais e melhor homogeneização do meio. Os tipos mais comuns são o Contador de Discos Rotativos (RDC – *Rotating Disc Contactor*) e as colunas Oldshue-Rushton e Kühni. Os três extratores apresentam uma construção similar, com variações na forma dos impelidores e dos pratos separadores que ficam dispostos ao longo do equipamento.

O seu dimensionamento é feito com base no estudo das condições de transferência de massa e escoamento dentro de uma coluna piloto, com o estabelecimento das condições limite de operação como o ponto de inundação, as vazões totais máxima e mínima, e de alguns parâmetros hidrodinâmicos como a fração de fase dispersa retida na coluna (*hold-up*), o diâmetro médio e a velocidade de deslizamento das gotas, além dos efeitos causados pelos fenômenos de mistura axial. Esse levantamento é de fundamental importância para que seja possível compreender como a presença dos internos e a forma de contato entre as fases afetam a hidrodinâmica do sistema e a transferência de massa, permitindo, assim, a transposição de tais efeitos para escalas maiores, obtendo-se dados mais confiáveis para o dimensionamento de unidades industriais.

Grande parte dos esforços realizados no sentido de se conhecer e tentar prever as condições de transferência de massa e o comportamento hidrodinâmico no interior de uma coluna é direcionado para as operações de extração líquido-líquido. No entanto, a utilização de sistemas líquido-líquido emulsionados, como as membranas líquidas surfatantes (MLS), tem sido explorada em unidades-piloto e em escala industrial, demonstrando a viabilidade de utilização da técnica para separação de diversos compostos (MARR *et al.*, 1983; RUPPERT *et al.*, 1988; DRAXLER & MARR, 1992; BREEMBROEK *et al.*, 2000). Dentre os processos

que empregam membranas líquidas surfatantes, em unidades contínuas (piloto), podem ser citados a recuperação de metais pesados e de transição (LI *et al.*, 1983; REIS, 2000; BREEMBROEK *et al.*, 2000), terras raras (UEZU *et al.*, 1997), fenóis (KATAOKA *et al.*, 1997), antibióticos como eritromicina (HABAKI *et al.*, 2002) e penicilina G (BARENSCHEE *et al.*, 1992; LEE *et al.*, 1997; MOK *et al.*, 1997; LEE, 2000) e aminoácidos como a L-fenilalanina (KIM & KIM, 1998).

É importante ressaltar que a extração por membranas líquidas surfatantes se dá de forma bastante similar à extração líquido-líquido, com alterações nas etapas de extração e reextração, que ocorrem concomitantemente devido à formação da emulsão múltipla. A formação dessa emulsão é realizada em duas etapas. Na primeira, é formada uma emulsão primária em que a fase de reextração é finamente dispersa na fase solvente. Deve-se salientar que a fase solvente, além do extratante e do diluente, contém um surfatante que é utilizado para reduzir a tensão interfacial entre as fases e garantir a estabilidade da emulsão e, conseqüentemente, do sistema de extração. Na segunda, a emulsão obtida é dispersa na fase de alimentação, produzindo uma dupla emulsão, composta de glóbulos de emulsão primária (fase dispersa) dispersos na alimentação (fase contínua). Duas etapas subsequentes, a decantação e a desemulsificação, finalizam o processo de separação e são empregadas para promover a separação de fases e a recuperação da solução de reextração contendo o soluto desejado, respectivamente. Essa similaridade permite que equipamentos tradicionais de extração líquido-líquido, especialmente as colunas, possam ser igualmente utilizados para a condução do processo com mínimas alterações de projeto ou, em alguns casos, nenhuma.

Industrialmente, a técnica MLS assumiu maior relevância a partir da implantação da primeira unidade industrial na Áustria, em 1986, para tratamento de efluentes. Nos anos seguintes, outras unidades foram instaladas para atender o mesmo objetivo, visando à recuperação de zinco, a partir de águas residuais provenientes de indústrias de fibra de viscose, e ao tratamento de águas residuais contendo fenóis em indústrias de plástico, contando com cinco unidades implantadas até o ano de 1992 (RUPPERT *et al.*, 1988; MARR & DRAXLER, 1992, citado por CORREIA & CARVALHO, 2003).

A técnica também vem sendo estudada para aplicação no tratamento de efluentes, incluindo a recuperação de íons metálicos (Cr, Pu, Zn, Cd, Pb, Ag, entre outros) (KULKARNI *et al.*, 2007; KEDARI *et al.*, 2005; VALENZUELA *et al.*, 2005; TALEKAR & MAHAJANI, 2008;

GUREL *et al.*, 2005; OTHMAN *et al.*, 2006), a remoção de pigmentos (DAS *et al.*, 2008; DJENOUHAT *et al.*, 2008) e fenóis (CORREIA & CARVALHO, 2003; LUAN & PLAISIER, 2004; MORTAHEB *et al.*, 2008); na hidrometalurgia, para a recuperação e concentração de íons metálicos (Ni, Ga, Cd, Co, U) a partir de licores ácidos provenientes da lixiviação (SALUM, 1998; RIBEIRO *et al.*, 2004; KUMBASAR & TUTKUN, 2006; KUMBASAR, 2009; KUMBASAR & TUTKUN, 2008; EL-HAZEK & EL SAYED, 2003); e na biotecnologia, para a extração de antibióticos (HABAKI *et al.*, 2002; LEE, 2000), aminoácidos (NASCIMENTO, 2006; CARVALHO, 2006; JUANG & WANG, 2002; DZYGIEL & WIECZOREK, 2000), frutose (LEE & LEE, 2005) e ácidos orgânicos (MANZAK & TUTKUN, 2004; YORDANOV & BOYADZHIEV, 2004; TRINDADE, 2002; KONZEN, 2000).

Dentre os trabalhos referentes à separação de ácidos orgânicos, a extração de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) pela técnica de membranas líquidas surfatantes vem sendo explorada há algum tempo, empregando-se tanto mostos obtidos por meio da fermentação de carboidratos, método industrial de produção do ácido cítrico, quanto soluções sintéticas, em diversas concentrações, demonstrando que o processo MLS é viável tecnicamente em escala de bancada (MANZAK & TUTKUN, 2004; YORDANOV & BOYADZHIEV, 2004; MENDES *et al.*, 2002; KONZEN, 2000; STOICA-GUZUN *et al.*, 1999; DEL CERRO & BOEY, 1988; BOEY *et al.*, 1987). Industrialmente, a purificação do ácido cítrico é usualmente feita por métodos de precipitação ou extração líquido-líquido. Porém, ambas as técnicas apresentam limitações sérias, como a geração de grande quantidade de resíduos, no caso da precipitação, e alto consumo de energia na etapa de reextração do ácido por extração líquido-líquido (uso de água quente), as quais vêm motivando o estudo de técnicas alternativas para a separação e purificação desse composto (YOKOYA, 1992).

Dois estudos envolvendo a extração de ácido cítrico em escala de bancada foram conduzidos, primeiramente por Konzen (2000) e posteriormente por Mendes *et al.* (2002), com o intuito de avaliar o potencial de aplicação da técnica de membranas líquidas surfatantes como um meio alternativo de recuperação, purificação e concentração desse ácido, utilizando-se soluções aquosas sintéticas. Nesses trabalhos, pôde-se estabelecer a composição adequada para as fases do sistema de extração, empregando-se Alamine[®] 336 como extratante, ECA 4360 como surfatante, EXXSOL[™] D 240/280 como diluente e soluções de acetato de sódio como fase de reextração. Também foi possível definir as condições operacionais que

levassem à separação mais eficiente desse ácido pela técnica em questão. Sendo assim, este foi o sistema escolhido para a validação do projeto da unidade piloto para operar um sistema de membranas líquidas surfatantes e avaliar as condições de escoamento e transferência de massa na coluna mecanicamente agitada em estudo.

Partindo-se do sistema de extração definido no estudo de bancada assim como das condições de operação estabelecidas para a separação do ácido cítrico em tal estudo, propôs-se, como objetivo geral deste trabalho, o projeto e a montagem de uma unidade piloto para operar um sistema de membranas líquidas surfatantes, estudando-se as condições de escoamento e de transferência de massa no interior de uma coluna mecanicamente agitada para a separação do soluto em questão. Adicionalmente, como resultado deste estudo, foi possível avaliar o potencial de aplicação da técnica MLS à separação do ácido cítrico em escala piloto.

Para a execução da parte experimental, foi feito o projeto e confecção dos elementos internos da coluna para reproduzir a geometria e, tanto quanto possível, as condições de escoamento de uma unidade industrial similar à Kühni. Também foi feita a montagem de um sistema para aquisição de imagens da coluna para registrar o tamanho dos glóbulos de emulsão durante a operação. Paralelamente, foi desenvolvido um coalescedor eletrostático contínuo para promover a separação das emulsões do sistema MLS, incluindo o projeto, confecção e caracterização do equipamento. Por último, foi feita a montagem da unidade piloto, para que fosse feito o levantamento dos parâmetros hidrodinâmicos para o sistema ácido cítrico/membranas líquidas surfatantes. Cabe ressaltar que o estudo hidrodinâmico e de transferência de massa em coluna mecanicamente agitada para o sistema de membranas líquidas surfatantes / ácido cítrico é inédito. Além disso, o desemulsificador eletrostático contínuo, desenvolvido integralmente neste trabalho, com base em protótipos de bancada e anos de pesquisa na área de coalescência eletrostática aplicada à separação de emulsões empregadas no processo MLS, é um equipamento único. A conjunção desses fatores contribui significativamente para se aprofundar o conhecimento relativo à operação de colunas agitadas assim como à utilização da técnica de membranas líquidas surfatantes em sistemas contínuos.

O presente documento foi dividido em sete capítulos. No primeiro, é feita uma introdução sobre o tema deste trabalho e no segundo são destacados os objetivos propostos. O terceiro capítulo é destinado à revisão bibliográfica, abrangendo as colunas de extração, os principais parâmetros hidrodinâmicos, e alguns aspectos relativos à transferência de massa e ao projeto e

operação de colunas de extração. Destaque especial é dado para as colunas do tipo Kühni devido à similaridade de projeto dos elementos internos desenvolvidos para a coluna em estudo. Além disso, é feita uma abordagem detalhada da técnica de membranas líquidas surfatantes. No capítulo 4, é descrita a metodologia empregada e, no capítulo 5, são apresentados os resultados do trabalho. No capítulo 6, encontram-se as conclusões e, no capítulo 7, as perspectivas. Têm-se, ainda, oito apêndices, nos quais são apresentados os esquemas de projeto dos elementos internos da coluna, do compensador de curvatura e do coalescedor eletrostático, medição de desempenho do emulsificador contínuo selecionado para utilização na unidade piloto, procedimento de preparo das soluções empregadas, método analítico de dosagem do ácido cítrico e os dados experimentais obtidos, respectivamente.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é o projeto e a montagem de uma unidade piloto para operar um sistema de membranas líquidas surfatantes, estudando-se a hidrodinâmica e a transferência de massa em uma coluna mecanicamente agitada similar à coluna Kühni, utilizando-se como estudo de caso a purificação de ácido cítrico.

Para a execução do presente trabalho, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- (1) estabelecimento de metodologia para dimensionamento preliminar dos elementos internos da coluna mecanicamente agitada para aplicação ao sistema de membranas líquidas surfatantes;
- (2) projeto e confecção dos elementos internos de uma coluna mecanicamente agitada piloto com 60 mm de diâmetro;
- (3) projeto, confecção e caracterização de um coalescedor eletrostático contínuo para a etapa de desemulsificação do processo de extração por membranas líquidas surfatantes;
- (4) estabelecimento de metodologia para projeto do compensador de curvatura
- (5) definição do equipamento fotográfico a ser utilizado, elaboração do projeto de um sistema para registro de imagem e montagem do mesmo, a fim de avaliar efeitos de escoamento e transferência de massa no diâmetro dos glóbulos de fase dispersa;
- (6) definição do método de emulsificação, do emulsificador contínuo a ser utilizado, aquisição e caracterização do mesmo quanto às condições de operação;
- (7) montagem e pré-operação da unidade piloto contínua;
- (8) estudo da hidrodinâmica da coluna para o sistema emulsionado com transferência de massa (sistema MLS aplicado à separação de ácido cítrico), visando ao levantamento dos parâmetros básicos de operação e ao estabelecimento dos principais parâmetros hidrodinâmicos;
- (9) avaliação da extração de ácido cítrico por membranas líquidas surfatantes, a partir de soluções sintéticas, em coluna mecanicamente agitada na unidade piloto.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica sobre a operação de colunas de extração, envolvendo aspectos hidrodinâmicos e de transferência de massa, e do processo de extração de membranas líquidas surfatantes, com ênfase na sua aplicação para a separação de ácido cítrico em colunas agitadas, objeto de estudo desse trabalho.

3.1 Colunas de extração

3.1.1 Introdução

As colunas de extração são equipamentos utilizados para estabelecer o contato entre duas fases líquidas, tornando possível a extração e a recuperação de diversas espécies de interesse. A operação desses contadores se baseia na formação de uma dispersão no interior da coluna, que visa aumentar a área de contato entre as fases e cujas características dependem tanto das propriedades físico-químicas do sistema líquido-líquido quanto da estrutura interna da coluna, que abrange a geometria das partes internas, altura e diâmetro da coluna, além da forma de contato entre as fases. As fases são contatadas em contracorrente, com a introdução da fase pesada pelo topo da coluna e da fase leve pela base.

A escolha da fase a ser dispersa depende de alguns fatores como toxicidade, custo e sentido da transferência de massa, e será discutida mais adiante. A definição do material de construção da coluna e dos internos também é importante, pois afeta o desempenho da coluna e deve ser feita com critério. Geralmente, a carcaça e os elementos internos da coluna devem ser construídos de um material que apresente molhabilidade em termos da fase contínua. Caso contrário, as gotículas, após serem introduzidas na coluna, escoam sob a forma de filetes ou de porções desiguais de líquido, fornecendo uma dispersão ruim e com uma hidrodinâmica imprevisível (LADDHA & DEGALEESAN, 1991).

A avaliação das condições de escoamento e transferência de massa no interior da coluna também é de fundamental importância para a obtenção de uma separação eficiente, assim

como para o dimensionamento adequado de uma unidade industrial a partir de dados obtidos em escala piloto.

Com o objetivo de se conhecer melhor a operação de contadores industriais, é apresentada, a seguir, uma breve discussão a respeito dos tipos mais comuns de equipamentos comercialmente utilizados para a extração líquido-líquido. As especificações técnicas e particularidades de operação desses equipamentos são descritas, em detalhes, na literatura (LO *et al.*, 1991). Na sequência, é feita uma revisão a respeito da hidrodinâmica e da transferência de massa em contadores líquido-líquido em geral, com ênfase nas colunas agitadas do tipo Kühni, cuja geometria dos elementos internos serviu de base para o projeto dos pratos separadores e impelidores utilizados na coluna estudada neste trabalho.

3.1.2 Tipos de contadores líquido-líquido

Os equipamentos de extração, de uma forma geral, podem ser divididos em dois grupos principais de acordo com o modo de contato entre as fases.

Quando o equipamento opera por estágios, as fases são colocadas em contato para permitir a mistura e depois estas são separadas antes de passar para o próximo estágio, seguindo em fluxo contracorrente. Cabe ressaltar que, em alguns contadores, de acordo com a configuração dos elementos internos, mesmo não havendo decantação entre os estágios ou esta ocorrendo de forma parcial, sua operação pode ser classificada como estagiada. Isto porque esses internos fazem com que o contato das fases não se dê de forma contínua, havendo a redispersão das fases após cada estágio.

Em equipamentos de contato contínuo, as fases são mantidas em fluxo contracorrente sem que haja etapas intermediárias de sedimentação, de modo que a dispersão se mostra mais uniforme ao longo da coluna.

Dentro desses dois grupos, os equipamentos podem ainda ser subdivididos de acordo com o modo de dispersão das fases, que pode ser conduzido sem agitação mecânica ou utilizando-se agitação rotativa, pulsada ou centrífuga. Na TABELA 3.1, é apresentada uma classificação dos principais tipos de equipamentos segundo essa divisão.

TABELA 3.1
Classificação dos contadores líquido-líquido segundo o modo de contato e de dispersão das fases

Tipo de Agitação	Estagiados			Diferenciais
	Sem decantação entre os estágios	Com decantação entre os estágios		
		Decantação parcial	Decantação total	
Sem agitação			• Coluna de pratos perfurados	• Coluna de <i>spray</i> • Coluna de recheio
Rotativa	• Coluna de disco rotativo (RDC) • Coluna Kühni • Coluna Oldshue - Rushton	• Coluna Scheibel • Coluna de disco rotativo assimétrico (ARDC)	• Misturadores - decantadores verticais e horizontais	• Contator Graesser
Pulsante	• Coluna de pratos perfurados pulsada		• Misturador-decantador pulsado	• Coluna de recheio pulsada
Centrífuga			• Extrator Luwesta • Extrator Robatel	• Extrator Podbielniak • Extrator Alfa-Laval

Fonte: MONHEMIUS, 1975, p. 88; PRATT; STEVENS, 1992, p. 493.

Todos os tipos de colunas sem agitação mecânica têm a vantagem da simplicidade de projeto e, conseqüentemente, baixo custo de construção e operação. Não possuem partes móveis e o consumo de energia fica restrito ao necessário para efetuar o bombeamento da fase pesada até o topo da coluna. Contudo, também apresentam baixa eficiência, uma vez que a energia usada para criar a dispersão provém unicamente da diferença de densidade entre as fases, levando a baixos valores para o coeficiente de transferência de massa. Além disso, desvios no padrão de escoamento ideal (efeitos de mistura axial) tendem a ser elevados, reduzindo os gradientes de concentração e, conseqüentemente, as taxas de transferência de massa.

O uso de sistemas de agitação, na maior parte dos equipamentos, se deve à considerável elevação nas taxas de transferência de massa provocada pela melhor condição de dispersão das fases, o que leva a um aumento tanto da área interfacial de contato quanto do coeficiente global de transferência de massa. Quanto maior for a taxa de transferência de massa obtida,

menor será o tamanho do equipamento necessário para se efetuar uma dada extração. No entanto, equipamentos de pequeno porte acarretam a formação de um sistema finamente disperso e este pode não ser o arranjo mais econômico para promover a separação, uma vez que a coalescência de sistemas altamente dispersos é frequentemente o maior problema. Dessa forma, a escolha do equipamento deve atender, entre outros requisitos, a um compromisso entre as taxas de transferência de massa e de sedimentação, de forma que o tipo e tamanho mais econômicos possam ser utilizados (MONHEMIUS, 1975).

Como citado anteriormente, as condições de escoamento de ambas as fases dentro do contator, que são fortemente influenciadas pela presença de elementos internos e/ou de sistema de agitação, afetam diretamente a transferência de massa e, portanto, a eficiência do equipamento. No caso das colunas de extração, a hidrodinâmica é bastante complexa e envolve uma série de parâmetros que devem ser levantados para caracterizar o escoamento nesse tipo de equipamento, conforme descrito a seguir.

3.1.3 Hidrodinâmica de colunas de extração

O comportamento hidrodinâmico de um sistema líquido-líquido envolve o estudo dos fenômenos ligados ao escoamento das fases no interior do contator. Diversos parâmetros são utilizados para descrevê-lo, tais como a fração de fase dispersa retida na mistura (*hold-up*), o ponto de inundação, a velocidade de deslizamento, o tamanho das gotas na dispersão entre outros. Alguns desses parâmetros são usualmente incorporados a modelos matemáticos, tais como os modelos de fluxo empistonado, de difusão ou de *backflow*, para tentar representar adequadamente o escoamento no interior da coluna. Os dois últimos modelos são mais realistas e também mais complexos porque incorporam os desvios no escoamento ocasionados pelos fenômenos de mistura axial, que, além de influenciarem o escoamento, também afetam a transferência de massa, como será descrito mais a frente.

Neste item, primeiramente, serão abordados os principais aspectos relativos aos parâmetros hidrodinâmicos utilizados para descrever o escoamento das fases para, em seguida, serem apresentados os conceitos relativos aos fenômenos de mistura axial e a influência de tais fenômenos sobre o escoamento e a transferência de massa.

3.1.3.1 Fração de fase dispersa retida na mistura (*hold-up*)

A fração de fase dispersa retida na mistura (ϕ) é definida pela razão entre o volume de fase dispersa e o volume total da dispersão, fornecendo uma medida da fração de fase dispersa presente na coluna ou, de forma análoga, da sua concentração na dispersão (MÍSĚK, 1994; LADDHA & DEGALEESAN, 1991).

Durante o processo de mistura das fases, as gotas injetadas na coluna passam por várias etapas de coalescência e quebra até atingirem certa distribuição de tamanho (PRATT & STEVENS, 1992). Como resultado dessa distribuição, as gotas apresentam diferentes tempos de residência ao longo da coluna, levando ao desenvolvimento de um perfil axial de *hold-up*. Nesse caso, a determinação da fração de fase dispersa deve ser feita em cada estágio por meio da medida do *hold-up* local. Quando o parâmetro em questão pode ser expresso como um valor médio da fração de fase dispersa no interior da coluna, ou seja, quando é aproximadamente invariável ao longo do contator, pode-se expressá-lo em termos do *hold-up* total (OLIVEIRA, 2005).

A medida da fração de fase dispersa é importante para a determinação da área interfacial de contato entre as fases para a transferência de massa. A fração de fase dispersa média ou total é usualmente determinada por método de drenagem, envolvendo a interrupção simultânea dos fluxos e medida do volume de fase dispersa retido na mistura pela mudança na posição da interface (GAYLER & PRATT, 1951; BAILES *et al.*, 1986). A fração de fase dispersa local geralmente é medida por amostragem da mistura em cada estágio, efetuando-se a sedimentação e a medida dos respectivos volumes de fase orgânica e aquosa (WEISS *et al.*, 1995; KENTISH *et al.*, 1998). A fração de fase dispersa retida na mistura também pode ser estimada por meio de correlações específicas para cada tipo de coluna, porém é importante ressaltar que o erro médio absoluto é usualmente elevado (KUMAR & HARTLAND, 1995).

O valor máximo da fração de fase dispersa na mistura (ϕ) é obtido para um fluxo nulo de fase contínua e seu valor, em geral, está em torno de 0,50, decrescendo quando a razão entre as taxas de escoamento de fase dispersa e de fase contínua diminui (F_d/F_c). À medida que o fluxo de fase dispersa aumenta, mantendo-se a fase contínua constante, obtém-se uma variação aproximadamente linear com a fração de fase dispersa para valores até 0,10 – 0,12 e,

para valores superiores, essa fração varia com o fluxo elevado a uma potência de 2 a 3. Essa região de rápida elevação na fração de fase dispersa persiste até um ponto de transição no qual uma segunda interface se forma na entrada da fase dispersa. A partir desse ponto, um acréscimo no fluxo leva à inundação da coluna (*flooding*).

Tanto a fração de fase dispersa quanto o ponto de inundação podem ser utilizados como base para a determinação do diâmetro da coluna. Contudo, a fração de fase dispersa influencia mais diretamente a área interfacial e, dessa forma, a taxa de transferência de massa (PRATT & STEVENS, 1992).

Outro fenômeno importante associado à fração de fase dispersa retida na mistura é a inversão de fases. Com o aumento da fração de fase dispersa, a natureza da dispersão muda rapidamente, a colisão entre as gotas, inicialmente baixa, leva lentamente a uma alta frequência de contato entre as gotas e à sua deformação. A viscosidade da dispersão aumenta e a circulação das gotas é dificultada. Ao final desse processo, ocorre uma mudança instantânea na dispersão denominada inversão de fases. Durante a inversão de fases, o líquido originalmente contínuo é convertido em gotas e a fase dispersa se decompõe formando o contínuo. A inversão ocorre para valores de fração de fase dispersa entre 0,3 e 0,95, sendo a faixa de 0,4 a 0,6 a região de maior probabilidade de inversão de fases em colunas de extração (MÍŠEK, 1994).

3.1.3.2 Velocidade de deslizamento (*slip velocity*)

A velocidade de deslizamento ($\bar{v}_s$) representa a velocidade média relativa das gotículas de fase dispersa e é uma função das taxas de escoamento de ambas as fases (F_d e F_c), da área da seção transversal da coluna (A) e da fração de fase dispersa (ϕ). Sua determinação é importante para a definição do ponto de inundação da coluna e para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa e de arraste (KUMAR & HARTLAND, 1995). Ela pode ser expressa, para fluxo em contracorrente, como uma soma das velocidades superficiais das fases dispersa (v_d) e contínua (v_c) na dispersão, da seguinte forma:

$$\bar{v}_s = \frac{v_d}{\phi} + \frac{v_c}{(1-\phi)} \quad (3.1)$$

em que $v_d = \frac{F_d}{A}$ e $v_c = \frac{F_c}{A}$. Nessa equação, os termos v_d/ϕ e $v_c/(1-\phi)$ representam as velocidades reais de cada fase em relação às paredes da coluna (TREYBAL, 1981; PRATT & STEVENS, 1992; MÍŠEK, 1994).

A velocidade de deslizamento também pode ser expressa em termos dos fluxos de cada uma das fases U_d e U_c e, para colunas que possuem componentes internos, deve incorporar o termo C_R , denominado fator de restrição, para incluir os efeitos produzidos por esses componentes (WEISS *et al.*, 1995; KUMAR & HARTLAND, 1995). A EQUAÇÃO (3.1) assume, então, a seguinte forma:

$$\bar{v}_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{(1-\phi)} \right) \quad (3.2)$$

É importante ressaltar que, nas EQUAÇÕES (3.1) e (3.2), utiliza-se a fração de fase dispersa média ou total, suposição que só é válida para as seguintes condições (MÍŠEK, 1994):

- a) distribuição uniforme da fração de fase dispersa na mistura;
- b) baixa razão tamanho de gota/diâmetro da coluna;
- c) gotas esféricas.

A velocidade de deslizamento pode, ainda, ser expressa como função direta da fração de fase dispersa retida na mistura (ϕ) e de um parâmetro denominado velocidade característica ($\bar{v}_0$), por meio das Equações de Pratt-Thornton (3.3), Richardson-Zaki (3.4) e Míšek (3.5):

$$\bar{v}_s = \bar{v}_0(1-\phi) \quad (3.3)$$

$$\bar{v}_s = \bar{v}_0(1-\phi)^\alpha \quad (3.4)$$

$$\bar{v}_s = \bar{v}_0(1-\phi) \exp(a\phi) \quad (3.5)$$

Nessas equações, $\bar{v}_0$ representa a extrapolação da velocidade de deslizamento para a condição limite em que $U_d \rightarrow 0$ e $U_c = 0$, α é uma função do número de Reynolds e a pode ser expresso como uma função das propriedades físicas do sistema e da geometria da coluna, quando não há transferência de massa envolvida, ou, a depender do sentido da transferência

de massa, seu valor pode ser desprezado ou deve ser determinado experimentalmente (KUMAR & HARTLAND, 1995).

A velocidade característica é considerada, muitas vezes, como um valor puramente empírico. No entanto, alguns autores fazem uma associação entre $\bar{v}_0$ e a velocidade terminal ($\bar{v}_t$), sendo a velocidade característica correspondente à velocidade de uma única esfera rígida, sob as mesmas condições válidas para $\bar{v}_t$. Nesse sentido, é importante lembrar que a velocidade terminal é atingida quando as forças de empuxo e de arraste que atuam sobre a gota entram em equilíbrio, fazendo com que a partícula passe a se mover com velocidade constante, considerando-se um campo de extensão infinita para eliminar efeitos de parede (MÍSĚK, 1994).

As três equações expressas acima têm bastante suporte experimental e têm sido utilizadas para o projeto de colunas. A EQUAÇÃO (3.3) é a mais simplificada e tem se mostrado inapropriada para descrever colunas mecanicamente agitadas (MÍSĚK, 1994; PRATT & STEVENS, 1992). A expressão (3.4), Equação de Richardson e Zaki, tem sido mais utilizada para descrever a velocidade de deslizamento e é aplicável para sistemas em que ϕ assume valores entre 0 e 0,3. O coeficiente α e a velocidade característica $\bar{v}_0$, nesta equação, podem ser determinados utilizando-se dados experimentais da fração de fase dispersa e dados de $\bar{v}_s$, calculados a partir da EQUAÇÃO (3.2). Deve-se, então, traçar o gráfico de $\log \bar{v}_s$ versus $(-\log(1-\phi))$, conjugando-se as EQUAÇÕES (3.2) e (3.4) e expressando a equação resultante (EQUAÇÃO 3.6) na forma logarítmica, fornecendo a EQUAÇÃO (3.7):

$$\bar{v}_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{1-\phi} \right) = \bar{v}_0 (1-\phi)^\alpha \quad (3.6)$$

$$\log \bar{v}_s = \log \left[\frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{1-\phi} \right) \right] = \log [\bar{v}_0 (1-\phi)^\alpha]$$

$$\log \bar{v}_s = \log \bar{v}_0 + \alpha \log (1-\phi) \quad (3.7)$$

De acordo com a EQUAÇÃO (3.7), o ajuste linear aos pontos fornece o valor de α por meio da determinação da inclinação da reta e o valor de $\log \bar{v}_0$ pela determinação do ponto de interseção da reta com o eixo da ordenada (BAILES *et al.*, 1986).

A EQUAÇÃO (3.5) de Mísěk também poderia ser utilizada para expressar a velocidade de deslizamento, porém ela é mais complexa e não representa melhorias em relação à Equação de Richardson e Zaki (KUMAR & HARTLAND, 1995).

Além dos valores obtidos experimentalmente, dados sobre a velocidade característica podem ser estimados a partir de correlações adequadas, tornando possível estimar a fração de fase dispersa, para um dado conjunto de taxas de escoamento das fases contínua e dispersa. Várias correlações têm sido propostas para diferentes tipos de contadores. Cabe ressaltar, que a direção em que a transferência de soluto ocorre afeta as características de coalescência das gotículas, como também o tamanho médio das gotas, a fração de fase dispersa e $\bar{v}_0$ dentro de um contator, devido aos efeitos Marangoni e outras instabilidades interfaciais, os quais serão abordados mais detalhadamente no item 3.1.4.1. A título de exemplo, observa-se que, quando a transferência de soluto ocorre da fase dispersa para contínua, o diâmetro médio das gotículas aumenta dentro do contator devido à coalescência, resultando no decréscimo da fração de fase dispersa e no aumento da velocidade de sedimentação ou de $\bar{v}_0$ (LADDHA & DEGALEESAN, 1991).

3.1.3.3 Ponto de inundação (flooding)

A inundação da coluna ocorre quando o fluxo de uma das fases é interrompido em decorrência da resistência oposta pelo escoamento da outra fase. Esse fenômeno é provocado pelo aumento na taxa de escoamento da fase dispersa ou contínua, levando à formação de uma segunda interface na região ativa da coluna, na extremidade oposta à interface principal de coalescência das gotas (OLIVEIRA, 2005; PRATT & STEVENS, 1992).

O ponto de inundação corresponde a um máximo no valor da fração de fase dispersa ou a valores máximos dos fluxos além dos quais essa fração fica constante, e estabelece o limite de operação da coluna. O ponto de inundação pode ser encontrado substituindo-se a EQUAÇÃO (3.2) nas EQUAÇÕES (3.3), (3.4) e (3.5) e maximizando (U_c) e (U_d) como

uma função da fração de fase dispersa retida na mistura, conforme mostrado pela expressões abaixo (PRATT & STEVENS, 1992; MÍSĚK, 1994):

$$\frac{dU_d}{d\phi} = 0 \quad e \quad \frac{dU_c}{d\phi} = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{U_d}{U_c} = \frac{2\phi_f^2}{(1-\phi_f)(1-2\phi_f)} \quad (\text{Pratt-Thornton}) \quad (3.9)$$

$$\frac{U_d}{U_c} = \frac{(\alpha+1)\phi_f^2}{(1-\phi_f)[1-\phi_f(1+\alpha)]} \quad (\text{Richardson-Zaki}) \quad (3.10)$$

$$\frac{U_d}{U_c} = \frac{2\phi_f^2[1-\phi_f+a(\phi_f-\phi_f^2/2-1/2)]}{(1-\phi_f)[1-2\phi_f+a(\phi_f-\phi_f^2)]} \quad (\text{Mísěk}) \quad (3.11)$$

Nessas equações, ϕ_f é o valor limite da fração de fase dispersa no ponto de inundação.

O ponto de inundação para cada condição experimental adotada pode ser estimado traçando-se gráficos de $U_d/\bar{v}_0$ versus ϕ , no caso da EQUAÇÃO (3.3) e $\log(U_d/U_c)$ versus ϕ_f , para as EQUAÇÕES (3.10) e (3.11), conforme representado nas FIGURAS 3.1, 3.2 e 3.3, apresentadas a seguir. As curvas são construídas atribuindo-se diversos valores para o *hold-up*, $U_c/\bar{v}_0$, α ou a , de acordo com cada equação, calculando-se, em seguida, as respectivas razões $U_d/\bar{v}_0$ ou $\log(U_d/U_c)$.

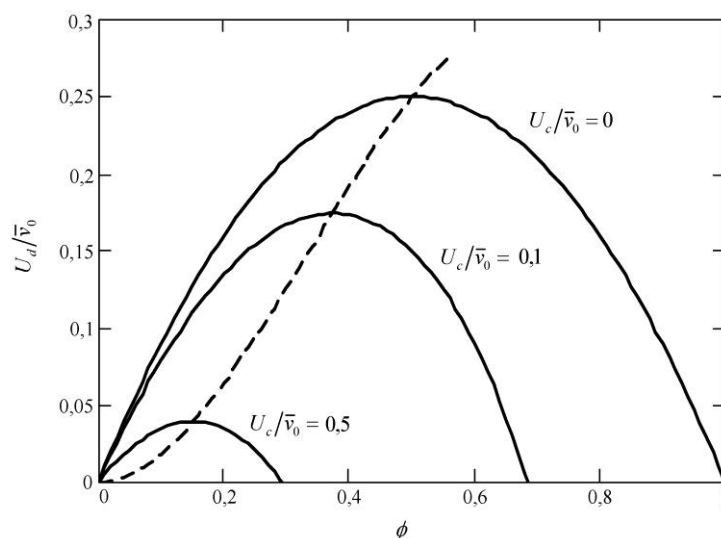


FIGURA 3.1 - Representação da EQUAÇÃO (3.3) de Pratt-Thornton, para diversos valores da razão $U_c/\bar{v}_0$

Fonte: MÍSĚK, 1994, p. 104.

No caso da FIGURA 3.1 (Equação de Pratt-Thornton), a condição de inundação é definida pelos pontos de inflexão em cada curva, que, nessa figura, são indicados pela interseção com a linha tracejada. No caso das FIGURAS 3.2 e 3.3 (equações de Richardson-Zaki e Mísěk), o ponto de inundação pode ser lido diretamente no eixo das abscissas, para valores definidos de α ou a , estabelecendo-se para quais valores da razão U_d/U_c o limite de operação da coluna é atingido.

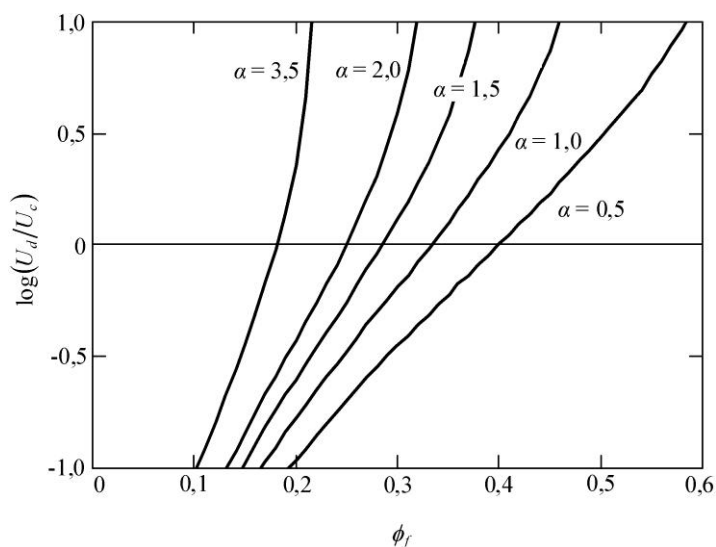


FIGURA 3.2 - Representação da condição de inundação, segundo a EQUAÇÃO (3.10) de Richardson-Zaki, para diversos valores de α

Fonte: MÍSĚK, 1994, p. 105.

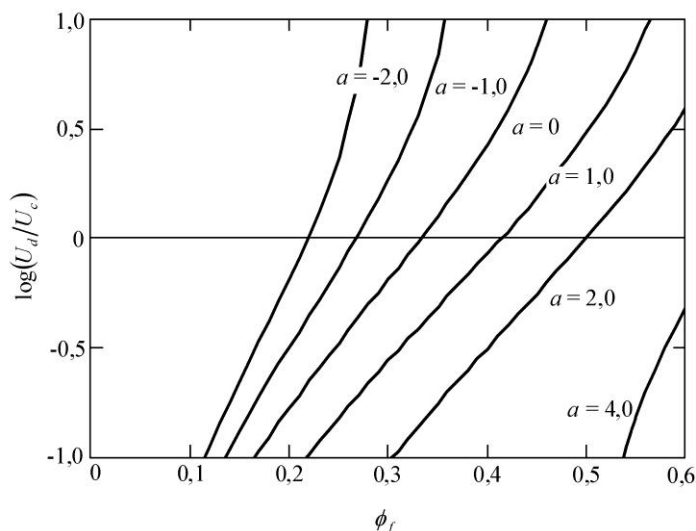


FIGURA 3.3 - Representação da condição de inundação, segundo a EQUAÇÃO (3.11) de Míšek, para diversos valores de a
 Fonte: MÍŠEK, 1994, p. 105.

A inundação pode ocorrer, ainda, devido ao arraste de pequenas gotículas de fase dispersa pelo fluxo em contracorrente de fase contínua. Com arraste pequeno, a coluna pode operar com segurança, havendo uma pequena queda na sua eficiência, causada pelo *backmixing* da fase dispersa (discutido mais à frente), e algum aumento na alimentação interna da fase dispersa, devido à sua recirculação. Com o aumento do arraste, efeitos adversos começam a prevalecer e quando o arraste chega a 50%, a operação da coluna torna-se inviável. Estudos a respeito desse fenômeno estão em andamento, mas apenas soluções simplificadas têm sido propostas para a resolução desse problema (MÍŠEK, 1994).

3.1.3.4 Distribuição do tamanho de gota e diâmetro médio

A distribuição do tamanho de gota em equipamentos de extração é determinada pelo balanço entre as forças que causam a quebra e a coalescência. Em contadores agitados, as forças cisalhantes são a causa primária da quebra das gotas. Por outro lado, a coalescência das gotículas é controlada primariamente pelas forças de tensão interfacial e é influenciada pelo padrão de fluxo e geometria interna do contator (PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

Na etapa de dispersão, o tamanho das gotículas formadas no bico distribuidor é geralmente uniforme em baixas velocidades de injeção, conforme representado na FIGURA 3.4. No entanto, durante a passagem através da coluna, exceto para colunas do tipo spray em baixas condições de carregamento, a distribuição de tamanho muda como resultado da quebra

aleatória e coalescência das gotículas, até ficar constante, na ausência de alterações nas propriedades físicas devido à transferência de massa (PRATT & STEVENS, 1992).

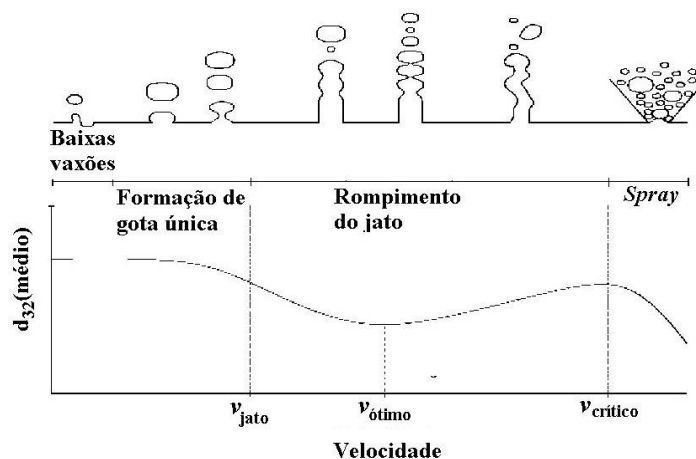


FIGURA 3.4 - Mecanismos de formação de gotas para diferentes velocidades
Fonte: VOGELPOHL; KORCH, 2002.

A variação do tamanho das gotas pode ocorrer ao longo da coluna como em cada estágio do equipamento. Nesse sentido, o conhecimento da distribuição do diâmetro das gotas de fase dispersa se torna de fundamental importância para o projeto de colunas de extração, pois é um parâmetro que afeta a fração de fase dispersa, o tempo de residência, o ponto de inundação, a velocidade de escoamento das fases e a transferência de massa (OLIVEIRA, 2005). Além disso, ele é importante para compreensão dos efeitos de *forward mixing*, um dos fenômenos de mistura axial que será descrito mais adiante (PRATT & STEVENS, 1992).

No que concerne à transferência de massa, é usual assumir que quanto menor o tamanho da gota maior será a taxa de transferência. No entanto, é importante considerar que gotas com diâmetros muito pequenos tendem a se comportar como esferas rígidas, ou seja, sem circulação de fluido no seu interior, levando a um efeito contrário ao desejado. Além disso, como consequências adicionais do elevado grau de dispersão, deve-se considerar o aumento no tempo de coalescência, condição que afeta consideravelmente a área necessária para a sedimentação das fases, entre outros fatores (RITCEY & ASHBROOK, 1984).

As gotas em uma dispersão, usualmente, apresentam uma distribuição de tamanhos que pode ser descrita por uma função de distribuição de densidade. Essa função pode ser expressa em termos da frequência $\Phi_n(d)$, que estabelece o número de gotas nas respectivas classes de

tamanhos, ou em termos volumétricos $\Phi_v(d)$, que estabelece os volumes das gotas nas respectivas classes de tamanhos. Uma vez que a função real que descreve $\Phi_n(d)$ ou $\Phi_v(d)$ não é conhecida, investigações experimentais são necessárias. Três tipos de funções distribuição têm sido comumente usados para esse propósito:

(1) distribuição de frequência exponencial:

$$\Phi_n(d) = [\exp(-d/\beta d_m)] / \beta d_m \quad (3.12)$$

(2) distribuição beta:

$$\Phi_n(d) = \frac{\Gamma(\delta + \beta)}{\Gamma(\delta)\Gamma(\beta)} \left(\frac{d}{d_m}\right)^{(\delta-1)} \left(1 - \frac{d}{d_m}\right)^{(\beta-1)} \quad (3.13)$$

(3) distribuição de máximo tamanho de gota (MUGELE & EVANS, 1951):

$$\Phi_v(d) = \frac{\delta}{\pi^{1/2}} \exp(-\delta^2 w^2) \quad (3.14)$$

em que d_m é o diâmetro máximo da gota, β e δ são parâmetros das funções de distribuição, Γ é a função gama e $w = \ln[\beta d / (d_m - d)]$.

A descrição empírica de distribuições de tamanho de gota usando essas equações simplificadas é apenas uma aproximação. Na realidade, a distribuição de tamanho das gotas é uma função complexa resultante do processo de separação e coalescência das gotas (MÍŠĚK, 1994).

A determinação de um valor médio torna-se, então, necessária para fornecer uma medida representativa dos diâmetros da população de gotas na dispersão. É muito comum se utilizar o diâmetro médio de Sauter (d_{32}), que relaciona volume e superfície da gota, na forma expressa pela EQUAÇÃO (3.15):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (3.15)$$

Nessa equação, n_i é o número de gotas de diâmetro médio d_i , dentro da faixa i . Porém, para extratores mecanicamente agitados, as predições de (d_{32}) fornecidas pela EQUAÇÃO (3.15) são pouco precisas e, portanto, são inadequadas para representar o diâmetro médio das gotas da dispersão nesse tipo de equipamento (PRATT & STEVENS, 1992).

Nesses casos, d_{32} pode ser expresso com uma função dos parâmetros de uma função de distribuição de tamanhos que melhor representa o diâmetro das gotas na dispersão. Utilizando-se, por exemplo, a distribuição de máximo diâmetro de gota, o diâmetro médio de Sauter passa a ser expresso como uma função do diâmetro máximo (d_m) e dos parâmetros β e δ da função de distribuição, conforme descrito a seguir (MUGELE & EVANS, 1951):

$$d_{32} = \frac{d_m}{\left[1 + \beta \exp(1/4\delta^2) \right]} \quad (3.16)$$

A partir da determinação do diâmetro médio das gotas, pode-se, então, estimar a área interfacial efetiva de contato para a transferência de massa pela seguinte expressão:

$$a_{\text{int}} = \frac{6C_R\phi}{d_{32}} \quad (3.17)$$

A determinação do diâmetro médio, usando ou não uma função de distribuição, depende da medida experimental do tamanho das gotículas. Usualmente, emprega-se o método fotográfico, usando a coluna propriamente dita, ajustando-se a câmera externamente a um recipiente contendo fase contínua para eliminar efeitos de distorção. Nesse caso, a câmera deve ficar posicionada em um plano próximo à coluna e não imediatamente adjacente à parede. Uma escala milimétrica deve ser utilizada próxima ao plano das gotas para efetuar as medidas. No caso de gotículas não esféricas, os eixos maior (d_1) e menor (d_2) devem ser

medidos e os diâmetros equivalentes (d_e) calculados para corrigir o diâmetro das gotas, por meio da seguinte relação (PRATT & STEVENS, 1992):

$$d_e = (d_1^2 d_2)^{1/3} \quad (3.18)$$

Além de métodos experimentais, também se pode recorrer a correlações empíricas para se efetuar a determinação do diâmetro médio das gotas (d_{32}). Essas correlações são usualmente funções de parâmetros operacionais, características ligadas à geometria do contator e propriedades físicas do sistema (KUMAR & HARTLAND, 1996).

3.1.3.5 Dispersão ou mistura axial

A dispersão ou mistura axial se refere aos fenômenos que provocam desvios no padrão de escoamento ideal das fases dentro do contator, fazendo com que o escoamento das fases não ocorra de maneira uniforme como previsto pelo modelo de fluxo empistonado. Diversos são os fatores que produzem alterações no padrão de fluxo e reduzem a eficiência do contator, conforme descrito a seguir (PRATT & BAIRD, 1991; PRATT & STEVENS, 1992b):

- (1) escoamento circulatório da fase contínua na direção do movimento das gotículas, decorrente da dissipação da energia potencial da fase dispersa;
- (2) transporte e espalhamento da fase contínua no rastro formado pelas gotículas de fase dispersa;
- (3) circulação da fase contínua e arraste de fase dispersa em contadores mecanicamente agitados;
- (4) tunelamento e consequente má-distribuição das fases devido às características particulares da geometria do contator;
- (5) formação de perfis de velocidade não-uniformes de uma ou ambas as fases devido ao arraste provocado pelo atrito com superfícies estacionárias, levando a uma distribuição de tempos de residência;
- (6) estabelecimento de uma distribuição de velocidades para as gotículas resultante da existência de uma faixa de diâmetros para as mesmas.

Além desses fatores, a difusão molecular e turbulenta, as variações na direção radial relativamente à distribuição de velocidade das gotas e a coalescência e redispersão das gotas podem também afetar a mistura axial (KUMAR & HARTLAND, 1994).

Os dois principais tipos de mistura axial que influenciam fortemente o desempenho das colunas de extração são o *backmixing* e o *forward mixing*.

O *backmixing* é causado pela ocorrência de vórtices turbulentos no líquido, os quais transportam elementos da fase contínua axialmente em ambos os sentidos do escoamento. Tais vórtices podem ser introduzidos pela ação de mistura (rotação de impelidores, movimento pulsante, vibração de partes internas), pela interação do fluido com as partes internas das colunas (pratos, aletas, aberturas, canais) ou ser resultante do próprio contato entre as fases (interação entre os meios contínuo e disperso). O efeito de *backmixing* real não existe dentro dos elementos de fase dispersa por causa da sua descontinuidade. No entanto, o termo é empregado para descrever os fenômenos associados ao deslocamento da fase dispersa no sentido de escoamento da fase contínua, causados pelo uso de agitação mecânica no interior do contator (MÍŠEK, 1994; PRATT & STEVENS, 1992; PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

O fenômeno de *forward mixing* é causado pela formação de gotas de fase dispersa com tamanhos diferentes, o que leva ao estabelecimento de uma distribuição de velocidades e afeta tanto os tempos de residência quanto influencia a transferência de massa no interior da coluna. No *forward mixing*, o movimento de todos os elementos de fase dispersa ocorre sempre no sentido de escoamento dessa fase (MÍŠEK, 1994; MÍŠEK & MAREK, 1991).

De um modo geral, a mistura axial promove a circulação vertical das fases de tal forma que, além das alterações no padrão de fluxo, há uma redução na diferença de concentração do soluto entre as fases ao longo da coluna, reduzindo a força-motriz para a transferência de massa e aumentando a altura da unidade de transferência. Usualmente, o efeito de mistura tende a aumentar com o aumento do diâmetro da coluna, de forma que o dimensionamento de equipamentos em escala industrial, feito com base em dados de escala piloto, deve incluir os fenômenos de mistura axial para não se incorrer em sérios erros de projeto (MONHEMIUS, 1975).

Dois tipos de modelos são normalmente utilizados para descrever os fenômenos de mistura axial, o modelo de difusão ou dispersão, o qual assume a dispersão axial turbulenta do soluto, sobreposta ao fluxo empistonado da fase em consideração, e o modelo de *backflow*, que considera estágios não ideais bem agitados entre os quais ocorre o *backflow* (contrafluxo). Os dois modelos representam casos limites idealizados, sendo, na prática, o modelo de dispersão utilizado para descrever a mistura axial em extratores diferenciais e o modelo de *backflow* utilizado preferentemente para colunas multiestagiadas. Para compreender a base do modelo de *backflow*, mais adequado para descrever o comportamento na coluna utilizada neste trabalho, são apresentadas, a seguir, as considerações e simplificações adotadas para este modelo:

- a) cada fase é bem misturada e o fenômeno de *backmixing* ocorre pelo arraste das fases entre os estágios, após a coalescência se apropriado;
- b) o *backmixing* é caracterizado pelas razões de *backmixing* α_j , ou seja, pela razão entre a taxa de escoamento devida ao *backmixing* e a taxa líquida no sentido do escoamento, para cada estágio e é constante para todos os estágios;
- c) toda a transferência de massa ocorre no misturador;
- d) o valor de $k_{ox}a_{int}V_{comp}$, o produto do coeficiente de transferência de massa volumétrico e o volume do estágio, é constante para cada estágio;
- e) o refinado e o solvente são imiscíveis ou tem uma constante de miscibilidade que independe da concentração de soluto;
- f) as taxas de escoamento volumétrico das fases alimentação e solvente são constantes ao longo da coluna;
- g) a relação de equilíbrio é linear ou pode ser aproximada por uma linha reta.

Os balanços materiais para as duas fases x e y , em torno do estágio n do contator, são representados esquematicamente na FIGURA 3.5 e expressos matematicamente pelas EQUAÇÕES (3.19) e (3.20), conforme descrito abaixo:

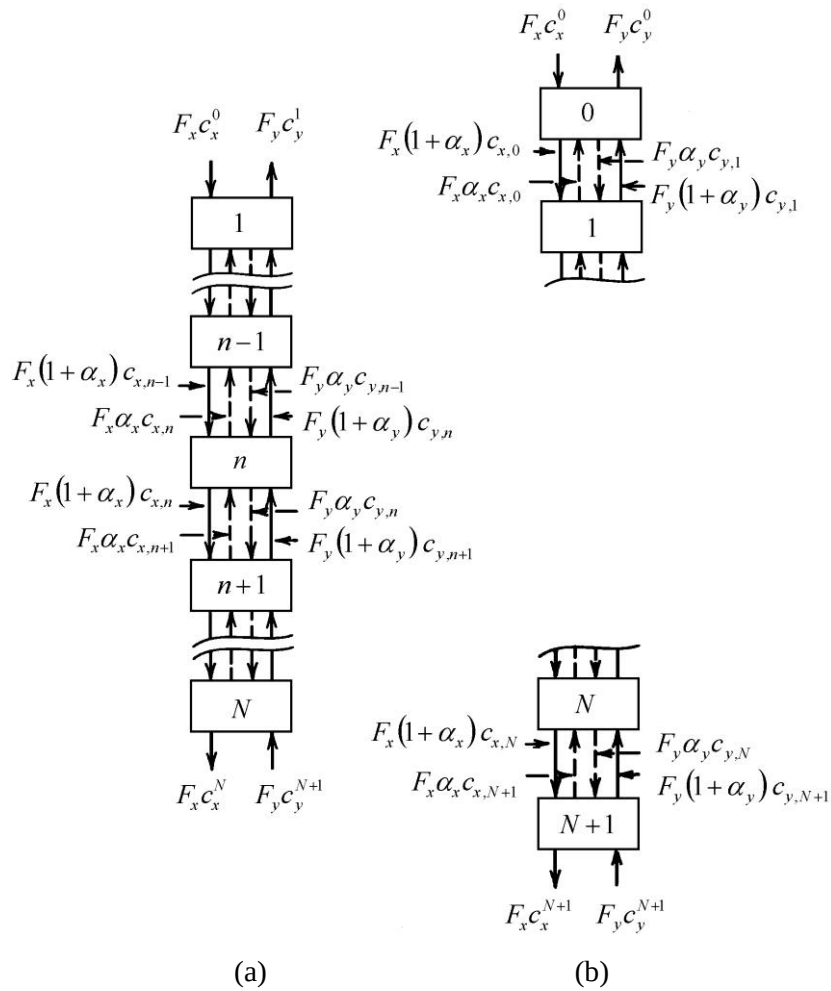


FIGURA 3.5 - Representação esquemática dos balanços materiais para o modelo de *backflow*. (a) Arranjo usual. (b) Arranjo com estágios finais fictícios

Fonte: PRATT; BAIRD, 1991, p. 207.

$$(1+\alpha_x)c_{x,n-1} - (1+2\alpha_x)c_{x,n} + \alpha_x c_{x,n+1} = \frac{k_{ox}a_{int}Ah_c}{F_x}(c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.19)$$

$$\alpha_y c_{y,n-1} - (1+2\alpha_y)c_{y,n} + (1+\alpha_y)c_{y,n+1} = -\frac{k_{ox}a_{int}Ah_c}{F_y}(c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.20)$$

Nessas expressões, α_j é a razão de *backmixing* da fase j , c_j é a concentração do soluto na fase j , k_{ox} é o coeficiente global de transferência de massa relativo à fase contínua, a_{int} é área interfacial específica de contato entre as fases, A é a área da seção transversal da coluna, h_c é a altura do compartimento e F_j é a taxa de escoamento volumétrica da fase contínua ou dispersa.

Uma vez definido o modelo que melhor descreve o comportamento no interior do extrator, a determinação dos parâmetros de mistura axial pode ser feita pelo levantamento dos perfis de concentração do soluto em ambas as fases ou pela injeção de traçadores, em modo contínuo ou em forma de pulso, que não participem do processo de extração e que não sejam adsorvidos significativamente na interface líquido-líquido. É importante ressaltar que a injeção de traçador em regime permanente permite avaliar apenas os fenômenos de mistura axial associados ao *backmixing*, enquanto que a injeção em pulso e o levantamento dos perfis de concentração permitem avaliar a mistura axial como um todo (KUMAR & HARTLAND, 1994).

O levantamento dos perfis é feito amostrando-se a fase contínua, em diversos pontos ao longo da coluna, após o regime permanente ter sido estabelecido, para uma dada condição de operação. Após a determinação das concentrações, a determinação dos parâmetros de mistura axial e dos coeficientes de transferência de massa é feita utilizando-se método numérico, o que é mais preciso, ou método gráfico (PRATT & BAIRD, 1991). Os ensaios podem ser feitos em diversas condições de operação e com a transferência de soluto ocorrendo em ambos os sentidos. Contudo, quando o sistema é afetado por efeitos interfaciais (fenômenos Marangoni), recomenda-se utilizar o soluto dissolvido na fase contínua para que a transferência de massa ocorra dessa fase para a dispersa (DONGAONKAR *et al.*, 1991). A determinação experimental dos coeficientes de mistura axial por meio dos perfis de concentração é menos utilizada em virtude das dificuldades na amostragem, pois a fase de interesse deve ser coletada com a mínima contaminação possível relativamente à outra fase, para evitar a transferência de massa durante o processo. Além disso, em muitos casos, os perfis de concentração são pouco sensíveis aos fenômenos de dispersão axial (PRATT & BAIRD, 1991).

O método de injeção de traçador, representado esquematicamente na FIGURA 3.6, envolve a adição de um componente inerte ao sistema para que seja possível quantificar os parâmetros de mistura axial. No primeiro caso, FIGURA 3.6 (a), a introdução do traçador, a uma taxa constante, leva ao estabelecimento de um gradiente de concentração decrescente em sentido contrário ao escoamento da fase no qual o traçador é solúvel, devido à presença do fenômeno de *backmixing*. Após o regime permanente ter sido atingido, as amostras são coletadas no ponto de injeção e em estágios que antecedem ao ponto de injeção.

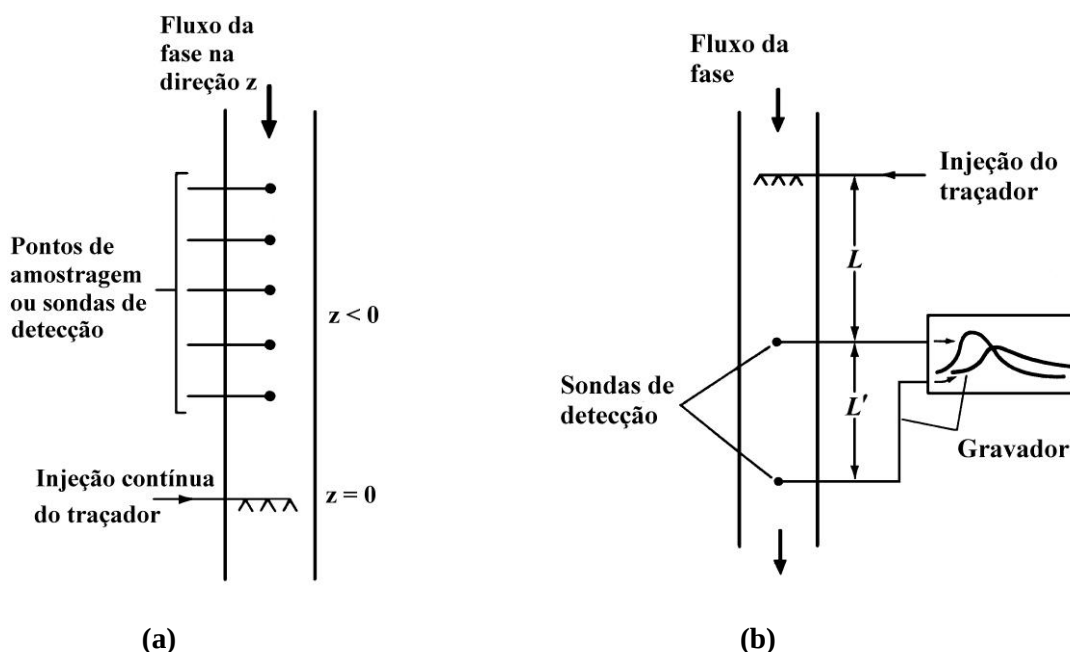


FIGURA 3.6 - Método de injeção de traçadores para medida do efeito de mistura axial.

(a) Injeção contínua. (b) Injeção em pulso

Fonte: PRATT; STEVENS, 1992 (b), p. 478 e 479.

No segundo caso, FIGURA 3.6 (b), em que a injeção de traçador é feita em regime transiente, o pulso é injetado na forma de um degrau ou senóide na corrente em escoamento. Matematicamente, o caso mais simples é a função delta, em que o tempo de injeção é muito pequeno em comparação ao tempo de resposta. A concentração de traçador é medida por meio da amostragem em um ou dois estágios posteriores ao ponto de injeção, tomando-se como referência o sentido de escoamento da fase no qual o traçador se dissolve (PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

Para o modelo de *backflow*, o balanço material, em regime permanente e na ausência de transferência de massa, fornece o seguinte perfil de concentração para o traçador:

$$c_{j,n'} = c_{j,0} \exp\left(\frac{\alpha_j}{1 + \alpha_j}\right)^{n'} \quad (3.21)$$

Nessa equação, n' refere-se ao número do estágio, efetuando-se a contagem em sentido ascendente na coluna a partir do ponto de injeção. Deve-se enfatizar que técnicas de injeção de traçador contínuas são úteis apenas quando o *backmixing* é predominante, como em contadores bem agitados e colunas que operam pela ação da gravidade (PRATT & BAIRD,

1991). Para a injeção em forma de pulso, o balanço material deve ser acrescido do termo de acúmulo para se determinar os valores das razões de *backmixing* α_j , sendo estes normalmente expressos como uma função dos coeficientes de dispersão axial E_j , utilizados para descrever os fenômenos de mistura axial segundo o modelo de dispersão, entre outros parâmetros (PRATT & BAIRD, 1991; KUMAR & HARTLAND, 1994).

Segundo Breyse *et al.* (1984), a injeção em pulso é o método mais complicado, tanto no que se refere à execução experimental quanto ao tratamento dos dados, em função do maior espalhamento dos pontos. Porém, os resultados retratam o fenômeno de mistura axial de forma mais completa, refletindo a influência de todas as variáveis operacionais e relativas à geometria da coluna.

Apesar de viável, a determinação experimental dos coeficientes de mistura axial com o uso de traçadores requer bastante cautela. No caso da determinação dos coeficientes relativos à fase contínua, deve-se utilizar uma coluna de comprimento adequado, de forma que o ponto de injeção do traçador e de amostragem sejam suficientemente distantes das duas extremidades da coluna, para que a fase contínua seja uniformemente distribuída e a fase dispersa tenha atingido uma distribuição de tamanho constante ao longo da região de medida. Outra condição importante refere-se à mistura adequada do traçador no ponto de injeção. No caso de colunas agitadas, a introdução do traçador deve ser feita no centro do impelidor, próxima ao cubo (ponto) de fixação no eixo, para garantir uma mistura eficiente. Além desses cuidados, é importante fazer uma escolha criteriosa do traçador a ser utilizado. Para fases aquosas, em solventes apolares, como querosene e tolueno, geralmente são utilizados sais, como NaCl e KNO₃, os quais podem ser analisados por condutividade elétrica, ou K₂CrO₄, que pode ser detectado por espectrometria por absorção molecular na região do ultra-violeta e visível (UV/Vis) a 350 nm, em solução 0,1 M de H₂SO₄. Para solventes polares, é recomendado o uso do corante tartrazina, pois o uso de sais tem levado à redução do tamanho das gotas, com consequente aumento da fração de fase dispersa e redução no ponto de inundação.

Para a fase dispersa, a medida do coeficiente de dispersão axial apresenta muito mais dificuldades em função da impossibilidade de adicionar um traçador à dispersão de gotas. A irradiação da dispersão para estimular a fluorescência ou radioatividade pode fornecer uma base para um método de medida, mas não há estudos baseados nessa metodologia citados na literatura (PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

3.1.4 Transferência de massa

Além dos diversos parâmetros já estudados que influem na hidrodinâmica das colunas de extração, alterações no escoamento também podem ser originadas da transferência de massa do soluto de uma fase líquida para a outra. Esse tipo de efeito está ligado principalmente às mudanças produzidas na tensão interfacial do sistema e é conhecido como efeito Marangoni. Esse fenômeno pode afetar a dispersão e a coalescência das gotas, como também as taxas de transferência de massa, conforme será discutido a seguir.

3.1.4.1 *Gradiente de tensão interfacial (efeito Marangoni)*

O efeito Marangoni se refere ao fluxo interfacial espontâneo originado por gradientes de tensão interfacial. Na extração por solvente, esses gradientes podem ser originados por variações locais em parâmetros tais como concentração do soluto, temperatura e potencial elétrico interfacial. Independentemente da causa, a convecção interfacial gerada por esses movimentos fornece uma componente adicional para o fluxo interfacial que não é incluída nas teorias gerais de transferência de massa. Além disso, esses movimentos interfaciais modificam a hidrodinâmica das camadas de fluido adjacente à interface, resultando em efeitos na coalescência das gotas, rompimento do jato e coeficientes de arraste da gota, tanto que o desempenho de contadores não é afetado apenas pelo fluxo interfacial, mas também pelas mudanças no comportamento hidrodinâmico.

O mecanismo responsável pelo início da turbulência interfacial é baseado na resposta do sistema às variações locais da tensão interfacial. É importante ressaltar que enquanto, para alguns sistemas, a convecção interfacial ocorre espontaneamente mesmo para forças-motrizas muito baixas, em outros, o regime de transferência é difusivo para uma ampla faixa de taxas de transferência de massa (PEREZ DE ORTIZ, 1991).

Segundo o estudo realizado por Lewis e Pratt (1953), citado por Pratt e Stevens (1992), a transferência de massa a partir de gotículas isoladas em suspensão em uma segunda fase líquida provoca o movimento brusco e oscilações dessas gotículas, para diversos tipos de solutos, especialmente os orgânicos. Esses efeitos são resultantes de flutuações aleatórias na concentração de soluto em torno da gotícula, produzidas por vórtices. Assim, a alta concentração em algum ponto na superfície resulta em uma redução local na tensão interfacial

que leva a um consequente aumento na pressão da superfície e, dessa forma, ao rápido movimento da superfície no sentido de restaurar a estabilidade. Esse efeito pode favorecer ou dificultar a coalescência de duas gotículas adjacentes, de acordo com o sentido da transferência de massa, conforme mostrado na FIGURA 3.7.

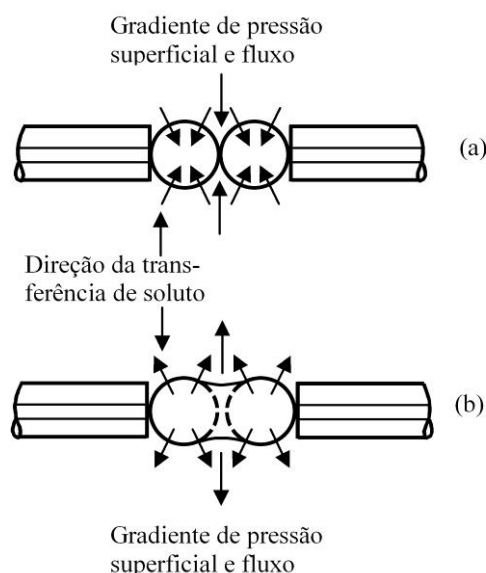


FIGURA 3.7 - Efeito da transferência de soluto na coalescência entre gotículas. (a) Transferência da fase contínua para a dispersa. (b) Transferência da fase dispersa para a contínua

Fonte: PRATT; STEVENS, 1992, p. 511.

Quando a transferência de massa ocorre da fase contínua para a gotícula, a coalescência é inibida (FIGURA 3.7 (a)) e, no caso contrário, ela é favorecida (FIGURA 3.7 (b)) (GROOTHUIS & ZUIDERWEG, 1960; PRATT & STEVENS, 1992). Isso ocorre porque em filmes muito finos, como aqueles originados entre duas gotas antes da coalescência, a intensidade do fluxo interfacial provocado pela mudança na tensão interfacial é grande o bastante para alterar substancialmente a espessura do filme, conforme ilustrado na FIGURA 3.8 (a), em que a transferência de soluto ocorre para dentro do filme, ou seja, para fora da gotícula. Na seção do filme em que a espessura é menor, a concentração do soluto aumenta mais rapidamente que na vizinhança, levando a uma queda local na tensão interfacial. O fluxo induzido pelo gradiente de tensão interfacial pode ser grande o bastante para romper o filme, conforme mostrado na FIGURA 3.8 (b), favorecendo a coalescência. Se o mesmo soluto fosse transferido para fora do filme, ou seja, para dentro da gotícula, a convecção interfacial seria originada em sentido oposto, aumentando a espessura do filme ao invés de rompê-lo, inibindo a coalescência (PEREZ DE ORTIZ, 1991).

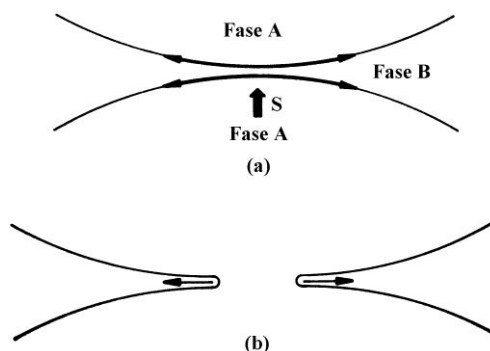


FIGURA 3.8 - Fenômeno Marangoni em filme fino:
 (a) transferência de massa para o interior do
 filme; (b) ruptura do filme

Fonte: PEREZ DE ORTIZ, 1991, p. 163.

A intensidade da turbulência interfacial depende fortemente da magnitude do gradiente de tensão interfacial e da taxa relativa de transferência de massa e momento nas duas fases. Isso explica parcialmente o efeito de estabilização por surfatantes, os quais afetam o fenômeno de várias formas. Pela adsorção preferencial na interface, os surfatantes reduzem a tensão interfacial abaixo do nível na qual ela pode ser alterada por perturbações locais na concentração do soluto. Nesse sentido, as forças interfaciais que podem causar as instabilidades interfaciais são suprimidas. Além disso, os surfatantes alteram a estrutura da interface causando mudanças no comportamento reológico e nas taxas de transferência de massa.

O escoamento induzido pela tensão interfacial não é a única causa da turbulência interfacial. Apesar de não serem incluídos no efeito Marangoni, os gradientes de densidade na vizinhança da interface podem produzir convecção interfacial e apresentar um efeito similar nas taxas de transferência interfacial (PEREZ DE ORTIZ, 1991).

Para as colunas de extração de uma forma geral, a transferência de massa da fase dispersa para a contínua usualmente resulta na coalescência das gotículas. Isso leva ao aumento no tamanho das gotas, facilitando a sua distorção e fazendo com que a sua passagem através das partes internas da coluna ocorra mais rapidamente do que na ausência de transferência de massa ou quando esta se dá da fase contínua para a dispersa. Como consequência, a fração de fase dispersa diminui e o ponto de inundação aumenta, melhorando a capacidade de operação da coluna. Contudo, esse efeito diminui à medida que o soluto é extraído da fase dispersa e, dessa forma, a seção transversal da coluna deve ser especificada para se adequar a essa alteração. Deve-se considerar também que a redução na fração de fase dispersa e o aumento

do tamanho das gotículas levam a uma redução na área interfacial, de forma que o desempenho das colunas usualmente diminui quando a transferência de massa ocorre da fase dispersa para a contínua (PRATT & STEVENS, 1992).

Resultados experimentais relatados na literatura para o efeito da turbulência interfacial espontânea na taxa de transferência de massa interfacial, para diferentes tipos de contadores, mostram que a transferência pode aumentar de um fator que varia entre 1,5 e 10 vezes. A predição desse tipo de efeito na transferência de massa, no entanto, não é simples. A complexidade do fenômeno e a diversidade dos fluxos interfaciais resultantes tornam uma análise formal difícil. Há poucas equações propostas para prever os coeficientes de transferência de massa em sistemas instáveis e a maior parte deles contém parâmetros que requerem medidas experimentais (PEREZ DE ORTIZ, 1991).

3.1.4.2 Coeficientes de transferência de massa

O conhecimento dos coeficientes de transferência de massa, assim como os de mistura axial, é muito importante para o projeto e dimensionamento de contadores líquido-líquido. Na ausência de efeitos de mistura axial, o coeficiente de transferência de massa pode ser obtido diretamente a partir de dados de desempenho global do equipamento, ou seja, a partir das composições finais. Quando a mistura axial é significativa, torna-se necessário determinar os perfis de concentração do soluto em ambas as fases ao longo do contador. Alternativamente, métodos que utilizam a injeção de traçadores podem ser usados para determinar os parâmetros de mistura axial e, a partir destes, pode-se, então, determinar os coeficientes de transferência de massa, utilizando-se os dados globais de desempenho (PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

Partindo-se dos balanços materiais para contadores estagiados, a exemplo da coluna em estudo, obtém-se para o n-ésimo estágio de extração, utilizando-se o modelo de fluxo empistonado, relações para ambas as fases com contribuições associadas ao escoamento e à transferência de massa, conforme expresso na EQUAÇÃO (3.22):

$$acúmulo = \left(\begin{matrix} fluxomássico \\ que entra \end{matrix} - \begin{matrix} fluxomássico \\ que sai \end{matrix} \right)_{escoamento} \pm \left(\begin{matrix} fluxo \\ mássico \end{matrix} \right)_{transferência \\ de massa} \quad (3.22)$$

Se a transferência de massa ocorre da fase x para a fase y , ou seja, da fase contínua para a dispersa, de acordo com a FIGURA 3.9 apresentada a seguir, os balanços de massa em regime permanente, para ambas as fases, podem ser expressos conforme as EQUAÇÕES (3.23) e (3.24).

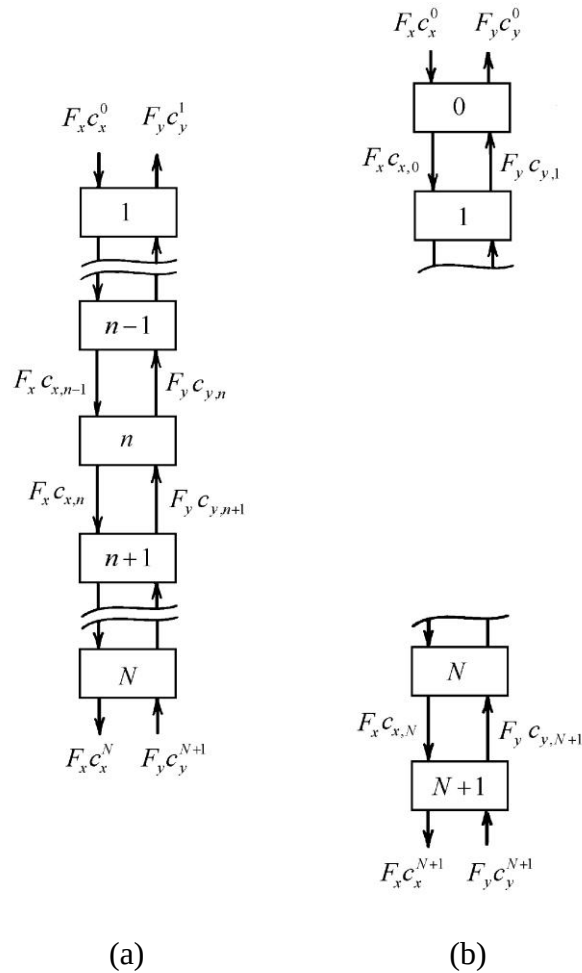


FIGURA 3.9 - Representação esquemática dos balanços materiais para o modelo de fluxo empistonado. (a) Arranjo usual. (b) Arranjo com estágios finais fictícios

$$0 = \frac{F_x}{A} c_{x,n-1} - \frac{F_x}{A} c_{j,n} - k_{ox} a_{int} h_c (c_{x,n} - c_{x,n}^*)$$

ou

$$c_{x,n-1} - c_{x,n} = \frac{k_{ox} a_{int} A h_c}{F_x} (c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.23)$$

$$0 = \frac{F_y}{A} c_{y,n+1} - \frac{F_y}{A} c_{y,n} + k_{ox} a_{int} h_c (c_{x,n} - c_{x,n}^*)$$

ou

$$c_{y,n+1} - c_{y,n} = -\frac{k_{ox} a_{int} A h_c}{F_y} (c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.24)$$

Nessas equações, c_j é a concentração do soluto na fase j , k_{ox} é o coeficiente global de transferência de massa relativo à fase x , a_{int} é área interfacial específica de contato entre as fases, A é a área da seção transversal da coluna, h_c é a altura do compartimento e F_j é a taxa de escoamento volumétrica da fase contínua ou dispersa.

Nesse caso mais simplificado, o coeficiente global de transferência de massa k_{ox} pode ser determinado a partir do conhecimento dos dados característicos da coluna (A e h_c), condições de operação (F), de medidas experimentais do diâmetro das gotas para determinação de a_i e das concentrações de soluto, na condição de equilíbrio e de operação.

Quando os desvios da idealidade são considerados, mais um termo relativo ao fluxo de massa originado devido aos fenômenos de mistura axial deve ser introduzido à equação genérica de balanço de massa (3.22), levando às EQUAÇÕES (3.19) e (3.20) para o modelo de *backflow*, descritas no item anterior e reapresentadas a seguir. As EQUAÇÕES (3.23) e (3.24) nada mais são do que simplificações dessas equações e podem ser obtidas igualando-se as razões de *backmixing* α_x e α_y a zero.

$$(1 + \alpha_x) c_{x,n-1} - (1 + 2\alpha_x) c_{x,n} + \alpha_x c_{x,n+1} = \frac{k_{ox} a_{int} A h_c}{F_x} (c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.19)$$

$$\alpha_y c_{y,n-1} - (1 + 2\alpha_y) c_{y,n} + (1 + \alpha_y) c_{y,n+1} = -\frac{k_{ox} a_{int} A h_c}{F_y} (c_{x,n} - c_{x,n}^*) \quad (3.20)$$

A determinação experimental de k_{ox} , nesse caso, requer uma etapa a mais, a qual envolve a medida das razões de *backmixing* α_j pelos métodos já citados. Cada método apresenta características próprias e será abordado com mais detalhes a seguir.

No caso da obtenção dos coeficientes de transferência de massa por meio dos perfis de concentração, a maior dificuldade reside na obtenção de amostras de cada fase, a partir da dispersão, sem que haja contaminação de uma fase pela outra, o que invalidaria os resultados. Ainda com relação à amostragem, é importante fazer algumas considerações:

- a) a amostragem realizada em pontos próximos à entrada da fase fornece mais informações sobre os parâmetros do que aqueles localizados próximos à saída;
- b) a amostragem de uma dada fase fornece mais informações sobre os parâmetros de *backmixing* para essa fase do que para a outra;
- c) a amostragem de uma fase com elevado *backmixing* fornece uma estimativa razoável de todos os parâmetros se o *backmixing* é pequeno para a outra fase;
- d) mais informações sobre os parâmetros de transferência de massa podem ser obtidas na região próxima ao meio da coluna;
- e) a precisão com que os parâmetros de transferência de massa podem ser estimados é usualmente maior do que aquela obtida para os coeficientes de *backmixing*.

No caso da utilização de parâmetros de mistura axial, as dificuldades estão associadas à modelagem da dispersão axial em sistemas líquido-líquido, na qual se empregam modelos bastante simplificados para descrever o comportamento complexo relativo ao escoamento no interior de colunas de extração, como os modelos de difusão ou dispersão e de *backflow*; e ao uso de métodos de injeção de traçadores, que podem não fornecer resultados válidos na presença de transferência de massa (PRATT & STEVENS, 1992 (b)).

Tentar efetuar a predição dos coeficientes globais de transferência de massa para sistemas dispersos também é uma tarefa complexa e exige o conhecimento do coeficiente externo para a transferência de massa entre a fase contínua e a interface da gotícula e do coeficiente interno para a transferência da interface para o interior das gotículas. No caso de sistemas líquido-líquido emulsionados, a complexidade é ainda maior, pois a fase dispersa é composta de duas fases e, portanto, seria necessário estimar um coeficiente de transferência de massa diferente para cada meio.

Na literatura, para sistemas líquido-líquido convencionais, tanto dados experimentais quanto desenvolvimentos teóricos são relatados para a transferência de massa em gotículas isoladas. Contudo, os dados obtidos têm se mostrado inconsistentes devido a uma série de problemas tais como distorções na gotícula, oscilação, circulação interna, *backmixing* e interações

quando há uma população de gotículas presentes, como em uma coluna de extração (PRATT & STEVENS, 1992).

No trabalho desenvolvido por Reis (1999), no qual é apresentado o estudo da extração de zinco por membranas líquidas surfatantes em coluna agitada e envolve, além de dados experimentais, a modelagem do escoamento e da transferência de massa do sistema de membranas líquidas surfatantes no interior da coluna, o coeficiente de transferência de massa externo (k_c) foi estimado pela correlação empírica de Bibaud e Treybal (1966):

$$k_c = 8,45 \cdot 10^{-5} \exp \left\{ 0,85 \cdot V_{comp}^{0,03} \left[\log \left(\frac{\rho_c N d_I^2}{\mu_c} \right) - 3,504 \right] - (0,550 \cdot V_{comp}^{1/3} + 0,7605) \right\} \quad (3.25)$$

em que V_{comp} é o volume do compartimento (m^3), N é a rotação do impelidor (s^{-1}), d_I é o diâmetro do impelidor (m), ρ é a densidade ($kg.m^{-3}$) e μ é a viscosidade ($kg.m^{-1}.s^{-1}$). A autora ressalta que a EQUAÇÃO (3.25) é válida para colunas agitadas do tipo Mixco (Oldshue-Rushton), ou seja, colunas estagiadas, e em que a fase dispersa se comporta como esferas rígidas.

Bibaud e Treybal (1966) também propuseram correlações empíricas para a fase dispersa, considerando-se o comportamento de esferas rígidas, e para as fases contínua e dispersa com comportamento de esferas circulantes. Contudo, tanto a EQUAÇÃO (3.25) quanto as demais correlações propostas foram desenvolvidas para sistemas líquido-líquido, devendo-se avaliar com critério a sua validade para sistemas que envolvem emulsões múltiplas.

3.1.5 Projeto e operação de colunas de extração

Para compreender melhor a necessidade do conhecimento dos parâmetros ligados à hidrodinâmica e à transferência de massa acima descritos, serão abordadas, de forma breve, neste item, algumas informações relativas ao projeto e à escolha do tipo de coluna mais adequada às necessidades de um determinado processo, à importância da realização de testes em planta piloto e sobre o levantamento das principais variáveis de operação.

3.1.5.1 Considerações iniciais

Tanto a seleção quanto o projeto de uma coluna de extração envolvem uma série de parâmetros que estão associados às características do sistema destinado à separação, eficiência desejada, espaço físico disponível, tempo de execução e custos de implantação, operação e manutenção.

Na seleção de uma coluna de extração, várias características de projeto devem ser consideradas. A vazão total da coluna, constituída da alimentação e da fase solvente, pode variar de aproximadamente $0,25 \text{ m}^3/\text{h}$, para colunas com cerca de 10 cm de diâmetro, usadas em laboratório ou em pequenas unidades piloto, até $250 \text{ m}^3/\text{h}$, para aquelas usadas em aplicações industriais. A altura da coluna, estabelecida com base no cálculo do número de estágios teóricos (NTS), é muitas vezes função do diâmetro do equipamento e usualmente não deve corresponder a mais que 15 a 20 estágios reais.

As propriedades físicas do sistema, tais como o diâmetro médio das gotículas de fase dispersa, diferença de densidade entre as fases e a viscosidade, devem ser criteriosamente avaliadas. Usualmente, a distribuição do tamanho das gotículas de fase dispersa é feita com base no cálculo do diâmetro médio de Sauter (d_{32}). A diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa deve ser maior ou igual $0,05 \text{ kg/m}^3$. Na faixa entre $0,05 > \Delta\rho > 0,03 \text{ kg/m}^3$, a separação de fases pode se tornar lenta e apresentar dificuldades no controle do nível da interface. No caso da viscosidade, não há uma regra simples para prever o efeito desse parâmetro na eficiência, sendo necessária uma avaliação experimental do sistema.

O efeito de reações químicas homogêneas e heterogêneas também deve ser levado em consideração. Reações heterogêneas lentas na interface reduzem a taxa de transferência de massa, levando a um aumento no tamanho da coluna ou a uma redução na eficiência dos estágios. Um acréscimo na agitação pode contrabalançar esse efeito pelo aumento da área superficial disponível, contudo a vazão também é reduzida. Reações homogêneas lentas, raras em operações de extração líquido-líquido, acarretam um aumento no tempo de residência para que a reação se complete em cada estágio.

A razão entre as taxas de escoamento de fase dispersa e fase contínua (F_d/F_c) tem efeito direto na eficiência da coluna. Baixas razões implicam em uma pequena fração de fase dispersa, ou seja, uma pequena área interfacial para reação química e transferência de massa. Valores elevados também são inadequados porque podem causar aumento no efeito de *backmixing* da fase contínua.

As características da alimentação tais como a presença de sólidos, de material radioativo e a tendência à emulsificação devem ser considerados na seleção do tipo de coluna. No primeiro caso, devem-se evitar equipamentos que possam facilmente sofrer obstrução pela deposição dos sólidos. No tratamento de material radioativo, devem-se evitar equipamentos que necessitem de manutenção frequente, principalmente quando há emissão de radiação gama. Em sistemas que são facilmente emulsionáveis, colunas agitadas devem ser evitadas, pois podem levar à formação de dispersões finas que impossibilitam a separação de fases por gravidade. As propriedades da fase solvente tais como volatilidade, toxicidade e inflamabilidade devem ser consideradas em virtude dos riscos e custos associados à perda do solvente. Além disso, a composição da alimentação e/ou solvente define o tipo de material a ser empregado nas partes internas e carcaça da coluna. O manuseio de materiais corrosivos requer o uso de ligas ou metais especiais como aço inoxidável ou titânio, ou mesmo de não-metais e plásticos como borracha e polipropileno.

A facilidade de limpeza para remoção de sólidos e contaminantes, as condições de manutenção para troca de partes móveis e as restrições de espaço físico, tanto do ponto de vista de elevação quanto de área requerida, também devem ser consideradas (PRATT & STEVENS, 1992).

3.1.5.2 Parâmetros e procedimentos básicos de projeto

No projeto de colunas de extração, a seção transversal da coluna e a geometria, assim como a altura ou número de estágios reais, são os parâmetros básicos a serem estimados para se estabelecer as condições de separação desejadas. A seção transversal e a geometria são determinadas pelas características hidrodinâmicas do sistema. A determinação da altura da coluna ou do número de estágios reais requer o conhecimento das relações de equilíbrio e da

taxa de transferência de massa entre as fases, assim como das condições de cisalhamento impostas pelo sistema de agitação adotado.

A seção transversal da coluna requerida para comportar os fluxos pré-estabelecidos pode ser estimada se correlações adequadas para o ponto de inundação ou a fração de fase dispersa, em termos das propriedades físicas e geometria, estiverem disponíveis. Se esse for o caso, o diâmetro deve ser selecionado de forma que o fluxo corresponda a 50 - 70% daquele estabelecido no ponto de inundação. Alternativamente, uma fração de fase dispersa máxima na faixa de 15 - 20% pode ser assumido, com os valores mais baixos para a razão de fluxos U_d/U_c inferiores a 1,0. Se tais correlações não estiverem disponíveis, é necessário se determinar o ponto de inundação como descrito no item 3.1.3.3.

O cálculo do comprimento requerido para a seção de contato, necessária para a execução de uma tarefa específica, é mais trabalhoso e necessita de dados adicionais, os quais devem abranger o conhecimento dos seguintes parâmetros (PRATT & STEVENS, 1992):

- a) área interfacial, como a obtida a partir da fração de fase dispersa e diâmetro médio de Sauter;
- b) coeficientes de transferência de massa locais e globais, incorporando, se necessário, os efeitos de reações químicas homogêneas ou heterogêneas;
- c) valores dos coeficientes de *backmixing* para ambas as fases, e parâmetros de *forward mixing* para a fase dispersa.

Na prática, tais informações ainda não estão disponíveis para nenhum tipo de coluna e o projeto conseqüentemente envolve o dimensionamento a partir de dados de planta piloto, procedimento que será descrito a seguir.

3.1.5.3 Teste em planta piloto

O objetivo da operação em planta piloto é a obtenção de informações para efetuar o dimensionamento de uma unidade industrial. Nesse sentido, dados de natureza fundamental, incluindo o efeito da concentração do soluto e sentido da transferência de massa, precisam ser obtidos. Para atingir esse propósito, as seguintes recomendações devem ser seguidas:

- a) a unidade piloto deve ter uma vazão igual ou superior a 10% da utilizada em escala industrial, com um diâmetro mínimo entre 7 e 10 cm, no caso de colunas;
- b) o tamanho da coluna piloto deve corresponder a pelo menos 5 a 6 unidades de transferência reais, correspondendo a cerca de 3 a 4 unidades de fluxo empistonado, ou para extratores estagiados, um mínimo de 8 a 10 compartimentos;
- c) as partes internas da coluna devem ser projetadas para manter as mesmas características de dispersão nas unidades piloto e industrial. No caso de colunas com discos rotativos ou multi-impelidores, apenas a altura do compartimento deve variar com o diâmetro da coluna por um fator $D_{col}^{2/3}$, caso não haja recomendação específica para o tipo de coluna a ser utilizada;
- d) para uma relação de equilíbrio não linear, os ensaios devem ser conduzidos preferencialmente em duas ou mais faixas de concentração, uma para cada região em que o equilíbrio é aproximadamente linear;
- e) se há probabilidade dos efeitos Marangoni ocorrerem, experimentos devem ser realizados cobrindo faixas estreitas de concentrações de forma a averiguar o efeito da concentração no desempenho da coluna.

Segundo Pratt e Stevens (1992), o procedimento utilizado para o sistema real de interesse é o seguinte:

- (i) determinar a taxa de inundação e/ou a fração de fase dispersa como uma função das taxas de escoamento das fases e, se for relevante, da agitação. Estes são, então, expressos em termos da velocidade característica da gota ($\bar{v}_0$).
- (ii) realizar os testes de transferência de massa usando a mesma razão de fluxo e carregamento da coluna a serem utilizados na escala industrial. A agitação deve ser variada para determinar a combinação ótima entre vazão e desempenho, notando que o aumento da agitação diminui o tamanho da gota, reduzindo a altura requerida à custa de um diâmetro maior da coluna;
- (iii) efetuar, após determinar as melhores condições, experimentos repetidos nessas condições, em diferentes faixas de concentração, se for apropriado. Apenas os testes para os quais os balanços de massa globais variam de 2 a 3% são aceitos e usados para o cálculo dos parâmetros de transferência de massa.

3.1.5.4 Condições de operação

De acordo com Míšek (1994), a operação de uma coluna depende, primeiramente, da determinação das máximas vazões de entrada para ambas as fases, para uma dada razão solvente/alimentação. A definição das condições de operação adequadas consiste, portanto, dos seguintes passos:

- (1) obtenção do valor de U_d/U_c , proveniente de parâmetros do processo e de considerações de equilíbrio;
- (2) escolha da equação da velocidade de deslizamento, a qual pode ser deliberada ou confirmada experimentalmente, juntamente com as estimativas de $\bar{v}_0$, α e a . Os valores desses parâmetros podem ser obtidos pelo conhecimento prévio do processo ou de métodos disponíveis na literatura;
- (3) estimativa da fração de fase dispersa no ponto de inundação, na condição de inversão de fases ou no máximo arraste permitido, usando a FIGURA 3.10;

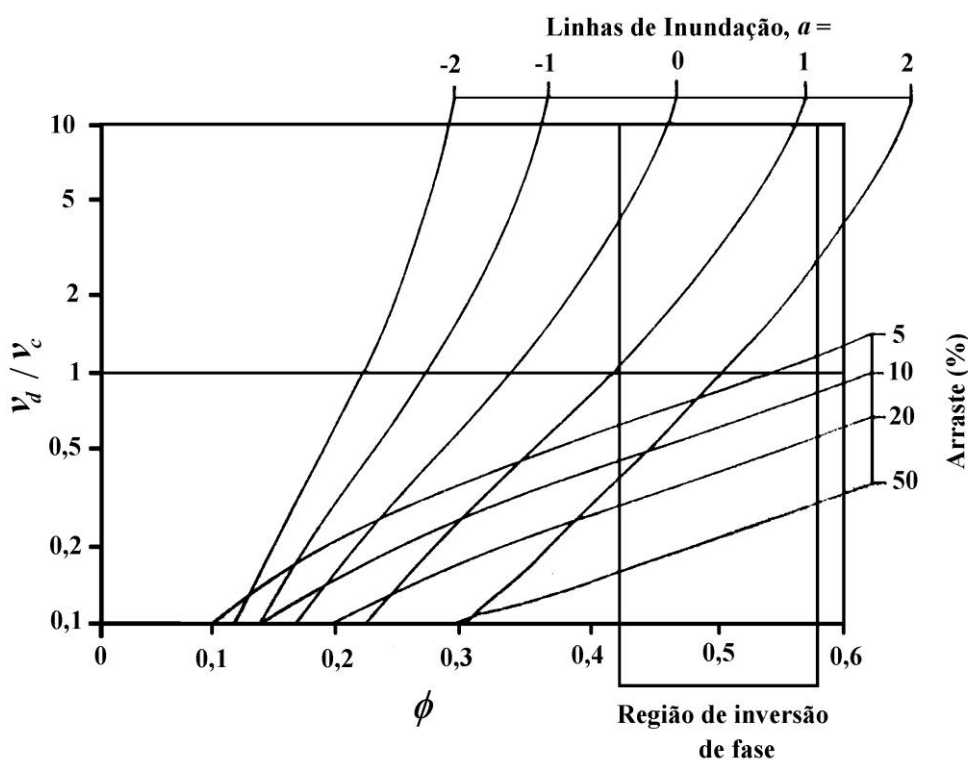


FIGURA 3.10 - Fenômenos predominantes em um extrator contracorrente em função da razão entre as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua (v_d/v_c) e da fração de fase dispersa (ϕ)

Fonte: MÍŠEK, 1994, p. 109.

- (4) cálculo das vazões de entrada de ambas as fases, utilizando a equação de velocidade de deslizamento selecionada e da fração de fase dispersa no ponto de inundação;
- (5) determinação das vazões de entrada de operação como:
 - 50% do valor limite em casos de baixa precisão, dados pouco confiáveis ou colunas pequenas;
 - na faixa de 50 a 80%, em todos os outros casos.

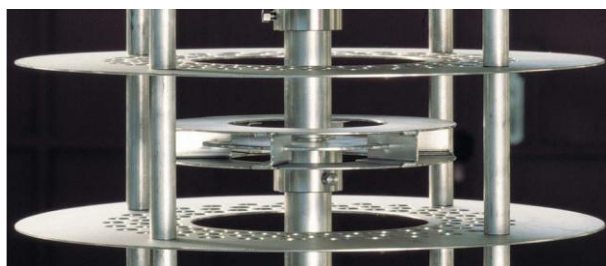
Antes de finalizar o estudo sobre a hidrodinâmica e transferência de massa em colunas de extração, dados específicos para as colunas do tipo Kühni são descritos no tópico seguinte. Esses dados são de fundamental importância para o estudo em questão pelo fato da geometria da coluna Kühni ter sido utilizada para definir o projeto dos elementos internos da coluna em estudo.

3.1.6 Colunas agitadas do tipo Kühni

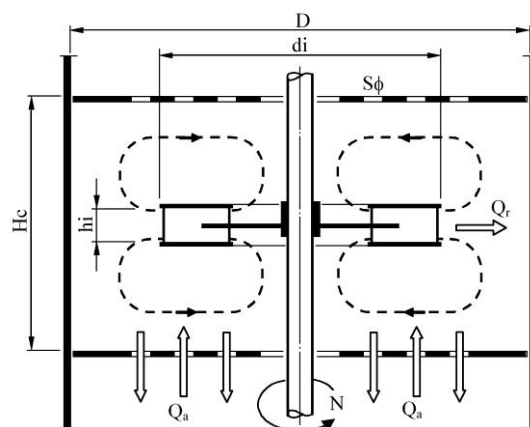
Além das características de projeto, informações relativas ao escoamento e à transferência de massa em colunas do tipo Kühni, assim como alguns dados sobre dimensionamento, são apresentados a seguir.

3.1.6.1 Características de projeto

As colunas do tipo Kühni são compostas de uma série de compartimentos separados por discos perfurados entre os quais estão dispostos misturadores fixos sobre um eixo central. Na FIGURA 3.11 (a) são apresentados os elementos que compõem o interior de uma coluna Kühni e, no item (b), seu padrão de fluxo e geometria. Os misturadores empregados são do tipo turbina com entrada dupla e estabelecem um fluxo radial com um padrão característico de dispersão. Os pratos apresentam perfurações circulares para permitir o fluxo axial das duas fases através da coluna. O tamanho e o número de perfurações estabelecem a área livre disponível para o fluxo.



(a)



(b)

FIGURA 3.11 - Coluna Kühni. (a) Elementos internos. (b) Padrão de fluxo e geometria
Fontes: (a) KÜHNI, 2000; (b) MÖGLI; BÜHLMANN, 1991, p. 442.

A velocidade de rotação do eixo varia entre 80 e 200 rpm para colunas piloto e entre 5 e 20 rpm para equipamentos em larga escala. Para colunas com mais de 3 m de diâmetro, três agitadores são fixados em eixos paralelos para evitar zonas de estagnação. Os dados mínimos para a caracterização de um impelidor são a rotação N e o seu diâmetro d_I , que permitem calcular a sua velocidade periférica V_p (m.s^{-1}) por meio da seguinte equação:

$$V_p = \frac{\pi \cdot d_I \cdot N}{60} \quad (3.26)$$

As colunas agitadas do tipo Kühni podem apresentar diâmetros que variam entre 3 cm e 3 m, com aplicações na indústria petroquímica, farmacêutica, química, hidrometalúrgica e de tratamento de efluentes químicos aquosos (KÜHNI, 2000).

Uma das principais características desse tipo de coluna é a versatilidade com que os parâmetros de projeto podem ser modificados em cada estágio. A geometria dos compartimentos, o tamanho dos agitadores e a área livre para fluxo através dos pratos perfurados podem ser alterados para compensar as mudanças nas condições de operação ao longo da coluna, como variações no diâmetro das gotas e na fração de fase dispersa e, consequentemente, nas taxas de transferência de massa e vazão total. Dessa forma, os parâmetros de projeto podem ser estabelecidos para se obter uma mistura axial mínima, fração de fase dispersa constante e máxima eficiência de extração em cada estágio (MÖGLI & BÜHLMANN, 1991).

3.1.6.2 Hidrodinâmica e transferência de massa

O comportamento hidrodinâmico, assim como a transferência de massa, envolve não somente propriedades físicas do sistema, mas também parâmetros geométricos da coluna em função da adaptabilidade dos compartimentos e geometria do misturador, conforme descrito a seguir.

Velocidade de deslizamento e velocidade característica

Conforme descrito no item 3.1.3.2, a velocidade de deslizamento entre as fases pode ser calculada pela EQUAÇÃO (3.2), mas também pode ser expressa como uma função da velocidade característica e do *hold-up*, conforme proposto por Richardson e Zaki (EQUAÇÃO (3.4)):

$$\bar{v}_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{(1-\phi)} \right) \quad (3.2)$$

$$\bar{v}_s = \bar{v}_0 (1-\phi)^\alpha \quad (3.4)$$

No caso de colunas do tipo Kühni, o valor de C_R pode ser expresso como uma função linear da área livre da seção transversal do contator S_ϕ , conforme expresso pela EQUAÇÃO (3.27) (GOLDMANN (1986), citado por KUMAR & HARTLAND, 1995):

$$C_R = 0,75 S_\phi + 0,25 \quad (3.27)$$

Como explicado anteriormente, a associação e rearranjo das EQUAÇÕES (3.2) e (3.4) levam à EQUAÇÃO (3.7), a qual permite a determinação experimental da velocidade característica e do coeficiente α pelo método gráfico. Realizando-se o ajuste linear aos dados de $\log \bar{v}_s$ versus $(-\log(1-\phi))$, o valor de α é obtido pela inclinação da reta e o valor de $\log \bar{v}_0$ pela determinação do ponto de interseção da reta com o eixo da ordenada, conforme estabelecido abaixo (BAILES *et al.*, 1986).

$$\log \bar{v}_s = \log \bar{v}_0 + \alpha \log(1-\phi) \quad (3.7)$$

Em relação à determinação do coeficiente α , Godfrey & Slater (1991) estabeleceram uma correlação empírica que é função da velocidade característica e de algumas propriedades do sistema, para valores da fração de fase dispersa na faixa de $0 < \phi < 0,25$, conforme expresso na EQUAÇÃO (3.28), em que $Re_0 = \rho_c d \bar{v}_0 / \mu_c$, ρ_c é a densidade da fase contínua (kg.m^{-3}), d é o diâmetro da gota (m), $\bar{v}_0$ é a velocidade característica (m.s^{-1}) e μ_c é a viscosidade da fase contínua (Pa.s).

$$\alpha = 0,15 Re_0^{0,8} \quad (3.28)$$

Weiss *et al.* (1995) propuseram uma equação para a velocidade de deslizamento, válida tanto para sistemas sem transferência de massa quanto com transferência, em ambos os sentidos, dependente da variação do diâmetro da gota ao longo da coluna Kühni com 150 mm de diâmetro, conforme expresso a seguir:

$$\bar{v}_{si} = 15,73 \exp(-1,18N) (1-\phi)^{1,53} d_i^{1,14 \exp(-0,225N)} \quad (3.29)$$

Nessa equação, N é a rotação (s^{-1}) e i é uma classe de diâmetro de gota d (m).

Para a velocidade característica, Kumar (1985), citado por Kumar e Hartland (1994), propõe uma correlação empírica que é função das propriedades físicas do sistema, da agitação e do diâmetro do impelidor. Contudo, a equação se mostrou inadequada quando aplicada a dados experimentais de outros autores.

Vazão e ponto de inundação da coluna

O conhecimento das vazões máximas das duas fases é necessário para se efetuar o cálculo do diâmetro da coluna. A condição limite de escoamento, ou inundação da coluna, não é uma condição bem definida. A inversão de fases, formação de gotas alongadas e elevado arraste de fase dispersa são indicativos do limite de operação da coluna. A inversão de fases geralmente ocorre quando a fração de fase dispersa chega a valores em torno de 50%, como descrito anteriormente (KUMAR & HARTLAND, 1994; MÖGLI & BÜHLMANN, 1991).

A capacidade da coluna pode variar entre 10 e 50 m³.m⁻².h⁻¹, dependendo da fração livre da seção transversal e da velocidade de agitação. Para uma geometria específica, essa faixa é mais estreita e depende fortemente das propriedades dos líquidos envolvidos. A razão entre a vazão total máxima e mínima varia entre 1,5 e 2,0 podendo chegar a 3,0 (MÖGLI & BÜHLMANN, 1991).

Conforme descrito no item 3.1.3.3, o ponto de inundação para uma dada condição pode ser estimado, utilizando-se o gráfico de $\log(U_d/U_c)$ versus ϕ_f , para as Equações de Richardson-Zaki ou de Mířek, EQUAÇÕES (3.10) e (3.11), respectivamente. Ambas as equações são mais indicadas para calcular a velocidade de deslizamento do que a equação de Pratt-Thornton e, portanto, a velocidade característica em colunas mecanicamente agitadas (BAILES *et al.*, 1986).

Tamanho de gota e hold-up

O método fotográfico tem sido o método mais usado para determinação do tamanho de gota, a fim de evitar perturbações no padrão de fluxo. Uma vez realizadas as medidas experimentais dos diâmetros das gotas na dispersão, essas medidas podem ser expressas por meio de um diâmetro médio discreto ou de uma distribuição de tamanhos.

O diâmetro médio de Sauter é o mais utilizado para simplificar os modelos empregados para descrever o comportamento de sistemas líquido-líquido em colunas de extração. Usualmente, são usadas amostras de aproximadamente 300 gotas para se efetuar o cálculo de d_{32} , fornecendo um erro em torno de 10% (KUMAR & HARTLAND, 1994). É bastante comum se empregar a equação na forma discreta para realizar o cálculo do diâmetro médio de Sauter, segundo a EQUAÇÃO (3.15):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (3.15)$$

Contudo, quando há uma variação significativa do diâmetro das gotas ao longo do contator, é mais adequado expressar o diâmetro médio como uma função de uma distribuição de

tamanhos. A distribuição do tamanho de gotas em coluna Kühni tem sido mais bem representada pela relação de MUGELE & EVANS (1951):

$$\Phi_v(d) = \frac{dv}{dw} = \frac{\delta}{\pi^{1/2}} \exp(-\delta^2 w^2) \quad (3.14)$$

Nessa expressão, v é a fração do volume relativo às gotas de diâmetro menor do que d , sendo $w = \ln[\beta d / (d_m - d)]$, δ e β parâmetros da função de distribuição e d_m o diâmetro máximo da gota.

O diâmetro médio de Sauter pode, então, a partir da EQUAÇÃO (3.14), ser expresso por (MUGELE & EVANS, 1951):

$$d_{32} = \frac{d_m}{\left[1 + \beta \exp(1/4\delta^2)\right]} \quad (3.16)$$

Por meio do tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos, pode-se determinar os parâmetros d_m , δ e β e calcular d_{32} pela EQUAÇÃO (3.16). A metodologia empregada por Mugele & Evans (1951) para realizar o tratamento dos dados é apresentada no item 5.5.3 dos RESULTADOS.

O diâmetro médio também pode ser estimado por meio de correlações. Kumar e Hartland (1994, 1995 e 1996) propuseram modelos empíricos para predição do diâmetro médio das gotas (d_{32}) e da fração de fase dispersa (ϕ) em colunas Kühni. O erro médio absoluto associado ao uso desses modelos é de aproximadamente 20%.

Mistura axial

O grau de *backmixing* em colunas agitadas do tipo Kühni é, na maior parte dos casos, determinado utilizando-se o modelo de dispersão axial para correlacionar as medidas experimentais (MÖGLI & BÜHLMANN, 1991), em que o coeficiente de mistura axial E ou número de Péclet ($Pe = vl/E$) são os parâmetros utilizados para caracterizar os desvios da idealidade (KUMAR & HARTLAND, 1994). No entanto, na literatura, faz-se referência ao

uso do modelo de *backflow*, que utiliza a razão de *backmixing*, α , para caracterizar a mistura axial, como sendo o mais apropriado para descrever o escoamento e transferência de massa no interior da coluna Kühni por ser este um contator estagiado (DONGAONKAR *et al.*, 1991). Em ambos os modelos (de dispersão axial e de *backflow*), os parâmetros dependem do nível de agitação, taxas de escoamento, fração de fase dispersa, geometria e diâmetro da coluna (BREYSSE *et al.*, 1984).

Como referido anteriormente, as medidas dos parâmetros de mistura axial podem ser feitas utilizando-se os perfis de concentração do soluto em ambas as fases, para sistemas em que há transferência de massa, ou utilizando-se os métodos de injeção de traçadores em regime transiente ou permanente, na ausência ou presença de transferência de massa. É importante lembrar que, com o método de injeção de traçador em regime permanente, é possível medir apenas os efeitos de *backmixing*, enquanto que as medidas em regime transiente e dos perfis de concentração permitem avaliar os efeitos de mistura axial como um todo. Além disso, deve-se ressaltar que, na presença de transferência de massa, os valores dos parâmetros de mistura axial podem ser afetados significativamente.

De acordo com os estudos feitos por Dongaonkar *et al.* (1991), no qual as duas metodologias foram utilizadas para estudo comparativo, os valores obtidos para os parâmetros de *backmixing* se mostraram 50% maiores na presença de transferência de massa, utilizando-se o método de injeção de traçador, em regime transiente, em comparação com os valores obtidos pelo mesmo método, em regime transiente e permanente, na ausência de soluto. Os valores de α_c obtidos através dos perfis de concentração foram em média 59% mais baixos do que aqueles obtidos pelo método de injeção de traçador na presença de transferência de massa, reduzindo essa diferença para 36% quando os dados eram obtidos na parte central da coluna. Em decorrência desses resultados, os autores indicam o método de injeção de traçador, em presença de transferência de massa, como o mais indicado para a determinação dos coeficientes de *backmixing* da fase contínua.

Algumas correlações empíricas têm sido propostas para tentar prever os coeficientes de mistura axial. Para sistemas de duas fases, Dongaonkar *et al.* (1991) conseguiram prever os coeficientes de *backmixing* α_c , na ausência de soluto, com um desvio de $\pm 20\%$ em relação aos valores experimentais, utilizando a seguinte equação:

$$\alpha_c = -0,346 + 0,063 \left[\frac{Nd_I(1-\phi)}{v_c} \right] \left(\frac{h_I}{d_I} \right)^{0,067} \left(\frac{d_I}{D_{col}} \right) S_\phi^{0,587} \quad (3.30)$$

em que N é a rotação do impelidor (s^{-1}), d_I é o diâmetro do impelidor (m), v_c é a velocidade superficial da fase contínua ($m.s^{-1}$), ϕ é a fração de fase dispersa retida na coluna (-), h_I é a altura do impelidor, D_{col} é o diâmetro da coluna (m) e S_ϕ é a fração livre da seção transversal dos pratos perfurados (-). Na prática, no entanto, o efeito da presença de soluto deve ser levado em consideração para que uma predição adequada dos parâmetros possa ser feita quando o sistema envolver transferência de massa.

Coefficientes de transferência de massa

Como já referido anteriormente, a transferência de massa em sistemas líquido-líquido depende das propriedades físicas do sistema, das condições de escoamento no interior da coluna, assim como de suas características geométricas.

As taxas de transferência de massa, essenciais ao projeto de colunas de extração, podem ser determinadas a partir de medidas experimentais dos coeficientes de transferência de massa, conforme descrito no item 3.1.4.2, ou pela estimativa dos mesmos empregando-se correlações empíricas. A partir de diversos sistemas estudados na literatura, expressões para os números de *Sherwood*, relativos à fase contínua e dispersa, como funções dos números de Reynolds e Schmidt, de propriedades físico-químicas do sistema, parâmetros associados ao escoamento, entre outros, têm sido propostas para a determinação dos coeficientes de transferência de massa, tanto para sistemas com gota única quanto para dispersões, válidas para diversos contadores agitados, incluindo colunas do tipo Kühni (Kumar & Hartland (1999)).

3.1.6.3 Dimensionamento

O comportamento operacional de uma coluna Kühni tem sido amplamente estudado. Assim como para outros tipos de equipamentos de extração, parte das investigações tem sido feita, sob condições ideais e na ausência de transferência de massa, com o objetivo de separar a influência de parâmetros específicos. Contudo, durante o processo de extração real, as propriedades físicas dos dois meios líquidos podem variar de acordo com a mudança na

composição do soluto nas duas fases. Adicionalmente, impurezas líquidas ou sólidas precisam ser consideradas. Esses fatores tornam o comportamento do sistema líquido-líquido envolvido mais complexo e difícil de ser previsto.

O projeto de extratores comerciais requer, em adição ao procedimento de escalonamento, investigações em laboratório e planta piloto para o sistema desejado. Um dos principais objetivos dos testes piloto é a determinação da geometria ótima do compartimento e sua variação ao longo da coluna.

O procedimento de dimensionamento usado para a coluna Kühni é baseado na similaridade de parâmetros geométricos e manutenção de condições hidrodinâmicas similares nas colunas em escala piloto e industrial. Similaridade no comportamento hidrodinâmico nas duas colunas implica as seguintes relações:

$$(\text{diâmetro da gotícula}) \quad d_{32,1} = d_{32,2} \quad (3.31)$$

$$(\text{fração de fase dispersa}) \quad \phi_1 = \phi_2 \quad (3.32)$$

$$(\text{vazão específica}) \quad v_{c,1} = v_{c,2} \quad (3.33)$$

$$(\text{vazão específica de descarga radial}) \quad \frac{F_{r,1}}{D_{col,1} h_{c,1}} = \frac{F_{r,2}}{D_{col,2} h_{c,2}} \quad (3.34)$$

Com esse conjunto de condições preenchido, não apenas a capacidade da coluna, mas também a taxa de transferência de massa serão as mesmas para as colunas modelo e em larga escala. Contudo, para se obter a mesma eficiência de transferência de massa global, deve-se considerar a influência da mistura axial (MÖGLI & BÜHLMANN, 1991).

Em relação aos parâmetros geométricos, as seguintes relações podem ser utilizadas como guia para o dimensionamento (PRATT & STEVENS, 1992):

$$d_I / D_{col} = 0,33 - 0,5 \quad (3.35)$$

$$h_c = 0,2 - 0,3 D_{col}^{0,6} \quad (3.36)$$

$$S_\phi = 0,2 - 0,4 \quad (3.37)$$

Nessas equações, d_I é o diâmetro do impelidor, D_{col} é o diâmetro da coluna, h_c é a altura do compartimento e S_ϕ é a fração de área livre dos pratos perfurados.

Com essas considerações, é finalizada a abordagem sobre a hidrodinâmica, a transferência de massa e o projeto e operação de colunas de extração. Nesse ponto, é importante lembrar que a maior parte dos conceitos, procedimentos e correlações anteriormente descritos são baseados em sistemas líquido-líquido tradicionais. Poucos trabalhos têm sido feitos no sentido de se avaliar a hidrodinâmica e a transferência de massa em sistemas líquido-líquido emulsionados em colunas de extração, objeto de estudo deste trabalho (BREEMBROEK *et al.*, 2000; REIS, 1999). Contudo, como são sistemas bastante similares, os mesmo equipamentos são utilizados para efetuar a extração, com algumas alterações no processo como um todo, sendo válidas também muitas das relações desenvolvidas para a extração líquido-líquido. Com o intuito de conhecer esses sistemas e mais particularmente o processo que emprega membranas líquidas surfatantes, o item seguinte é destinado à descrição dessa técnica, abordando os princípios e mecanismos de extração, etapas envolvidas no processo, aplicações e, mais especificamente, dados da literatura relativos à separação de ácido cítrico, sistema escolhido para estudo da coluna mecanicamente agitada similar Kühni com a técnica MLS.

3.2 Sistemas líquido-líquido emulsionados

Existem basicamente três tipos de sistemas líquido-líquido emulsionados: as membranas líquidas imobilizadas ou suportadas, as membranas líquidas em fibra oca e as membranas líquidas surfatantes (MLS). Em todos os casos, a membrana líquida é disposta de forma a produzir uma barreira que atua como uma estrutura seletiva para a separação dos compostos de interesse. No entanto, a forma com que a membrana é formada e estabilizada é bastante diversa e propicia características específicas para cada técnica, tanto no modo de operação quanto na aplicabilidade. A estrutura da membrana é mantida com o uso de agentes interfacialmente ativos, com um suporte polimérico ou com fibra oca, ou ainda, conjugando o surfatante com uma das duas estruturas. No caso das membranas líquidas surfatantes, sistema de dupla emulsão a ser estudado no presente trabalho, a estabilidade é mantida pelo uso de surfatantes, como será visto a seguir. Além dos princípios de funcionamento, operação, limitações e aplicações do processo de separação por membranas líquidas surfatantes, serão

abordados alguns trabalhos relativos à extração de ácido cítrico pela técnica MLS e os estudos desenvolvidos para recuperação de diversos compostos com essa técnica em unidades piloto.

3.2.1 Membranas líquidas surfatantes (MLS)

Uma membrana líquida surfatante é constituída de uma barreira líquida imiscível, disposta entre duas fases miscíveis entre si, a qual se mantém estável pela ação de um agente tensoativo ou surfatante. A técnica de extração baseada nesse tipo de membrana foi desenvolvida por Li em 1968 (LI, 1968) a partir de ensaios realizados em laboratório, nos quais foi possível observar a formação de um filme resistente em uma interface água-óleo pela utilização de um surfatante natural. A grande estabilidade da película formada forneceu a base para o desenvolvimento de uma nova técnica de extração, que hoje é conhecida como o processo de extração por membranas líquidas surfatantes (LI, 1971).

A formação de uma membrana líquida surfatante compreende o estabelecimento de uma estrutura estável com as três fases que compõem o sistema de extração (fase de alimentação, fase membrana e fase receptora), por meio de duas etapas sequenciais de emulsificação e dispersão. Na primeira etapa, é feito o encapsulamento da fase receptora no interior da fase membrana, sob intensa agitação, levando à formação do que se denomina emulsão primária. Na etapa seguinte, a emulsão produzida é dispersa, sob agitação branda, na fase de alimentação, levando à formação de uma emulsão múltipla, também chamada de dupla emulsão. Essa emulsão múltipla é, então, constituída pela fase de alimentação/fase membrana/fase receptora e pode ser do tipo A/O/A (fase aquosa/fase orgânica/fase aquosa) ou O/A/O (fase orgânica/fase aquosa/fase orgânica), a depender da natureza da fase de alimentação. Um esquema de ambos os tipos de emulsões é apresentado na FIGURA 3.12, sendo mostrada em destaque a forma de distribuição das moléculas de surfatante nas interfaces para cada tipo de emulsão.

Assim como nos demais sistemas em que são utilizadas membranas para promover a separação/recuperação das espécies de interesse, nas membranas líquidas surfatantes o princípio de funcionamento é a permeabilidade seletiva da película imiscível disposta entre a fase de alimentação e a fase receptora. A seletividade provém das diferentes taxas de difusão dos componentes presentes na alimentação através da fase membrana, as quais são induzidas pela diferença de potencial químico entre as fases de alimentação e a fase receptora. O

gradiente de potencial químico é a força-motriz do processo e geralmente pode ser representado pela diferença da concentração do soluto entre essas fases.

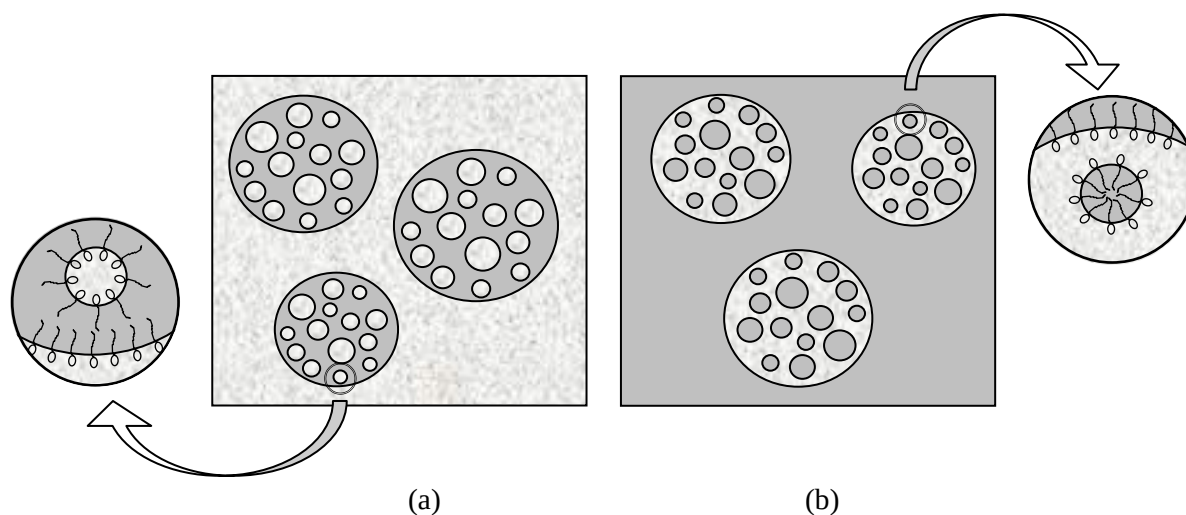


FIGURA 3.12 - Distribuição esquemática de glóbulos em emulsões múltiplas: (a) emulsão A/O/A; (b) emulsão O/A/O

Cada uma das fases que compõem o sistema de extração apresenta uma função bem específica. A fase receptora ou interna (I) é responsável pela captação do soluto que foi extraído pela fase membrana a partir da fase de alimentação. Usualmente, faz-se a adição de um agente de reextração à fase interna, para que a reação desse componente com o soluto a ser extraído, além de consumir a espécie desejada e manter a diferença de potencial químico entre as fases, leve à formação de um produto normalmente insolúvel na fase membrana, de modo a evitar a volta do soluto à fase externa.

A fase membrana (II) é aquela responsável pela permeação seletiva do soluto da fase de alimentação para a fase receptora e é geralmente composta de um extratante, um surfatante e um diluente.

O *extratante* é utilizado para melhorar a permeabilidade do soluto através da fase membrana, condição que é alcançada pela formação de um complexo entre o soluto e o extratante, aumentando a afinidade da espécie desejada pelo meio, favorecendo a extração. Os mecanismos de extração variam de acordo com o extratante e o soluto e serão abordados no final desse tópico. Fatores importantes ligados à escolha do extratante são a seletividade, solubilidade do complexo na fase membrana e o tipo de mecanismo de complexação.

O *surfatante* é o componente da fase membrana que exerce a função de estabilizar o sistema de extração. Por ser um composto ambifílico, essa estabilidade é fornecida pela presença de grupos polares e apolares na sua estrutura, conferindo-lhe afinidade tanto pela fase aquosa quanto pela fase orgânica. O papel do surfatante nas interfaces A/O ou O/A é diminuir a tensão interfacial (γ) entre as duas fases imiscíveis. Dependendo da porcentagem de grupos lipofílicos e hidrofílicos presentes em suas moléculas, o surfatante apresenta maior solubilidade em uma das fases, a qual tem sua tensão superficial mais fortemente reduzida. Quando uma emulsão é produzida, a película que se forma na interface se curva na direção do líquido de maior tensão superficial, apresentando-se sob a forma de gotículas, e a fase na qual o surfatante se dissolve preferencialmente atua como a fase contínua, conforme indicado na FIGURA 3.13 (SALUM, 1998; MARR & KOPP, 1982). Para se obter um tipo específico de emulsão, seja A/O ou O/A, é necessário escolher um surfatante com as proporções adequadas de grupos polares e apolares na molécula. Essa informação é obtida pelo balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) associado a cada surfatante, cuja escala varia de 0 (molécula 100% lipofílica) a 20 (molécula 100% hidrofílica), sendo definida a faixa de BHL entre 3 e 8 para surfatantes a serem utilizados na formação de emulsões do tipo A/O e de 8 a 16 para emulsões O/A (SALUM, 1998).

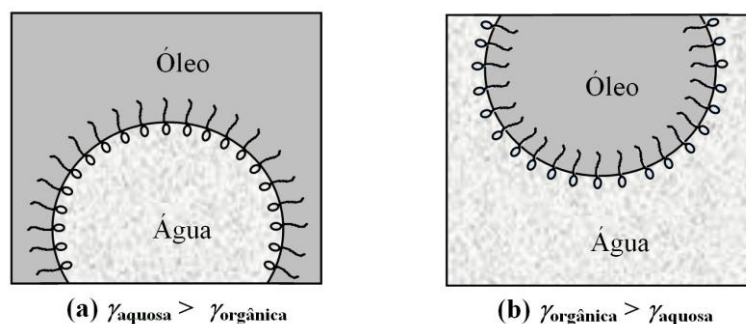


FIGURA 3.13 - Curvatura da interface na formação de uma emulsão: (a) emulsão A/O; (b) emulsão O/A

Aspectos importantes ligados à escolha do surfatante, além do BHL, são a viscosidade, a capacidade de estabilização do sistema de extração e, no caso do sistema A/O/A, o carregamento de água que pode ser efetuado pela hidratação desse componente na interface com a fase externa e pela formação de micelas inversas com a água, fenômenos que serão discutidos mais adiante.

O *diluyente* é o constituinte utilizado para solubilizar o extratante e o surfatante na fase membrana. Aspectos importantes ligados à escolha desse reagente estão relacionados à sua viscosidade, polaridade, afinidade pelo complexo soluto-transportador e por compostos presentes na fase externa que não sejam os componentes de interesse.

A última fase que compõe o sistema é a fase de alimentação, doadora ou externa (III), que é responsável pelo fornecimento do soluto que se deseja extrair, para se obter uma solução concentrada e/ou purificada. A composição dessa fase influencia fortemente a extração. A presença de espécies quimicamente similares pode afetar muito a seletividade do processo, pois estas são facilmente co-extraídas com o soluto desejado. A concentração do soluto afeta diretamente a força-motriz do processo. O pH da fase externa usualmente influencia as condições de complexação entre soluto e extratante sendo esse efeito menos importante se os extratantes forem de solvatação. Além disso, a presença de sólidos ou componentes interfacialmente ativos pode interferir na estabilidade das emulsões e diminuir a eficiência do processo.

Estabelecidos o princípio de funcionamento da técnica, as características relativas à composição das fases e a importância de cada componente no sistema, é abordado, a seguir, o processo de extração por membranas líquidas surfatantes propriamente dito e as etapas que o compõe, sendo elas a emulsificação, permeação, decantação e desemulsificação, conforme representação esquemática da FIGURA 3.14.

Na primeira etapa do processo, a emulsificação, a fase interna receptora do soluto (solução de reextração) é adicionada à fase membrana, sob forte cisalhamento, formando a emulsão primária, a qual contém, em seu interior, gotículas com diâmetros que podem variar de 1 a 100 μm (MARR & KOPP, 1982). Quando a operação é realizada em batelada e em equipamentos cujo cisalhamento é produzido por agitação mecânica, a faixa característica de operação é de 5.000 a 25.000 rpm (SALUM, 1998). Para operação contínua, são sugeridos emulsificadores estáticos que operam em baixa pressão (3 - 4 bar), capazes de produzir emulsões suficientemente estáveis e que não apresentam desgaste e corrosão de partes móveis (REIS *et al.*, 2000; MARR *et al.*, 1990; BREEMBROEK *et al.*, 2000). Algumas das variáveis envolvidas na emulsificação são, em geral, a velocidade de agitação, o tempo de residência, a concentração de surfatante e a relação entre os volumes de fase membrana e fase interna,

entre outras, pois alteram o tamanho e o número de gotículas presentes no interior da emulsão primária, assim como a sua viscosidade.

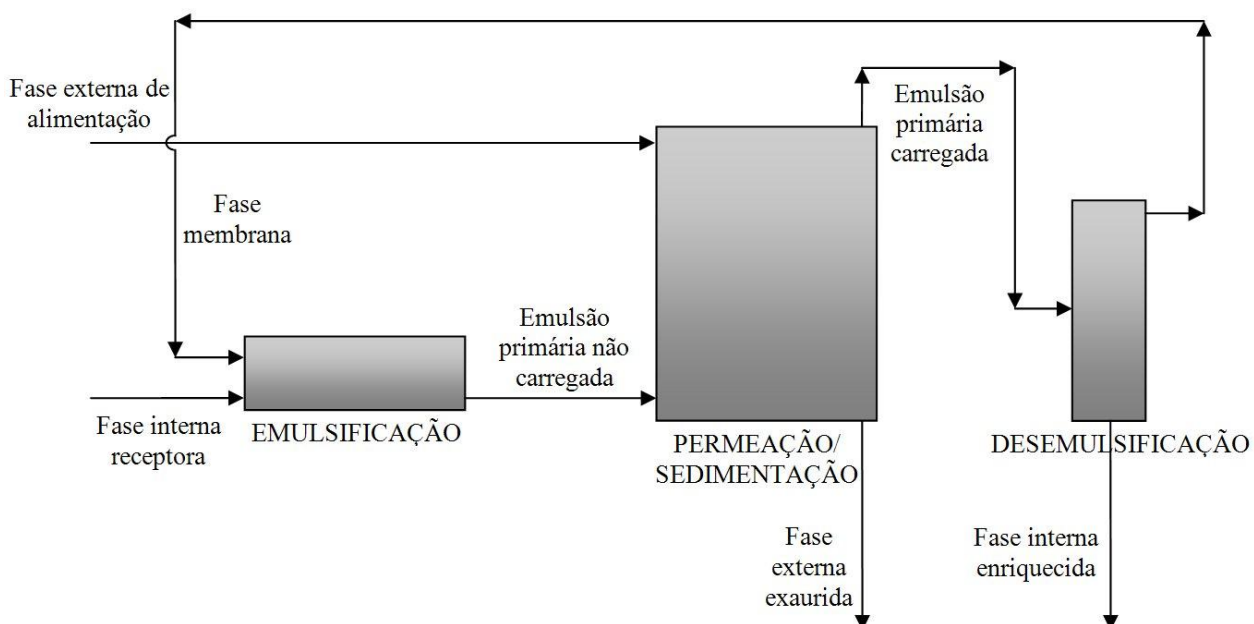


FIGURA 3.14 - Diagrama esquemático do processo de extração por membranas líquidas surfatantes em unidade piloto
Fonte: BREEMBROEK *et al.*, 2000, p. 1541 (adaptado).

Na etapa seguinte, a permeação, a emulsão primária é dispersa na fase externa de alimentação, contendo o soluto de interesse, para formação da emulsão múltipla. De acordo com a escala e o tipo de equipamento utilizado, e se a operação é em batelada ou em modo contínuo, a dispersão pode ser produzida sob agitação mecânica ou não, sendo a faixa usual de operação para colunas agitadas (unidades piloto) entre 120 e 500 rpm (UEZU *et al.*, 1997; REIS *et al.*, 2000; BARENSCHEE *et al.*, 1992). Nessa etapa do processo, há formação de glóbulos com diâmetros que podem variar de 0,1 a 2,0 mm (MARR & KOPP, 1982), contendo cada um deles um grande número de gotículas de fase interna. Nesse estágio do processo, ocorre a extração do soluto da fase externa para a fase membrana e sua reextração para a fase interna. Inúmeras variáveis, como composição das fases, tempo de residência na permeação, forma de dispersão das fases, temperatura, entre outras, afetam o comportamento do sistema pelas alterações provocadas tanto na hidrodinâmica quanto na transferência de massa do sistema.

A decantação é uma etapa complementar à permeação, realizada depois de transcorrido o tempo necessário à extração do soluto, na qual se efetua a separação entre a fase externa

exaurida e a emulsão primária carregada. Usualmente, é feita no próprio equipamento onde ocorre a permeação, sendo fortemente influenciada pela diferença de densidades entre a fase de alimentação exaurida e a emulsão primária carregada, e pela área disponível para a separação das fases.

Na etapa final do processo, a desemulsificação, as fases que constituem a emulsão carregada são separadas pelo rompimento das gotículas de fase interna dispersas na fase membrana, possibilitando a recuperação do soluto. A desemulsificação é usualmente realizada por coalescência eletrostática, processo no qual um campo elétrico de alta intensidade é aplicado à emulsão para promover a polarização, o choque e a coalescência das gotículas de fase interna, permitindo a separação das fases. Os eletrodos utilizados para aplicar o campo podem ou não ser isolados, porém é importante estabelecer condições de operação que evitem a passagem de corrente, principalmente se a fase aquosa for condutora, pois, nesse caso, há um aumento no consumo de energia e uma redução na eficiência do processo. As variáveis mais influentes nesse tipo de operação são a distância entre os eletrodos, a tensão aplicada e a frequência de oscilação do campo elétrico, sendo usualmente utilizados valores de tensão entre 1,0 e 3,0 kV e de frequência entre 1,0 e 10 kHz (KONZEN, 2000; REIS *et al.*, 2000; BREEMBROEK *et al.*, 2000; RUPPERT *et al.*, 1988; BARENSCHEE *et al.*, 1992). Informações detalhadas sobre o mecanismo de coalescência eletrostática e sobre os tipos de coalescedores utilizados para esse fim são fornecidas na literatura (KONZEN, 2000; DRAXLER & MARR, 1993; WATERMAN, 1965).

Em termos de aplicação, o processo de membranas líquidas surfatantes foi inicialmente utilizado para a separação de hidrocarbonetos. Atualmente, seu campo de aplicação é muito vasto, incluindo como grandes áreas o tratamento de efluentes industriais, a hidrometalurgia e a biotecnologia.

Relativamente ao tratamento de efluentes, tem-se utilizado a técnica MLS para a recuperação de íons metálicos como cromo, plutônio, zinco, cádmio, chumbo, prata entre outros (KULKARNI *et al.*, 2007; KEDARI *et al.*, 2005; VALENZUELA *et al.*, 2005; TALEKAR & MAHAJANI, 2008; GUREL *et al.*, 2005; OTHMAN *et al.*, 2006), para a remoção de pigmentos (DAS *et al.*, 2008; DJENOUHAT *et al.*, 2008) e fenóis (CORREIA & CARVALHO, 2003; LUAN & PLAISIER, 2004; MORTAHEB *et al.*, 2008). Na hidrometalurgia, a técnica é utilizada para a recuperação e concentração de íons metálicos

como gadolínio, cádmio, cobalto e urânio, a partir de licores ácidos provenientes da lixiviação (KUMBASAR & TUTKUN, 2006; KUMBASAR, 2009; KUMBASAR & TUTKUN, 2008; EL-HAZEK & EL SAYED, 2003). E, na biotecnologia, o processo tem sido aplicado para a extração de antibióticos (HABAKI *et al.*, 2002; LEE, 2000), aminoácidos (NASCIMENTO, 2006; CARVALHO, 2006; JUANG & WANG, 2002; DZYGIEL & WIECZOREK, 2000), frutose (LEE & LEE, 2005) e ácidos orgânicos (MANZAK & TUTKUN, 2004; YORDANOV & BOYADZHIEV, 2004; TRINDADE, 2002; KONZEN, 2000).

A grande diversidade de aplicações desse processo de separação se deve, em grande parte, às suas características de seletividade e capacidade de extração de espécies a partir de soluções diluídas. Outros fatores que contribuem para o uso crescente da técnica em diversas áreas de aplicação estão relacionados ao fato do sistema operar em uma condição de não-equilíbrio que, associada às elevadas áreas interfaciais disponíveis para a transferência de massa, conferem ao processo uma elevada eficiência de extração e levam a uma diminuição na quantidade de reagentes, no número de estágios e tamanho dos equipamentos utilizados quando comparado às operações convencionais de extração líquido-líquido.

A técnica também apresenta algumas limitações como o transporte indesejado de água para o interior das gotículas de fase interna, ocasionando o inchamento dos glóbulos e a consequente diluição do soluto. O aumento do volume de emulsão ocasionado pelo inchamento promove alterações nas propriedades físico-químicas do sistema, compromete a sua estabilidade e pode levar à ruptura da membrana com perda de soluto, diminuindo a eficiência de extração (KONZEN, 2000).

Segundo Draxler e Marr (1982), o inchamento dos glóbulos pode ser causado por três mecanismos distintos, a saber: encapsulamento da fase externa, oclusão da fase externa e osmose.

No primeiro processo, para sistemas A/O/A, o encapsulamento da fase externa ocorre devido ao fato dos surfatantes empregados serem mais solúveis na fase orgânica, o que leva a uma redução mais efetiva da sua tensão superficial, proporcionando o encapsulamento da fase externa aquosa. Essa condição é favorecida para elevadas relações emulsão primária/alimentação e ocorre predominantemente no estágio inicial da permeação, no qual os

glóbulos começam a ser formados, apresentando uma grande quantidade de novas interfaces, com distribuição irregular das moléculas de surfatante (ZHAO *et al.*, 1996).

O processo de oclusão ocorre quando porções de fase externa ficam retidas entre os glóbulos de emulsão múltipla, em decorrência de sua coalescência na etapa de decantação (DRAXLER & MARR, 1982).

O terceiro mecanismo que promove o aumento do volume de emulsão é a osmose. O gradiente de pressão osmótica é originado pela diferença de força iônica entre as fases interna, de alta acidez ou basicidade, e externa, normalmente diluída e com baixa força iônica (SALUM, 1998). Essa condição induz o transporte de água em direção à fase interna, usualmente mais concentrada, para promover a sua diluição.

Dois outros fenômenos indesejáveis que podem ocorrer durante o processo, porém em menor extensão, são a perda de fase interna devido ao cisalhamento imposto à emulsão no início da permeação, ou seja, no momento em que ocorre a formação dos glóbulos, e a permeação reversa do soluto, condição na qual a espécie já extraída retorna à fase de alimentação. Em ambos os casos, a eficiência do processo é reduzida.

3.2.2 Extração de ácido cítrico por membranas líquidas surfatantes

Os primeiros estudos sobre a extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes foram realizados por Boey *et al.* (1987) e Del Cerro & Boey (1988), nos quais soluções sintéticas e mostos fermentativos foram submetidos à técnica com o objetivo de recuperar e concentrar esse ácido orgânico. Desde então, vários trabalhos têm sido feitos no sentido de estudar a recuperação do ácido cítrico, a partir de soluções sintéticas, utilizando-se a mesma técnica (STOICA-GUZUN *et al.*, 1999; KONZEN, 2000; MENDES *et al.*, 2002; MANZAK & TUTKUN, 2004; YORDANOV & BOYADZHIEV, 2004). Até o momento, os estudos relatados ficaram restritos à escala de bancada e operação em batelada.

Em todos os sistemas estudados, as fases externas eram compostas de soluções aquosas, sintéticas ou provenientes de mostos fermentativos, contendo ácido cítrico em concentrações que variavam de valores inferiores a 0,5% até 15% m/v. O valor mais utilizado é de 10% m/v,

pois o processo de produção desse ácido por fermentação usualmente leva a mostos com essa concentração.

Relativamente à composição da fase orgânica, foram utilizadas aminas terciárias e quaternárias como transportadores, sendo a grande maioria dos trabalhos conduzida com o extratante comercial Alamine[®] 336, a amina terciária tri-octil/decil amina, produzida atualmente pela BASF. As concentrações usuais de extratante variaram de valores inferiores a 1% m/m a 40% v/v, sendo os valores mais comuns iguais a 5 e 10%, em massa ou volume. É importante ressaltar que o uso de concentrações mais elevadas, como 30 e 40%, pode levar a um aumento significativo da viscosidade da emulsão e, com isso, podem alterar tanto a dispersão dos glóbulos quanto a transferência de massa no seu interior. Foram investigados diversos tipos de surfatantes e em concentrações muito variadas, podendo-se citar o Span 80 como o agente tensoativo mais comumente utilizado. As concentrações variaram de 2 a 12% m/m. Usualmente se empregam concentrações iguais a 2 ou 3% em massa ou volume. Concentrações superiores, além de aumentar a viscosidade produzindo os mesmos efeitos do uso de alta concentração de extratante, dificultam ou mesmo inviabilizam a desemulsificação e consequente recuperação do soluto após a permeação. Com relação aos diluentes, usualmente foram utilizados produtos comerciais contendo apenas hidrocarbonetos alifáticos, como o Exxsol[™] D240/280, ou uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e compostos aromáticos, como o Shellsol A. A utilização de modificadores foi citada em apenas um trabalho, tendo como função, assim como a presença de compostos aromáticos no diluente, a melhoria da solubilidade do extratante e do complexo soluto-transportador na fase membrana, pelo aumento da polaridade do meio. Cabe ressaltar que, para a extração de solutos com aplicações na indústria farmacêutica e alimentícia como o ácido cítrico, o uso de componentes tóxicos, como hidrocarbonetos aromáticos, deve ser evitado por problemas de contaminação do produto final, além, é claro, da maior dificuldade de manipulação de tais compostos.

A composição da fase interna também se mostrou bastante diversificada, sendo utilizado principalmente o carbonato de sódio como reagente de reextração. Apesar de ser um composto atóxico e de fácil manuseio, durante o processo de extração pode haver liberação de dióxido de carbono no interior das gotículas da fase interna, tornando a emulsão instável durante a etapa de permeação do soluto. Isso acontece principalmente quando as soluções de alimentação apresentam uma concentração de soluto relativamente elevada, como aquelas utilizadas para extração de ácido cítrico de mostos fermentativos, devido à maior formação e

liberação de CO₂. Alternativamente, podem ser utilizadas, como fase interna, soluções de hidróxido de sódio, que podem atingir elevadas concentrações, porém são de uso restrito pela toxidez e ação corrosiva. Soluções de acetato de sódio também são uma opção, mas como esse composto é menos solúvel que os demais, não é possível se utilizar soluções muito concentradas, mas estas são mais indicadas por serem atóxicas, não causarem instabilidade no sistema MLS e não acarretarem em problemas de contaminação em etapas subsequentes de recuperação do ácido cítrico extraído.

Outro dado importante relativo à composição do sistema se refere à relação entre os volumes das fases utilizada nas etapas de emulsificação e permeação. As proporções entre os volumes de fase membrana e fase interna usualmente variam de 1:1 até 3:1. A definição da razão mais adequada a cada sistema depende de vários fatores. O uso de proporções mais baixas, ou seja, com maior conteúdo de fase interna, visa, normalmente, aumentar a capacidade de reextração do sistema para atender às condições em que a alimentação se apresenta relativamente concentrada no soluto. No entanto, com o aumento da proporção de fase interna, a densidade da emulsão se eleva e pode dificultar a separação de fases após a permeação, além de produzir uma fase de reextração mais diluída. Uma alternativa seria utilizar uma razão de fases mais elevada (menor conteúdo de fase interna) associada a uma fase interna mais concentrada, porém se a diferença de força iônica entre essa fase e a fase de alimentação for elevada, o gradiente de pressão osmótica gerado usualmente leva a um inchamento acentuado da fase de reextração, diluindo o soluto e com possibilidade de rompimento da membrana. O uso de razões volumétricas fase membrana/ fase interna mais elevadas e com fases internas mais diluídas pode reduzir os problemas acima relacionados, permitindo também a obtenção de um inchamento menor. Porém, a sua aplicação é mais indicada para sistemas em que o soluto se encontra mais diluído na fase de alimentação.

Relativamente aos mecanismos de permeação, Boey *et al.* (1987) propõem dois mecanismos para a extração do ácido cítrico com Alamine[®] 336: o primeiro, baseado no transporte facilitado simples com reação química, é mais simplificado e descreve o processo de extração para uma composição genérica da fase interna, conforme apresentado na FIGURA 3.15; o segundo, baseado no contra-transporte, é mais detalhado e foi proposto para um sistema de composição específica, a partir de resultados experimentais da extração de ácido cítrico com Alamine[®] 336 e reextração com carbonato de sódio. Esse mecanismo é apresentado na FIGURA 3.17.

No primeiro caso, ou seja, para o mecanismo de transporte facilitado simples com reação química (FIGURA 3.15), o ácido cítrico **C** se difunde até a interface com a fase membrana e reage, na forma molecular, com amina terciária **R₃N**, formando o complexo **C(R₃N)₃**. Este se difunde até a interface com a fase interna e, ao entrar em contato com a fase interna, reage com o agente de reextração **S**, levando à formação do produto **P** e à regeneração da amina **R₃N**. As reações envolvidas no processo de extração e reextração são descritas a seguir pelas EQUAÇÕES (3.38) e (3.39).

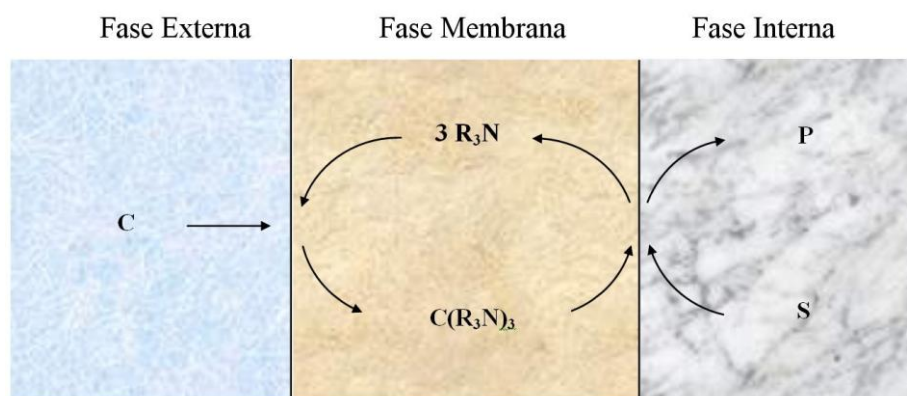


FIGURA 3.15 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por transporte facilitado simples com reação química
Fonte: BOEY *et al.*, 1987, p. 220 (adaptado).



Boey *et al.* (1987) propuseram um segundo mecanismo para representar a extração de ácido cítrico, o de contra-transporte. Isto porque, para sistemas em que o carbonato de sódio é usado como agente de reextração na fase interna, ocorre a liberação de dióxido de carbono e formação de água. Se essa formação ocorresse na fase interna, conforme o mecanismo proposto na FIGURA 3.15, haveria um comprometimento da estabilidade do sistema. Como os autores observaram experimentalmente a liberação de gases na fase externa entre o terceiro e o décimo minuto de permeação, sem alterações na estabilidade das emulsões, o mecanismo não poderia ser de transporte facilitado simples com reação química.

No mecanismo de contra-transporte (FIGURA 3.16), os solutos **A** e **B** são transportados em sentidos opostos através da fase membrana, pela formação dos complexos **AC** e **BC**. Primeiramente, o extratante **C** capta o soluto **A** na interface com a fase externa, formando o complexo **AC** e transportando-o até a interface interna. Nessa interface, **B** reage com **AC**, liberando **A** para a fase interna e formando o complexo **BC**, que se difunde através da fase membrana em direção à fase externa. Na interface externa, **B** é liberado na fase externa e o extratante livre pode captar outra molécula de **A**, formando novamente o complexo **AC**, continuando o ciclo de extração. Pode estar presente um reagente **D** na fase externa, mas não necessariamente, que levará à formação de um composto **BD**, impermeável na fase membrana, que mantém a diferença de potencial químico relativamente ao componente **B** entre as fases externa e interna.

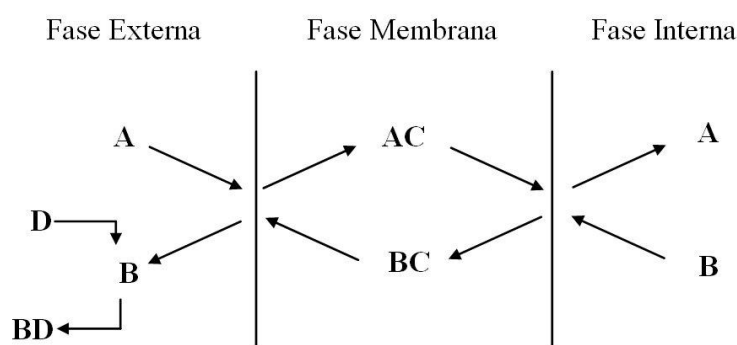


FIGURA 3.16 – Mecanismo de contra-transporte
 Fonte: MARR; KOPP, 1982, p. 48.

Com base nesse mecanismo, Boey *et al.* (1987) propuseram, então, para a extração de ácido cítrico com Alamine[®] 336 e reextração com carbonato de sódio, o esquema apresentado na FIGURA 3.17.

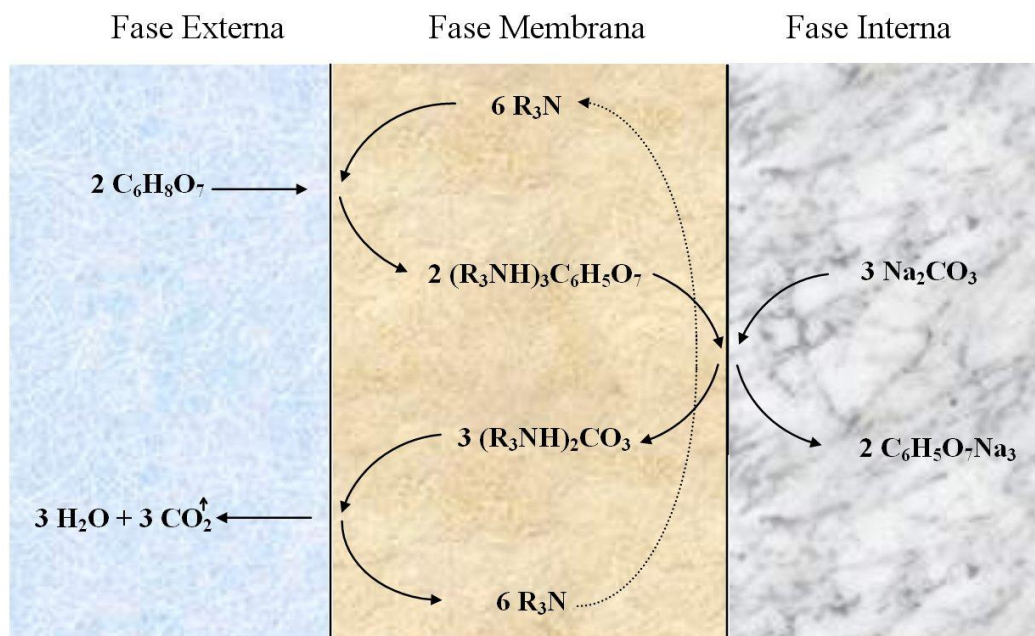
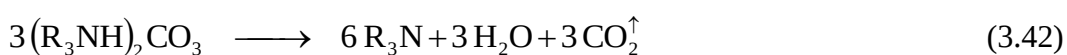
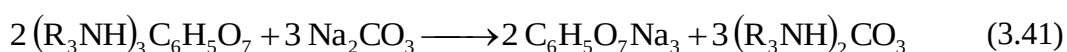
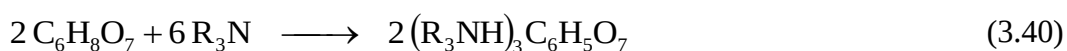


FIGURA 3.17 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por contra-transporte, utilizando-se Na_2CO_3
 Fonte: BOEY *et al.*, 1987, p. 222.

Por esse mecanismo, a reação na interface fase membrana/fase interna é a de formação do complexo entre a amina e o ácido cítrico dado pela EQUAÇÃO (3.40). O complexo formado, $(\text{R}_3\text{NH})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ se difunde da interface externa para a interface interna, onde reage com o carbonato de sódio, levando à formação de citrato de sódio na fase interna e de carbonato de amina na fase membrana (reação de dupla troca). Esse novo complexo se difunde para a interface com a fase externa, onde libera os íons captados, levando à formação de água e liberação de dióxido de carbono, enquanto a amina livre retoma o seu ciclo de extração. As reações envolvidas no processo são:



Para a extração de ácido cítrico, utilizando-se acetato de sódio como reagente da fase interna, Konzen (2000) propõe como mecanismo de permeação o transporte facilitado simples com reação química, conforme apresentado na FIGURA 3.18 (KONZEN, 2000).

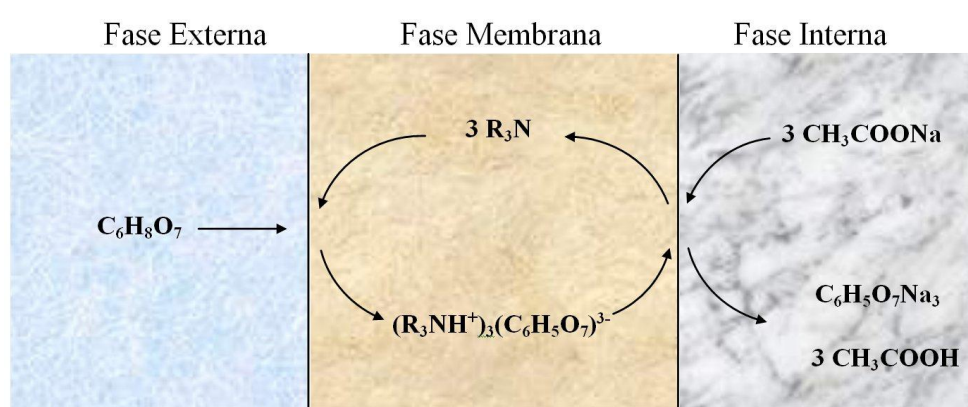
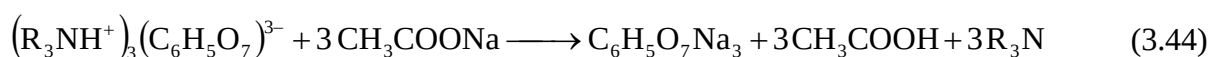
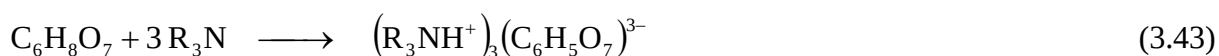


FIGURA 3.18 - Mecanismo de extração do ácido cítrico por transporte facilitado simples com reação química, utilizando-se CH_3COONa
 Fonte: KONZEN, 2000, p. 89.

Segundo esse mecanismo, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), na forma não dissociada, se difunde até a interface com a fase membrana, na qual reage com o extratante Alamine® 336 (R_3N), levando à formação do complexo $(R_3NH^+)_3(C_6H_5O_7)^{3-}$. Este se difunde através da fase membrana até a interface com a fase interna, onde ocorre a reextração do ácido cítrico pela reação entre o acetato de sódio e o complexo amina-ácido cítrico. Durante essa reação ocorre a descomplexação do sal de amina $(R_3NH^+)_3(C_6H_5O_7)^{3-}$, levando à formação de citrato de sódio e ácido acético e à regeneração da amina R_3N . O extratante, na forma livre, retorna a interface com a fase externa para continuar o ciclo de extração. Como apresentado na última reação do mecanismo de extração proposto (EQUAÇÃO (3.44)), a fase interna contém ácido acético e citrato de sódio, os quais poderão estar presentes na forma dissociada como íons citrato, sódio e acetato, de acordo com o pH final dessa fase. As reações gerais envolvidas no processo são:



Na literatura, encontra-se disponível uma revisão completa dos demais mecanismos de transporte de soluto (MATULEVICIUS & LI, 1975; MARR & KOPP, 1982; SALUM, 1998).

3.2.3 O Processo MLS em colunas de extração

Diversos estudos sobre a viabilidade de aplicação da técnica MLS em unidades piloto e industriais vêm sendo apresentados na literatura ao longo das últimas décadas, mostrando que o processo de extração por membranas líquidas surfatantes é vantajoso, principalmente, quando é usado para recuperação de espécies diluídas. Pesquisas também têm sido feitas no sentido de tentar prever o comportamento do sistema MLS em colunas de extração agitadas por meio de simulações e modelos matemáticos, mostrando resultados promissores.

Uezu *et al.* (1997) estudaram a extração de terras raras (Y e La) em contator Mixco, com 50 mm de diâmetro e 0,6 m de altura, usando a técnica MLS para validar os dados obtidos por simulação do processo de extração com o modelo de *backflow*. Os resultados da simulação indicaram uma boa adequação do modelo e os dados experimentais revelaram que, sob as condições de operação utilizadas, o lantânio pode ser separado do ítrio com boa seletividade.

Reis *et al.* (2000) avaliaram a extração de zinco em meio sulfúrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes, utilizando uma coluna agitada com 50 mm de diâmetro e 3,7 m de altura. Os perfis de concentração da fase aquosa foram comparados com dados simulados utilizando um modelo matemático que envolve a difusão e a reação do soluto na membrana e associa a hidrodinâmica com a transferência de massa. Com os dados simulados pelo modelo proposto, foi possível obter boa concordância com os resultados experimentais, para os perfis de concentração obtidos nas condições operacionais estudadas.

Barenschee *et al.* (1992) estudaram a extração de penicilina G em contator agitado do tipo Kühni com aproximadamente 70 mm de diâmetro e 2,7 m de altura, utilizando a técnica MLS. Os objetivos do estudo foram a redução do número de estágios do processo comercial de produção e a redução das perdas de penicilina durante o processo pela remoção do antibiótico a partir do reator e sua conversão para 6-APA pela técnica de membranas líquidas surfatantes. Os resultados indicaram que a integração do processo MLS ao processo de produção e purificação da penicilina G é vantajoso, reduzindo o número de estágios para um terço daquele empregado no processo comercial de produção do antibiótico.

Lee *et al.* (1997) também estudaram a extração de penicilina G pela técnica de membranas líquidas surfatantes, em uma coluna agitada do tipo Oldshue-Rushton, com 63 mm de

diâmetro e 0,606 m de altura. O objetivo do estudo foi avaliar o efeito de várias condições operacionais no grau de extração e nas condições de escoamento dentro da coluna.

Em um trabalho posterior, Lee (2000) efetuou outro estudo sobre a extração de penicilina G com a técnica de membranas líquidas surfatantes, também em coluna agitada do tipo Oldshue-Rushton, com 6 cm de diâmetro interno e 85,5 cm de comprimento, utilizando a concentração ótima de surfatante definida a partir de ensaios em batelada. O efeito de diversas variáveis operacionais sobre o grau de extração e o inchamento foi investigado. Os resultados indicaram que é necessário reduzir o inchamento do sistema para que seja possível obter uma concentração de penicilina mais elevada na fase de reextração e tornar o processo viável para aplicação comercial.

Habaki *et al.* (2002) fizeram um estudo sobre a extração de eritromicina com membranas líquidas surfatantes em uma coluna do tipo *spray*, com 0,027 m de diâmetro e 0,5 m de altura. O propósito do estudo era melhorar a eficiência de extração desse antibiótico pela técnica MLS. Para tanto, primeiramente, foi utilizado um modelo para simular a permeação da eritromicina através do glóbulo de emulsão, que indicou que a extração para o interior do glóbulo de emulsão era desfavorável. Com base nesse resultado, propôs-se a utilização da emulsão como fase contínua e a alimentação como fase dispersa para melhorar o desempenho da técnica na extração da eritromicina, condição que foi avaliada experimentalmente. Os resultados indicaram uma melhoria na estabilidade da membrana e na eficiência de recuperação da eritromicina relativamente à utilização do sistema MLS com a emulsão como fase dispersa.

Matsumoto *et al.* (1990) avaliaram a extração de cobre por membranas líquidas surfatantes, em extrator Mixco, com 0,05 m de diâmetro e 0,6 m de altura, e utilizaram o modelo de *backflow* com base na cinética de permeação do cobre para analisar os resultados. Comparando-se os dados calculados pelo modelo de *backflow* e os resultados experimentais, pôde-se observar boa concordância entre ambos, indicando que os dados experimentais podem ser satisfatoriamente explicados pelo modelo proposto nas condições estudadas.

Kataoka *et al.* (1997) estudaram a remoção de fenol, utilizando a técnica de membranas líquidas surfatantes, para desenvolver um processo de separação contínuo em coluna agitada, com 50 mm de diâmetro interno e 1 ou 2 m de altura. Três colunas com diferentes

configurações para os elementos internos foram utilizadas para efetuar a remoção do soluto. Houve variação no número e posição dos impelidores, dos anéis separadores e na posição de inserção do rotor. A partir dos resultados obtidos, foi estabelecida uma composição mais adequada para as fases do sistema e foi proposto um conjunto de condições operacionais para a recuperação de fenol pela técnica MLS. Sob essas condições, mais de 97% do fenol presente na alimentação pôde ser recuperado, levando a uma concentração final na fase interna 12 vezes maior que a inicialmente utilizada na alimentação. A emulsão se apresentou estável e permitiu que a eficiência de desemulsificação fosse superior a 80%, tornando viável a recuperação de fenol pela técnica MLS, com a utilização de equipamento apropriado e de condições adequadas de operação.

Marr *et al.* (1990) apresentam uma breve abordagem dos fundamentos da técnica MLS e algumas considerações importantes relacionadas à transferência de massa em colunas de extração e ao dimensionamento dos equipamentos de emulsificação e desemulsificação. Algumas possibilidades de aplicação da técnica também são fornecidas. Segundo os autores, homogeneizadores dinâmicos poderiam ser utilizados em plantas-piloto desde que as partes internas fossem construídas em liga Hastelloy C4, para evitar problemas de corrosão causados pela elevada acidez da fase de reextração. Para unidades industriais, o custo do equipamento se tornaria muito elevado e por isso eles recomendaram o uso de um homogeneizador estático. Para a etapa de desemulsificação, foi recomendada a utilização de coalescedores eletrostáticos, indicando-se o uso de alta frequência ($> 1,0$ kHz) associado a alta tensão ($> 1,0$ kV) para melhorar a eficiência de quebra. Também foi recomendado o uso de um desemulsificador cilíndrico para produzir um campo elétrico não-homogêneo e com uma boa condição de escoamento. Com relação às aplicações, foram citadas diversas plantas piloto, localizadas principalmente na Áustria, implantadas para a recuperação de zinco e outros metais como cádmio, cobre e chumbo, a partir de efluentes aquosos, gases de exaustão e de escória proveniente da incineração de lixo. Além da recuperação de metais, o processo foi aplicado à recuperação de fenóis a partir de efluentes. Industrialmente, o processo foi implantado na Áustria para a recuperação de zinco a partir de efluente de indústria de viscose.

Breembroek *et al.* (2000) desenvolveram um procedimento para efetuar o projeto de colunas de extração para o sistema MLS. O procedimento foi baseado nas regras usadas para o processo de extração por solvente. Duas colunas foram projetadas, uma do tipo RDC e outra do tipo Spray, sendo ambos os projetos avaliados experimentalmente. Também são

apresentados os dados de projeto de um coalescedor eletrostático desenvolvido para a quebra das emulsões utilizadas, conjuntamente com a avaliação da eficiência de operação para o sistema estudado. A condução dos experimentos demonstrou que a coluna RDC é mais eficiente que a Spray, levando a um percentual de extração igual a 98% e fator de concentração na fase interna igual a 14. Houve necessidade de realizar ajustes na velocidade de rotação e na fração de fase dispersa relativamente aos valores de projeto, levando a alterações no diâmetro das gotas e no número de estágios. A validade do uso das regras de projeto para a RDC utilizada na extração por solvente e aplicadas ao projeto do processo MLS foi avaliada pela comparação dos valores dos parâmetros calculados com os experimentais. Os valores real e calculado da velocidade característica na coluna coincidiram bem e os valores dos coeficientes de transferência de massa foram razoáveis. Consequentemente, os conceitos de projeto para colunas empregadas na extração por solvente puderam ser usados em sistemas MLS, desde que o tamanho da gota fosse predito.

Marr *et al.* (1983) realizaram experimentos contínuos de permeação com membrana líquida surfatante em planta-piloto, para promover a recuperação de metais como cobre, zinco, vanádio e tungstênio, a partir de soluções aquosas. Eles utilizaram uma coluna com 50 mm de diâmetro e 1,4 m de altura e avaliaram alguns parâmetros importantes para o processo como o tempo de residência, as taxas de escoamento e a quebra da emulsão. Observou-se que a agitação do sistema afeta a transferência de massa em função da alteração do tamanho dos glóbulos e, consequentemente, da área interfacial, assim como do tempo de residência no interior da coluna. A partir desses resultados, foi feito um aumento na escala do processo, utilizando-se agora uma coluna com 150 mm de diâmetro e 10 m de altura. Um balanço de custo para a extração de cobre, vanádio e urânio, utilizando-se as técnicas de extração por membranas líquidas surfatantes e de extração líquido-líquido, indicaram que o processo MLS é economicamente mais vantajoso, principalmente para alimentações diluídas.

Ruppert *et al.* (1988) avaliaram o processo MLS em plantas-piloto e escala industrial. Foram avaliadas as recuperações de zinco, cádmio, chumbo, cobre, níquel, tungstênio, vanádio, cromo (VI), amônia e fenol, a partir de águas residuais. Nas unidades-piloto, os experimentos foram realizados, excetuando-se a separação de níquel, feita em misturadores-decantadores, em duas colunas agitadas, similares a Oldshue-Rushton, uma com 50 mm de diâmetro e 3 m de altura e a outra com 100 mm de diâmetro e 6 m de altura, procurando-se otimizar a vazão, razão de volumes de fases, velocidade de agitação e tempo de residência. A partir dos dados

da unidade industrial implantada na Áustria, em 1986, para a recuperação de zinco a partir de uma indústria de viscose, foi possível demonstrar que planta é capaz de recuperar mais de 95% desse metal. Uma análise de custos do processo, sob condições adequadas de operação, demonstrou que a operação da planta é economicamente vantajosa.

Draxler & Marr (1990) apresentam uma revisão sobre a técnica de extração por membranas líquidas surfatantes com ênfase em sua aplicação para o tratamento de águas residuais contendo metais como zinco, cádmio, cobre, chumbo, níquel, entre outros. Dados importantes sobre as características e propriedades dos componentes da emulsão são apresentados, indicando-se os tipos mais adequados de extratantes para metais pesados (ácidos tio- e ditiofosfóricos e ácidos fosfínicos), os surfatantes mais usados para o processo MLS (aminas do tipo ECA) e o papel desse componente na tensão interfacial do sistema, e a natureza apropriada dos diluentes (hidrocarbonetos alifáticos, com baixa viscosidade e alto ponto *flash*). Além da composição, também são abordados os tipos de equipamentos utilizados para a extração, ressaltando-se que as colunas em fluxo contracorrente são os contadores mais adequados para o processo MLS. Misturadores-decantadores também podem ser usados, contudo tipos especiais de sedimentadores devem ser empregados e, em função das características da emulsão, pode haver arraste da emulsão pela fase aquosa durante a separação de fases. Considerações sobre o dimensionamento revelam a dificuldade de escalonamento devido às baixas concentrações envolvidas, sendo necessária à realização de testes em planta-piloto. Mesmo assim, para sistemas muito diluídos, a transferência de massa é muito sensível a pequenas variações na fração de fase dispersa, área interfacial e outros parâmetros. O problema da osmose também afeta o escalonamento e deve ser considerado.

Segundo os autores, o tipo de coluna, dentre os mais comumente utilizados para efetuar a permeação dos metais, parece não afetar decisivamente o processo segundo dados em planta-piloto empregando-se colunas do tipo RDC, Kühni, de pratos perfurados pulsada e Oldshue-Rushton. Para as etapas de emulsificação e desemulsificação, os equipamentos devem oferecer condições específicas para a formação de emulsões estáveis e com uma distribuição uniforme de tamanho para as gotículas de fase interna para que a permeação seja eficiente, no caso do emulsificador, mas que também permitam a recuperação subsequente da fase de reextração através da quebra da membrana no desemulsificador. A técnica mais eficiente para efetuar a desemulsificação de sistemas tão estáveis é a coalescência eletrostática. Deve-se utilizar uma fonte de alta tensão para produzir um campo elétrico alternado de alta

intensidade, preferencialmente com forma de onda quadrada. O uso de altas frequências, entre 3,0 e 30 kHz, pode melhorar a quebra, mesmo a baixas voltagens (1,0 kV). A forma dos eletrodos parece não afetar consideravelmente a eficiência de quebra, mas eles devem ser isolados com vidro ou enamel para evitar curto-circuito.

Pesquisas adicionais voltadas para modelagem e simulação do processo MLS têm sido feitas para sistemas envolvendo a separação de hidrocarbonetos (GOSWAMI *et al.*, 1993), a recuperação de fenóis (KINUGASA *et al.*, 1995), de metais (KATAOKA *et al.*, 1987; EL-SAID *et al.*, 2003; REIS *et al.*, 2004) e de penicilina G (MOK *et al.*, 1997; LEE, 2004) , entre outros, e são apresentadas em detalhes na literatura.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada no desenvolvimento do presente trabalho constitui-se de três etapas principais:

- o levantamento bibliográfico detalhado sobre colunas de extração e sobre a técnica MLS, apresentado nos capítulos anteriores;
- a montagem do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes em modo contínuo, envolvendo o projeto dos elementos internos, do compensador de curvatura utilizado para aquisição de imagens na coluna mecanicamente agitada, do coalescedor eletrostático utilizado na quebra das emulsões; além da avaliação de três homogeneizadores comerciais para possível aplicação na unidade piloto;
- e, por último, a execução de uma série de experimentos visando ao estudo da hidrodinâmica da coluna e à recuperação de ácido cítrico pela técnica MLS.

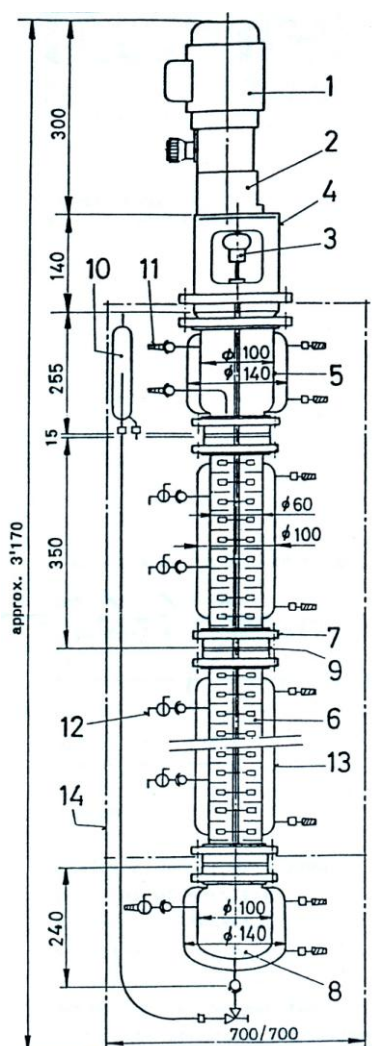
Os procedimentos envolvidos na execução dos projetos referentes à segunda etapa, incluindo a definição da composição do sistema de extração, encontram-se descritos nos itens 4.1 a 4.5. A metodologia relativa à última etapa do trabalho, que envolve o estudo da hidrodinâmica e da recuperação de ácido cítrico, é abordada de no item 4.6. No final do capítulo, item 4.7, são listados os equipamentos, soluções e reagentes utilizados.

4.1 Coluna mecanicamente agitada

4.1.1 Descrição

A coluna empregada na execução dos experimentos é constituída de duas seções úteis, com 350 mm de comprimento cada, e de dois sedimentadores, um para a base e outro para o topo, com 240 e 255 mm de comprimento, respectivamente. As seções úteis apresentam diâmetro interno de 60 mm e externo de 100 mm, devido à existência de uma camisa para circulação de água, e encerram um total de 20 estágios de extração, 10 por seção, separados por pratos perfurados com 30% de área livre para o fluxo das fases. Os agitadores, dispostos no meio de cada estágio, são impelidores de seis pás, fixos a um rotor central. Todos os elementos internos originais foram feitos em liga Hastelloy C-276 e os elementos projetados foram

manufaturados com aço inoxidável 316 L. A carcaça é feita de vidro borosilicato Duran®. Detalhes de projeto da coluna são apresentados no esquema da FIGURA 4.1.



- 1) motor Ex-e-G4, 220/380V, trifásico, IP54, 90W, 50Hz, Ex-e-T4, PTB-proved
- 2) engrenagem stroeter AM012F, faixa de velocidade 80-800 rpm
- 3) acoplamento flexível
- 4) suporte da engrenagem
- 5) sedimentador de topo
- 6) seção com internos ($\phi_{\text{interno}} = 60 \text{ mm}$)
- 7) conexão da carcaça
- 8) sedimentador da base
- 9) flange
- 10) regulagem da interface
- 11) conexão para mangueira
- 12) registro para amostragem
- 13) camisa com bocal de rosca
- 14) estrutura de sustentação

Materiais de construção:

- carcaça: vidro Duran 50, junta flangeada tipo SCHOTT revestida com epóxi;
- internos: liga Hastelloy C-276 e aço inoxidável 316L;
- flanges: It/PTFE;
- rolamentos: PTFE;
- mangueiras: PTFE.

FIGURA 4.1 - Diagrama esquemático e dados de projeto da coluna mecanicamente agitada
Fonte: KÜHNI, 1991.

Para operação desse tipo de coluna, a fase dispersa (emulsão primária) deve ser introduzida pela base da coluna por meio de um distribuidor e recolhida no sedimentador de topo, após a coalescência dos glóbulos de emulsão múltipla e separação das fases, por transbordamento. A fase contínua (fase externa rica no soluto) deve ser alimentada pelo topo e, por ação da gravidade, segue em fluxo descendente ao longo da coluna, sendo removida pela base. Alíquotas das fases podem ser retiradas em diferentes estágios durante a operação devido à presença de quatro pontos de amostragem ao longo da coluna. Outros detalhes de operação, relativos à alimentação das fases, ao controle dos fluxos, à utilização de bombas, tanques e demais equipamentos auxiliares são descritos no item 4.6.

4.1.2 Projeto dos elementos internos

Os elementos internos da coluna piloto, compostos de agitadores, de pratos perfurados e espaçadores, foram projetados de forma a manter proporções e geometria similares aos dos elementos internos de uma coluna Kühni industrial, a fim de reproduzir as mesmas condições de escoamento e dispersão em uma escala menor. De um modo geral, recomenda-se que as características geométricas da unidade piloto devam seguir os mesmos padrões da unidade industrial, assim como, se possível, deve-se utilizar, no estudo piloto, a mesma alimentação do processo industrial (PRATT & HANSON, 1991). Na FIGURA 4.2 (a), é apresentada a geometria dos impelidores e pratos perfurados da coluna piloto Kühni originalmente adquirida da Sulzer Ltd. e, na FIGURA 4.2 (b), a geometria de uma unidade industrial. A coluna piloto disponível para o estudo teve que ser, portanto, adaptada para atender os requisitos expostos acima.

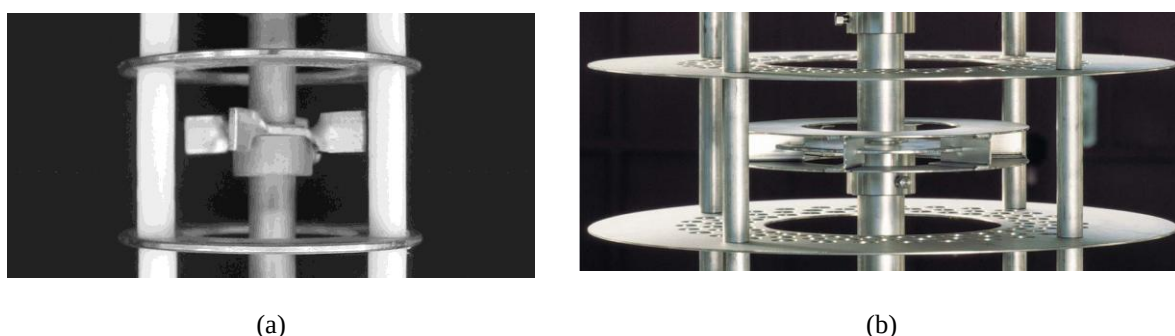


FIGURA 4.2 - Coluna mecanicamente agitada: (a) elementos internos originais de uma coluna de extração piloto Kühni; (b) elementos de uma unidade industrial Kühni
Fonte: (b) KÜHNI, 2000.

Conforme já dito, os elementos projetados foram confeccionados em aço 316 L, mantendo-se o eixo central original manufaturado em liga Hastelloy C-276. Os demais elementos da coluna não foram alterados. Dados característicos da coluna e dos novos elementos internos estão listados na TABELA 4.1.

Relativamente à coluna original, foi alterado, também, o número total de estágios, reduzido de 40 para 20, condição capaz de atender às restrições relacionadas à vazão e ao consumo de reagentes e, ao mesmo tempo, adequada para um estudo hidrodinâmico viável de um sistema de extração. O número total de 20 estágios foi estabelecido de forma que o comportamento relativo ao escoamento no interior da coluna não fosse comprometido pela proximidade das

seções de alimentação e sedimentação. A altura dos compartimentos foi minimamente modificada apenas para que a distribuição dos pratos se mantivesse uniforme ao longo de cada seção. O número de estágios por seção não foi alterado nem a posição dos pontos de amostragem, os quais foram mantidos nos estágios 4, 8, 14 e 18, iniciando-se a contagem a partir do topo da coluna por onde é feita a alimentação de fase aquosa (fase externa doadora).

TABELA 4.1
Parâmetros característicos da coluna piloto original e modificações propostas para utilização nos experimentos

Parâmetros da Coluna	Medidas Características	
	Originais	Modificadas
Diâmetros da seção útil:		
interno (mm)	60	-
externo (mm)	100	-
Diâmetros do sedimentadores de base e topo:		
interno (mm)	100	-
externo (mm)	140	-
Número de estágios total	40	20
Pontos de amostragem (Nº do estágio)	4, 8, 14 e 18	-
Diâmetro do impelidor (mm)	40	-
Altura do impelidor (mm)	8,2	11
Altura do compartimento (mm)	31,5	33,7
Área livre dos pratos perfurados (%)	10 - 40	30
Altura total da coluna (mm)	2380	1680

Com relação aos pratos perfurados, o ponto inicial do projeto foi a definição da área livre para o fluxo das fases. Como na literatura revisada, só foi encontrado um único estudo de extração utilizando membranas líquidas surfatantes em coluna Kühni, porém sem tratar da questão hidrodinâmica (BARENSCHEE *et al.*, 1992), a escolha de se utilizar uma área livre de 30% se baseou nos trabalhos de Dongaonkar *et al.* (1991) e Oliveira (2005), para extração líquido-líquido, utilizando tal coluna. Nestes, os parâmetros ligados à distribuição dos furos e à geometria dos impelidores tiveram como base duas unidades piloto com diâmetros de 72,45 mm e 150 mm, respectivamente. Mais detalhes dos elementos projetados neste trabalho são apresentados no item 5.1 dos RESULTADOS e no APÊNDICE A.

4.2 Sistema de aquisição e registro de imagem para a coluna

O método usado para efetuar a determinação da área interfacial de contato entre as fases é o registro digital de imagem, no qual tomadas fotográficas são feitas durante a operação da coluna, registrando-se o número e tamanho das gotas. Posteriormente, as fotos são avaliadas, utilizando-se um *software* livre para a contagem e determinação do diâmetro das gotas. Neste caso, foi utilizado o programa *Hough Circle Detection* (Hough-Kreiserkennung), cujo *software* é capaz de identificar objetos esféricos de diâmetros variados a partir de imagens digitais, fornecendo uma listagem com a posição e respectivo raio de cada um dos objetos identificados (ANDERSEN, 2009).

Para diminuir as distorções no registro das imagens devido à curvatura da coluna, utilizou-se um compensador de curvatura constituído de uma caixa de acrílico preenchida com água entre a coluna e a lente da câmera, conforme o esquema apresentado na FIGURA 4.3. O compensador de curvatura utilizado na montagem do sistema de aquisição de imagem foi projetado de acordo com as dimensões da coluna. Os detalhes de projeto são fornecidos no item 5.2 dos RESULTADOS e no APÊNDICE C. A caixa foi integralmente revestida com polímero adesivo preto para impedir a passagem de luz, à exceção da janela para a tomada das fotos, mantendo-se em cada uma das laterais uma fenda estreita para incidência direta de luz, com o objetivo de melhorar o contraste para a obtenção das imagens, segundo descrito por Dongaonkar *et al.* (1991).

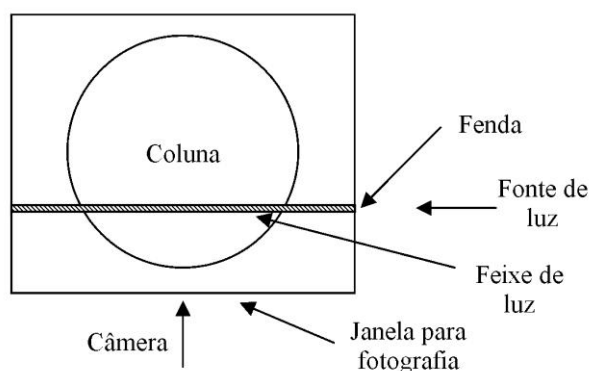


FIGURA 4.3 - Esquema do sistema de registro de imagem junto à coluna

Fonte: DONGAONKAR *et al.*, 1991, p. 697.

Além do projeto desse dispositivo e sua confecção, uma máquina fotográfica digital CANON modelo SX 100, com saída USB para coleta e armazenagem dos dados via computador, foi adquirida para compor o sistema de aquisição de imagens, conjuntamente com dois tripés para posicionamento da câmera e sustentação da fonte de luz. Foram testadas como fontes: um estroboscópio com luz de xenônio, lâmpada(s) fluorescente(s) branca(s) e um conjunto de leds de alta intensidade de luz branca.

4.3 Projeto, montagem e medição do desempenho do coalescedor eletrostático contínuo

O projeto do coalescedor eletrostático contínuo, composto por uma célula de desemulsificação e uma fonte de alta tensão, foi elaborado para viabilizar a operação da unidade piloto do processo de extração por membranas líquidas surfatantes, a fim de permitir a quebra das emulsões utilizadas na coluna mecanicamente agitada, durante a etapa de permeação. Parte do projeto foi baseada em um protótipo de bancada, o qual foi desenvolvido por Konzen (2000) para promover a separação de emulsões utilizadas no processo MLS, em pequena escala e em batelada. Uma revisão detalhada envolvendo os mecanismos de coalescência eletrostática, os fatores relevantes para esse processo e o desenvolvimento do projeto para o protótipo de bancada encontram-se nesse trabalho.

Para se efetuar o projeto do equipamento em modo contínuo, foram necessárias adaptações tanto na capacidade quanto no modo de operação da célula de desemulsificação, relativamente ao protótipo de bancada, como também na fonte de alta tensão, para fornecer frequências mais elevadas e um controle mais refinado no que se refere ao ajuste das condições de operação. Os detalhes do desenvolvimento do projeto e funcionamento são fornecidos a seguir.

4.3.1 Projeto e montagem do coalescedor

A célula de desemulsificação para a unidade contínua foi projetada para operar a uma taxa de quebra de aproximadamente $1,0 \text{ L.h}^{-1}$. Essa taxa foi baseada na taxa máxima de mistura a ser alimentada na coluna, estimada em 10 L.h^{-1} . Como a fração de fase dispersa usualmente utilizada na literatura corresponde a 10% do volume de mistura alimentado, a taxa de alimentação de emulsão no coalescedor foi, então, estimada em $1,0 \text{ L.h}^{-1}$. O tempo de

residência, usualmente igual a 30 minutos, foi baseado em dados experimentais obtidos a partir do protótipo de bancada (KONZEN, 2000). O volume a ser tratado foi estimado com base na taxa de alimentação de fase dispersa na coluna e nas limitações de construção da célula.

O próximo passo foi o estabelecimento das dimensões e configuração da célula, com base na definição da taxa de escoamento no coalescedor, em dados da literatura (REIS, 1999) e em dados do protótipo de bancada (KONZEN, 2000). Durante o desenvolvimento da unidade de bancada, observou-se que eletrodos dispostos de forma concêntrica e a distâncias entre 0,5 e 1,0 cm apresentavam boas condições de desemulsificação, para as emulsões e fonte de alta tensão utilizadas no protótipo. No caso da célula contínua, foi estabelecida uma distância de 1,0 cm entre eletrodos, considerando-se as limitações relativas ao material de construção, ou seja, a disponibilidade de cilindros de vidro borosilicato nas especificações necessárias de diâmetro e espessura (vide APÊNDICE D). Os diâmetros aproximados dos cilindros internos e externos, assim como a altura, foram dimensionados de forma que a célula atendesse aos parâmetros estabelecidos acima e apresentasse resistência mecânica e massa compatíveis ao manuseio adequado, tanto para operação quanto para manutenção e limpeza.

Assim como no protótipo, optou-se pelo uso de eletrodos isolados para evitar qualquer contaminação das emulsões. Esta ocorre principalmente quando as emulsões apresentam algum constituinte ácido e quando os eletrodos são metálicos. No caso deste trabalho, optou-se por utilizar eletrólitos como eletrodos (solução de NaCl) para permitir o acompanhamento visual do processo de desemulsificação. Portanto, a célula foi confeccionada integralmente em vidro, excetuando-se as conexões elétricas e registros de alimentação e saída das fases, garantindo o isolamento, resistência a ataques químicos e a visibilidade do processo de desemulsificação, assim como da separação das fases. Foram utilizadas soluções de NaCl 4,0M devido à boa condutividade, baixo custo, fácil aquisição e manuseio do cloreto de sódio. O volume de eletrólito necessário para compor cada eletrodo foi de 1,0 L para o eletrodo externo e de 1,5 L para o interno. Os contatos elétricos da célula com a fonte de alta tensão foram manufaturados em cobre na base do contato, para fornecer resistência mecânica ao manuseio, e em grafite na extremidade que fica imersa no eletrólito, para evitar corrosão.

As especificações do projeto da fonte de alta tensão também tiveram como ponto de partida os resultados obtidos a partir dos estudos de desemulsificação na unidade de bancada

(KONZEN, 2000). Observou-se, por meio desses estudos, que a associação de altas tensões ($\sim 1,0$ kV) e frequências elevadas ($\sim 5,0$ kHz) produzia as condições mais favoráveis à quebra das emulsões. Assim, a nova fonte de alta tensão foi totalmente reprojeta, visando fornecer faixas mais amplas de operação relativamente à tensão aplicada e frequência de oscilação do campo elétrico produzido, além de incorporar um voltímetro e um frequencímetro, para tornar possível a medida dessas variáveis durante a condução dos experimentos na unidade piloto e permitir o ajuste mais refinado das condições operacionais adotadas. Detalhes de projeto da célula e da fonte são fornecidos no item 5.3 dos RESULTADOS e no APÊNDICE D.

4.3.2 Medidas de desempenho

A primeira etapa de caracterização do equipamento de coalescência eletrostática foi direcionada para a fonte de alta tensão. Fez-se um estudo sobre a dependência da tensão de saída da fonte com a frequência, para toda a faixa de operação (3,5 a 78 kHz), com o auxílio de um osciloscópio. Considerando-se que o acoplamento da célula de desemulsificação introduz um componente capacitivo ao sistema, a influência da capacitância sobre a resposta de tensão em função da frequência também foi estudada para diversas capacitâncias (0 - 100 pF).

O próximo passo consistiu no estudo da influência da tensão e da frequência sobre o percentual de desemulsificação, para avaliar o efeito dessas variáveis sobre a separação de fases. Como a operação da célula contínua envolve um consumo relativamente alto de reagentes, os ensaios foram realizados em uma célula de bancada com carcaça transparente desenvolvida para esse fim. As emulsões foram preparadas utilizando-se como fase orgânica uma mistura de 2% v/v de surfatante (INFINEUM 9268), 1,2% v/v de extratante (Cyanex[®] 272) e o restante de diluente (Escaid 110), e como fase aquosa uma solução 1,5 M de ácido sulfúrico. A emulsificação foi realizada em homogeneizador de alto cisalhamento, segundo o procedimento descrito no item 4.4 para o homogeneizador VitaPrep 3. O percentual de desemulsificação foi calculado para os ensaios em batelada, independentemente da célula utilizada, por meio da seguinte equação:

$$\%D_t = \frac{V_t^{FI}}{x_0^I \cdot V^{EP}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

em que V_t^{FI} é o volume de fase interna separado da emulsão no tempo t , x_0^I é a fração volumétrica de fase interna inicialmente adicionada à emulsão e V^{EP} é o volume de emulsão primária utilizado no ensaio de desemulsificação.

Para finalizar a caracterização da fonte, um novo estudo da dependência da tensão com a frequência foi feito, para uma faixa mais ampla de capacitâncias (0 - 730 pF), pois as medidas preliminares realizadas na etapa anterior, visando ao estudo do efeito da tensão e frequência na eficiência de separação das emulsões, indicaram alterações no padrão de operação da fonte.

Como última etapa, para se avaliar a eficiência do coalescedor contínuo, composto da fonte de alta tensão e célula de desemulsificação (contínua), vários experimentos foram conduzidos para se obter o tempo de residência e, assim, se determinar as vazões de alimentação de emulsão e de saída das fases aquosa e orgânica.

Nesses experimentos, o tempo de residência (τ_D) foi estabelecido a partir da medida direta do tempo gasto para promover a desemulsificação de 90% das emulsões, em ensaios realizados em batelada. Ressalte-se que o tempo de residência na célula de desemulsificação foi definido como aquele em que as emulsões devem permanecer no equipamento para que uma eficiência de separação predefinida ($E = 90\%$) seja alcançada. A partir do conhecimento do volume útil da célula de desemulsificação (V_{cel}), do estabelecimento da eficiência requerida e da medida do tempo de residência, é possível determinar a vazão de emulsão primária a ser alimentada (V_D^{EP}) no desemulsificador a partir da seguinte equação:

$$V_D^{EP} = \frac{V_{cel}}{\tau_D} \quad (4.2)$$

As vazões de fase interna enriquecida no soluto - aquoso (V_s^I) e fase membrana esgotada - orgânico (V_s^{II}) que deixam o equipamento podem ser calculadas a partir da vazão de emulsão primária carregada, da eficiência e da fração de aquoso inicialmente presente no sistema (x_0^I), por meio das seguintes expressões:

$$V_s^I = E_f \cdot x_0^I \cdot V_D^{EP} \quad (4.3)$$

$$V_s^{II} = (1 - E_f \cdot x_0^I) \cdot V_D^{EP} \quad (4.4)$$

Quando há inchamento da fase interna, é necessário determinar a nova fração volumétrica dessa fase na emulsão e aplicá-la às EQUAÇÕES (4.3) e (4.4) para se obter as vazões de saída de ambas as fases no desemulsificador. No item 4.6.4, são apresentados os cálculos necessários para a determinação do inchamento.

A determinação da vazão de alimentação (V_D^{EP}) ou, de forma complementar, de vazões de saída (V_s^I) e (V_s^{II}), do coalescedor é importante para garantir que a eficiência de separação requerida para as emulsões primárias, no caso igual a 90%, seja alcançada, minimizando a perda de fases.

4.4 Teste de desempenho e seleção do emulsificador contínuo

Para realizar a etapa de emulsificação em modo contínuo, foram avaliados três emulsificadores distintos, os quais utilizam como princípio de funcionamento a alta pressão ou o alto cisalhamento. Em todos os ensaios, as emulsões foram preparadas utilizando-se como fase orgânica uma mistura de 2% v/v de surfatante (ECA 4360 ou INFINEUM 9268), 1,2% v/v de extratante (Cyanex[®] 272) e o restante de diluente (Escaid 110), e como fase aquosa uma solução 1,5 M de ácido sulfúrico. Esse sistema foi adotado para a condução dos ensaios de emulsificação/desemulsificação ao invés do sistema utilizado na extração do ácido cítrico em virtude de um dos componentes usado, neste trabalho, na composição das emulsões, o extratante Alamine[®] 336, estar em processo de importação na data de realização desses experimentos.

O equipamento atualmente utilizado em nossos laboratórios, empregado como referência para avaliar o desempenho dos homogeneizadores em teste, é um liquidificador fabricado pela Walita, modelo Firenze, que opera sob alto cisalhamento. Com equipamento, as emulsões são produzidas em bateladas, fazendo-se, primeiramente, a adição de toda a fase orgânica (fase membrana) para, após o acionamento da homogeneização, ser feita a adição lenta da fase aquosa (fase interna). As condições de operação do equipamento são prefixadas em uma rotação de 13.000 rpm por um tempo igual a 5 minutos, com base em estudos anteriores (SALUM, 1998).

Para avaliar o desempenho dos equipamentos em teste, foram analisados o diâmetro das gotículas formadas na fase interna e a estabilidade das emulsões para a desemulsificação, observando-se o tempo e a eficiência de separação da fase aquosa. Para cada equipamento, foi utilizado um procedimento distinto para a preparação das emulsões, segundo o seu princípio de funcionamento. Como o equipamento de alto cisalhamento VitaPrep 3 foi o único homogeneizador que apresentou condições adequadas para uso na unidade piloto de extração por membranas líquidas surfatantes, optou-se por descrever apenas o procedimento adotado para os testes de eficiência desse equipamento.

O liquidificador VitaPrep 3, da Vita-Mix, é um equipamento de alto cisalhamento, de pequeno porte (2,0 L), que opera em batelada, projetado para uso comercial e, portanto, adequado para um uso mais prolongado do sistema de agitação, assim como para o processamento de misturas que exijam uma potência mais elevada para realizar a homogeneização. O equipamento pode operar com velocidade variável em uma faixa de 1.000 a 24.000 rpm, produzindo as emulsões em estágio único (VITA-MIX, 2006).

Os ensaios iniciais foram realizados em bateladas de 200, 500 mL e 1.000 mL, empregando-se uma velocidade de agitação de aproximadamente 6.000 rpm, por um período de 5 minutos. Alíquotas de aproximadamente 2 mL foram coletadas a cada minuto para registro fotográfico, em microscópio óptico, das gotas produzidas na dispersão, visando à avaliação do seu diâmetro. Para se verificar a estabilidade de cada amostra, o mesmo procedimento de registro de imagens foi reproduzido no período de 24 e 48 horas após a formação das emulsões. Também foram realizados ensaios de desemulsificação em coalescedor eletrostático para avaliação da estabilidade das emulsões produzidas com 5 minutos de homogeneização, logo após a sua formação.

A continuação do estudo envolveu a adaptação do equipamento para modo contínuo e avaliação das condições de emulsificação sob essas circunstâncias. A partir dos ensaios realizados em batelada, foram definidos o tempo de residência das fases no interior do homogeneizador, a rotação do impelidor e o volume de mistura a ser mantido sob homogeneização durante a emulsificação. O procedimento utilizado para a emulsificação em modo contínuo, assim como nos ensaios em batelada, envolveu a adição de um volume predefinido de fase membrana ao recipiente, para, em seguida, ser feito o acionamento do sistema de agitação e subsequente adição da fase interna. A adição foi feita lentamente para

garantir a dispersão da fase aquosa na fase orgânica. Nessa etapa inicial da homogeneização, foram preparados 1.000 mL de mistura, respeitando-se a proporção desejada para cada fase na emulsão. O fluxo de fase interna foi interrompido após o término da adição do volume. Transcorrido o tempo de residência nos ensaios descontínuos, o fluxo de alimentação de ambas as fases foi restabelecido e dado início ao fluxo de saída da emulsão. Após se estabelecer o fluxo de alimentação de cada fase e de saída de emulsão primária, foram coletadas amostras de emulsão a cada minuto para fazer a caracterização da emulsão.

4.5 Definição do sistema de extração de ácido cítrico por MLS

A escolha do sistema de extração de ácido cítrico para a avaliação da hidrodinâmica da coluna em estudo teve como base um estudo detalhado de bancada realizado anteriormente, para a extração desse ácido, pela técnica de membranas líquidas surfatantes (KONZEN, 2000). Por esse trabalho, foi possível definir a viabilidade do uso do processo MLS para a recuperação do ácido cítrico, como também a necessidade da avaliação do processo em escala contínua para a obtenção de resultados mais conclusivos.

As melhores condições de extração obtidas no estudo de bancada foi feito, envolvendo dados relativos à composição das fases como também das condições de operação utilizadas, são apresentadas nas TABELAS 4.2 e 4.3.

TABELA 4.2
Composição do sistema de extração definido a partir do estudo em escala de bancada

Fases	Composição	Concentração	Proporção
Interna (I)	CH ₃ COONa	4,0 M	1 (20 mL)
Membrana (II)	Alamine [®] 336 (extratante)	20% m/m	3 (60 mL)
	ECA 4360 (surfatante)	2% m/m	
	Exxsol [™] D 240/280 (diluyente)	78% m/m	
Externa (III)	C ₆ H ₈ O ₇	10% m/v	8 (160 mL)

Fonte: KONZEN, 2000, p.54 (adaptado).

TABELA 4.3
Condições operacionais do estudo de bancada

Variáveis	Condições de Operação
Velocidade de agitação na emulsificação	13.000 rpm
Tempo de emulsificação	5 min
Temperatura na emulsificação	ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$)
pH da fase externa (III)	2,5
Temperatura na permeação	ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$)
Velocidade de agitação na permeação	145 rpm
Tempo de permeação	10 min

Para a operação em modo contínuo, as condições definidas a partir do estudo de bancada foram adaptadas para operação em coluna, tomando-se como base estudos de extração por membranas líquidas surfatantes de diversos solutos em colunas agitadas, conforme citado no item 3.2.3. As condições utilizadas na unidade piloto, referentes às medidas experimentais para a extração de ácido cítrico, são apresentadas nas TABELAS 4.4 e 4.5 do item 4.6.2. Os detalhes sobre o procedimento de preparo de cada uma das fases são fornecidos no APÊNDICE F.

4.6 Sistema MLS em unidade piloto

A implantação do processo de membranas líquidas surfatantes em modo contínuo, uma vez definidos os equipamentos e as condições de emulsificação e desemulsificação, consistiu na montagem da coluna e no estudo das condições de escoamento e transferência de massa para a separação de ácido cítrico, conforme descrito a seguir.

4.6.1 Montagem da coluna e da unidade piloto

A primeira etapa da montagem da unidade piloto envolveu a troca dos elementos internos e montagem da coluna. Em seguida, foi feito o acoplamento de oito tanques de PVC para armazenagem das fases antes e após a execução das etapas que compõem o processo MLS. Duas bombas foram instaladas para alimentação das fases, sendo a emulsão primária alimentada pela base da coluna e a solução de ácido cítrico pelo topo. Uma terceira bomba foi

instalada na base da coluna para realizar a drenagem de aquoso (fase externa exaurida), cuja operação foi vinculada a um controlador de interface fixado no sedimentador de topo.

O controlador de interface consiste de uma fonte de luz, um sensor de luminosidade e um contator, conforme o esquema apresentado na FIGURA 4.4. O seu princípio de funcionamento consiste no acionamento da bomba de drenagem sempre que a interface entre as fases aquosa (fase externa) e orgânica (emulsão primária) sobe além de um nível preestabelecido. Nesse caso, a luz da fonte passa através do meio aquoso, incidindo diretamente sobre o sensor, o qual aciona a bomba, drenando, desse modo, a fase aquosa e fazendo com que a interface retorne ao ponto desejado. Quando isso ocorre, a emulsão bloqueia a passagem de luz e, conseqüentemente, o sensor desativa a bomba de drenagem. A fase aquosa se acumula no sedimentador e o processo se repete, permitindo que o nível da interface seja controlado.

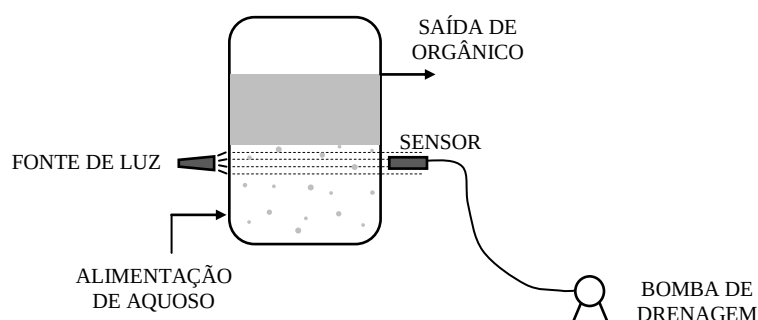


FIGURA 4.4 - Representação esquemática do dispositivo de controle do nível da interface instalado no sedimentador de topo

As demais transferências de fluido no processo foram feitas por gravidade. O esquema da montagem da unidade piloto é apresentado na FIGURA 4.5. Cabe ressaltar que, nessa etapa inicial de operação do sistema MLS em modo contínuo, não foi efetuada a reciclagem de fase membrana para a etapa de emulsificação, levando à utilização de um tanque a mais do que na montagem proposta na FIGURA 4.5.

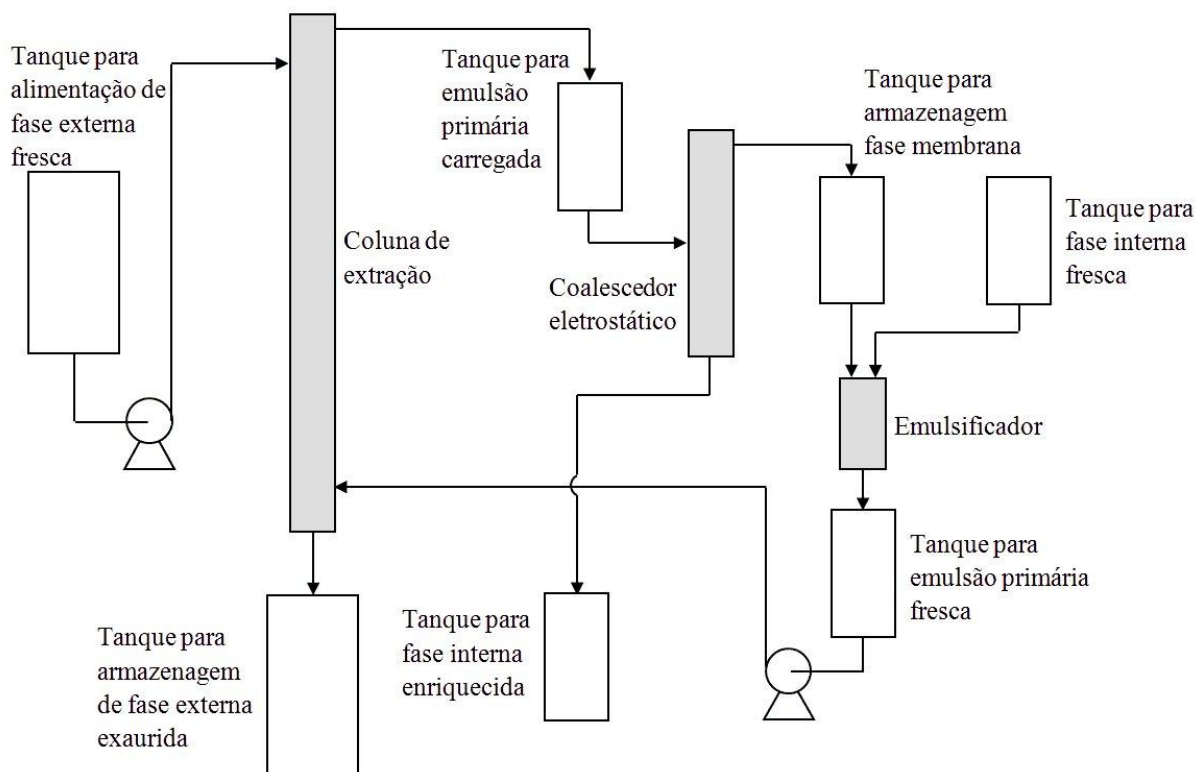


FIGURA 4.5 - Representação esquemática da montagem do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes em modo contínuo

Segundo esse esquema, a fase aquosa contendo ácido cítrico é bombeada até o sedimentador de topo, região no qual é feita a alimentação de aquoso, constituindo a fase contínua. De forma similar, a emulsão primária fresca produzida no emulsificador é bombeada até a base da coluna e introduzida na mesma como fase dispersa. À medida que a permeação ocorre, a alimentação exaurida é recolhida pela base da coluna e a emulsão carregada com o soluto que sai pelo topo por transbordamento, é armazenada em um tanque pulmão para, então, prosseguir para a etapa de desemulsificação conduzida no coalescedor eletrostático. A fase orgânica (fase membrana) obtida após a separação da emulsão primária carregada é recolhida pelo topo do coalescedor e armazenada em tanque próprio para permitir a sua reutilização na etapa de emulsificação. A fase de reextração carregada (fase interna) é recolhida pela base e armazenada para dosagem do soluto e do traçador.

4.6.2 Procedimento operacional

Os dados obtidos para a extração de ácido cítrico em escala de bancada (KONZEN, 2000) foram utilizados como base para o desenvolvimento do processo em unidade piloto. Partindo-se da composição e das condições operacionais apresentadas no item 4.5 da

METODOLOGIA, foram propostas algumas alterações, no tocante à composição da fase membrana e a algumas condições operacionais, conforme indicado nas TABELAS 4.4 e 4.5:

TABELA 4.4
Composição do sistema de extração inicialmente utilizado na unidade piloto

Fases	Composição	Concentração
Interna (I)	CH ₃ COONa	4,0 M
	Li ₂ SO ₄	0,05 M
Membrana (II)	Alamine [®] 336 (extratante)	20% m/m
	Infineum 9268 (surfatante)	2% m/m
	Exxsol [™] D 240/280 (diluyente)	78% m/m
Externa (III)	C ₆ H ₈ O ₇	10% m/v

TABELA 4.5
Condições iniciais de operação definidas a partir de estudos de bancada e de dados da literatura

Variáveis	Condições de Operação
Velocidade de agitação na emulsificação	6.000 rpm
Temperatura na emulsificação	ambiente (25±2°C)
pH da fase externa (III)	1,5
Temperatura na permeação	ambiente (20 a 28°C)
Velocidade de agitação na permeação	145 rpm
Razão de vazões (F_d/F_c)	1/1 - 1/2 - 1/3
Vazão total (mistura)	2 a 8 L.h ⁻¹
Tempo de operação	1,5 a 6 h

A primeira etapa conduzida no processo de extração por membranas líquidas surfatantes foi a emulsificação. Para cada experimento, foi produzido o volume de emulsão primária necessário à condução da etapa de permeação. Como o volume de emulsão utilizado em cada ensaio foi relativamente pequeno, até 8,0 L, a emulsificação foi realizada em bateladas de 1,0 L. Para cada batelada, primeiramente foi feita a adição de 750 mL de fase membrana ao emulsificador e, após iniciar a agitação, foi feita a adição lenta de 250 mL de fase interna, mantendo-se a mistura sob agitação, por cinco minutos. Após o término da operação, a

emulsão primária formada foi transferida para o tanque de armazenamento. Por questões de estabilidade, as emulsões primárias foram sempre utilizadas no dia do preparo.

Para conduzir a etapa de permeação, o volume útil da coluna foi preenchido com a fase externa a ser tratada até atingir o ponto de alimentação dessa fase, localizado no sedimentador de topo, para, então, se interromper o fluxo. Em seguida, foi iniciada a alimentação da emulsão primária, à vazão constante preestabelecida, iniciando-se conjuntamente o registro do tempo de operação referente a essa etapa. O fluxo de fase externa foi reiniciado aproximadamente 5 minutos após o início da alimentação de emulsão, tempo necessário para que a dispersão preenchesse toda a seção de mistura e já apresentasse alguma decantação no sedimentador de topo. Após a primeira hora de permeação e depois em intervalos regulares de 30 ou 60 minutos, foram coletadas alíquotas da emulsão múltipla nos pontos de amostragem (estágios 4, 8, 14 e 18), para determinação da fração de fase dispersa local e porcentagem de extração do soluto e, na saída da coluna, para a determinação dessas respostas e do inchamento, índice de enriquecimento e taxa de quebra da emulsão. Simultaneamente, foi feito o registro de imagem da dispersão no sexto estágio de extração, para determinação da distribuição do tamanho de gotas, conforme descrito no item 4.6.3. Os ensaios foram interrompidos quando as concentrações de soluto nos dois últimos tempos de amostragem permaneceram inalteradas, indicando que a operação da coluna alcançou o regime permanente.

Ao final de alguns experimentos, foi feita a medida da fração de fase dispersa total pelo método de fechamento simultâneo dos registros de alimentação e saída da coluna (*shutdown method*). Por esse método, primeiramente, faz-se a marcação da interface entre as fases aquosa e orgânica e, após o encerramento do fluxo das fases, determina-se a nova posição da interface após a coalescência de toda a fase dispersa, proveniente da seção de mistura, no sedimentador de topo. O próximo passo consiste em reestabelecer apenas o fluxo de aquoso (fase externa) pela base do contator a uma vazão conhecida, marcando-se o tempo necessário para que a emulsão primária presente no sedimentador seja deslocada para a posição inicial da interface antes do fechamento dos registros. Também é necessário determinar previamente o volume total da seção útil da coluna com os internos, a partir da marcação do tempo necessário para se preencher a coluna a uma vazão conhecida. Conhecendo-se as vazões e os tempos gastos para a execução de cada procedimento, é possível determinar o volume da fase orgânica retido na coluna durante a operação e o volume da mistura. A fração de fase dispersa

total é, então, determinada pelo cálculo da razão entre os dois volumes, o de fase orgânica (emulsão primária) e o de mistura. Esse método, porém, é bastante impreciso, principalmente quando a interface não é bem definida. Como a extração de ácido cítrico por MLS leva à formação de espuma na interface, optou-se pela determinação da fração de fase dispersa total a partir do cálculo da média dos valores das frações locais obtidas após o regime permanente ter sido alcançado. A fração de fase dispersa em cada ponto de amostragem foi determinada por meio da coleta de alíquotas de aproximadamente 20 mL, em proveta graduada, as quais foram mantidas em repouso por aproximadamente cinco minutos para permitir a separação de fases. Após a decantação, fez-se a leitura do volume de emulsão primária e o volume total da mistura, calculando-se a razão entre esses volumes para se efetuar a determinação da fração de fase dispersa local.

A etapa final do processo, conduzida após a etapa decantação da emulsão primária carregada no sedimentador de topo da coluna, foi a desemulsificação, também conhecida como coalescência eletrostática. A emulsão, ao sair da coluna por transbordamento, foi recolhida em um tanque de armazenagem que permite a regulagem do fluxo de alimentação no desemulsificador. Após o preenchimento da capacidade máxima da célula de desemulsificação (~ 600 mL), o fluxo de emulsão foi interrompido e a fonte de alta tensão foi acionada e ajustada nas condições adequadas de tensão e frequência. O início do processo foi feito em batelada para se determinar o tempo de residência e as vazões de entrada de emulsão primária e de saída de aquoso (fase interna enriquecida) e orgânico (fase membrana) após a separação das fases. Transcorrido o tempo necessário para se realizar essa separação inicial, o fluxo de emulsão foi reiniciado e feito o ajuste das vazões de saída das fases já separadas, sendo a fase membrana removida pelo topo da célula por transbordamento e a fase interna enriquecida recolhida pela base.

Após o término de todas as medidas realizadas em cada ensaio, tanto a coluna quanto o coalescedor foram lavados para remover os resíduos que pudessem interferir ou contaminar os experimentos seguintes.

4.6.3 Determinação dos diâmetros das gotas na dispersão

A primeira etapa na determinação do diâmetro das gotas consistiu na aquisição de imagens da dispersão durante a operação da coluna de extração. Para tanto, uma câmera fotográfica

digital, uma fonte de luz e um compensador de curvatura, disposto entre a parede da coluna e a lente da câmera, foram utilizados nos registros das imagens. As fotos foram tiradas ao longo dos experimentos, porém somente as imagens obtidas nos minutos finais, ou seja, após o regime permanente ter sido alcançado, foram utilizadas para a determinação do diâmetro. Além disso, durante a seleção das fotos, utilizou-se um intervalo de pelo menos 2 minutos entre uma imagem e outra para garantir que não fossem avaliadas as mesmas gotas da dispersão. Todas as fotos foram tiradas no sexto estágio de extração, ou seja, na metade da seção superior de mistura. O esquema da montagem é mostrado na FIGURA 4.6.

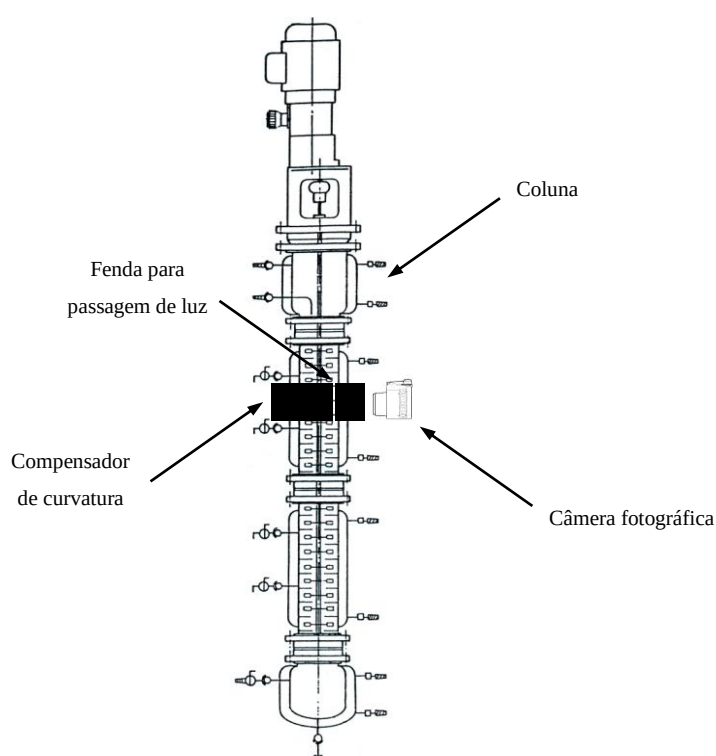


FIGURA 4.6 – Esquema da montagem para aquisição de fotos da dispersão

Após a obtenção das fotografias, as imagens foram previamente tratadas no *software* editor de imagens *Paint Shop Pro 6*, para que as gotas pudessem ser identificadas e analisadas em um outro *software*, o *Hough Circle Detection (Hough-Kreisererkennung)*, para fornecer informações sobre a posição, contagem e raio das gotas identificadas (ANDERSEN, 2009). Segundo a literatura, um número entre 300 e 400 gotas deve ser avaliado para fornecer uma distribuição representativa do diâmetro das gotas da dispersão (KUMAR & HARTLAND, 1994; OLIVEIRA, 2005). Para cada experimento realizado, foram utilizadas de 2 a 6 fotos, de forma a se obter uma amostragem que variou de 392 a 450 gotas. É importante ressaltar que durante o tratamento das imagens, as gotas foram consideradas esféricas, aproximação

bastante razoável de acordo com a observação visual do sistema em operação. Além disso, os dados obtidos do programa foram sobrepostos manualmente às respectivas imagens analisadas para eliminar possíveis raios discrepantes.

Os dados obtidos foram, então, transferidos para o *software Origin*, a fim de se realizar o tratamento estatístico dos mesmos, adotando-se a distribuição de máximo diâmetro de gota (EQUAÇÃO (3.14)) proposta por Mugele & Evans (1951) para se efetuar a modelagem. A partir desse tratamento, os parâmetros β e δ presentes no modelo foram obtidos e substituídos na EQUAÇÃO (3.16) para a determinação de d_{32} .

4.6.4 Medidas experimentais para a extração de ácido cítrico

A determinação do percentual de extração de ácido cítrico foi feita pela análise da concentração de íons citrato em cada amostra. O método de dosagem da concentração consiste na titulação complexométrica dos íons citrato com íons Cu^{2+} , promovendo a liberação do hidrogênio ligado ao grupo hidroxila (vide FIGURA 4.7), conforme representado pela reação a seguir (EKLUND & RINGBOM, 1962, citado por HAMON *et al.*, 1972):

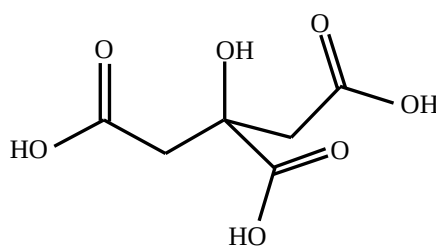
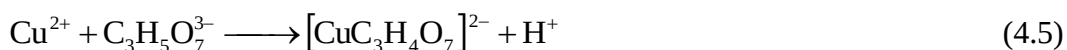


FIGURA 4.7 - Estrutura molecular do ácido cítrico

Graffmann *et al.* (1974) propuseram um método de análise baseado no mecanismo de complexação proposto acima para determinar a concentração de íons citrato em meio básico. Segundo esse método, adaptado por Konzen (2000), alíquotas contendo aproximadamente 50 mg de ácido cítrico devem ser coletadas e depois neutralizadas com NaOH ou H_2SO_4 , de acordo com o pH do meio. Em seguida, deve-se adicionar 25 mL de tampão ácido bórico - bórx e diluir a solução para 150 mL com água deionizada, mantendo-se o pH em torno de

8,5. A última etapa envolve a adição de 0,3 g de indicador, preparado a partir da mistura de murexida e Na_2SO_4 em uma proporção de 1: 500, e titulação, em triplicata, com solução de CuSO_4 0,05 M até o meio, inicialmente rosa, adquirir uma tonalidade verde. A faixa de tolerância adotada para a massa de ácido cítrico presente nas alíquotas é de 45 a 55 mg, fornecendo resultados com margens de erro inferiores a 2,5%. Cabe ressaltar que a precisão do método é alterada à medida que o tampão envelhece, sendo aconselhável que o mesmo seja preparado e utilizado no mesmo dia em que as dosagens forem feitas. Detalhes sobre a preparação das soluções são fornecidos no APÊNDICE F.

Os cálculos envolvidos na determinação do ácido cítrico por esse método são (KONZEN, 2000):

$$m^{al} = F_{\text{CuSO}_4} \cdot M_{\text{CuSO}_4} \cdot \bar{V}_{tit} \cdot MM \quad (4.6)$$

em que m^{al} é a massa de ácido cítrico contida na alíquota em mg, F_{CuSO_4} é o fator de correção para a molaridade da solução de sulfato de cobre, M_{CuSO_4} é a molaridade da solução de sulfato de cobre, MM é a massa molar do ácido cítrico e $\bar{V}_{tit}$ é o volume médio titulado em mL. A concentração de ácido cítrico nas amostras pode, então, ser calculada por:

$$C_l^j = \frac{m^{al}}{10 \cdot V^{al}} \quad (4.7)$$

em que C_l^j é a concentração de ácido cítrico (% m/v) na fase interna, para $j = \text{I}$, e externa, para $j = \text{III}$, l refere-se ao ponto de amostragem, V^{al} é o volume da alíquota (mL), m^{al} é a massa de ácido cítrico (mg) presente na amostra.

O índice de enriquecimento (IE) do soluto na fase interna e o percentual de extração a partir da fase externa podem ser calculados, respectivamente, por:

$$IE = \frac{C_l^I}{C_0^{III}} \quad (4.8)$$

e

$$Ex = \left[\frac{C_0^{III} F_0^{III} - C_s^{III} F_s^{III}}{C_0^{III} F_0^{III}} \right] \cdot 100 \quad (4.9)$$

em que C_0^{III} representa a concentração (% m/v) de ácido cítrico presente na fase externa antes da extração, C_s^{III} a concentração do ácido na saída da coluna, F_0^{III} e F_s^{III} são as vazões de alimentação e de saída de ácido cítrico na coluna, respectivamente.

O percentual de quebra da emulsão foi determinado pelo uso de íons lítio como um traçador. Adiciona-se sulfato de lítio apenas à fase interna, de forma a produzir uma solução contendo 0,1 M de íons Li^+ e 4,0 M de acetato de sódio. Durante a permeação, devido ao cisalhamento imposto ao sistema ou pelo rompimento dos glóbulos devido ao inchamento acentuado, o lítio é liberado para a fase aquosa externa. Como a quantidade de lítio inicialmente adicionada à fase interna é conhecida, a dosagem desse elemento em cada uma das fases, após a permeação, utilizando-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, permite determinar a quantidade de lítio transferida e, com isso, a proporção de fase interna que foi perdida durante essa etapa do processo. O percentual de quebra (ε) pode então ser determinado, utilizando-se a EQUAÇÃO (4.9):

$$\varepsilon = \frac{C_{TR,s}^{III} \cdot F_s^{III}}{C_{TR,0}^I \cdot F_0^I} \cdot 100 \quad (4.10)$$

Nessa equação, $C_{TR,0}^I$ e $C_{TR,s}^{III}$ referem-se às concentrações de traçador na fase interna antes de passar pela permeação e, na fase externa, após passar pela permeação, ou seja, na saída da coluna, respectivamente. Os parâmetros F_s^{III} e F_0^I referem-se às vazões de fase externa na saída da coluna e de fase interna na entrada da mesma, respectivamente.

A variação de volume da fase interna ou inchamento percentual da emulsão (I), para operação da coluna em regime permanente, pode ser calculado por:

$$I = \left(\frac{F_s^I - F_0^I}{F_0^I} \right) \cdot 100 \quad (4.11)$$

Na EQUAÇÃO (4.11), F_s^I é a vazão de fase interna presente na emulsão carregada, ou seja, na saída da coluna de extração e F_0^I é vazão de fase interna presente na emulsão inicialmente alimentada na mesma.

Como ambas as vazões F_s^{III} e F_s^I não puderam ser medidas experimentalmente, estas foram determinadas pelo balanço de massa de íons lítio presentes no sistema de extração, por meio das seguintes expressões:

$$C_{TR,0}^{III} \cdot F_0^{III} + C_{TR,0}^I \cdot F_0^I + C_{TR,0}^{II} \cdot F_0^{II} = C_{TR,s}^{III} \cdot F_s^{III} + C_{TR,s}^I \cdot F_s^I + C_{TR,s}^{II} \cdot F_s^{II} \quad (4.12)$$

$$F_0^{III} + F_0^I = F_s^{III} + F_s^I \quad (4.13)$$

Rearranjando as duas equações acima, considerando que as fases que compõem o sistema são imiscíveis e sabendo-se que o traçador não participa da permeação e que a sua concentração inicial na fase externa e na fase membrana é nula, tem-se:

$$F_s^I = \frac{(C_{TR,0}^I - C_{TR,f}^{III}) \cdot F_0^I - C_{TR,s}^{III} \cdot F_0^{III}}{(C_{TR,s}^I - C_{TR,s}^{III})} \quad (4.14)$$

$$F_s^{III} = F_0^{III} + F_0^I - F_s^I \quad (4.15)$$

Os valores de F_s^{III} e F_s^I podem, então, ser substituídos nas EQUAÇÕES 4.9 a 4.11 para a determinação dos percentuais de extração, quebra dos glóbulos e de inchamento, respectivamente.

4.7 Equipamentos, reagentes e soluções

Nos itens seguintes, será apresentada uma listagem dos equipamentos e acessórios, soluções e reagentes empregados durante a realização deste trabalho.

4.7.1 Equipamentos e acessórios

- Agitador magnético com aquecimento - Fisatom 752A;
- Agitador mecânico - Fisatom 713 D
- Balança de precisão - Digimed DG 8000;
- Balança analítica – Quimis Q500L210C
- Bomba peristáltica - Cole Parmer Masterflex;
- Câmera fotográfica - Canon Power Shot SX120 IS;
- Capacímetro digital - Minipa MC 152;
- Coluna mecanicamente agitada Kühni - 60 mm de diâmetro;
- Controlador óptico de interface para coluna;
- Cronômetro - Herweg;
- Desemulsificador eletrostático contínuo;
- Destilador de água – Tecnal TE-1782
- Compensador de curvatura para registro de imagem;
- Estroboscópio - Phywe;
- Estufa de secagem - Fanem 520;
- Fonte simétrica de corrente e tensão – Minipa MPC 303DI;
- Gerador de função – Minipa MFG 4201 A;
- Homogeneizador Niro Soavi - Panda NS 1001;
- Homogeneizador IKA – Magic Lab;
- Liquidificador Walita - Firenze (homogeneizador);
- Liquidificador Vitamix - VitaPrep 3 (homogeneizador);
- Micropipeta 100 – 1000 μL – Thermo Scientific
- Micropipeta 1000 – 10000 μL – Thermo Scientific
- Microscópio - Olympus CH 30;
- Multímetro digital - Minipa MDM 8146;
- Osciloscópio analógico - Minipa MO 1225 (20 MHz);
- Paquímetro digital com escala de 0 a 150 mm;
- Tripé – Fancier WT 3770.

4.7.2 Soluções e reagentes

Todos os reagentes listados, a seguir, foram utilizados conforme fornecidos pelos fabricantes.

- Acetato de sódio anidro USP - Vetec;
- Ácido acético PA - Vetec;
- Ácido bórico PA - Vetec;
- Ácido cítrico anidro PA - Vetec;
- Ácido clorídrico - Vetec;
- Ácido sulfúrico PA - Vetec;
- Alamine[®] 336 - Basf (tri-octil/decil amina, densidade específica igual a 0,81, viscosidade igual a 23 cPs a 40°C, contendo 95 a 100% de amina terciária);
- Alaranjado de metila PA - Vetec;
- Álcool etílico comercial;
- Bórax PA - Vetec;
- Carbonato de cálcio PA - Vetec;
- Carbonato de sódio PA - Vetec;
- Cloreto de sódio PA - Vetec;
- Cyanex[®] 272 - Cytec Industries Inc. (ácido di(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico, com 85% de pureza, massa molecular igual a 289,97 g.mol⁻¹, densidade igual a 0,92);
- ECA 4360 - Paramins (poliamina, com densidade igual a 0,9213, viscosidade igual a 97 cSt a 100°C, contendo 2,13% m/m de nitrogênio);
- EDTA PA - Vetec;
- Escaid 110 - Exxon Chemicals Ltd.(mistura de hidrocarbonetos alifáticos, hidrogenada, com densidade (20/4°C) entre 786,0 e 815,0 kg.m⁻³);
- ExxsolTM D240/280 - Exxon Chemicals Ltd. (mistura de hidrocarbonetos alifáticos);
- Fenolftaleína PA - Vetec;
- Hidróxido de sódio PA - Vetec;
- INFINEUM C9268 – Infineum (poliisobuteno aminado, com densidade igual a 914,5 kg.m⁻³ à 15°C, viscosidade igual a 600±50 cSt a 100°C, contendo 1,20±0,06% m/m de nitrogênio);
- Murexida - Vetec;

- Solução tampão pH = 4 - Vetec;
- Solução tampão pH = 7 - Vetec;
- Solução tampão pH = 10 - Nalgon;
- Sulfato de cobalto heptahidratado - Dinâmica;
- Sulfato de cobre pentahidratado PA - Vetec;
- Sulfato de níquel hexahidratado - Vetec;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, primeiramente, os dados de projeto dos elementos internos da coluna mecanicamente agitada e do coalescedor eletrostático contínuo, assim como os resultados referentes à medição do desempenho do equipamento adquirido para realizar a etapa de emulsificação. Posteriormente, são apresentados os dados relativos à operação da coluna para a extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes, incluindo o estudo hidrodinâmico e a determinação dos perfis de concentração de soluto ao longo da coluna de extração.

5.1 Projeto dos elementos internos da coluna

O projeto dos elementos internos da coluna foi dividido em três partes, a primeira delas envolvendo o dimensionamento e disposição das perfurações dos pratos separadores, e as demais envolvendo o dimensionamento dos impelidores e a determinação da altura dos estágios pelo dimensionamento dos espaçadores dos pratos, respectivamente. Como já referido anteriormente, os elementos internos foram confeccionados em aço inoxidável 316L para evitar corrosão, utilizando-se chapas de 1,5 mm de espessura e cilindros vazados com 6,4 mm de diâmetro externo e 0,5 mm de espessura. Os diagramas esquemáticos de todos os elementos internos projetados são apresentados nos APÊNDICES A e B.

A disposição e o diâmetro das perfurações dos pratos perfurados foram estabelecidos com base na área livre requerida para fluxo, no caso igual a 30%, e nos dados de projeto obtidos da literatura (DONGAONKAR *et al.*, 1991; OLIVEIRA, 2005).

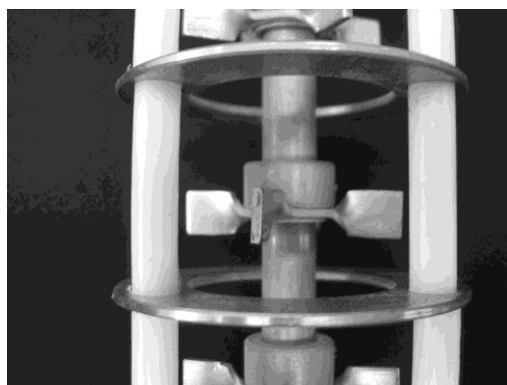
O espaçamento entre os pratos foi definido dividindo-se a altura de cada seção pelo número de compartimentos ou estágios de mistura, a fim de definir a altura dos mesmos. Para tanto, do tamanho útil de cada seção, igual a 350 mm, foi subtraído o valor equivalente à espessura dos nove pratos dispostos ao longo desta (13,5 mm) e dividido pelo número de estágios, no caso igual a 10. Para cada seção foram, então, produzidas 27 peças com 33,7 mm de comprimento e 3 com 16,0 mm, sendo o tamanho dos três últimos espaçadores estabelecidos de acordo com as características do suporte de apoio dos elementos internos da coluna.

Os impelidores foram projetados e confeccionados seguindo as mesmas características dos elementos internos utilizados em unidades industriais. A altura e o diâmetro foram estabelecidos com base nos impelidores originais e dados da literatura (DONGAONKAR *et al.*, 1991). Esses impelidores são constituídos de seis pás, que ficam dispostas em torno de um cilindro central em ângulos de 60° e fixas, nas duas extremidades, por um anel superior e um inferior, e no centro, por um disco. Um segundo impelidor, utilizado na conexão do eixo central entre as seções da coluna, foi projetado da mesma forma, com alterações somente na parte inferior do cilindro central utilizado para fixar o impelidor ao rotor.

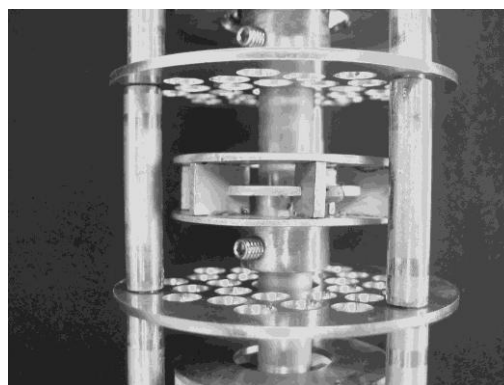
As fotos de todos os elementos confeccionados são apresentadas na FIGURA 5.1. Na FIGURA 5.2 (a) e (b), são apresentados os detalhes da montagem da coluna com as peças originalmente adquiridas e com as peças confeccionadas, respectivamente.



FIGURA 5.1 - Fotografias dos elementos internos projetados



(a)



(b)

FIGURA 5.2 - Montagem dos elementos internos: (a) peças originais; (b) peças projetadas

5.2 Projeto do compensador de curvatura para aquisição de imagens

Para efetuar a montagem do sistema de aquisição de imagens da dispersão de glóbulos de emulsão na coluna, foi elaborado o projeto de um compensador de curvatura, o qual foi acoplado à parede da coluna, para eliminar efeitos de curvatura que provocariam a distorção dos glóbulos durante a realização das fotos da dispersão. O dispositivo foi feito de acrílico, empregando-se placas e cilindros com 5 mm de espessura. Os esquemas de projeto são apresentados no APÊNDICE C. O compensador é composto de duas partes simétricas que devem ser ajustadas ao diâmetro externo da coluna, apresentando centro vazado cilíndrico e janelas externas planas, conforme apresentado nas fotos da FIGURA 5.3.

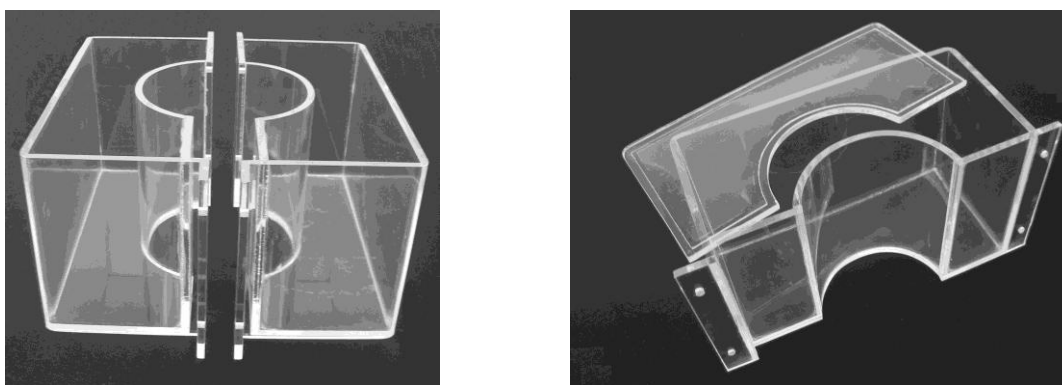


FIGURA 5.3 - Fotografias do compensador de curvatura

O escurecimento das janelas laterais foi feito com polímero adesivo preto, sendo este utilizado para melhorar o contraste das fotos, conforme descrito na METODOLOGIA. O espaço disponível para acondicionamento de fluido no seu interior foi projetado para armazenamento de água, visando reduzir os efeitos de distorção. As dimensões externas foram estabelecidas de forma a permitir ampla visão da coluna em operação e bom posicionamento em diversos estágios da mesma.

5.3 Projeto e medição do desempenho do coalescedor eletrostático

O desenvolvimento do equipamento de coalescência eletrostática foi dividido em três etapas: projeto, confecção e testes de funcionamento de uma fonte de alta tensão; projeto e confecção de uma célula de desemulsificação; e, por último, medição do equipamento em operação.

5.3.1 Célula de desemulsificação

Como já mencionado na METODOLOGIA, a célula de desemulsificação é composta de cilindros concêntricos, cujos eletrodos atuam como um capacitor cilíndrico, sendo projetada para operar a uma taxa de desemulsificação (quebra das emulsões) estimada em $1,0 \text{ L.h}^{-1}$. A altura útil da coluna ou da célula é de aproximadamente 50 cm, com espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm e diâmetro externo aproximado de 10,5 cm. Uma fotografia da célula de desemulsificação confeccionada é apresentada na FIGURA 5.4.

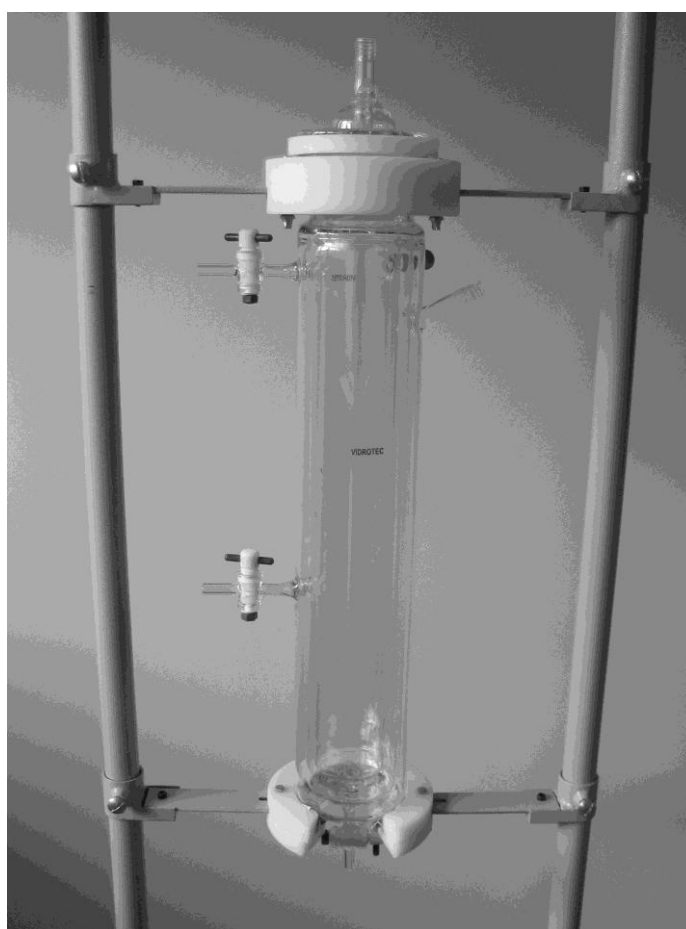


FIGURA 5.4 - Fotografia da célula de desemulsificação contínua do coalescedor eletrostático

De acordo com essa figura, a célula possui dois pontos de sustentação, sendo um no topo e outro na base, nos quais são acoplados dois suportes de polipropileno que ficam afixados em um suporte metálico. Os dois cilindros mais externos formam a região encamisada utilizada para armazenamento do eletrólito, compondo o eletrodo externo. Este apresenta duas aberturas na parte superior, sendo uma utilizada tanto para a alimentação da solução de NaCl quanto para realizar a conexão elétrica e a outra para saída de ar. Uma abertura adicional foi

introduzida na base da coluna para, se necessário, efetuar a retirada do eletrólito. O cilindro interno compõe o segundo eletrodo, sendo a alimentação de eletrólito feita pela parte superior. O eletrólito fica encerrado no recipiente por meio de uma tampa com boca esmerilhada, a qual possui uma saída para que seja feita a conexão elétrica com a solução de NaCl. A câmara de desemulsificação fica disposta entre os dois eletrodos e possui três acessos através do eletrodo externo, sendo uma entrada central para alimentação da emulsão primária e duas saídas, uma para a fase orgânica (fase membrana) na parte superior e uma para a fase aquosa (fase interna enriquecida) na base da célula, sendo os três pontos equipados com registro de teflon para controle de fluxo. As conexões elétricas são feitas em cobre e grafite para possibilitar o contato elétrico e evitar a corrosão, conforme indicado na FIGURA 5.5. Os esquemas de projeto da célula, contendo as especificações dos eletrodos externo e interno, são apresentados no APÊNDICE C.

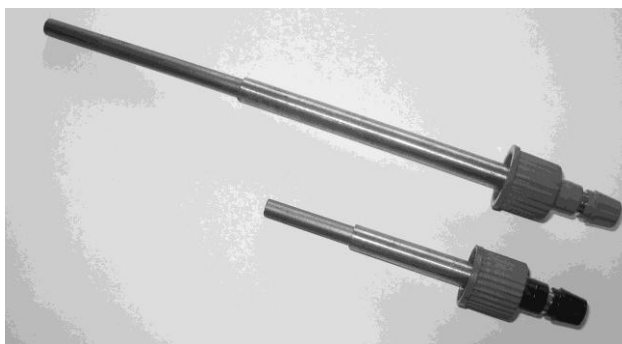


FIGURA 5.5 - Fotografias das conexões elétricas utilizadas nos eletrodos interno e externo

5.3.2 Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão foi especificamente projetada para atender às altas frequências e tensões requeridas na separação de emulsões de elevada estabilidade utilizadas no processo MLS. Basicamente, a fonte é composta de quatro unidades principais, uma fonte de tensão ajustável, um controlador de alta tensão, um oscilador ajustável e um transformador de alta tensão. Além das unidades principais, existem duas unidades auxiliares de monitoração, um voltímetro e um frequencímetro, utilizados para registrar com precisão as condições de operação utilizadas na célula. Uma unidade de comunicação, composta de uma interface digital a qual permite, caso seja necessário, a comunicação com o computador foi incorporada ao projeto, porém não foi executada nesta primeira versão do equipamento. O diagrama de blocos completo da fonte de alta tensão é apresentado na FIGURA 5.6.

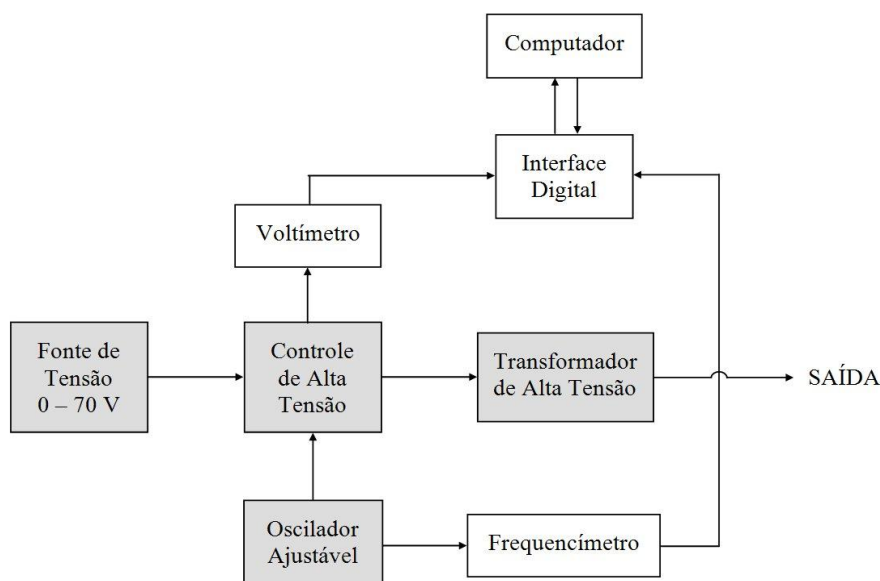


FIGURA 5.6 - Diagrama de blocos com as unidades que compõem a fonte de alta tensão do coalescedor eletrostático para operação em modo contínuo

O equipamento utiliza ondas quadradas de amplitude e frequência variáveis, produzindo oscilações senoidais amortecidas de alta tensão. A tensão de saída do coalescedor varia de 0 a alguns quilovolts, com frequências de chaveamento entre 3,5 e 78 kHz. Na FIGURA 5.7, é apresentada uma fotografia da fonte projetada.



FIGURA 5.7 - Fotografia da fonte de alta tensão do equipamento de coalescência eletrostática

5.3.3 Medição do desempenho

Para se efetuar a medição de desempenho do novo equipamento construído, fez-se, primeiramente, um estudo sobre a dependência da tensão de saída da fonte com a frequência, para diversas capacitâncias, com o objetivo de identificar em quais valores de frequência ocorrem picos de tensão e, portanto, sob quais condições de campo elétrico de mais alta

intensidade eles são obtidos. Essas medidas foram realizadas utilizando-se capacitores cerâmicos comerciais com valores específicos, a fim de simular diferentes capacitâncias que o par célula de desemulsificação-emulsão primária poderia apresentar. Posteriormente, foram realizados ensaios de desemulsificação na célula construída, em batelada e em modo contínuo, para a determinação das taxas de desemulsificação e eficiência de separação do equipamento.

As medidas da dependência da tensão de saída com a frequência, para várias capacitâncias, são apresentadas na FIGURA 5.8 e na TABELA 5.1. Ressalte-se que a capacitância igual a 0 (zero) pF refere-se às medidas de tensão de saída da fonte de alta tensão em função da frequência, sem acoplamento a qualquer elemento capacitivo. Nas demais medidas, associações de capacitores com capacitâncias equivalentes a 11, 27, 50, 80 e 100 pF foram acopladas à fonte para se efetuar as medições individuais da tensão de saída em função da frequência.

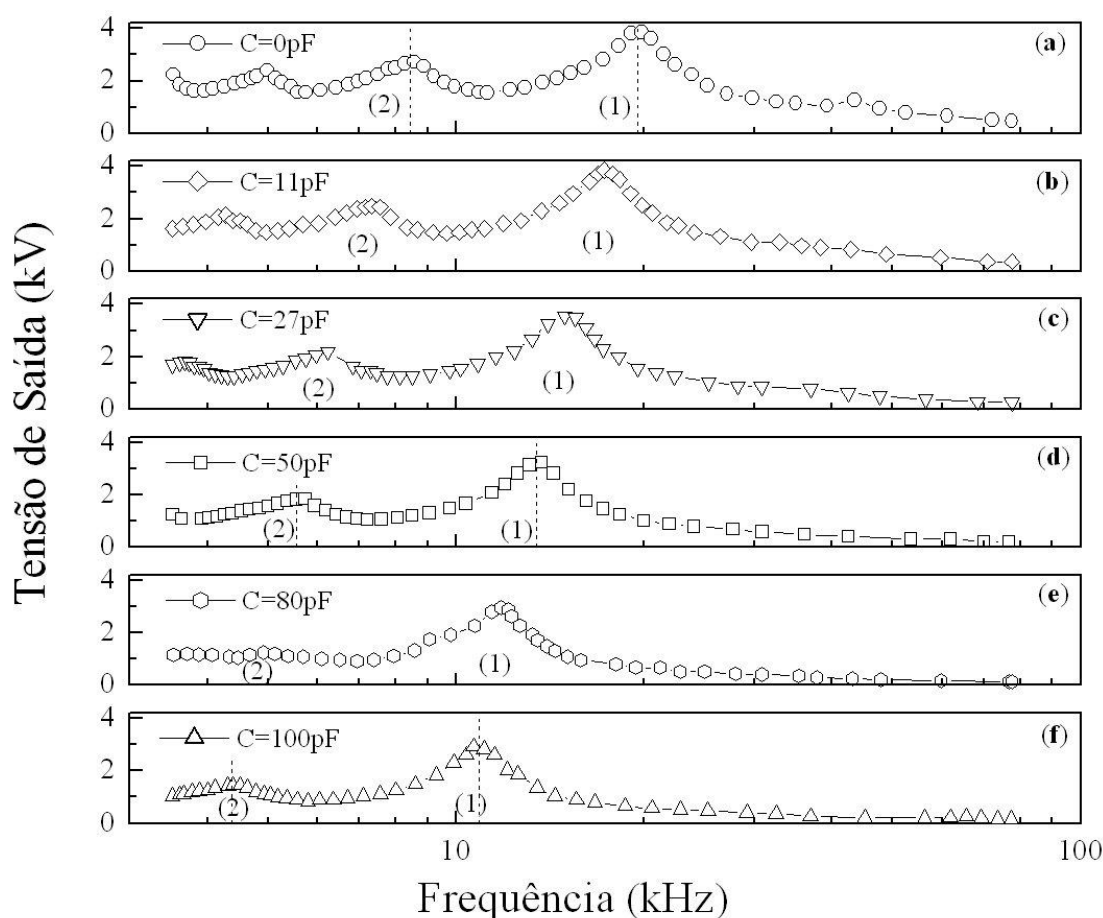


FIGURA 5.8 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de saída da fonte

TABELA 5.1
Valores de tensão máxima de saída da fonte e de frequência para diversas capacitâncias

Capacitância (pF)	Picos de Tensão	Tensão Máxima de Saída (V)	Frequência (kHz)
0	1	3.854	19,9
	2	2.708	8,6
	3	2.396	5,0
11	1	3.854	17,3
	2	2.483	7,3
	3	2.149	4,3
27	1	3.557	14,9
	2	2.186	6,2
	3	1.816	3,7
50	1	3.229	13,7
	2	1.849	5,7
80	1	2.968	11,8
	2	1.257	4,9
100	1	2.916	10,7
	2	1.458	4,5

A partir desses dados, observa-se que, para capacitâncias de até 27 pF, a fonte fornece três picos de tensão, sendo o primeiro aquele que apresenta o valor mais elevado de tensão e o qual é gerado em frequências mais altas. Observa-se também que, à medida que a capacitância aumenta, os picos de tensão são gerados em frequências cada vez menores e, usualmente, apresentam valores mais baixos de voltagem, exceto para o primeiro pico de tensão obtido em 0 e 11 pF, o qual apresenta o mesmo valor de tensão (3.854 V) para ambas as capacitâncias.

Com esses dados e o valor da capacitância do conjunto célula-emulsão, é possível, a princípio, estimar em quais valores de frequência a fonte é capaz de gerar tensões mais elevadas e, conseqüentemente, aplicar um campo elétrico mais intenso. Sob essas condições, a operação da fonte pode ser conduzida de forma a produzir uma separação mais eficiente. Os gráficos de

tensão de pico de saída e da frequência em função da capacitância, obtidos a partir dos dados da TABELA 5.1, são apresentados na FIGURA 5.9. Conforme já observado, os dados demonstram que tanto a tensão de saída quanto a frequência nas condições de pico diminuem com o aumento da capacitância.

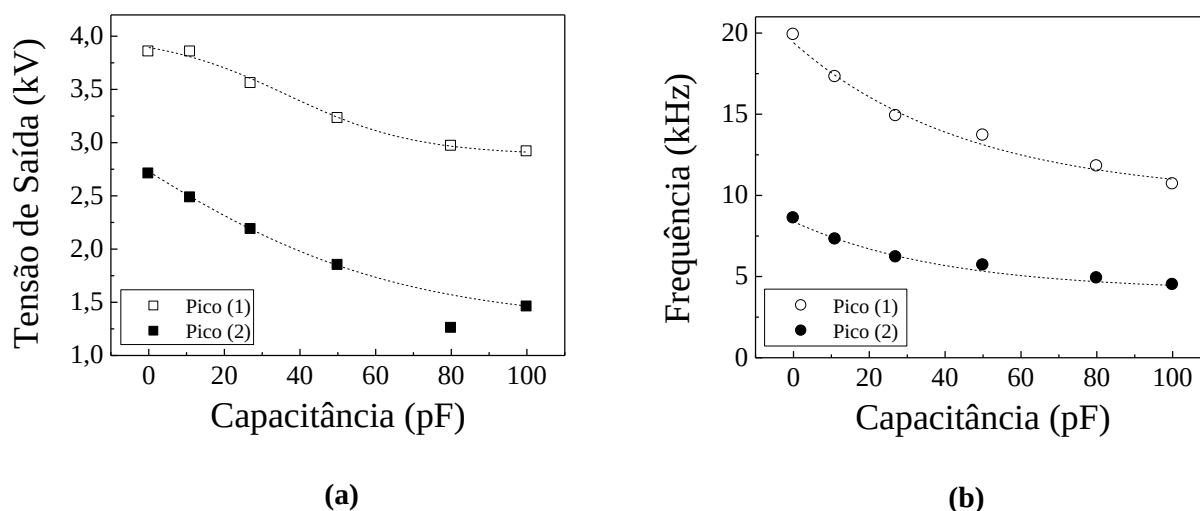


FIGURA 5.9 - Variação dos parâmetros da fonte em função da capacitância: (a) tensão de pico de saída; (b) frequência

Para validar o estudo da tensão de saída e da frequência em função da capacitância apresentado na FIGURA 5.9, foi feito um estudo do efeito da variação da frequência na taxa de desemulsificação, utilizando-se uma célula de bancada. Esses ensaios foram conduzidos utilizando-se uma célula transparente e de pequeno volume (até 150 mL), o que permitiu o acompanhamento do processo de desemulsificação desde os primeiros minutos, com uma medida relativamente precisa da taxa de quebra das emulsões. O projeto dessa célula foi baseado em um protótipo anteriormente construído (KONZEN, 2000) e aprimorado para permitir o acompanhamento visual do processo de desemulsificação. Em todos os ensaios, o mesmo volume de emulsão primária (60 mL), a mesma composição e o mesmo procedimento de preparo foram utilizados para permitir a comparação dos dados. O tempo de desemulsificação foi definido em 30 minutos com base no tempo de residência obtido em estudos anteriores (KONZEN, 2000). As medidas da capacitância da célula vazia e com emulsão primária forneceram valores iguais a 39 e 53 pF, respectivamente, lembrando que a célula vazia é um capacitor cilíndrico e que, por isso, mesmo não contendo emulsão, apresenta um valor mínimo de capacitância. Os resultados do percentual de desemulsificação em função do tempo e da frequência são apresentados na FIGURA 5.10.

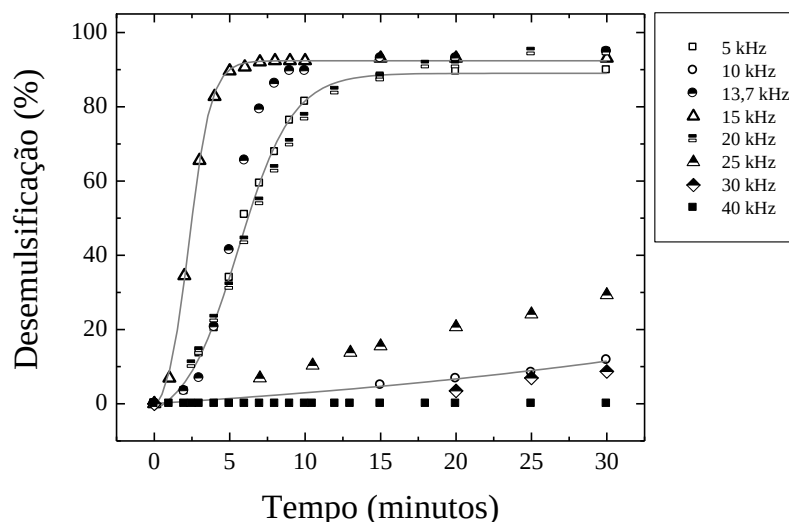


FIGURA 5.10 - Efeito da frequência sobre as taxas de desmulsificação para o par célula-emulsão utilizado (53 pF)

Segundo os dados da FIGURA 5.10, observa-se que a frequência exerce uma grande influência sobre o processo de desmulsificação, porém é importante lembrar que para cada valor de frequência ajustado existe uma tensão de saída associada, a qual irá fornecer a condição primária para a condução do processo de separação das emulsões. Esse efeito fica claro quando se analisam os picos de tensão da FIGURA 5.8 (b), relativos à capacitância de 50 pF, que é a condição mais próxima à obtida com o par célula de desmulsificação-emulsão primária utilizado (53 pF). Nessa figura, observam-se dois picos principais, um em 5,7 kHz e outro em 13,7 kHz, condições de campo elétrico intenso nos quais se espera obter elevados percentuais de desmulsificação. De acordo com a FIGURA 5.10 (condição de 53 pF), observa-se que, para frequências de 5,0 e 13,7 kHz, realmente os percentuais de desmulsificação foram elevados. No entanto, as frequências de 15,0 e 20,0 kHz também apresentaram elevados percentuais de desmulsificação. O mesmo não pode ser dito das frequências de 10,0, 25,0 e 30,0 kHz, para as quais os percentuais de desmulsificação obtidos ficaram abaixo de 30%, e para a frequência de 40,0 kHz, em que não houve desmulsificação.

A princípio, esperava-se que a baixa eficiência de separação obtida para as condições de frequência iguais ou superiores a 25,0 kHz, estaria ligada às baixas tensões de saída observadas para essas condições de frequência, todas inferiores a 1.000 V, tensão de saída aproximada obtida em 20 kHz. No entanto, para a condição de 10,0 kHz, a tensão de saída é de aproximadamente 1.500 V, mas a eficiência de desmulsificação foi inesperadamente baixa, sendo inferior a 15%. Acredita-se, então, que um terceiro fator, a forma de onda, tenha influenciado o processo de separação das emulsões primárias, além da frequência e da tensão.

Para se avaliar esse efeito, seria, então, necessário fazer um estudo da forma de onda gerada pelo equipamento em questão, a qual varia de acordo com a frequência ajustada, por ser esta composta de uma sobreposição de diferentes harmônicos gerados a partir de uma onda quadrada de chaveamento, para se tentar definir até que ponto esse fator afetaria a eficiência de desemulsificação em função da frequência ajustada. Cabe, ainda, ressaltar que o fato da desemulsificação ter sido mais eficiente em 15 kHz ao invés de uma frequência em torno de 13 kHz como esperado pode ter várias causas, como incertezas no método de medida, influência da próxima frequência, da forma de onda como citado anteriormente, ou alterações no regime de operação da fonte em função do tempo de uso, fator importante avaliado neste trabalho, conforme mostrado mais à frente. No entanto, a alteração da forma de onda não foi objeto de estudo neste trabalho.

Apesar da possível interferência da forma de onda sobre o processo de desemulsificação, é possível avaliar isoladamente o efeito da tensão sobre a desemulsificação, mantendo-se a frequência em um valor fixo, porque, sob essas circunstâncias, altera-se a amplitude da onda e não sua forma. Para avaliar esse efeito, o da tensão, a condição igual a 13,7 kHz, a qual fornece a faixa mais ampla de voltagem (0,2 a 3,2 kV), foi adotada, tendo sido a tensão de alimentação ajustada de modo a fornecer tensões de saída na faixa de 0,5 a 3,0 kV. Os resultados são apresentados na FIGURA 5.11.

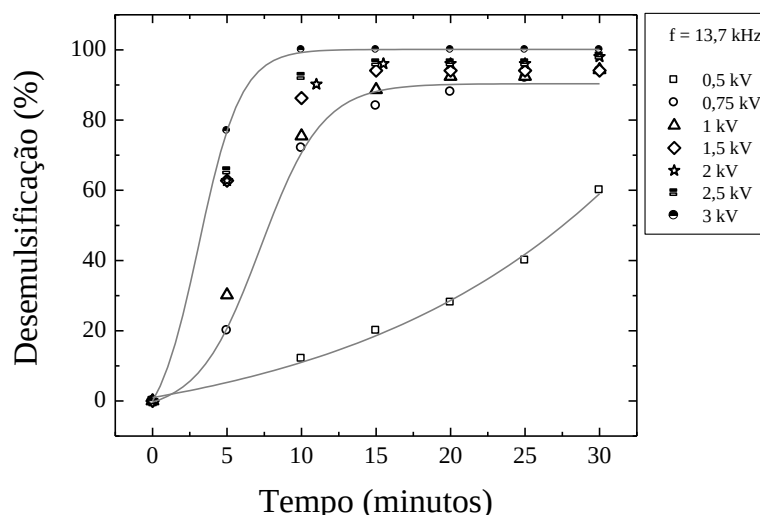


FIGURA 5.11 - Efeito da tensão sobre as taxas de desemulsificação, para $f = 13,7$ kHz

De acordo com os dados da FIGURA 5.11, observa-se que, para uma mesma frequência (no

caso, 13,7 kHz), quanto maior a tensão de saída, mais rápida é a desemulsificação, sendo a faixa entre 0,75 e 3,0 kV satisfatória para fornecer uma eficiência de separação superior a 90%, após 30 minutos de operação. Apenas para a tensão de 0,50 kV, a eficiência foi mais baixa, atingindo cerca de 60% de separação, para o mesmo período de operação. É interessante notar que, para a frequência estudada, o campo gerado pode apresentar uma intensidade consideravelmente menor, comparando-se, por exemplo, a condição de uma tensão de 0,75 kV com a de 3,0 kV, e, mesmo assim, fornecer condições satisfatórias para promover a aproximação e coalescência das gotículas de fase aquosa (fase interna), promovendo a quebra da emulsão primária. Somente para valores inferiores a 0,75V, a diminuição da intensidade do campo começa a afetar mais significativamente a coalescência devido à queda acentuada na força de atração entre as gotículas.

Após a execução desses experimentos, foi feito um novo levantamento da tensão da fonte em função da frequência e da capacitância, visando à avaliação do regime de operação da fonte em função do tempo de uso, fator importante a ser considerado. Como as primeiras medidas de tensão e frequência em função da capacitância foram feitas logo após a sua construção, ou seja, antes da fonte ser posta efetivamente em operação, poderiam ocorrer alterações iniciais no regime de operação do equipamento até este atingir uma condição estável. Essa suposição foi confirmada após a realização de um segundo conjunto de medidas da tensão e frequência em função da capacitância, após um ano de operação da fonte. Essas medidas foram realizadas utilizando-se a célula de bancada, que apresenta valores de capacitância entre 33 e 75 pF e, portanto, dentro da faixa anteriormente estudada (0 - 100 pF), conforme indicado na FIGURA 5.12, e utilizando-se a célula contínua, que apresenta valores mais elevados de capacitância (175 - 730 pF), conforme apresentado na FIGURA 5.13. Os dados também são apresentados na TABELA 5.2. Cabe ressaltar que, nas medidas realizadas na fonte logo após a sua construção (antes de atingir o ponto quiescente), foi utilizado um divisor de tensão resistivo na saída da fonte para medir a tensão de saída em função da frequência e da capacitância. O uso divisor foi necessário para que pudessem ser realizadas medidas de alta tensão com equipamentos convencionais (osciloscópio e multímetro digital). No levantamento feito após um ano de operação, não foi possível utilizar o divisor de tensão, pois a fonte estava em uso. Assim, as medidas de tensão em função da frequência e capacitância foram expressas em termos da tensão de entrada. Apesar de não ser sido viável avaliar a tensão gerada na saída do equipamento, foi possível avaliar as alterações no padrão de comportamento da fonte, conforme indicado nas FIGURAS 5.12 e 5.13.

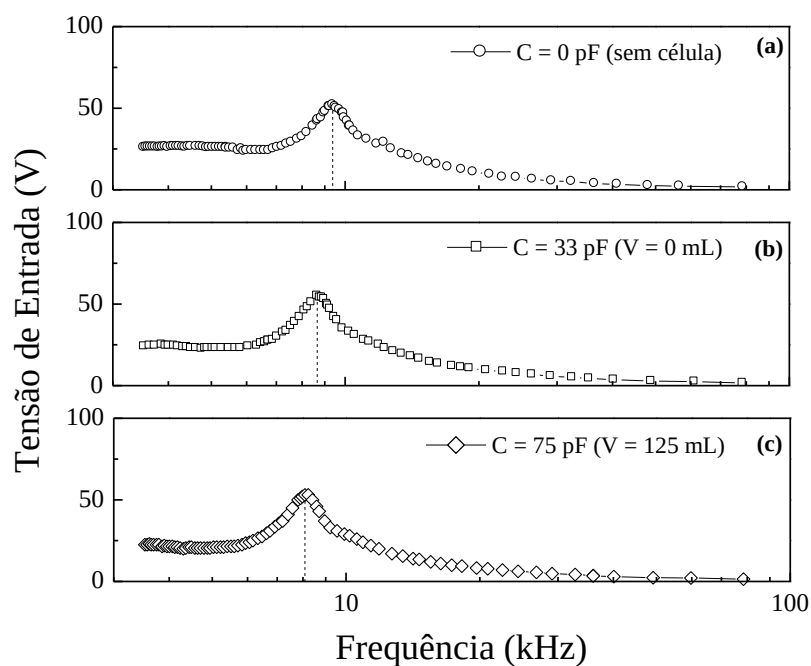


FIGURA 5.12 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de entrada da fonte para a célula de bancada

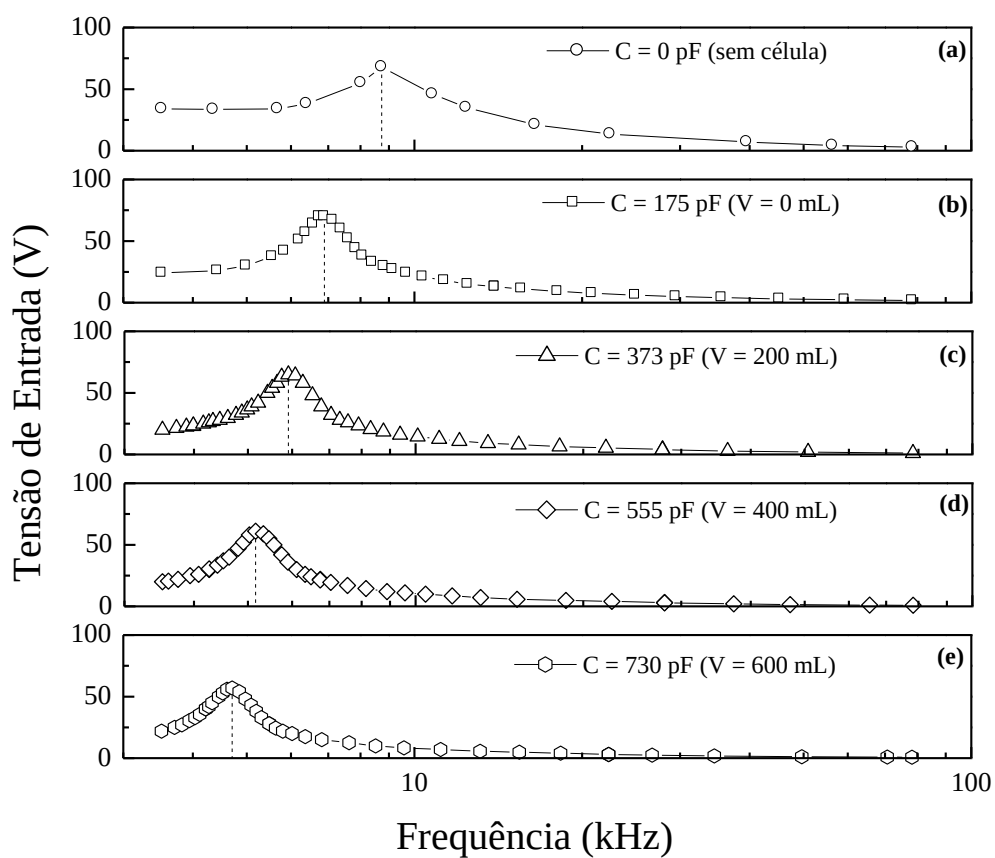


FIGURA 5.13 - Efeito da frequência e da capacitância sobre a tensão de entrada da fonte para a célula contínua

A primeira observação a ser feita, a partir de ambos os gráficos, é que existe apenas um pico de alta tensão para toda a faixa de frequências estudadas, para capacitâncias entre 0 e 730 pF. Provavelmente, os picos 2 e 3, anteriormente presentes na região de 0 a 100 pF (FIGURA 5.8), foram deslocados para frequências abaixo da faixa de operação do equipamento. É importante ressaltar que a posição do pico (1) remanescente, ou seja, a condição de máxima tensão de saída, também foi significativamente alterada em relação ao valor originalmente observado. Para a capacitância igual a 0 pF, o pico que inicialmente se apresentava em 19,9 kHz foi deslocado para 9,4 kHz e, para as capacitâncias de 33 pF e 75 pF, as frequências que deveriam apresentar a máxima tensão de saída em 14,5 kHz e 11,7 kHz, segundo as estimativas da FIGURA 5.9, apresentaram valores iguais a 8,7 kHz e 8,1 kHz, respectivamente. Para a faixa de 175 a 730 pF, conforme apresentado na FIGURA 5.13, a máxima tensão de saída é obtida em valores de frequência cada vez menores, à medida que a capacitância aumenta. Segundo os dados apresentados na TABELA 5.2, essa variação na frequência pode chegar a 4 kHz, quando se altera a capacitância de 0 para 730 pF.

TABELA 5.2

Valores de tensão de entrada da fonte e de frequência para diversas capacitâncias, para a célula de bancada e célula contínua

Tipo de Célula	Capacitância (pF)	Tensão de Entrada (V)	Frequência (kHz)
Bancada	0	52	9,4
	33	55	8,7
	75	53	8,1
Contínua	0	68	8,7
	175	70	6,9
	280	65	6,6
	373	65	5,9
	464	62	5,5
	555	61	5,2
	657	58	4,8
	730	57	4,7

Para observar melhor o efeito que a capacitância exerce sobre a frequência, as medidas de variação da frequência com a capacitância, na condição de máxima tensão de saída, utilizando-se ambas as células, foram dispostas em um gráfico, conforme apresentado na FIGURA 5.14. O primeiro ponto foi obtido sem acoplamento de qualquer uma das células, ou seja, para capacitância igual a 0 pF. Os dois pontos seguintes foram obtidos utilizando-se a célula de bancada vazia e com 125 mL, volume próximo à capacidade máxima (150 mL). Os pontos restantes foram medidos utilizando-se a célula contínua vazia e com diversos volumes até atingir a capacidade máxima (600 mL), mantendo-se intervalos de 100 mL para cada medida.

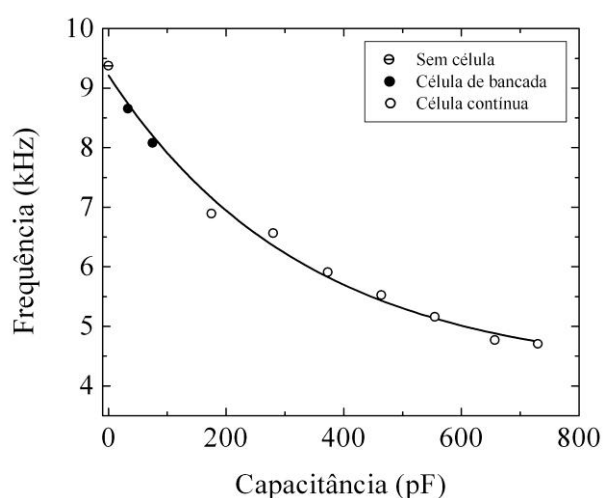


FIGURA 5.14 - Efeito da capacitância na frequência de pico da fonte de alta tensão

Os dados da FIGURA 5.14 revelam que a frequência (f) em que as tensões de pico são obtidas varia com a capacitância (C), em pF, de acordo com seguinte lei de potência:

$$f = 4,18 + 5,04 \exp\left(-\frac{C}{334,11}\right) \quad (5.1)$$

De acordo com essa equação, seria possível estimar a frequência de operação mais indicada para um dado valor de capacitância do par célula-emulsão, lembrando que a capacitância depende da célula utilizada como também do tipo e quantidade de emulsão presente em cada sistema. No entanto, experimentos realizados, em escala de bancada, na faixa de aproximadamente 7,0 até 13 kHz demonstraram que a desmemulsificação não ocorre ou apresenta eficiência muito baixa nessa faixa de valores. A causa para esses resultados ainda não foi elucidada, sendo necessário investigar a interferência de outras variáveis, como a forma de onda, para tentar determinar o comportamento observado.

Apesar desses resultados, para a célula contínua operando perto da sua capacidade máxima ($V = 600$ mL e $C \sim 700$ pF), foram obtidas condições satisfatórias de separação, utilizando-se o valor de frequência de operação obtido a partir da EQUAÇÃO (5.1). Deve-se ressaltar, entretanto, que esse valor deve ser utilizado como uma estimativa inicial para o ajuste do equipamento, uma vez que a capacitância decresce um pouco à medida que a coalescência ocorre, o que pode tornar necessário o ajuste da frequência de operação para melhorar a eficiência de separação durante o processo.

Os ensaios finais foram destinados à medição de desempenho da coluna ou célula contínua de desemulsificação, incluindo medidas de volume útil da coluna para quebra da emulsão (0,6 L), volume máximo de eletrólito nos eletrodos interno (1,5 L) e externo (1,0 L), além das medidas de capacitância da coluna vazia e com emulsão, já apresentadas. Posteriormente, foram conduzidos experimentos de desemulsificação em batelada, com a coluna em sua capacidade máxima, para a determinação do tempo de residência necessário para a quebra das emulsões e, em modo contínuo, para medir as taxas de desemulsificação do equipamento.

Para a determinação do tempo de residência, a coluna foi preenchida com 600 mL de emulsão, a capacitância do par célula-emulsão foi medida (730 pF) e a frequência da fonte de alta tensão foi ajustada em 4,7 kHz, mantendo-se a operação do equipamento em modo batelada até que 90% de separação da emulsão fosse alcançado. Os dados do percentual de desemulsificação em função do tempo de quebra são apresentados na FIGURA 5.15.

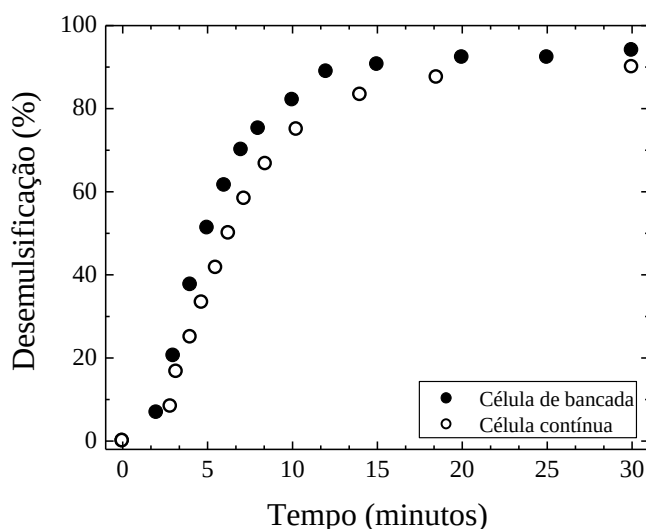


FIGURA 5.15 - Percentual de desemulsificação em função do tempo

Segundo este gráfico, o tempo de residência necessário para separar 90% da emulsão ($90 \pm 7\%$), na célula contínua, corresponde a 30 minutos. Para realizar uma análise comparativa, também são apresentados os dados de desemulsificação conduzidos na célula de bancada, utilizando-se uma emulsão preparada com a mesma formulação e mesmo procedimento para emulsificação. Por esses dados, é possível observar que a célula contínua opera em uma condição muito próxima à da célula de bancada ($96 \pm 6\%$), apresentando taxas de quebra e eficiência de separação ligeiramente menores e, conseqüentemente, tempo de residência maior para um mesmo percentual de desemulsificação.

Com base no tempo de residência da célula contínua, pôde-se, então, estimar a taxa de desemulsificação em $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ou $1,2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, a uma eficiência de 90%, dividindo-se o volume de emulsão separado (600 mL) pelo tempo requerido (30 minutos). A vazão de saída de aquoso (fase interna) também foi calculada com base no tempo de residência, dividindo-se o volume de aquoso separado (270 mL) pelo tempo requerido (30 minutos), chegando-se a um valor de $9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Cabe ressaltar que esses valores são específicos para a emulsão preparada com uma membrana composta de 1,2% m/m de Cyanex[®] 272, 2% m/m de Infineum 9268 e Escaid 110 e fase interna composta de solução 1,5 M de ácido sulfúrico, numa proporção 1: 1, empregando-se emulsificador VitaPrep 3. Porém, o procedimento adotado para a definição das condições de desemulsificação pode ser utilizado para qualquer emulsão, desde que se estabeleça uma frequência adequada para a desemulsificação e se faça a determinação prévia do tempo de residência, uma vez que esse parâmetro incorpora nas taxas de quebra as alterações produzidas pela mudança na composição das fases e/ou nas condições de emulsificação. Com os testes preliminares em escala contínua, obteve-se uma taxa de desemulsificação de aproximadamente $1,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ e eficiência de separação de 93%, valores bem próximos ao esperado segundo a especificação do projeto.

5.4 Definição do método de emulsificação e medição do desempenho do emulsificador contínuo

O principal objetivo do estudo relativo tanto ao método quanto ao tipo de equipamento de emulsificação foi o de se adquirir um emulsificador contínuo capaz de produzir emulsões estáveis, cuja fase aquosa (fase interna) se apresentasse finamente dispersa na fase orgânica (fase membrana), de forma a atender às necessidades impostas pelo processo de extração por

membranas líquidas surfatantes. Para tanto, foram testados três equipamentos, um de alta pressão e dois de cisalhamento.

Os resultados relativos aos dois homogeneizadores testados primeiramente, o Panda NS 1001 produzido pela Niro-Soavi (alta pressão) e Magic Lab fabricado pela IKA (alto cisalhamento), demonstraram que ambos os equipamentos não atenderam adequadamente às necessidades requeridas para a produção das emulsões utilizadas no processo MLS. No caso do homogeneizador de alta pressão, as emulsões formadas eram finas demais, dificultando a etapa de desemulsificação e, portanto, a separação de fases final para a recuperação do soluto. Além disso, a necessidade da realização de uma pré-mistura para que as fases pudessem ser alimentadas no equipamento, dificultaria consideravelmente o uso do homogeneizador em escala piloto, pois representaria a inserção de mais uma etapa no processo. Esse mesmo problema, referente à necessidade de pré-mistura, também existiu para o homogeneizador de alto cisalhamento Magic Lab, o que dificultaria a transposição da escala de bancada para a escala contínua. Além disso, a depender das condições de cisalhamento utilizadas, como em rotações mais elevadas (20.000 rpm), houve um aquecimento considerável das emulsões (até 70°C), condição indesejável que pode levar à degradação de algum componente do sistema. Já as emulsões obtidas com o segundo homogeneizador de alto cisalhamento, o VitaPrep 3, produzido pela Vita-mix, indicaram que as emulsões produzidas atenderam às necessidades solicitadas, levando à seleção desse equipamento para a sua utilização na unidade piloto. Os resultados obtidos com esse equipamento são apresentados a seguir.

O homogeneizador VitaPrep 3 promove a emulsificação por meio do cisalhamento das fases, pela ação de uma lâmina de quatro pás, girando em alta rotação. O equipamento possui um controle manual de velocidade que varia de 1 a 10, e que permite o ajuste da rotação da lâmina entre 1.000 e 24.000 rpm, segundo os dados do fabricante (VITA-MIX, 2006). A determinação de cada rotação relativamente à escala do controle de velocidade foi medida com o auxílio de um estroboscópio, definindo-se as condições de agitação do equipamento até 18.500 rpm, limite de medida do estroboscópio. Os dados referentes a essas medidas são apresentados no APÊNDICE E.

Os principais parâmetros de operação do equipamento que alteram o diâmetro das gotas de fase interna dispersa na emulsão primária são a rotação imposta ao sistema, o volume da mistura e o tempo de emulsificação, para uma composição fixa e operação em batelada. Com

o objetivo de definir em quais condições o novo equipamento produziria emulsões similares às obtidas em trabalhos anteriores no homogeneizador Walita (SALUM, 1998; KONZEN, 2000), homogeneizador de pequeno porte atualmente utilizado para a produção de emulsões em escala de bancada, primeiramente foi avaliada, no novo equipamento, a melhor condição definida para homogeneizador Walita, ou seja, rotação de 13.000 rpm, 200 mL de mistura e tempo de emulsificação igual a 5 minutos. A composição das emulsões foi mantida inalterada em todos os ensaios, utilizando-se uma fase membrana contendo 1,2% v/v de Cyanex[®] 272, 2% de Infineum 9268, Escaid 110 e fase interna aquosa composta de solução de ácido sulfúrico 1,5 M, em uma proporção 1:1, para efeito comparativo com os demais homogeneizadores testados. A emulsão obtida se mostrou mais estável do que o esperado, elevando o tempo de desemulsificação relativamente à emulsão obtida no homogeneizador Walita. Optou-se, portanto, pela condução de novos experimentos em rotações mais baixas, como em 6.000 rpm. Na FIGURA 5.16, pode-se observar, para um volume de mistura igual a 200 mL, a distribuição do tamanho das gotas em função do tempo de emulsificação em ensaios realizados no homogeneizador VitaPrep 3 e, no homogeneizador Walita, a distribuição na condição previamente selecionada.

Observa-se, a partir da FIGURA 5.16, que a distribuição de tamanho das gotas, a partir de 4 minutos de emulsificação, fica mais uniforme e mais próxima à obtida com o homogeneizador Walita, ou seja, o novo homogeneizador é capaz de produzir emulsões com características similares à desejada utilizando aproximadamente o mesmo tempo de emulsificação, porém empregando uma rotação bem inferior (6.000 rpm) relativamente à utilizada no homogeneizador padrão (13.000 rpm). Nesse caso, a rotação de 6.000 rpm foi mantida para avaliação dos demais parâmetros influentes na emulsificação.

Como também é de grande importância a avaliação do efeito do volume de mistura sobre o diâmetro das gotas durante a formação da emulsão, foram avaliados, além dos 200 mL já referidos, misturas com volumes iguais a 500 e 1.000 mL, ressaltando-se que a capacidade máxima do recipiente de homogeneização é de 2.000 mL. As fotos que representam a distribuição de tamanho das gotas em função do tempo de emulsificação, para cada volume testado, são apresentadas nas FIGURAS 5.17 e 5.18, sempre em comparação ao experimento realizado no homogeneizador padrão.

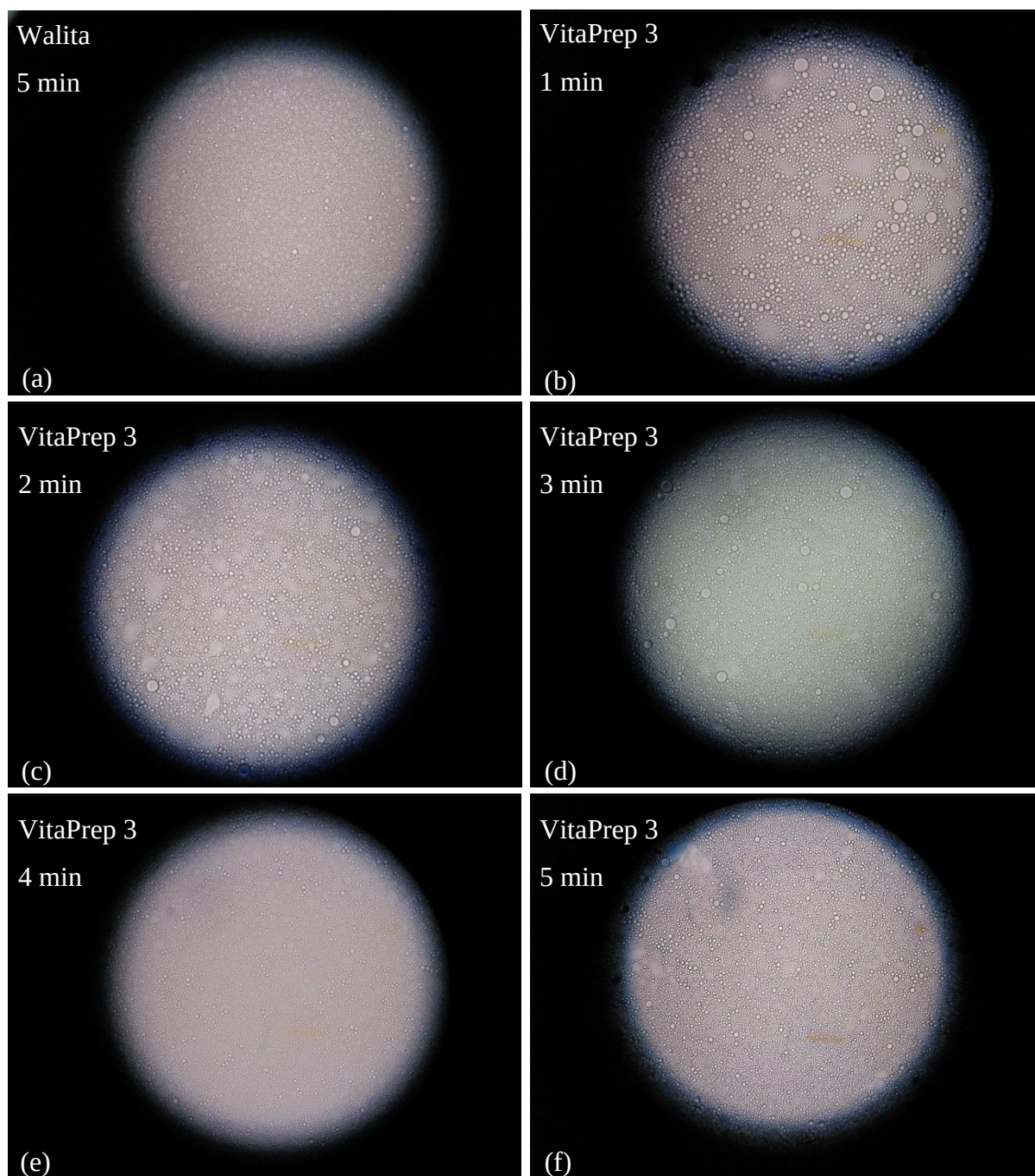


FIGURA 5.16 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 200 mL

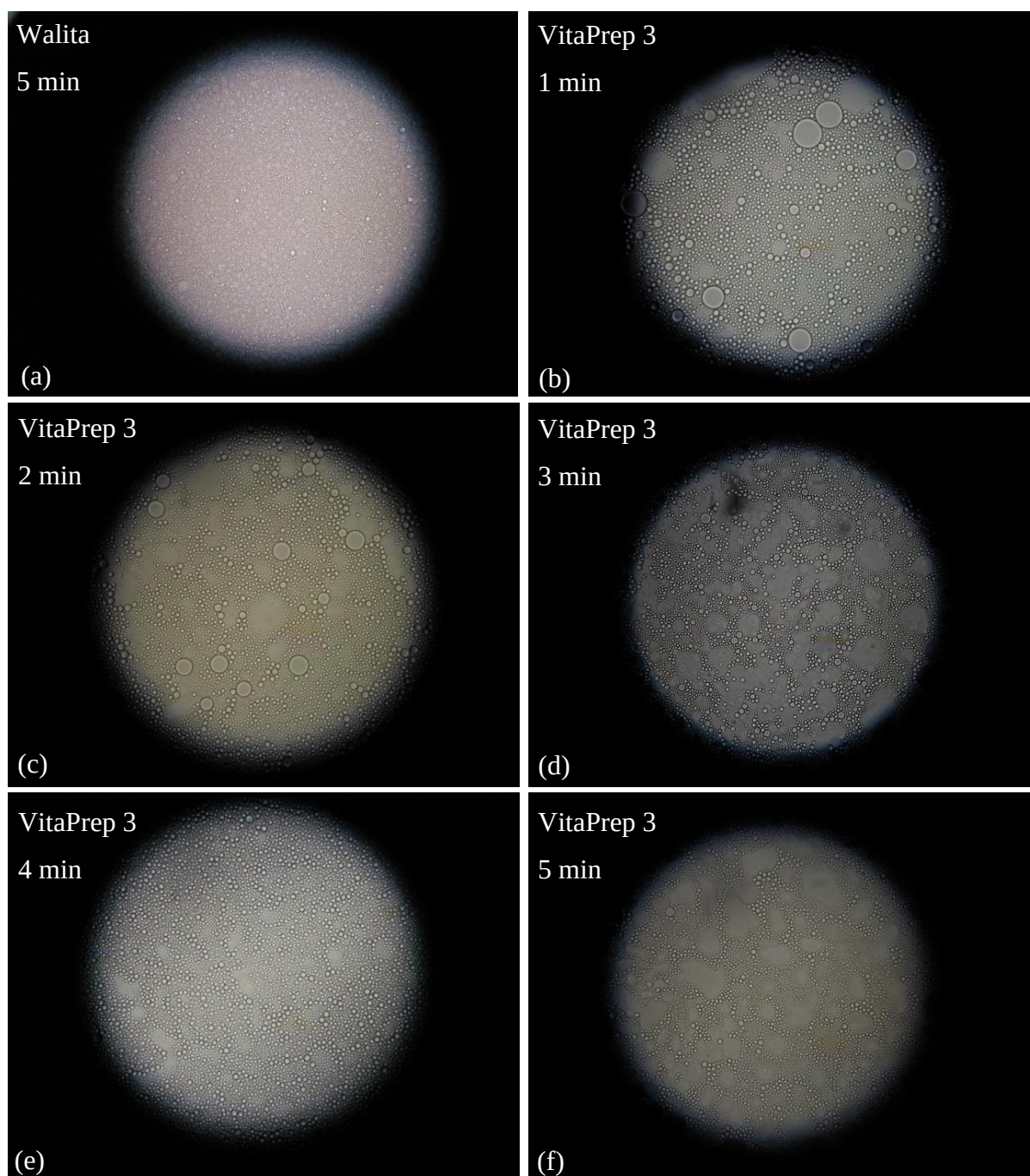


FIGURA 5.17 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 500 mL

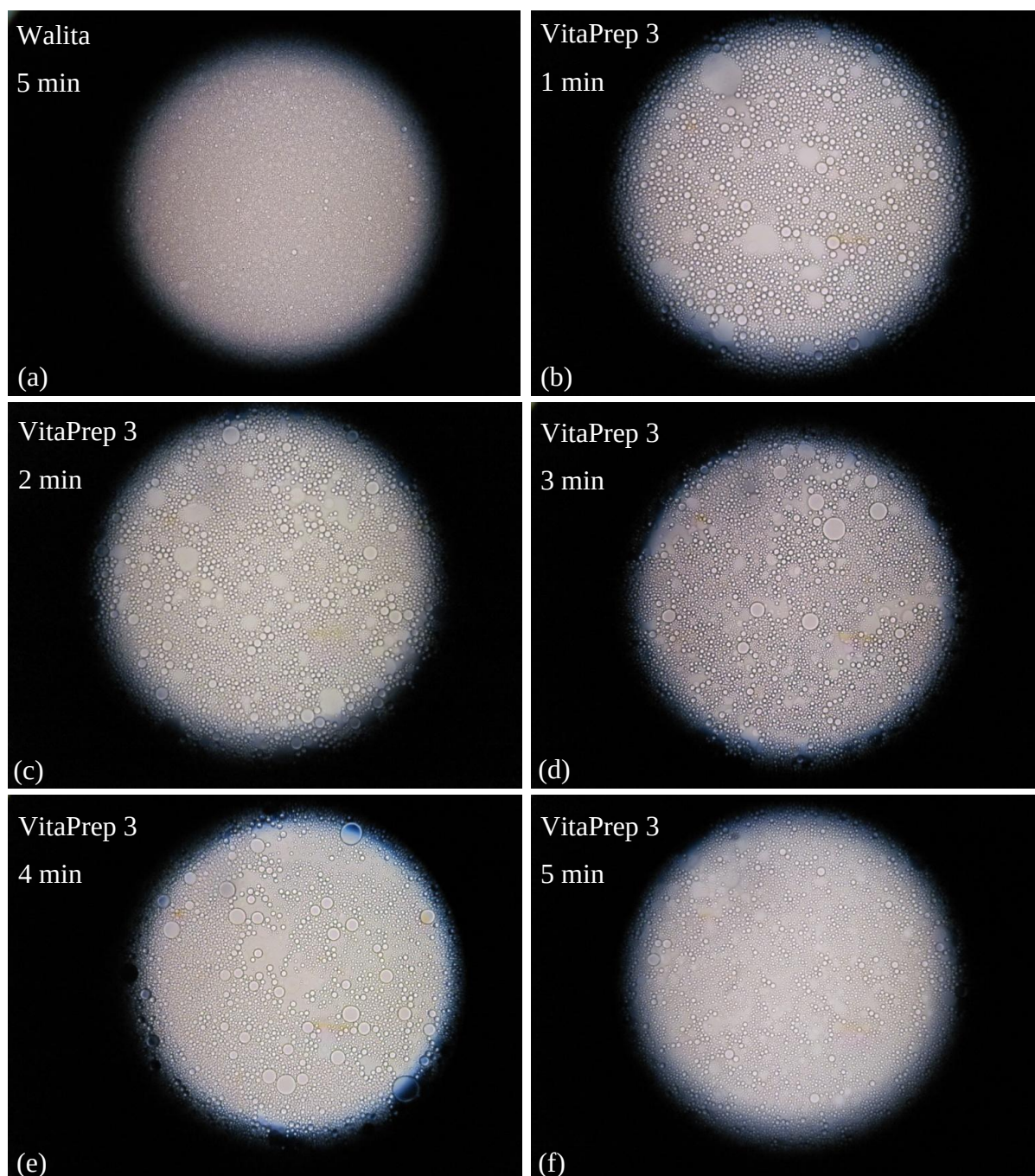


FIGURA 5.18 - Micrografias das emulsões produzidas em homogeneizadores de alto cisalhamento, em função do tempo de emulsificação. (a) Walita, 13.000 rpm, 5 minutos de emulsificação; (b) a (f) VitaPrep 3, 6.000 rpm, 1 a 5 minutos de emulsificação. Volume de mistura: 1000 mL

O que se observa com o aumento do volume de mistura, conforme indicado nas FIGURAS 5.16 a 5.18, é que a distribuição de tamanho das gotas se mostra mais irregular, principalmente nos minutos iniciais da emulsificação. Porém, ao final do processo de emulsificação, ou seja, após 5 minutos, a distribuição se apresenta com uma uniformidade satisfatória, para todos os volumes testados, apresentando um aumento discreto no diâmetro médio das gotas com o aumento do volume de mistura. Esse fato já era esperado, uma vez que

a energia imposta em cada experimento de emulsificação foi a mesma para homogeneizar um volume crescente de mistura. Mesmo assim, conforme indicado na FIGURA 5.18, as gotas de maior diâmetro ainda se encontram dentro da faixa esperada (1 - 10 μm) para utilização das emulsões no processo de membranas líquidas surfatantes.

A princípio, a produção de bateladas de 1.000 mL de emulsão, a 6.000 rpm, por 5 minutos, no homogeneizador VitaPrep 3, parece atender os requisitos necessários para a produção das emulsões primárias desejadas. No entanto, antes de definir as condições de emulsificação a serem adotadas, é importante avaliar a estabilidade das emulsões produzidas e também o tempo gasto para a sua desemulsificação no coalescedor eletrostático. Na FIGURA 5.19, são apresentadas as fotos contendo a distribuição de tamanhos das gotas para as emulsões obtidas após um período de emulsificação igual a 5 minutos, referentes ao primeiro e terceiro dias após a formação da emulsão, para os três volumes de mistura testados. E, na FIGURA 5.20, são apresentados os dados relativos ao tempo de desemulsificação dessas emulsões, dados esses obtidos por meio de experimentos de quebra das emulsões por coalescência eletrostática, em célula de bancada e célula piloto, realizados no mesmo dia em que as emulsões foram produzidas.

Pela FIGURA 5.19, observa-se que, após um período de dois dias de repouso, as emulsões apresentam boa estabilidade, mostrando uma pequena variação na distribuição de diâmetros das gotas em função do processo de coalescência das gotículas de fase dispersa. Essa variação parece ser mais pronunciada para o volume de mistura igual a 500 mL, indicando menor estabilidade dessa emulsão, condição que é confirmada pelas taxas de desemulsificação mais elevadas apresentadas para esse volume de emulsão, segundo os dados do gráfico da FIGURA 5.20. Esse fato provavelmente é resultante da falta de precisão no que se refere ao ajuste do controle de velocidade do homogeneizador VitaPrep 3, levando à utilização de uma rotação um pouco inferior àquela utilizada nos demais experimentos (6.000 rpm).

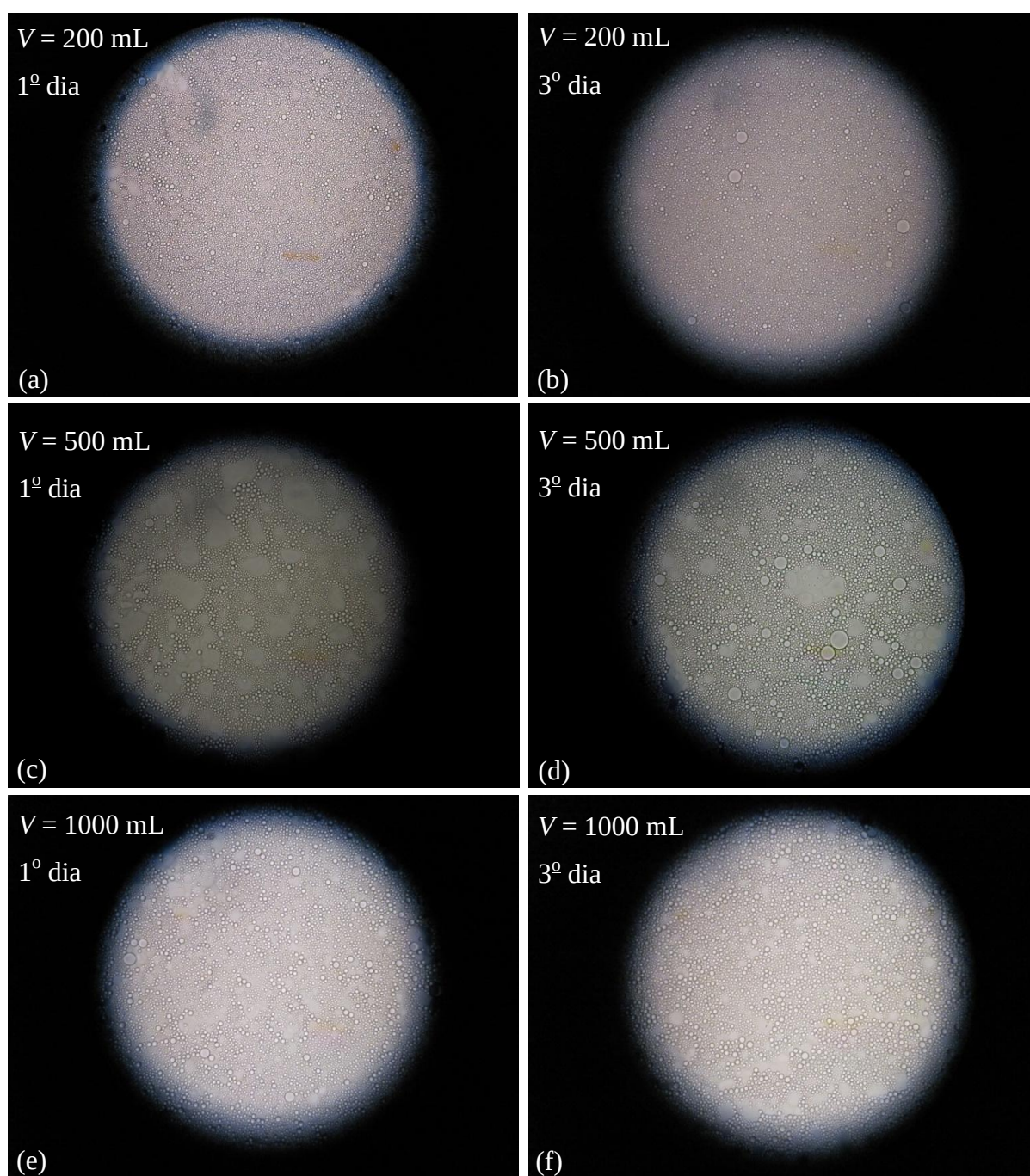


FIGURA 5.19 - Micrografias das emulsões produzidas no homogeneizador VitaPrep 3, em função do tempo de repouso e volume de mistura. (a) e (b) $V = 200$ mL; (c) e (d) $V = 500$ mL; (e) e (f) $V = 1.000$ mL. Condições de emulsificação: 6.000 rpm, 5 minutos de emulsificação

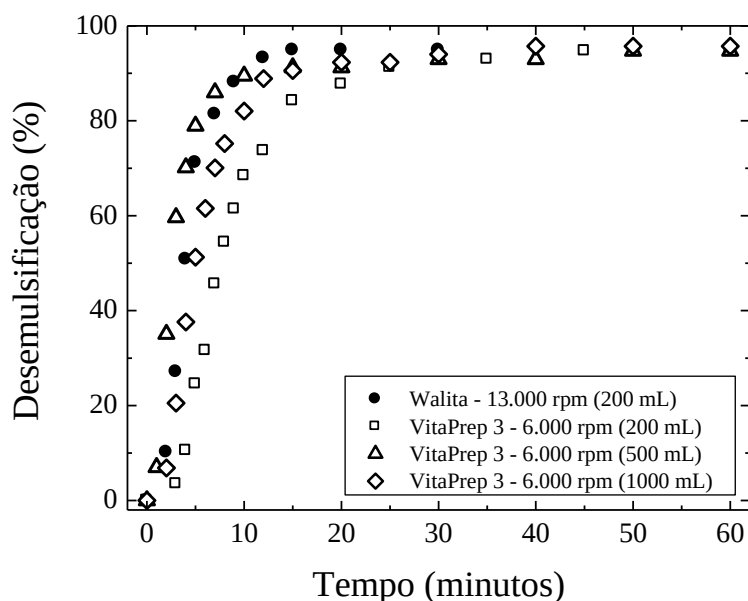


FIGURA 5.20 - Percentual de desemulsificação em função do tempo e do volume de emulsão produzido, para os homogeneizadores Walita e VitaPrep 3. Tempo de emulsificação: 5 minutos

Por meio da FIGURA 5.20, observa-se que as emulsões apresentam uma estabilidade semelhante, de forma que 90% de separação é alcançado decorridos 15 minutos de desemulsificação, excetuando-se a emulsão preparada no VitaPrep 3 (200 mL). Ressalte-se, conforme já mencionado, que nos primeiros minutos, a taxa de desemulsificação foi ligeiramente maior para o volume de mistura de 500 mL no VitaPrep 3, provavelmente pelo motivo já citado, com uma estabilidade equivalente ao da emulsão obtida no homogeneizador padrão. Os resultados também indicam que a desemulsificação ocorre da forma esperada, com aproximadamente $95 \pm 6\%$ de eficiência, para todas as condições, após 30 minutos de operação.

A avaliação conjunta desses resultados demonstra que o equipamento testado fornece condições adequadas de homogeneização, produzindo emulsões com as características desejadas no que se refere ao diâmetro das gotas e estabilidade da emulsão primária. Uma vez definidas as condições do uso do VitaPrep 3 em batelada, partiu-se para a adaptação desse equipamento para uso em modo contínuo.

A partir do estabelecimento do volume inicial de operação igual a 1.000 mL e do tempo de residência de 5 minutos para alcançar o diâmetro de gota desejado, foram estabelecidas a taxa

de produção de emulsão ($200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e de alimentação de cada fase ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), sendo a razão de fases igual a 1: 1. Para avaliar as condições de emulsificação no processo contínuo, várias amostras foram coletadas ao longo do processo para se observar o tamanho das gotas, conforme indicado nas fotografias apresentadas na FIGURA 5.21.

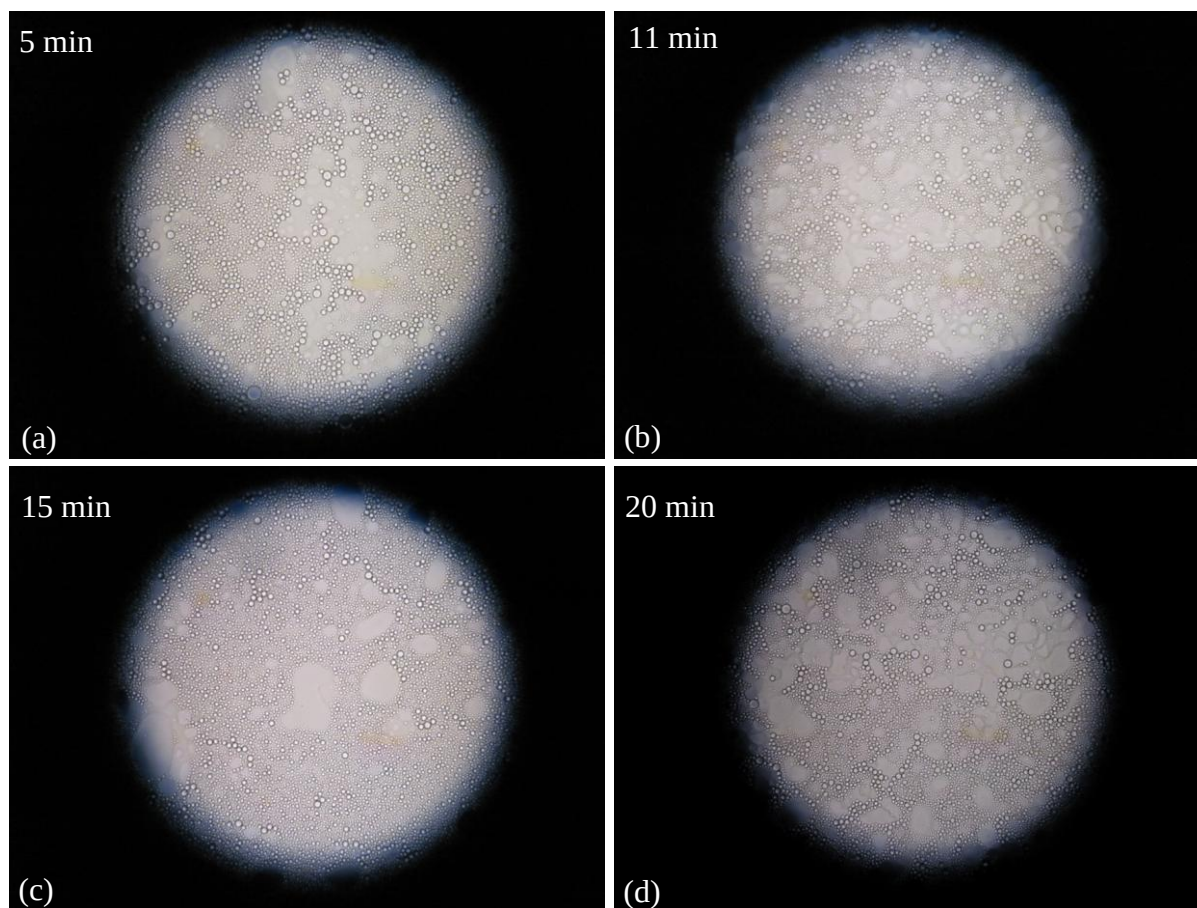


FIGURA 5.21 - Micrografias das emulsões produzidas no homogeneizador VitaPrep 3 em modo contínuo. Condições de emulsificação: 6.000 rpm, volume total de mistura igual a 3 L

Nesse experimento, 1.000 mL iniciais foram adicionados ao homogeneizador e foram mantidas as condições de agitação e tempo de residência para o estabelecimento da distribuição de diâmetro desejado para as gotas de fase interna. Após 5 minutos de agitação, a alimentação contínua de ambas as fases foi iniciada, assim como a saída de emulsão primária, dando início ao processo contínuo de emulsificação. As taxas de escoamento, alimentações e saída, foram ajustadas tão próximas quanto possível dos valores estimados a partir do tempo de residência definido nos ensaios realizados em batelada, assumindo valores iguais a aproximadamente $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no caso das fases interna e membrana, e $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no caso da emulsão primária. Um total de 3 L de emulsão foi preparado sob essas condições. As

fotos da FIGURA 5.21 ilustram a distribuição do diâmetro das gotas formadas ao início do processo contínuo, ou seja, 5 minutos após a adição do volume inicial de mistura (FIGURA 5.21 (a)) e em vários momentos ao longo do processo até o momento em que o ensaio foi interrompido, após 20 minutos (FIGURA 5.21 (b) – (d)). Esse encerramento se deu, uma vez que não foi observada uma variação significativa na distribuição do diâmetro das gotas nas diversas amostras coletadas, ao longo do processo contínuo de emulsificação. De acordo com as imagens mostradas na FIGURA 5.21, os resultados obtidos mostram que o processo contínuo chegou a resultados similares ao processo em batelada. Testes adicionais de desemulsificação, realizados em batelada, foram efetuados para avaliar a estabilidade da emulsão produzida, conforme apresentado na FIGURA 5.22. Dados obtidos anteriormente de emulsões produzidas em batelada (1.000 mL), no mesmo equipamento de homogeneização e sob a mesma rotação, foram acrescentados a essa figura para efeito comparativo. Ambos os ensaios foram conduzidos na mesma célula de desemulsificação (coluna de vidro), em bateladas de aproximadamente 600 mL e realizados sob as mesmas condições de operação do coalescedor eletrostático (4,7 kHz).

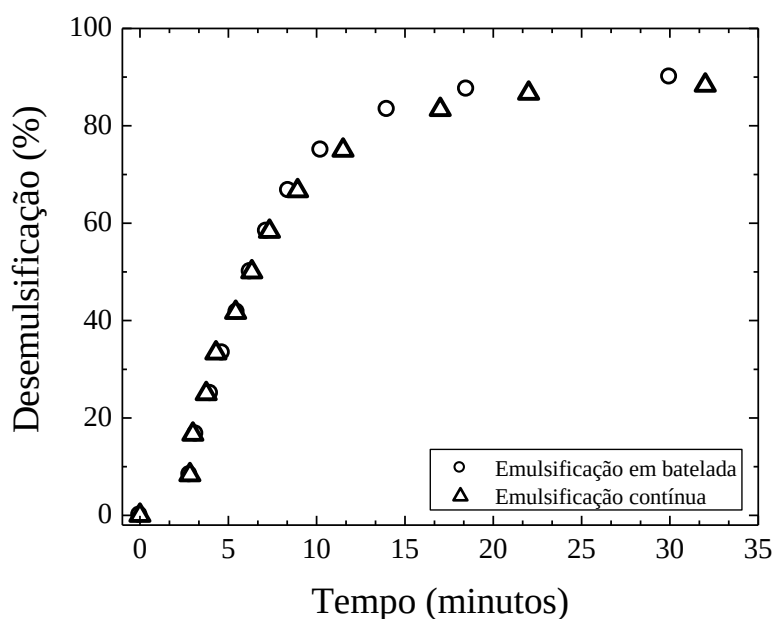


FIGURA 5.22 - Percentual de desemulsificação em função do tempo e das condições de emulsificação para operação em modo contínuo e batelada

Pela FIGURA 5.22, pode-se observar que a estabilidade da emulsão obtida a partir da emulsificação contínua é muito similar àquela obtida no processo em batelada, uma vez que

os percentuais de desemulsificação obtidos em ambos os casos são muito próximos (88 a $90 \pm 7\%$), indicando que as condições de operação escolhidas para a operação do homogeneizador para realizar a transposição do modo batelada para o contínuo são satisfatórias.

Ensaio realizados posteriormente, após a aquisição dos reagentes próprios para a extração de ácido cítrico, envolvendo todas as etapas do processo MLS, em modo batelada e contínuo, indicaram que a permeação do soluto, a desemulsificação das emulsões primárias e demais respostas avaliadas no processo de extração não foram significativamente alteradas pela mudança do homogeneizador Walita para o VitaPrep 3.

5.5 Operação da unidade piloto para o sistema ácido cítrico / membranas líquidas surfatantes

Após a condução das etapas preliminares do presente estudo, que envolveram o projeto dos elementos internos da coluna, do compensador de curvatura e do coalescedor eletrostático contínuo, assim como a seleção do emulsificador para a realização da primeira etapa do processo MLS, foi feita a montagem da unidade piloto para promover a extração de ácido cítrico em modo contínuo.

Um total de 15 ensaios foram conduzidos na unidade piloto, utilizando-se uma composição fixa para as três fases que constituem o sistema de extração. Tanto a composição quanto as demais condições operacionais foram fixadas com base no estudo em bancada conduzido previamente (KONZEN, 2000). Apenas a razão entre as vazões de aquoso (fase externa) e emulsão primária e a vazão total foram alteradas neste estudo. Os resultados obtidos a partir desses experimentos são descritos a seguir, nos itens 5.5.1 a 5.5.4.

5.5.1 Pré-operação da unidade piloto

Os ensaios iniciais foram realizados tendo como objetivos o conhecimento do comportamento do sistema de membranas líquidas surfatantes relativamente ao escoamento no interior da coluna, o estabelecimento de uma metodologia padrão para a execução dos experimentos e também a avaliação do desempenho do desemulsificador em modo contínuo. Para tanto,

durante a operação da unidade piloto, foram observados o comportamento da dispersão no interior da coluna, a coalescência da dispersão no sedimentador de topo, a eficiência e taxa de desemulsificação das emulsões no coalescedor. Adicionalmente, o percentual de extração de ácido cítrico em cada condição foi determinado para avaliar a eficiência da unidade como um todo. Esses ensaios foram feitos para variadas condições de vazão total e razão de fases F_d/F_c , não visando, nesse momento, o estabelecimento do regime permanente para a operação do sistema.

No que concerne às condições de escoamento no interior da coluna, o principal problema observado foi o de emulsificação da fase externa durante a ascensão dos glóbulos de emulsão no interior da coluna. Esse tipo de fenômeno altera as características da emulsão primária, levando ao aumento do diâmetro dos glóbulos, à obstrução das perfurações dos pratos e, em condições muito acentuadas, à inundação da coluna, conforme observado na FIGURA 5.23, para um dos ensaios realizados. Além disso, ocorre a diluição da fase interna e queda de eficiência na etapa de desemulsificação. Após a realização de vários ensaios, nos quais o fenômeno mostrou-se intermitente para réplicas de uma mesma condição de operação, foi possível identificar a origem do problema como uma falha no procedimento de *start-up*. Como mencionado na METODOLOGIA (item 4.6.2), antes da alimentação da emulsão primária, a coluna deve ser preenchida com a fase aquosa externa; só então, deve ser iniciada a alimentação da emulsão primária. Observou-se, no entanto, que sempre ocorria emulsificação da fase externa quando a alimentação de emulsão primária era iniciada sem que o fluxo de fase aquosa externa fosse interrompido. Provavelmente, sem essa interrupção, no início da operação, quando a fase dispersa (emulsão primária) ainda não está presente para oferecer resistência à passagem da fase contínua, a turbulência no ponto de alimentação da emulsão é maior, favorecendo a emulsificação da fase contínua. Mantendo-se a alimentação de fase contínua fechada até que toda a coluna fosse preenchida com a dispersão e esta começasse a coalescer no sedimentador de topo, foi possível suprimir por completo o fenômeno de emulsificação da solução de ácido cítrico, para as condições de operação estudadas, conforme pode ser observado na FIGURA 5.24.

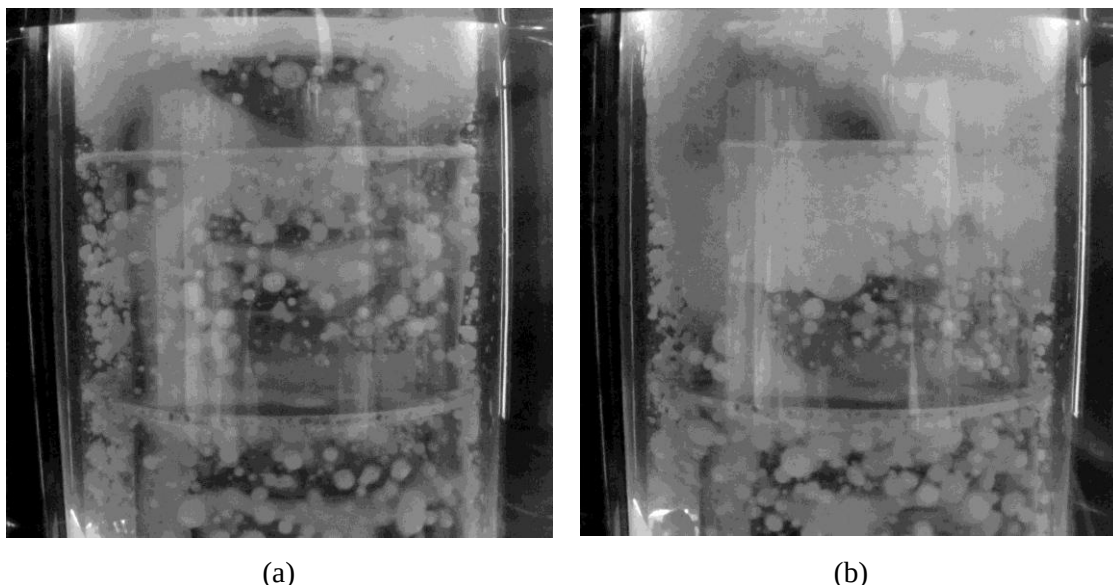


FIGURA 5.23 - Fenômeno de emulsificação da fase externa: (a) glóbulos com tamanho aumentado, distribuição irregular e coalescência na parte superior da foto; (b) inundação da coluna em andamento

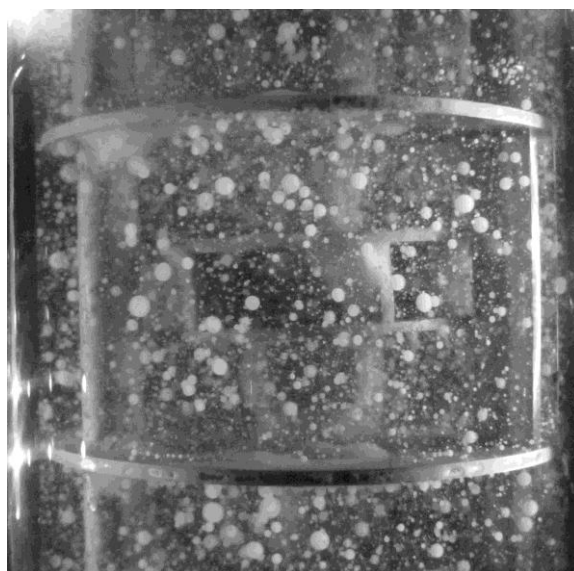


FIGURA 5.24 - Padrão de dispersão usual na coluna para a extração de ácido cítrico por MLS

Com relação à coalescência da dispersão no sedimentador de topo, um segundo problema, relativo à formação de espuma na interface durante a separação de fases, foi observado, em diferentes graus, para várias condições estudadas. Esse fenômeno era de certa forma esperado, pois os estudos de bancada indicaram a formação dessa espuma na etapa de decantação. O fenômeno só representou problema real para o processo de separação como um todo quando vazões mais elevadas de emulsão primária eram usadas, pois o tempo utilizado para a separação de fases tornava-se reduzido devido ao grande volume de dispersão que se acumulava no sedimentador para coalescência. Com vazões mais baixas, a formação de

espuma era bastante reduzida não apresentando dificuldades operacionais para a execução do processo.

Quanto ao desempenho do desemulsificador, até então avaliado somente para emulsões primárias não carregadas com o soluto, foram obtidos resultados bastante promissores. Para sistemas que não apresentaram emulsificação da fase externa, o equipamento apresentou taxas de desemulsificação da ordem de $1,0 \text{ L.h}^{-1}$, atendendo às especificações de projeto, e eficiência de separação de aproximadamente 90%, empregando-se tempos de residência de pelo menos 30 minutos. O estabelecimento de um fluxo contínuo mostrou-se de execução mais trabalhosa porque as vazões eram muito baixas e os registros são pouco precisos para realizar os ajustes necessários. As capacitâncias do par célula-emulsão ficaram em torno de 700 pF e o ajuste da frequência do equipamento durante a operação variou de aproximadamente 4,8 a 5,8 kHz, com operação ininterrupta. Quando vazões de emulsão superiores a $1,0 \text{ L.h}^{-1}$ eram utilizadas na coluna, a emulsão primária carregada era acumulada em um tanque pulmão, sendo possível separar todo o seu conteúdo no mesmo dia do experimento, desde que este não apresentasse problemas de emulsificação da fase contínua. Duas fotos do equipamento em operação são apresentadas na FIGURA 5.25.

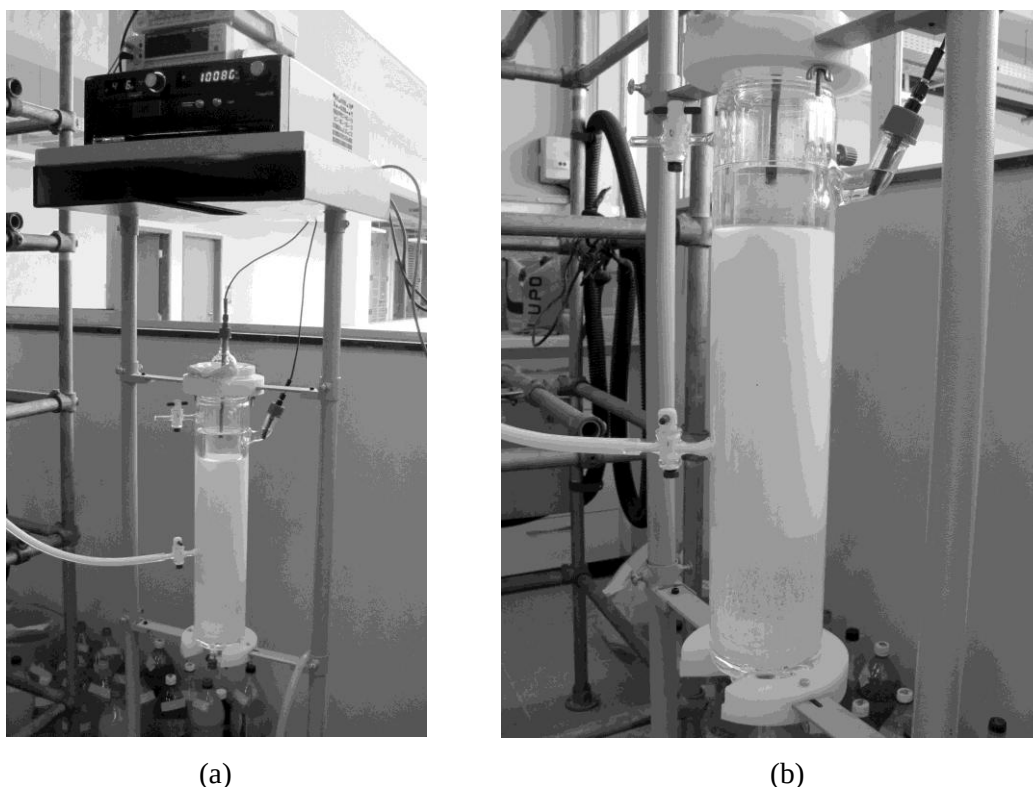


FIGURA 5.25 - Coalescedor eletrostático contínuo: (a) fonte de alta tensão acoplada à célula de desemulsificação; (b) detalhe da célula em operação

Finalizada essa etapa, foram realizados os experimentos finais para avaliar os perfis de concentração ao longo da coluna e sua variação com o tempo de operação, determinar a velocidade de deslizamento das gotas, os valores das frações de fase dispersa total e local, a distribuição do diâmetro das gotas, os percentuais de extração, ruptura da emulsão primária durante a permeação e inchamento, e as concentrações finais de ácido cítrico na fase de alimentação exaurida e enriquecida. Nesses ensaios, o tempo de permeação na coluna foi definido de acordo com o estabelecimento do regime estacionário de operação. Os resultados obtidos são descritos nos tópicos 5.5.2 a 5.5.4.

5.5.2 Estudo das condições de escoamento

O estudo das condições de escoamento envolveu primeiramente o estabelecimento da razão entre as vazões de fase dispersa (F_d) e contínua (F_c) a serem utilizadas na coluna e da vazão total (F_t). Para cada condição experimental, foram, então, feitas as medidas das frações de fase dispersa em cada ponto de amostragem determinando-se assim os valores locais. A fração de fase dispersa total foi determinada pelo cálculo da média dos valores locais. Na FIGURA 5.26, são apresentados os valores das frações locais em função do estágio de extração, para a operação em regime permanente, em diversas condições de vazão total utilizadas.

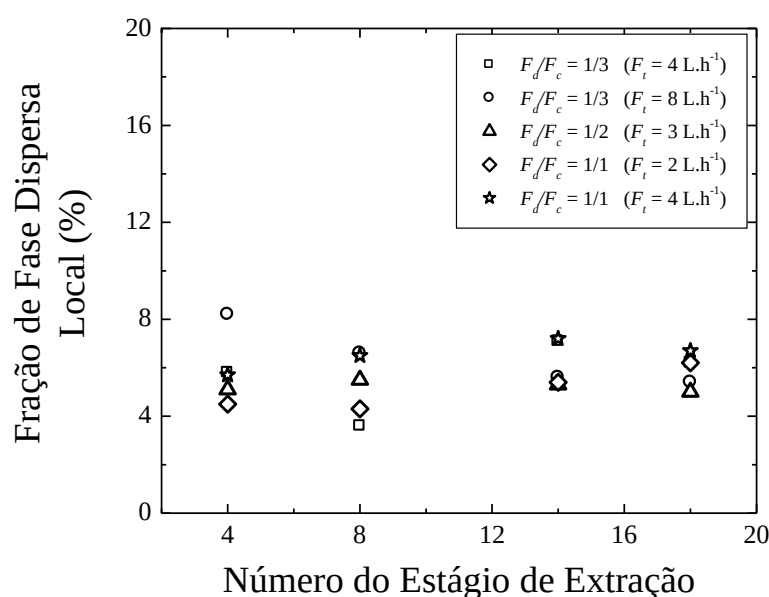


FIGURA 5.26 - Variação da fração de fase dispersa local em função do ponto de amostragem, da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total

A partir dessa figura, observa-se que há uma pequena variação da fração de fase dispersa retida na coluna - *hold-up* (ϕ) em função do número do estágio de extração, para cada condição experimental isoladamente, não incorrendo-se em erro significativo ao se considerar essa fração aproximadamente constante ao longo da coluna e ao representá-la por meio de um valor médio. A pequena variação observada pode ser função do peso que a coluna de líquido exerce sobre a dispersão ao longo da coluna, da variação nos diâmetros dos glóbulos devido à coalescência e quebra dos mesmos durante o contato das fases, assim como das alterações de propriedades físico-químicas devido à transferência de massa e inchamento durante a extração. Lembrando que os primeiros estágios de extração se situam no topo da coluna e observando-se o conjunto, nota-se que, na base da coluna, a dispersão dos dados é menor, com ϕ assumindo valores entre 5,0 a 6,7% e, no topo, essa variação passa a ser de 4,5 a 8,2%, sendo o erro experimental, em ambos os casos, igual a 0,5%. Como no ponto de alimentação da emulsão primária a distribuição das gotas é mais uniforme, esse fato pode contribuir para a redução no efeito de espalhamento dos dados.

Analisando-se agora o efeito da variação da razão F_d/F_c e da vazão total sobre a fração de fase dispersa média ou total, pode-se observar, por meio da FIGURA 5.27, que quando a vazão de fase aquosa externa aumenta de 1,0 para 3,0 L.h⁻¹, mantendo-se a vazão de emulsão em 1,0 L.h⁻¹, a fração de fase dispersa permanece quase inalterada. Nesse caso, o aumento da resistência oferecida pela fase contínua (fase externa aquosa) à passagem da fase dispersa (emulsão primária), em função do aumento do fluxo de fase aquosa, foi pouco significativo. Observa-se também, que dobrando-se a vazão total para a razão 1/1 (condição 2/2), obtém-se um aumento na fração de fase dispersa de 5,1 para 6,5% (aumento de 1,4%), proveniente tanto do aumento da quantidade de emulsão primária alimentada quanto da resistência oferecida pela fase externa contínua, devido ao aumento da vazão de ambas as fases. Nesse ponto, é importante ressaltar que, com o aumento da vazão de fase dispersa, a velocidade de deslizamento dos glóbulos também aumenta, como será visto logo a seguir, fazendo com que estes percorram mais rapidamente a coluna, atuando no sentido de diminuir a fração de fase dispersa retida na coluna.

Fazendo-se a mesma análise para a razão 1/3 relativamente à condição 2/6, observa-se que esse aumento foi um pouco menor (0,8%), variando de 5,7 para 6,5%, indicando que, para razões F_d/F_c mais altas, a fração de fase dispersa retida na mistura é mais sensível às

variações na vazão total. Apesar das variações em ϕ terem sido muito discretas, o comportamento observado indica que, para a razão F_d/F_c igual a 1/1, a inundação da coluna deve ocorrer para uma vazão total mais baixa e, conseqüentemente, a capacidade de operação da coluna também será inferior comparativamente à razão 1/3.

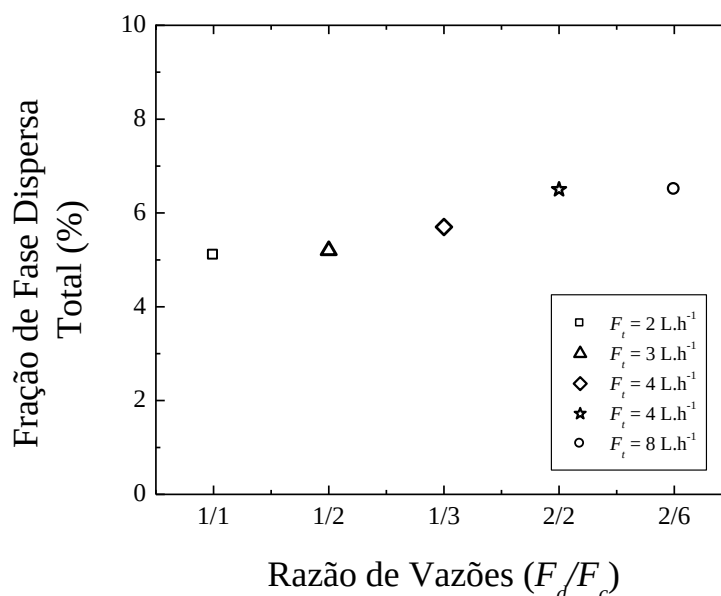


FIGURA 5.27 - Variação da fração de fase dispersa total em função da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total

A partir da determinação da fração de fase dispersa total para cada condição experimental estudada, é possível agora calcular as velocidades de deslizamento dos glóbulos por meio das EQUAÇÕES (3.2) e (3.27), reescritas a seguir.

$$\bar{v}_s = \frac{1}{C_R} \left(\frac{U_d}{\phi} + \frac{U_c}{(1-\phi)} \right) \quad (3.2)$$

$$C_R = 0,75 S_\phi + 0,25 \quad (3.27)$$

Lembrando que, nessas equações, C_R é o fator de constrição e S_ϕ é a área livre da seção transversal do contator. Os resultados obtidos são apresentados na FIGURA 5.28.

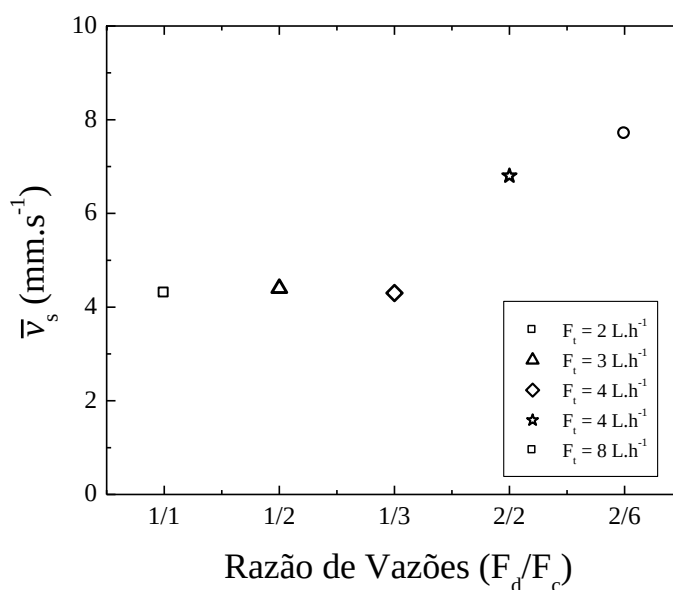


FIGURA 5.28 - Variação da velocidade de deslizamento dos glóbulos em função da razão de vazões F_d/F_c e da vazão total

A partir dessa figura, observa-se que o aumento da vazão de emulsão, como esperado, eleva significativamente a velocidade de ascensão dos glóbulos. Por meio da EQUAÇÃO (3.2), pode-se compreender esse resultado porque o termo dependente da fase dispersa (U_d/ϕ) é muito mais representativo para a velocidade de deslizamento que o termo relativo à fase contínua ($U_c/(1-\phi)$), principalmente para baixos valores de ϕ . É importante ressaltar que o diâmetro dos glóbulos também tem influência direta sobre a velocidade de deslizamento, a qual aumenta com o aumento do diâmetro dos glóbulos. No entanto, para o estudo em questão, a influência desse parâmetro deve ter sido pouco significativa, pois, para as razões F_d/F_c e vazões totais F_t estudadas, não houve variação considerável no diâmetro médio dos glóbulos (vide item 5.5.3).

De posse dos valores de $\bar{v}_s$ e ϕ , poder-se-ia, a princípio, determinar, por método gráfico, o parâmetro α e a velocidade característica v_0 , para cada razão F_d/F_c separadamente, utilizando-se a EQUAÇÃO (3.7). O valor de α seria obtido a partir da inclinação da reta ajustada aos pontos experimentais e de v_0 a partir do valor do intercepto, conforme indicado na FIGURA 5.29, na qual são apresentados os resultados para a razão 1/1. E, a partir dos valores de α , seria possível, então, estimar o *hold-up* na condição de inundação da coluna, utilizando-se a EQUAÇÃO (3.10).

$$\log \bar{v}_s = \log \bar{v}_0 + \alpha \log(1 - \phi) \quad (3.7)$$

$$\frac{U_d}{U_c} = \frac{(\alpha + 1)\phi_f^2}{(1 - \phi_f)[1 - \phi_f(1 + \alpha)]} \quad (3.10)$$

Analisando-se os dados apresentados na FIGURA 5.29, observa-se, porém, que valores muito baixos para v_0 ($0,9 \text{ mm.s}^{-1}$) e muito elevados para α (30,8) são obtidos a partir do ajuste linear aos dados experimentais. Como só foram avaliadas duas condições de vazão total para as razões 1/1 e 1/3 e os valores de fração de fase dispersa obtidos para cada condição foram muito próximos, os erros associados às determinações de α e v_0 podem ser muito elevados, tornando os valores estimados inadequados para representar esses parâmetros. Também há citações na literatura (GODFREY & SLATER, 1991) que evidenciam grande dispersão nos dados experimentais para o gráfico de $\log(\bar{v}_s)$ versus $-\log(1 - \phi)$, mais uma vez indicando a necessidade da utilização de pontos adicionais para se obter valores confiáveis para se fazer a estimativa da velocidade característica e do parâmetro α .

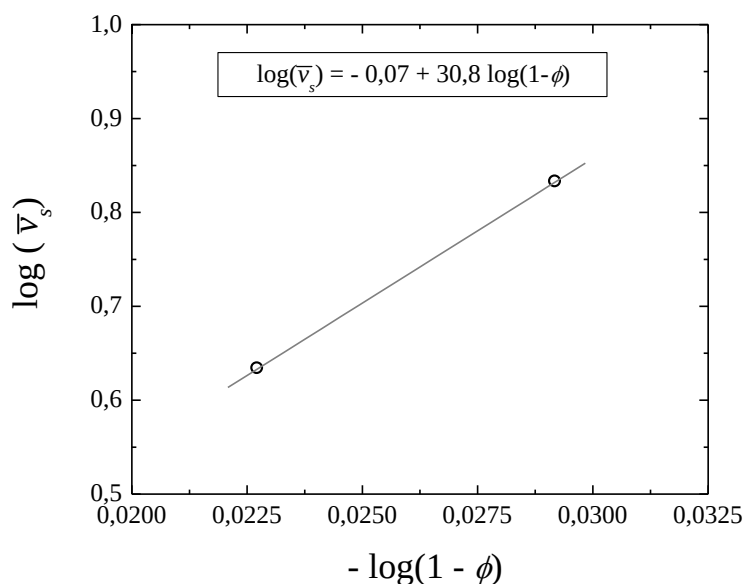


FIGURA 5.29 - Variação de $\log(\bar{v}_s)$ em função de $-\log(1 - \phi)$, para $F_d/F_c = 1/1$

Os dados experimentais obtidos para a razão $F_d/F_c = 1/3$ foram tratados da mesma forma descrita acima e apresentaram o mesmo problema, fornecendo valores inconsistentes para v_0 e α e, por isso, não foram retratados aqui. Assim como para a razão $F_d/F_c = 1/1$, cabe a

execução de experimentos adicionais para complementar a análise gráfica e obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos desejados.

5.5.3 Determinação da distribuição do tamanho dos glóbulos de emulsão

A primeira etapa na determinação do diâmetro das gotas, neste caso dos glóbulos de emulsão, foi o registro das imagens da dispersão, nas diversas condições experimentais estudadas, durante a operação da coluna. As fotos selecionadas para a avaliação das distribuições de diâmetros foram aquelas tiradas após o sistema ter entrado em regime permanente. As fotos da dispersão, tomando-se um exemplar para cada condição de vazão estudada, são apresentadas na FIGURA 5.30. Apenas a condição $F_d/F_c = 1/3$ para $F_t = 8 \text{ L.h}^{-1}$ não foi fotografada, pois o ensaio foi interrompido abruptamente por dificuldades experimentais, não havendo tempo hábil para realizar o registro das imagens.

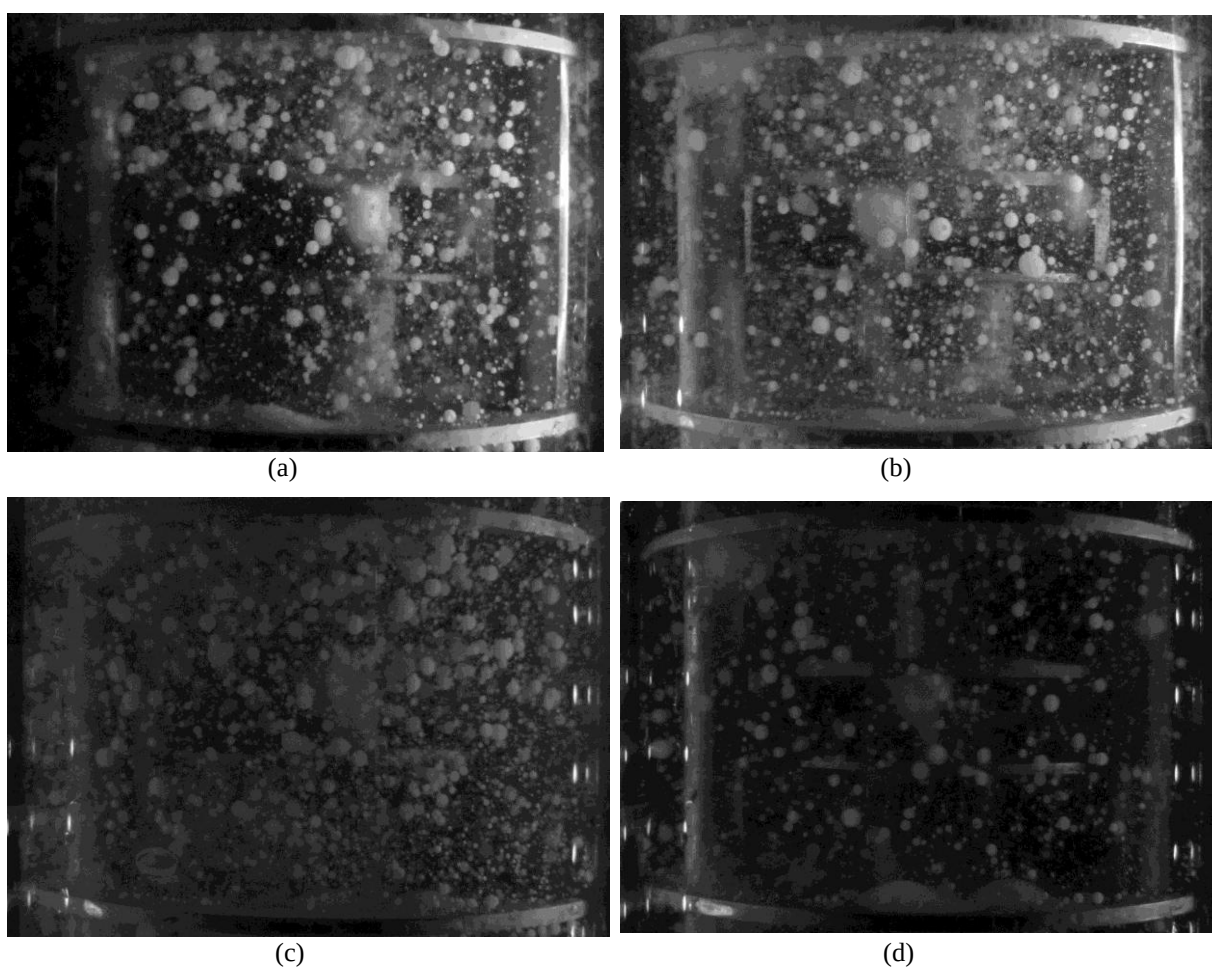


FIGURA 5.30 - Fotos da dispersão durante a operação da coluna: (a) $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$; (b) $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$; (c) $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$; (d) $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$

Foram necessárias de 2 a 6 fotos, a depender da condição experimental estudada, para se obter um número próximo a 400 glóbulos. Cada foto foi, primeiramente, editada no *software* Paint Shop Pro 6, com o objetivo de melhorar o contraste e reduzir os detalhes presentes na imagem original, ressaltando o contorno dos glóbulos. A imagem tratada foi, então, submetida à identificação e contagem dos glóbulos por meio do *software* livre *Hough Circle Detection*. Esse programa é capaz de identificar partículas esféricas de raios variados em uma mesma imagem, fornecendo uma listagem com a posição e o respectivo raio de até 100 objetos. Como o número de objetos identificados muitas vezes ultrapassou essa quantidade, tornou-se necessário dividir uma mesma imagem em 2 ou 4 partes, para se efetuar a análise separadamente. A imagem gerada por esse programa pode, então, ser comparada com a foto original a fim de efetuar o descarte das circunferências que apresentassem discrepância significativa relativamente aos respectivos glóbulos identificados. Um exemplo de todo o tratamento de imagem feito é apresentado na FIGURA 5.31.

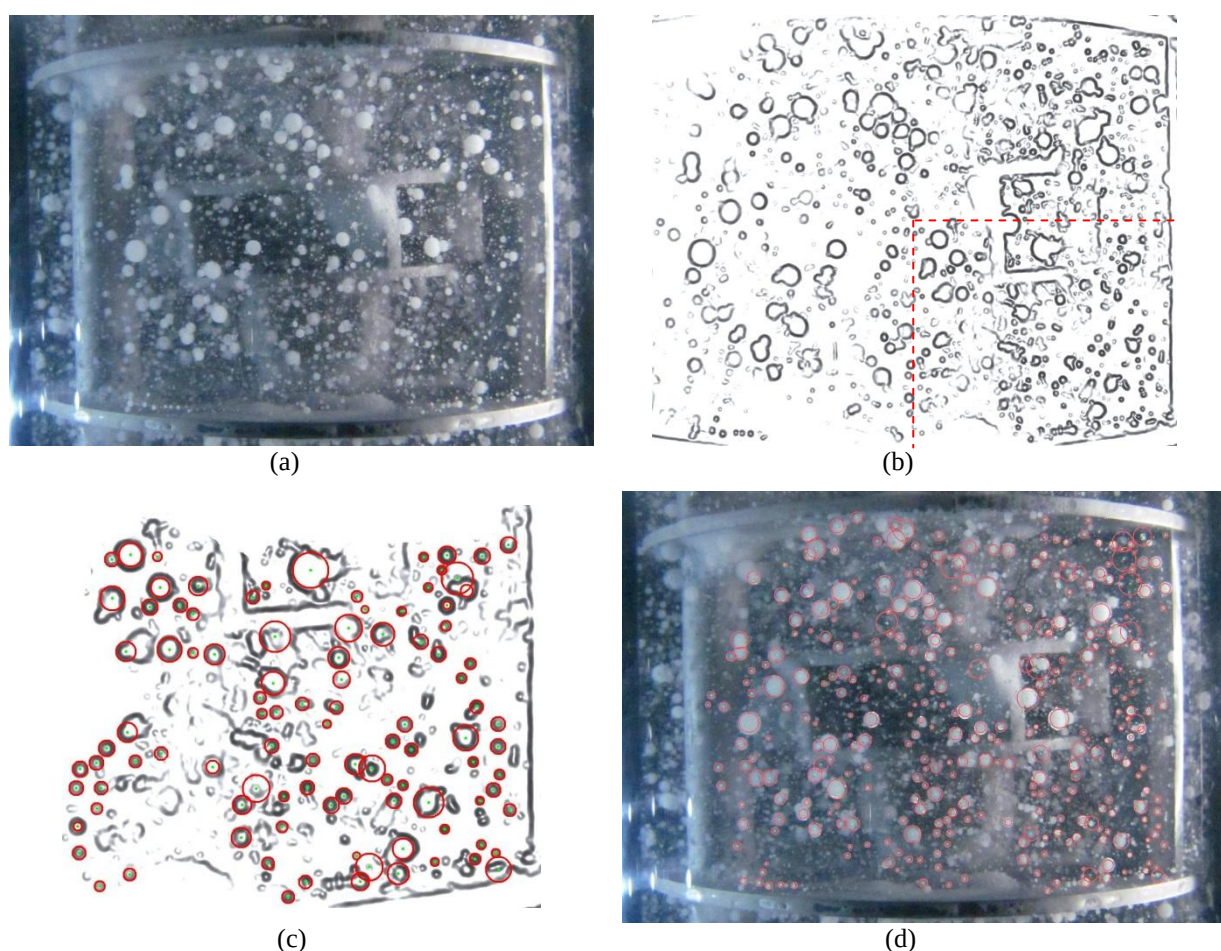


FIGURA 5.31 - Tratamento de imagem para determinação da distribuição de tamanho de gota: (a) foto original ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$); (b) demarcação dos contornos dos glóbulos; (c) identificação das circunferências do quadrante inferior direito da imagem (b); (d) sobreposição das circunferências com a imagem original

O *software* Hough Circle Detection fornece os valores dos raios em pixels, portanto, foi necessário calcular um fator de correção para cada foto, a fim de se obter os valores das circunferências em μm . Utilizou-se para tanto a espessura do prato perfurado, medindo esse valor em pixels e fazendo o cálculo do fator de conversão sabendo que a espessura real corresponde a $1.500 \mu\text{m}$. O cálculo do diâmetro das circunferências foi feito por meio da seguinte expressão:

$$d = \frac{2 \cdot r_c \cdot 1500}{e_p} \quad (5.2)$$

Nessa equação, d é o diâmetro do glóbulo (μm), r_c é o raio da circunferência (pixels) fornecido pelo programa e e_p é a espessura do prato perfurado (pixels). Como pode haver uma pequena variação na posição em que a foto é tirada, o que levaria a uma alteração no valor da espessura do prato em pixels, e_p foi medida para cada foto separadamente.

Uma vez feita a determinação dos diâmetros dos glóbulos para cada condição experimental, foi feito o tratamento estatístico dos dados para a obtenção da distribuição dos glóbulos, tanto em termos da contagem quanto da fração volumétrica em função do seu diâmetro, utilizando-se o *software* Microcal Origin 6.0. Na primeira etapa do tratamento, os dados são agrupados em classes de diâmetro e o programa fornece o número de glóbulos que está presente em cada classe, ou seja, fornece a contagem dos glóbulos em função do diâmetro. A etapa seguinte envolve o cálculo do volume dos glóbulos para cada classe utilizando-se o diâmetro correspondente ao valor central de cada classe. Multiplicando-se o valor do volume calculado pelo respectivo número de glóbulos de cada classe separadamente e dividindo-se os valores obtidos pelo volume total de todos os glóbulos avaliados, obtém-se a fração volumétrica para cada classe de diâmetro. Calculando-se a fração volumétrica acumulada para cada classe e diferenciando-se os dados obtidos em função do diâmetro, obtém-se a distribuição experimental da fração volumétrica dos glóbulos em função das classes de diâmetro.

A modelagem dessa distribuição foi feita utilizando-se o modelo de máximo diâmetro de gota, proposto por Mugele e Evans (1951), o qual é descrito pelas EQUAÇÕES (3.14) ou (5.3):

$$\Phi_V(d) = \frac{dv}{dw} = \frac{\delta}{\pi^{1/2}} \exp(-\delta^2 w^2) \quad (3.14)$$

$$\frac{dv}{dd} = \frac{d_m}{d(d_m - d)} \cdot \frac{\delta}{\pi^{1/2}} \exp\left\{-\delta^2 \cdot \left[\ln\left(\frac{\beta d}{d_m - d}\right)\right]^2\right\} \quad (5.3)$$

Nessas equações, v é a fração volumétrica relativa às gotas de diâmetro menor do que d , sendo $w = \ln[\beta d / (d_m - d)]$, δ e β parâmetros da função de distribuição e d_m o diâmetro máximo da gota.

A primeira etapa da modelagem consiste na obtenção do gráfico do diâmetro dos glóbulos em função da fração volumétrica acumulada, conforme indicado na FIGURA 5.32, tomando-se como exemplo a condição experimental $F_d/F_c = 1/3$ para $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$.

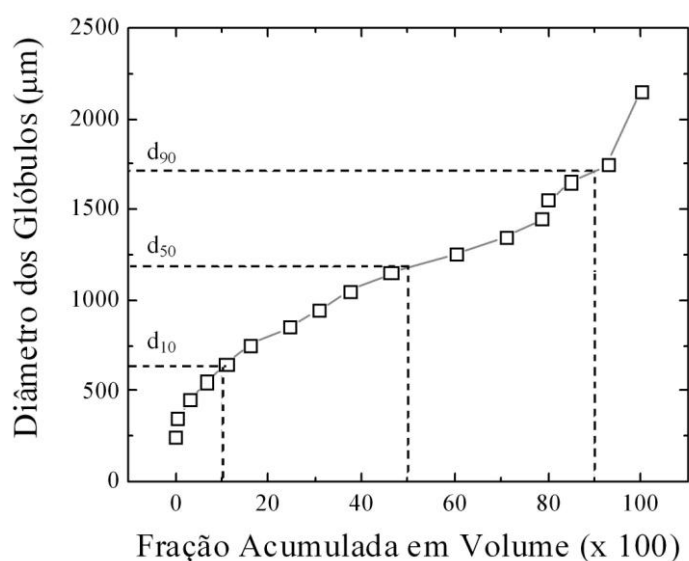


FIGURA 5.32 - Diâmetro dos glóbulos em função da fração volumétrica acumulada ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$)

A partir desse gráfico, pode-se determinar o diâmetro máximo de gota proposto pelo modelo, por meio da EQUAÇÃO (5.4):

$$d_m = d_{50} \left[\frac{d_{50}(d_{90} + d_{10}) - 2d_{90}d_{10}}{d_{50}^2 - d_{90}d_{10}} \right] \quad (5.4)$$

Nessa equação, d_{10} , d_{50} e d_{90} são os diâmetros referentes aos percentis 10, 50 e 90, respectivamente, e podem ser obtidos diretamente da FIGURA 5.32, conforme indicado pelas linhas tracejadas. Com base no valor de d_m obtido, traça-se outro gráfico, agora de $(d - d_m)/d$ em função da fração volumétrica acumulada, conforme apresentado na FIGURA 5.33.

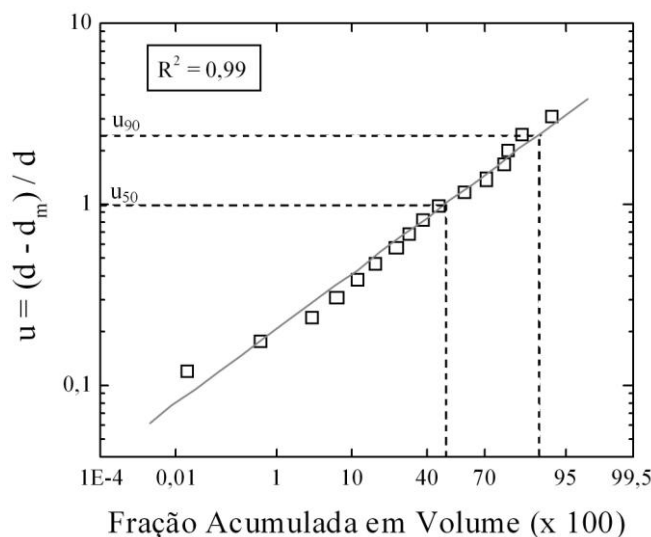


FIGURA 5.33 - Razão $(d - d_m)/d$ em função da fração volumétrica acumulada ($F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$)

Por meio do ajuste linear aos dados obtidos, podem-se obter os percentis u_{50} e u_{90} , conforme indicado na FIGURA 5.33, e, a partir desses dados, calcular os parâmetros β e δ do modelo por meios das seguintes expressões:

$$\beta = \frac{1}{u_{50}} \quad (5.5)$$

$$\delta = \frac{0,394}{\log(u_{90}/u_{50})} \quad (5.6)$$

Substituindo-se os valores dos parâmetros β , δ e d_m na EQUAÇÃO (5.3), além dos valores de d representativos de cada classe de diâmetros obtidos a partir dos dados experimentais, obtém-se o modelo para a distribuição de tamanho de glóbulos para cada condição experimental estudada. O diâmetro médio de Sauter (d_{32}) pode, então, ser calculado a partir da EQUAÇÃO (3.16) e a área interfacial específica (a_{int}) para a transferência de massa por meio da EQUAÇÃO (3.17):

$$d_{32} = \frac{d_m}{\left[1 + \beta \exp\left(1/4\delta^2\right)\right]} \quad (3.16)$$

$$a_{\text{int}} = \frac{6C_R\phi}{d_{32}} \quad (3.17)$$

Os resultados obtidos para as distribuições, incluindo os valores de diâmetro médio de Sauter e área interfacial específica, são apresentados nas FIGURAS 5.34 a 5.37.

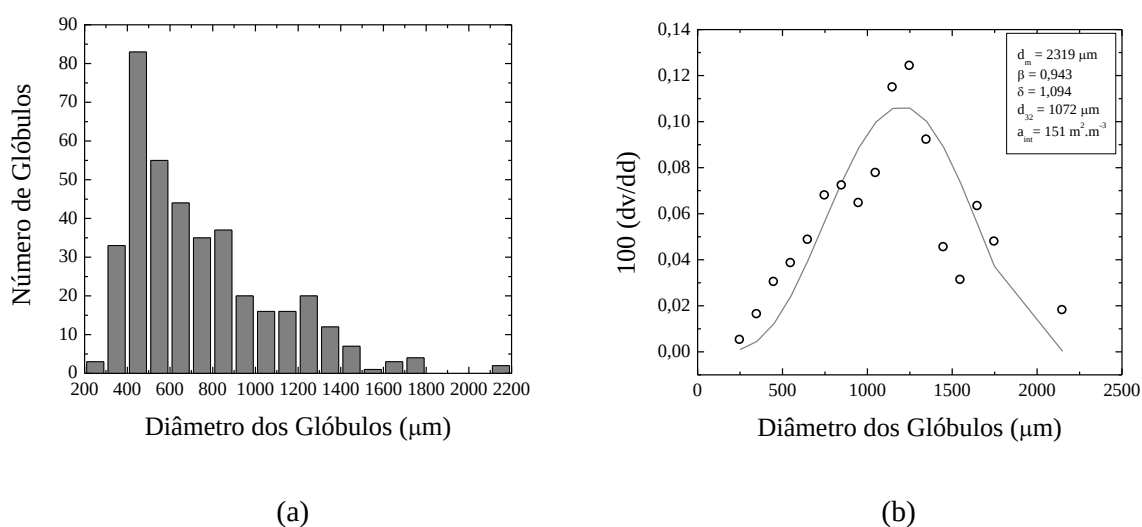


FIGURA 5.34 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota

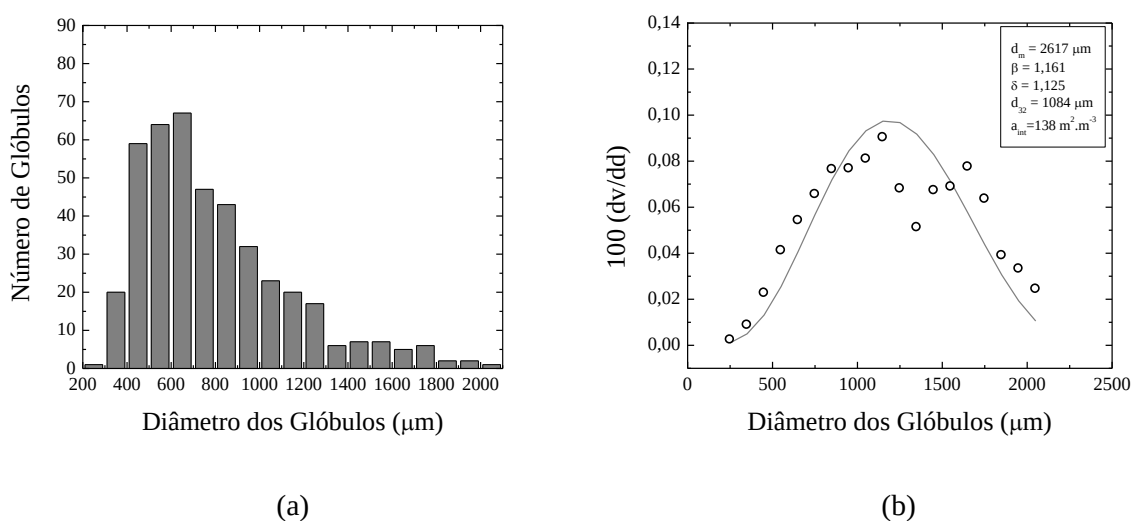


FIGURA 5.35 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota

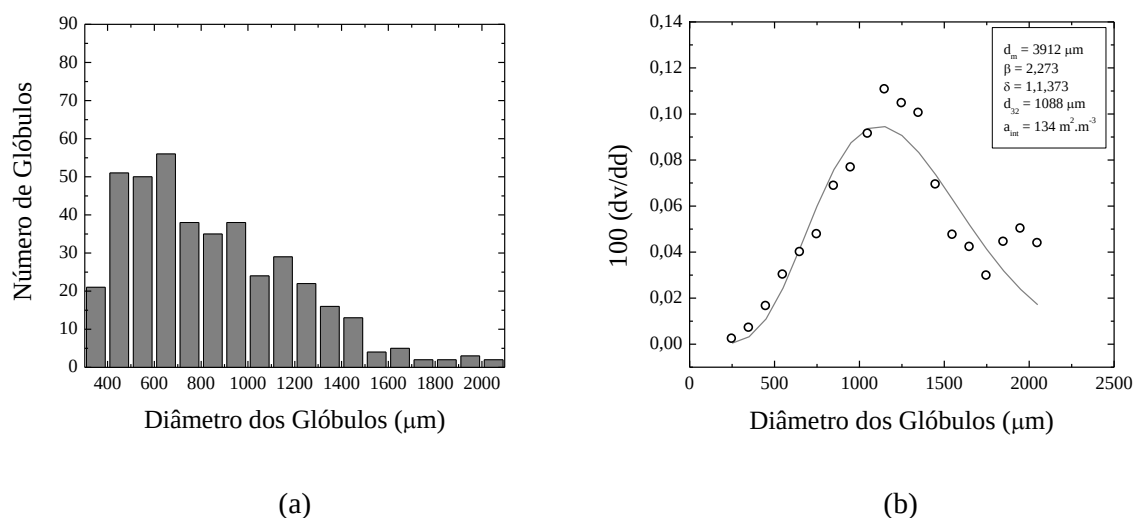


FIGURA 5.36 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota

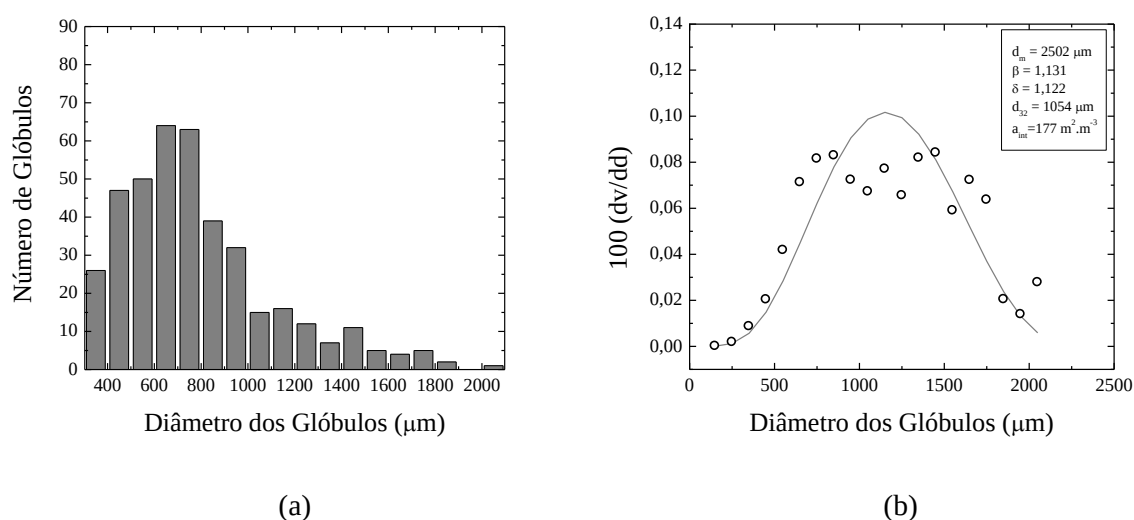


FIGURA 5.37 - Distribuição do tamanho dos glóbulos para $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$: (a) contagem dos glóbulos; (b) fração volumétrica dos glóbulos e modelagem dos dados a partir da distribuição de máximo diâmetro de gota

De acordo com os gráficos de contagem das FIGURAS 5.34 (a) a 5.36 (a), observa-se que o aumento da razão F_d/F_c , ou de forma correspondente, a diminuição da vazão de aquoso para uma vazão de emulsão constante, leva a uma distribuição menos uniforme dos glóbulos, ou seja, a polidispersão passa a apresentar um número maior de gotas com diâmetros variados.

Como os glóbulos são formados na base da coluna com diâmetro aproximadamente uniforme, as variações observadas para as dispersões podem ser provenientes dos processos de coalescência e quebra dos glóbulos, assim como das alterações nas propriedades físico-

químicas da mistura ocasionadas pela transferência de massa entre as fases, à medida que as dispersões percorrem a coluna. Nesses três casos, não foram observadas variações significativas na fração de fase dispersa retida na coluna nem na velocidade de deslizamento dos glóbulos, conforme apresentado nos gráficos das FIGURAS 5.27 e 5.28, respectivamente, condições que poderiam afetar significativamente as taxas de coalescência e quebra dos glóbulos. A transferência de massa de soluto poderia afetar a tensão interfacial e, com isso, mudar o padrão da dispersão. Contudo, para sistemas como este que utilizam tensoativos, esse efeito deve ser pouco representativo ou mesmo desprezível. Então, o comportamento observado para as dispersões mencionadas acima deve ser proveniente das alterações causadas no padrão de escoamento, ocasionadas pela diminuição da vazão de fase contínua, que levam a uma redução na turbulência no interior e alteram condições de homogeneização da mistura, alterando assim, as taxas de coalescência e quebra dos glóbulos e, consequentemente, a distribuição de diâmetro dos mesmos.

Avaliando-se agora as FIGURAS 5.36 (a) e 5.37 (a), em que se mantém a razão 1/1 constante e aumenta-se a vazão total, observa-se o efeito contrário àquele mostrado nas FIGURAS 5.34 (a) a 5.36 (a). O aumento da vazão total, mantendo-se a razão de vazões entre as fases, aumenta a velocidade de deslizamento dos glóbulos e, com isso, diminui o tempo de residência no interior da coluna, condição que deve reduzir a probabilidade de coalescência e quebra dos mesmos e, consequentemente, as variações observadas no diâmetro. Cabe ressaltar ainda que, apesar do pequeno aumento observado na fração de fase dispersa para esta condição, esse aumento foi muito discreto, de forma que não deve ter afetado significativamente o diâmetro dos glóbulos a ponto de alterar as características da dispersão. Os gráficos de contagem, para todas as condições investigadas, também indicam que os glóbulos presentes em maior proporção apresentam diâmetros que variam de 400 a 800 μm , e que os valores experimentais para o diâmetro máximo apresentam valores próximos a 2000 - 2200 μm .

Observando-se os gráficos de distribuição da fração volumétrica em função do diâmetro dos glóbulos, apresentados nas FIGURAS 5.34 (b) a 5.37 (b), pode-se afirmar que o modelo de distribuição de máximo diâmetro gota consegue descrever, de forma satisfatória, o comportamento dos dados experimentais, em todas as condições estudadas. Observa-se, também, que, apesar de haver variação nas polidispersões avaliadas, os diâmetros médios de

Sauter calculados foram muito próximos, apresentando valores entre 1.054 e 1.088 μm . Esses resultados mostram que os valores de F_d/F_c e F_t estudados afetaram mais a fração de fase dispersa do que o diâmetro médio dos glóbulos. Esse efeito é confirmado pela avaliação dos valores de área interfacial específica, que dependem tanto de d_{32} quanto de ϕ , o qual foi um pouco maior para $F_d/F_c = 1/1$ para $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$ (FIGURA 5.37 (b)), fornecendo uma área interfacial de $177 \pm 13 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ ($\phi = 6,5 \pm 0,5\%$) comparativamente às demais condições (FIGURAS 5.34 (b) a 5.36 (b)), que forneceram áreas entre 134 e 151 (± 13) $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ ($\phi = 5,1$ a $5,7 \pm 0,5\%$).

Uma vez definido o diâmetro médio dos glóbulos e feito o cálculo da área interfacial específica disponível para a transferência de massa, pode-se agora avaliar a influência das condições experimentais estudadas e dos parâmetros estimados na eficiência da unidade piloto para a extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes.

5.5.4 Avaliação das condições de extração de ácido cítrico

A extração do ácido cítrico na unidade piloto foi avaliada em cada condição experimental, realizando-se a medida da concentração do soluto na fase contínua (fase aquosa externa), em diferentes estágios de extração. Cabe ressaltar que, nesse caso, cada estágio de extração corresponde a um compartimento de mistura da coluna, definido como a região entre dois pratos perfurados.

O ponto de partida para este estudo foi a transposição das condições obtidas em escala de bancada (KONZEN, 2000), alterando-se somente a relação de fases entre a emulsão primária e a fase de alimentação, que agora passou a ser regulada pelos valores de F_d/F_c e F_t utilizados, e os tempos de residência das fases dispersa e contínua, que passaram a ser regulados pela velocidade de ascensão das gotas, ou seja, pela velocidade de deslizamento, que é função das vazões de cada fase. Com base nesses fatos, tornou-se claro que o conhecimento das condições de escoamento auxiliaria a compreender as mudanças que ocorreriam no sistema quando o processo de membranas líquidas surfatantes começasse a operar em modo contínuo. Essas mudanças foram tanto físicas quanto químicas, levando a respostas do sistema de extração, como o percentual de extração, o inchamento dos glóbulos de emulsão primária ou mesmo a ruptura destes, com valores bastante diversos das condições de bancada, a depender

da condição experimental utilizada.

Nas FIGURAS 5.38 a 5.41, são apresentados os resultados obtidos na unidade piloto em termos da concentração de ácido cítrico residual na fase aquosa contínua como uma função do número do estágio de extração e do tempo de operação da etapa de permeação do processo MLS. Nesses gráficos, também são apresentados dados relativos ao percentual de extração de ácido cítrico (Ex), à concentração final de soluto na solução de reextração – fase aquosa interna (C_{FI}), assim como o respectivo índice de enriquecimento (IE), o percentual de inchamento dos glóbulos (I) e o percentual de ruptura dos mesmos (ε). A faixa de vazões F_d/F_c escolhida para os ensaios piloto foi baseada na razão entre as fases externa aquosa/emulsão primária de 1/2 utilizada nos ensaios de bancada. Escolheu-se, portanto, a mesma condição de bancada (1/2), uma superior (1/1) e uma inferior (1/3) a esta para testes exploratórios na unidade piloto, para avaliação do comportamento do sistema.

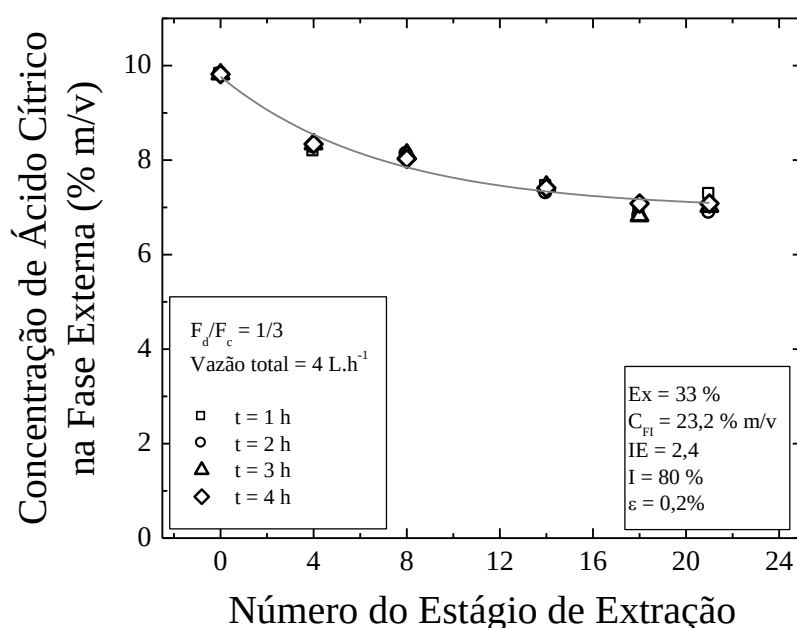


FIGURA 5.38 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$

Os resultados apresentados na FIGURA 5.38 representam um típico perfil de concentração em que há uma redução gradativa da quantidade de ácido cítrico na fase aquosa com o aumento do número de estágios de extração. Os resultados também indicam um baixo percentual de extração ($33 \pm 5\%$) para a razão de fases $F_d/F_c = 1/3$ e vazão total $F_t = 4,0 \text{ L.h}^{-1}$ utilizadas.

Esse resultado já era de certa forma esperado, pois, para a razão F_d/F_c utilizada, a quantidade de acetato de sódio presente na fase interna para efetuar a reextração do ácido cítrico extraído é insuficiente para manter a força-motriz do processo. Se, por hipótese, todo o acetato presente no sistema reagisse formando citrato de sódio; se todo o extratante adicionado, no equilíbrio, se mantivesse complexado com o ácido cítrico; e se o ácido cítrico restante na fase externa pudesse, ainda, ser extraído e reextraído sob a forma livre, de modo que a sua concentração nessa forma nas fases externa e interna se igualassem, a extração não excederia 39%, considerando-se o mesmo inchamento obtido ($I = 80 \pm 5\%$). Sob esse ponto de vista, a extração foi significativa, chegando a atingir 85% desse valor limite.

A fração de fase dispersa na mistura (ϕ) atingiu um valor igual a $5,7 \pm 0,5\%$ e a velocidade de deslizamento dos glóbulos de emulsão múltipla (v_s) chegou a $4,3 \text{ mm.s}^{-1}$, condições que podem afetar a extração, entre outros fatores, devido à influência direta na área interfacial para a transferência de massa e no tempo de residência no interior da coluna, respectivamente. Os índices de enriquecimento ($IE = 2,4 \pm 0,1$) e de inchamento (80%) foram elevados e atingiram valores próximos aos obtidos nos ensaios de bancada. O inchamento é usualmente elevado devido ao gradiente de pressão osmótica entre as fases interna e externa e quanto maior o tempo de residência, mais o fenômeno de permeação de água é favorecido. O índice de ruptura dos glóbulos de emulsão foi muito baixo, sendo igual a 0,2% (erro da ordem de 0,01%), mesmo para o elevado inchamento observado, indicando ótima estabilidade do sistema de extração no interior da coluna. Essa era uma grande preocupação, pois as condições escoamento e de cisalhamento na unidade contínua são muito diferentes das condições impostas na escala de bancada, a qual apresentou um índice de ruptura de aproximadamente 2%. No entanto, as alterações na geometria e no comportamento hidrodinâmico não chegaram a influenciar significativamente a estabilidade da emulsão múltipla e, conseqüentemente, a extração. Por fim, pode-se observar que o tempo necessário para se alcançar o regime permanente (t_{rp}) foi igual ou inferior a 1,0 h, pois os perfis de concentração se mantiveram constantes ao longo das 4 horas em que o processo ficou em operação.

Com base nesses resultados, o próximo passo consistiu em manter a razão de fases constante, aumentando-se a vazão total e observar como as demais variáveis operacionais influenciariam as respostas do sistema, uma vez que a força-motriz foi mantida constante. Os perfis de

concentração para a nova condição de vazão $F_t = 8 \text{ L.h}^{-1}$ estão apresentados na FIGURA 5.39.

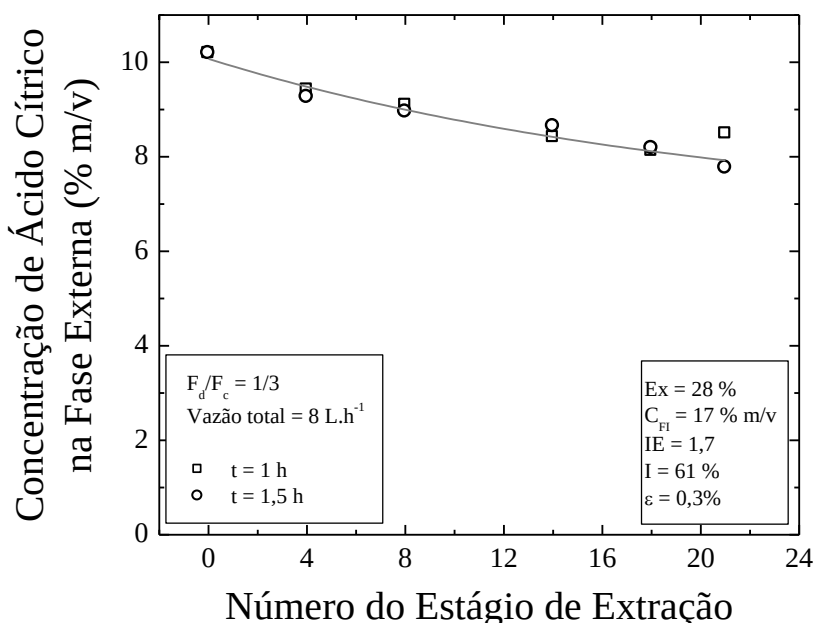


FIGURA 5.39 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 8 \text{ L.h}^{-1}$

Nesse caso, obteve-se um índice de extração ainda mais baixo ($28 \pm 5\%$), sendo o pior resultado entre as condições experimentais testadas. Com o aumento da vazão total das fases, esperava-se promover uma elevação na fração de fase dispersa em virtude do aumento da resistência oferecida pela fase contínua à passagem da fase dispersa e *vice-versa*. Essa elevação deveria contribuir para o aumento da área de contato entre as fases. Contudo, a diferença no valor da fração de fase dispersa foi pouco significativa ($0,8\%$), ou seja, ϕ igual a $6,5\%$, e o aumento das vazões diminuiu o tempo de residência das fases no interior da coluna, pois v_s passou de $4,3$ para $7,7 \text{ mm.s}^{-1}$, piorando a extração. Em decorrência disso, obteve-se um índice de enriquecimento menor ($IE = 1,7 \pm 0,1$) e, como consequência da redução do tempo de contato entre as fases, obteve-se uma redução no inchamento ($I = 61 \pm 8\%$). A quebra se manteve irrisória ($\varepsilon = 0,3\%$) e o tempo para o sistema entrar em regime permanente de operação permaneceu inalterado.

Dado o baixo índice de extração obtido para a razão $1/3$, em ambas as vazões totais avaliadas, optou-se por aumentar a razão F_d/F_c para $1/2$ e reduzir a vazão total para $3,0 \text{ L.h}^{-1}$. Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 5.40. Sob essas condições, a extração apresentou um aumento igual a 10% ($Ex = 43 \pm 5\%$) quando comparada aos resultados

apresentados na FIGURA 5.38, obtendo-se um inchamento bem mais baixo ($I = 58 \pm 4\%$), mantendo-se praticamente os mesmos índices de enriquecimento ($IE = 2,3 \pm 1\%$) e ruptura dos glóbulos ($\varepsilon = 0,4\%$).

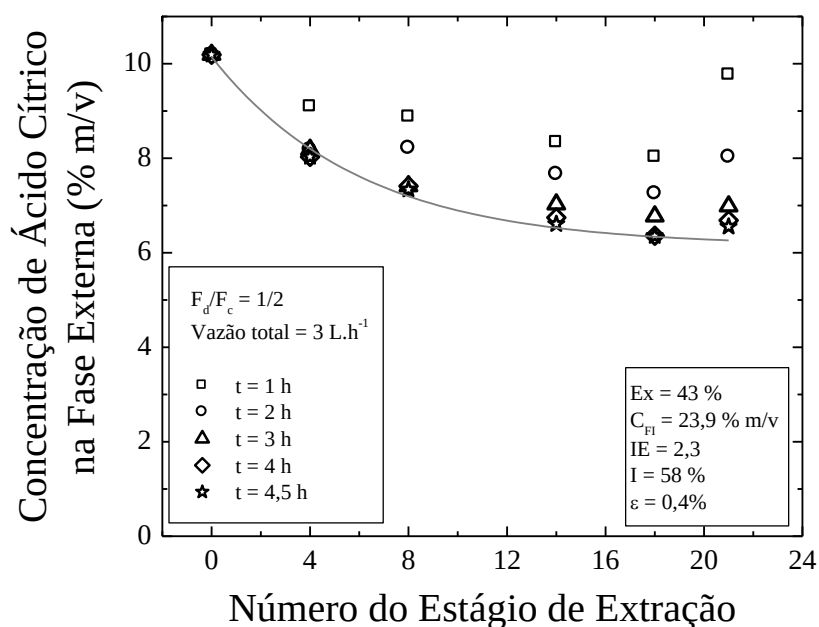


FIGURA 5.40 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/2$ e $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$

O aumento na extração observado já era esperado uma vez que a vazão de fase aquosa contínua (fase externa) diminuiu, reduzindo, consequentemente, a quantidade de ácido cítrico alimentada, mantendo-se constantes as quantidades de extratante e de solução de reextração (fase aquosa interna) para realizar a separação. Nessa nova condição de razão de fases, o máximo percentual de extração teórico, calculado segundo as suposições feitas anteriormente e para o inchamento observado ($I = 58\%$), passou a ser de 52%. Novamente, sob esse aspecto, a extração também foi significativa, chegando a praticamente 83% do valor limite. Da mesma forma que nos experimentos anteriores, a fração de fase dispersa (ϕ) foi reduzida ($5,2 \pm 0,5\%$), porém houve uma redução no inchamento, tendo como causa provável a redução na área específica para contato entre as fases, a qual passou de $151 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ ($F_d/F_c = 1/3$) para $138 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ ($F_d/F_c = 1/2$). Nesse caso, não houve variação na velocidade de deslizamento ($v_s = 4,2 \text{ mm.s}^{-1}$) e, portanto, o tempo de residência dos glóbulos no interior da coluna não deve ter sofrido alterações significativas.

Com relação ao índice de enriquecimento, não houve mudança significativa com o aumento da razão de fases de $1/3$ ($IE = 2,4 \pm 0,1$) para $1/2$ ($IE = 2,3 \pm 0,1$), apesar do aumento na extração. A causa provável para esse fato é a proximidade da condição de saturação da fase interna e/ou de equilíbrio do sistema. Se, por hipótese, não houvesse inchamento e se todo o acetato presente na fase interna reagisse com o ácido cítrico, a saturação seria atingida para concentração de íons citrato na fase interna igual a 25% m/v. Como a cinética da reação é relativamente rápida e um número considerável de estágios de extração foi utilizado, é provável que uma condição próxima ao equilíbrio tenha sido atingida para as vazões estudadas nas FIGURAS 5.38 e 5.40, indicando que o aumento no percentual de extração é proveniente do aumento no carregamento do extratante e não da reextração. Observou-se também, em função da baixa vazão, que o tempo para se atingir o regime permanente aumentou de ~ 1 h para 4 h de operação.

A partir desses resultados, optou-se por realizar um aumento ainda maior na razão de fases, adotando-se $F_d/F_c = 1/1$, e uma redução na vazão total para $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$. Os resultados estão apresentados na FIGURA 5.41.

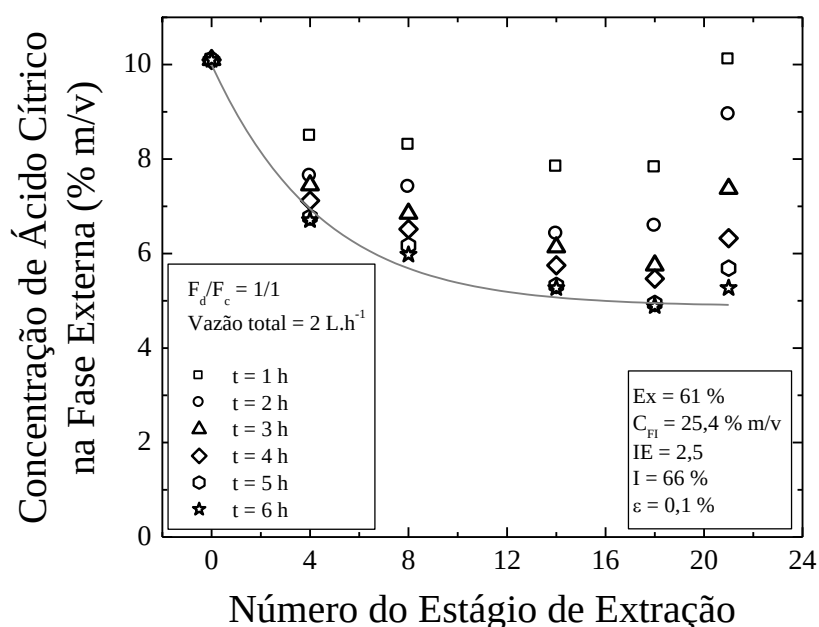


FIGURA 5.41 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$

Os resultados indicam uma melhoria significativa no percentual de extração, chegando a

aproximadamente 60% ($61 \pm 3\%$) do ácido cítrico inicialmente presente na fase de alimentação. Nesse caso, o percentual máximo de extração (teórico) é de aproximadamente 90%. Houve pequena variação no inchamento ($I = 66 \pm 4\%$), mantendo-se um índice de enriquecimento similar àqueles obtidos nos outros ensaios ($IE = 2,5 \pm 0,1$), pelos mesmos motivos anteriormente citados, e um baixo percentual de ruptura dos glóbulos de emulsão ($\varepsilon = 0,1\%$). Apesar da fração de fase dispersa na mistura ser baixa ($\phi = 5,1 \pm 0,5\%$), conforme já mencionado, o aumento da relação fase interna/fase externa favorece de forma muito significativa o aumento dos níveis de extração, decorrente da maior disponibilidade do reagente de fase interna para a reextração. Novamente aqui não houve mudança significativa na velocidade de deslizamento, não havendo, portanto, alterações significativas no tempo de residência dos glóbulos. Também é possível perceber que, devido às baixas vazões, o tempo necessário para se atingir o regime permanente é o mais longo já observado, chegando a 5 horas de operação.

Como a razão $F_d/F_c = 1/1$ apresentou resultados muito promissores para as várias respostas estudadas, foi realizado o último experimento, mantendo-se a razão de vazões constante e dobrando-se a vazão total ($F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$). Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 5.42.

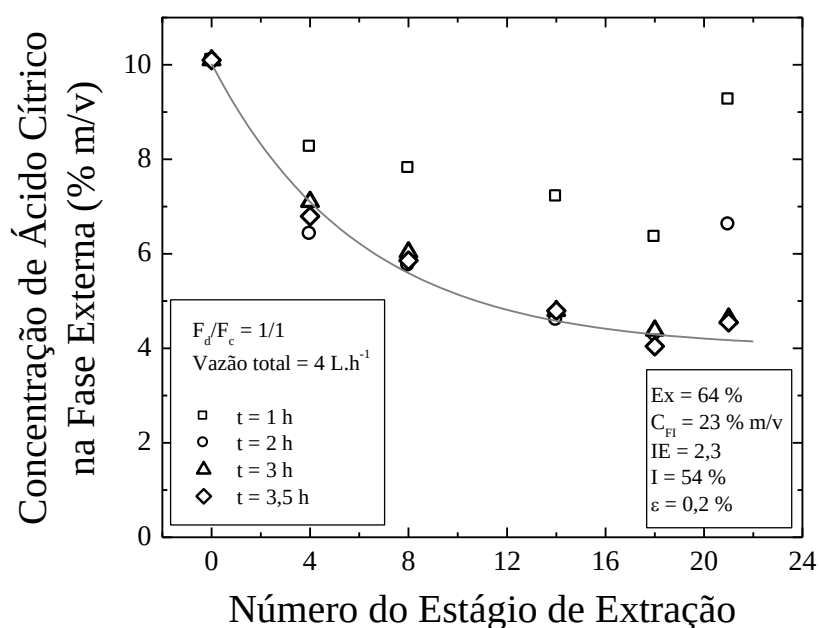


FIGURA 5.42 - Variação da concentração de ácido cítrico na fase aquosa como uma função do tempo de permeação e do número do estágio de extração. Condições experimentais: $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$

Esses resultados indicam que o aumento na vazão total favoreceu muito pouco a extração ($Ex = 64 \pm 4\%$). Apesar de ter havido um aumento na fração de fase dispersa ($\phi = 6,5 \pm 0,5\%$), assim como na área interfacial ($177 \pm 13 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), a velocidade de deslizamento ($6,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) também aumentou comparativamente à condição de $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, levando a uma diminuição no tempo de residência, desfavorecendo a extração. O inchamento ($I = 54 \pm 8\%$) e índice de enriquecimento também permaneceram quase inalterados ($IE = 2,3 \pm 0,1$) comparativamente à condição anterior. O percentual de ruptura manteve-se nos níveis esperados ($\varepsilon = 0,2\%$). O tempo gasto para se alcançar o regime foi de 2 horas de operação.

Com o objetivo de se fazer uma análise comparativa dos resultados discutidos acima, estes são apresentados na TABELA 5.3, para todas as condições de razão de vazões e vazões totais estudadas.

TABELA 5.3

Dados comparativos para os experimentos de extração de ácido cítrico na unidade piloto

F_d/F_c	$F_t (\text{L} \cdot \text{h}^{-1})$	$\phi (\%)$	$\bar{v}_s (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$a_{int} (\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3})$	$Ex (\%)$	IE	$I (\%)$	$\varepsilon (\%)$	$t_{rp} (\text{h})$
1/3	4	5,7	4,3	151	33	2,4	80	0,2	≤ 1
2/6	8	6,5	7,7	-	28	1,7	61	0,3	≤ 1
1/2	3	5,2	4,2	138	43	2,3	58	0,4	4
1/1	2	5,1	4,3	134	61	2,5	66	0,1	5
2/2	4	6,5	6,8	177	64	2,3	54	0,2	2

Observa-se, por meio dessa tabela, que quanto maior a razão entre as fases dispersa e a contínua ($F_d/F_c = 1/1$), melhores são os índices de extração, atingindo valores superiores a 60%. Isto porque quanto maior a vazão de emulsão primária relativamente à vazão de fase aquosa externa (fase contínua), maior a quantidade de extratante para promover a extração do ácido cítrico e de fase interna para reextraí-lo e armazená-lo. Em relação ao aumento da vazão total, mantendo-se fixa a razão F_d/F_c , deve-se avaliar com critério se o aumento da fração de fase dispersa (ϕ) e, conseqüentemente, da área interfacial de contato, é capaz de compensar uma possível queda na extração devido à redução no tempo de residência, decorrente do aumento da velocidade de deslizamento. Pelos resultados, observa-se que, para ambas as condições experimentais em que razões de vazões $F_d/F_c = 1/1$ e $F_d/F_c = 1/3$ foram mantidas

fixas e as vazões totais foram dobradas, com $F_t = 4 \text{ L.h}^{-1}$ e 8 L.h^{-1} , respectivamente, parece ter havido essa compensação, pois a extração variou muito pouco em ambas as situações. Cabe ressaltar que outros fatores podem, ainda, afetar o percentual de extração, destacando-se a quantidade de extratante e a força-motriz em função da quantidade de fase interna. Nesse sentido, a condição 1/1 é muito mais favorável que a condição 1/3, o que deve ser incorporado nessa análise.

A fração de fase dispersa retida na coluna (ϕ) apresentou variação muito discreta para as diversas condições estudadas, de no máximo 1,4%, conforme já explicado anteriormente. O índice de enriquecimento também foi pouco afetado, apresentando redução mais significativa para a condição $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 8 \text{ L.h}^{-1}$, devido ao baixo percentual de extração obtido nessa condição.

Com relação ao inchamento, para as condições experimentais avaliadas, obtiveram-se valores em torno de 60%, excetuando-se para a razão $F_d/F_c = 1/3$, sendo o inchamento tanto menor quanto menores forem o tempo de residência e a área de contato entre as fases. Nas condições estudadas, apesar do inchamento elevado (54 - 80%), o seu efeito no sistema ficou restrito à diluição da fase interna, não influenciando significativamente a estabilidade dos glóbulos de emulsão múltipla, uma vez que os índices de quebra apresentaram valores inferiores a 0,5%. O inchamento elevado se deve principalmente à diferença de força iônica entre as fases aquosas, mas essa resposta também é afetada pelo aumento da vazão total que, para uma mesma relação de vazões de fase dispersa e contínua (F_d/F_c), apresenta efeitos contrários. Se por um lado o aumento da vazão total diminui o tempo de residência dos glóbulos de emulsão primária no interior da seção de mistura, o que desfavorece o inchamento, essa mesma condição também produz um aumento na fração de fase dispersa (ϕ), aumentando a área interfacial para contato entre as fases, atuando no sentido de aumentar o inchamento, sendo necessário, portanto, efetuar uma avaliação conjunta de ambos os fatores para se determinar como o sistema é afetado por essa variável. Avaliando-se, agora, os dados de inchamento apresentados na tabela para as condições em que houve aumento de F_t , mantendo-se F_d/F_c constante, ou seja, para as condições 1/1 com $F_t = 2,0$ ($I = 66 \pm 4\%$) e $4,0 \text{ L.h}^{-1}$ ($I = 54 \pm 8\%$) e 1/3 com $F_t = 4,0$ ($I = 80 \pm 5\%$) e $8,0 \text{ L.h}^{-1}$ ($I = 61 \pm 8\%$), observa-se que, para ambos os casos, o inchamento diminui com o aumento da vazão total, indicando que a redução no tempo de residência foi mais influente sobre o inchamento do que o aumento da área

interfacial.

Observou-se também que o aumento de F_t afeta o tempo necessário para se alcançar o regime permanente de operação (t_{rp}), sendo este tanto menor quanto maior for a vazão total empregada. Ressalte-se que, para a relação 1/3, não pôde ser observada variação no t_{rp} provavelmente porque não foi avaliado um tempo inferior a uma hora. Certamente, o tempo para se alcançar o regime permanente de operação para $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 8,0 \text{ L.h}^{-1}$ seria inferior ao obtido para $F_d/F_c = 1/3$ e $F_t = 4,0 \text{ L.h}^{-1}$.

A partir desses resultados, acredita-se que razões de vazão maiores possam ainda ser estudadas, como $F_d/F_c = 2/1$, porém a vazão total deverá ser avaliada com cuidado, pois o aumento da proporção de orgânico (emulsão primária) no sistema pode levar a problemas de sedimentação e/ou de inundação da coluna, além dos efeitos causados na extração e inchamento já mencionados.

Para finalizar a discussão dos resultados, um gráfico contendo os coeficientes de transferência de massa e a área interfacial de contato entre as fases em função da razão de vazão utilizada é apresentado na FIGURA 5.43. Os valores dos coeficientes globais médios de transferência de massa para a fase contínua ($\bar{k}_{oc}$) foram calculados a partir do balanço de massa global na coluna, baseando-se na EQUAÇÃO (3.23), utilizada para a extração por solvente. Cabe ressaltar que, para o sistema de membranas líquidas surfatantes, algumas considerações foram feitas para se poder determinar o valor de $\bar{k}_{oc}$ para a coluna como um todo, chegando-se à seguinte expressão:

$$\bar{k}_{oc} = \frac{F_{c0}C_0^{III} - F_{cs}C_s^{III}}{a_{int} \cdot A \cdot h_{col}(C_s^{III} - C_s^*)} \quad (5.7)$$

Lembrando, tem-se que a_{int} é a área interfacial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) para a transferência de massa, A é a área da seção transversal da coluna (m^2), h_{col} é a altura da seção de mistura (m), F_c é vazão volumétrica de fase contínua ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), C_s^{III} é a concentração de ácido cítrico na fase contínua na saída da coluna ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_0^{III} é a concentração de ácido cítrico na entrada da coluna ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e C_s^* é a concentração de ácido cítrico na fase contínua na condição de equilíbrio, na saída da coluna ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

A primeira suposição adotada para o cálculo de $\bar{k}_{oc}$ foi o de que, no caso das membranas líquidas surfatantes, a concentração de equilíbrio C_s^* pode ser considerada nula, assumindo-se que todo o ácido cítrico extraído para a fase orgânica é prontamente reextraído para a fase interna. Uma segunda simplificação foi ainda feita para se efetuar o cálculo do coeficiente de transferência médio para a coluna como um todo e não para cada estágio, devido às variações na taxa de alimentação de fase externa contínua para cada estágio, as quais são decorrentes do inchamento da emulsão primária ao longo da coluna. Como o inchamento para cada condição experimental estudada só pôde ser determinado ao final do processo de extração, a EQUAÇÃO (5.7) foi expressa em termos das vazões de fase contínua externa de alimentação (F_{c0}) e de saída (F_{cs}) da coluna, das concentrações de soluto na entrada (C_0^{III}) e na saída (C_s^{III}) da mesma, e da altura total da coluna (h_{col}) e não de cada compartimento (h_c).

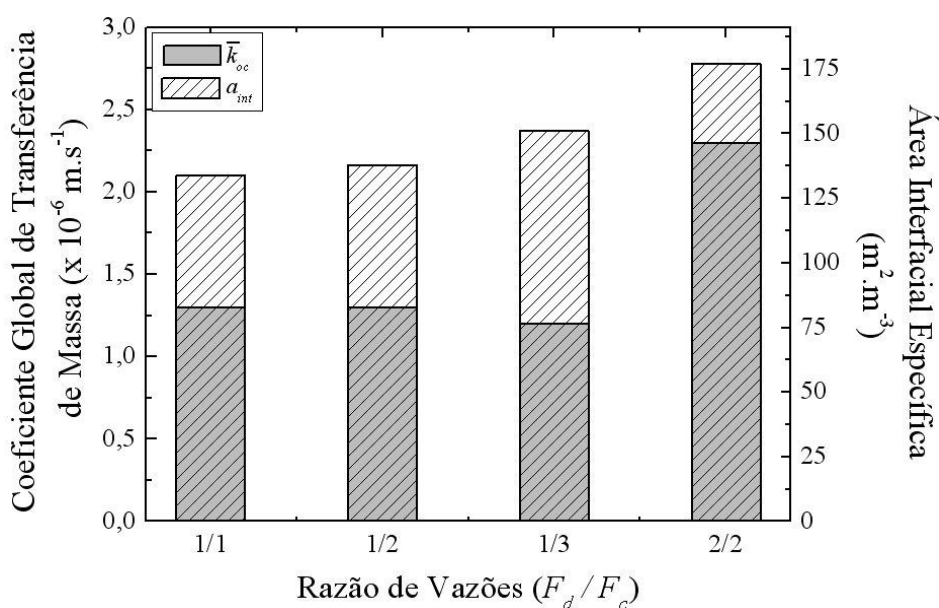


FIGURA 5.43 - Variação do coeficiente de transferência de massa da fase contínua e da área interfacial específica como uma função da razão F_d/F_c

Por meio da FIGURA 5.43, observa-se que $\bar{k}_{oc}$ permanece praticamente inalterado ($\bar{k}_{oc} \sim 1,3 \pm 0,6 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$) para as razões de vazão iguais a 1/1, 1/2 e 1/3, havendo também pouca diferença nas áreas interfaciais de contato, as quais variaram de 134 a $151 \pm 13 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Apesar da extração aumentar progressivamente com o aumento da razão de vazões, conforme observado anteriormente, aumentando a diferença de concentração do soluto na saída da coluna relativamente à composição de alimentação, as taxas de transferência de massa também são afetadas pelas as vazões de alimentação da fase contínua, as quais foram

reduzidas progressivamente de 3,0 para 1,0 L.h⁻¹. Essa influência pode ser claramente observada para a razão de fases 2/2 relativamente à 1/1, em que $\bar{k}_{oc}$ praticamente dobra ($2,3 \pm 0,4 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$) quando o dobro da vazão de fase contínua é utilizada, mantendo-se a mesma razão $F_d/F_c = 1/1$ e praticamente o mesmo percentual de extração ($Ex \sim 60\%$). Nesse caso ($F_d/F_c = 2/2$), também é importante ressaltar o aumento da área interfacial, qual passou de $134 \pm 13 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ ($F_d/F_c = 1/1$) para $177 \pm 13 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$, parâmetro que também afeta o coeficiente de transferência de massa.

A partir da análise de resultados feita até então, fica claro que a condição experimental $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 4,0 \text{ L.h}^{-1}$ é a mais favorável para as várias respostas avaliadas. Contudo, devido à maior proporção de emulsão primária na mistura e fluxo mais elevado, durante a operação foram observados problemas de decantação e separação das fases no sedimentador de topo, havendo a formação de grande volume de espuma, sendo necessária a sua remoção durante a realização do experimento para evitar a inundação no sedimentador. O registro das imagens da dispersão também foi prejudicado devido ao elevado número de glóbulos presentes em cada estágio de mistura, dificultando a determinação do diâmetro médio dos mesmos.

A condição $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2,0 \text{ L.h}^{-1}$ também apresentou resultados muito promissores e não apresentou qualquer dificuldade quanto ao escoamento no interior ou na etapa de decantação. Como a fração de fase dispersa foi um pouco mais baixa do que a obtida para a vazão total $4,0 \text{ L.h}^{-1}$, a distribuição dos glóbulos foi mais esparsa e, com isso, foi possível obter melhores condições de contraste durante o registro das imagens, facilitando, posteriormente, o tratamento de dados para a obtenção do diâmetro médio. Com base nesses fatos, dentre as condições experimentais investigadas neste estudo, a condição $F_d/F_c = 1/1$ e $F_t = 2,0 \text{ L.h}^{-1}$ foi definida, a princípio, como a mais indicada à separação de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes. A condução de réplicas para a avaliação da reprodutibilidade dos experimentos e a avaliação da reutilização da fase membrana (reciclo da fase orgânica) ainda não foi conduzida, sendo, no entanto, necessária para definir a variabilidade do processo e uma possível perda de eficiência pelo uso da fase orgânica já carregada com o soluto. Esses fatores podem influenciar não só na eficiência de separação como também na definição das condições operacionais limites.

De um modo geral, os resultados obtidos na unidade piloto para a separação de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes se mostraram promissores, apresentando um percentual de extração de aproximadamente 60%, baixo índice de ruptura dos glóbulos de emulsão múltipla e boas condições de controle das variáveis operacionais estudadas. O comportamento do sistema na unidade piloto foi similar ao observado em escala de bancada, o que permitiu a obtenção de bons resultados de extração com a execução de um número reduzido de ensaios na escala contínua. Além disso, foi possível alterar as condições de força-motriz do sistema, as quais são bastante restritas para a escala de bancada, permitindo a avaliação de condições mais favoráveis à extração do ácido cítrico. Cabe, ainda, a realização de um estudo mais amplo em relação às diversas variáveis que afetam esse sistema, sendo, contudo, possível demonstrar a partir deste trabalho a viabilidade técnica do processo de extração de ácido cítrico por MLS em escala piloto. No entanto, o objetivo primeiro deste trabalho, que foi o projeto e montagem da unidade piloto para operar um sistema de membranas líquidas surfatantes, foi plenamente alcançado. Utilizando-se um sistema já conhecido, o sistema de extração de ácido cítrico por MLS conduzido previamente em bancada, foi possível demonstrar a adequação do projeto dos elementos internos da coluna, assim como o projeto do coalescedor eletrostático e adaptação do emulsificador de alto cisalhamento à operação contínua do sistema de membranas líquidas surfatantes.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho de tese teve como objetivos principais o projeto e a montagem de uma unidade piloto, contendo uma coluna mecanicamente agitada similar à Kühni, para operar um sistema de membranas líquidas surfatantes, além do estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa nessa coluna aplicado à separação de ácido cítrico.

O primeiro resultado deste trabalho foi, portanto, a montagem de uma unidade piloto para operação contínua do processo de extração por membranas líquidas surfatantes. Para tal, foram realizados:

- projeto, confecção e caracterização de partes mecânicas da coluna, além de sua montagem. A montagem da coluna com os elementos internos projetados possibilitou a condução da etapa de permeação;
- projeto e montagem do sistema de aquisição de imagem, composto pelo compensador de curvatura, fontes de iluminação, tripés e câmera fotográfica, que viabilizou o registro de imagens da dispersão durante a operação da coluna;
- seleção do homogeneizador VitaPrep 3, um homogeneizador de alto cisalhamento capaz de formar emulsões com a estabilidade necessária e diâmetros de gotas compatíveis àquelas utilizadas no processo de extração por membranas líquidas surfatantes, que viabilizou a execução da etapa de emulsificação desse processo em modo contínuo. Para esse equipamento, uma rotação de aproximadamente 6.000 rpm e tempo de residência de 5 minutos foram suficientes para produzir gotículas de fase aquosa com diâmetros na faixa desejada de 1 - 10 μm ;
- projeto, confecção e medição do desempenho do coalescedor eletrostático contínuo, o qual apresentou eficiência de separação de aproximadamente 90%, empregando-se frequências da ordem de 5 kHz, para as emulsões utilizadas na extração de ácido cítrico.

A partir do estabelecimento das condições de pré-operação da coluna, foi possível definir condições adequadas de escoamento e transferência de massa para conduzir a extração de ácido cítrico a partir de soluções sintéticas. As principais conclusões deste estudo foram:

- o aumento da vazão de fase aquosa contínua tende a aumentar a fração de fase dispersa na mistura (ϕ), o que eleva a área de contato entre as fases. No entanto, o aumento da proporção

de fase aquosa em relação à fase orgânica reduz os níveis de extração em função da diminuição da capacidade de reextração do ácido cítrico pela fase interna;

- a fração de fase dispersa na mistura (ϕ) permaneceu aproximadamente constante com o aumento de F_d/F_c e apresentou um pequeno acréscimo com o aumento da vazão total F_t (2 para 4 L.h⁻¹), para uma razão de fases fixa (1/1);
- a velocidade de deslizamento das gotas se mostrou mais sensível à variação na vazão de fase dispersa do que de fase contínua, como esperado, tornando-se mais elevada com o aumento de F_d , o que pode afetar a extração, uma vez que leva a uma redução no tempo de residência dos glóbulos na coluna;
- altas razões F_d/F_c forneceram melhores condições de extração devido ao aumento da capacidade de extração do sistema (aumento da fração de fase dispersa e da área de contato entre as fases). Essa capacidade tornou-se ainda maior com o aumento da vazão total, mantendo-se a razão de fases constante, mas houve uma redução no tempo de residência e começaram a surgir problemas de decantação no sedimentador de topo devido ao aumento do volume de fases;
- o diâmetro médio dos glóbulos de emulsão múltipla permaneceu praticamente inalterado, assumindo valores de aproximadamente 1,0 mm, para a faixa de vazões totais e razões F_d/F_c estudadas;
- a melhor condição de extração, levando-se em consideração as restrições devidas ao escoamento, foi obtida para a razão $F_d/F_c = 1/1$ e vazão total $F_t = 2 \text{ L.h}^{-1}$. Nessa condição, foi possível recuperar em torno de 60% do ácido cítrico presente na fase de alimentação, obtendo-se um índice de enriquecimento igual a 2,5, inchamento de 66% e quebra inferior igual a 0,1%. As demais variáveis do sistema, como o pH da fase contínua (1,5), a composição das fases de alimentação (solução de ácido cítrico 10% m/v), fase membrana (20% m/m de Alamine 336, 2% m/m de Infineum C9268 e 78% ExxsolTM D 240/280) e fase interna (solução de acetato de sódio 4 mol.L⁻¹ e íons Li⁺ 0,1 mol.L⁻¹), a temperatura (ambiente), proporção entre fase membrana e fase interna (3/1) e velocidade de agitação da mistura (145 rpm) foram definidas a partir de um estudo de bancada realizado anteriormente (KONZEN, 2000).

Para finalizar as conclusões, é importante salientar que a transposição do estudo de bancada para a unidade piloto contínua foi de fácil execução, sendo necessários poucos ensaios para se obter uma extração de 60% e se avaliar, de forma preliminar, a influência da vazão sobre o escoamento e a transferência de massa. Este estudo corrobora os resultados obtidos em

bancada quanto ao potencial de aplicação da técnica, demonstrando, adicionalmente, a viabilidade de utilização do processo de membranas líquidas surfatantes em modo contínuo, do ponto de vista operacional. A otimização do sistema ainda não foi feita, mas pelos resultados já obtidos, acredita-se que uma extração mais elevada poderá ser obtida utilizando-se uma razão $F_d/F_c = 2/1$, devido ao aumento da força-motriz, mantendo-se os 20 estágios de extração, caso não haja problemas de escoamento, como emulsificação da fase contínua ou inundação da coluna.

7 PERSPECTIVAS

O presente trabalho tem amplas opções de desenvolvimento, tanto no que se refere à parte de equipamentos quanto à de operação e otimização do sistema estudado.

No que se refere à parte de projeto e caracterização de equipamentos/dispositivos, sugerem-se:

- a avaliação de alterações no projeto dos impelidores para melhoria das condições de dispersão. Como exemplo, propõe-se a utilização de pás curvas ao invés de retas nos impelidores;
- com relação ao coalescedor eletrostático, um estudo mais amplo do efeito da frequência sobre a eficiência de separação das emulsões, sendo também necessário avaliar se há alguma influência da forma de onda no processo de coalescência eletrostática;
- o aprimoramento do projeto do compensador de curvatura para melhoria das condições de contraste, iluminação e, principalmente, de deslocamento do dispositivo ao longo da coluna, para facilitar o registro das imagens da dispersão em diversos pontos do contator;
- melhoria do projeto do sensor de nível da interface para aumentar a mobilidade do dispositivo ao longo do sedimentador de topo e permitir um ajuste mais refinado do nível desejado;
- utilização de uma iluminação mais intensa e/ou mais difusa para melhorar as condições de detecção da fonte de luz.

Com relação à operação da coluna e à otimização da extração de ácido cítrico pela técnica de membranas líquidas surfatantes, algumas possibilidades levantadas são:

- avaliação do uso de uma razão volumétrica de fases $F_d/F_c = 2/1$, partindo-se de uma vazão total mínima igual a $F_t = 3 \text{ L.h}^{-1}$;
- investigação de outras vazões totais, se a extração e as condições de escoamento forem favoráveis, até a determinação da condição de inundação e/ou emulsificação da fase externa;
- utilização de um sedimentador de topo maior, de forma a possibilitar a utilização de uma maior vazão de fase dispersa nos experimentos e, com isso, uma faixa mais ampla de fração de fase dispersa para obtenção de vários pontos experimentais para definição do valor da velocidade característica;

- realização de ensaios com o reaproveitamento da fase orgânica na etapa de emulsificação para avaliar sob quais condições essa fase pode ser reciclada e os possíveis efeitos na eficiência de separação do processo;
- realização de ensaios para avaliação da seletividade do sistema proposto utilizando mosto fermentado filtrado ou solução sintética com composição similar ao mosto;
- na melhor condição de operação, realização de experimentos em réplica para avaliar a reprodutibilidade do processo e determinar experimentalmente a condição limitante de escoamento, e também realização de ensaios com traçador para a determinação dos coeficientes de mistura axial, de forma a incorporá-los aos balanços globais de massa para melhoria das estimativas dos coeficientes de transferência de massa da fase contínua;
- automatização do sistema de alimentação e de controle de operação da coluna mecanicamente agitada;
- avaliação da mesma operação em coluna RDC (*Rotating-Disk Contactor*), a título de comparação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSEN, F. Hough Circle Detection: software livre, 2009. Disponível em: <<http://sourceforge.net/projects/circledetection/>>.
2. BAILES, P. J., GLEDHILL, J., GODFREY, J. C., SLATER, M. J. Hydrodynamic Behaviour of Packed, Rotating Disc and Kühni Liquid/Liquid Extraction Columns. *Chem. Eng. Res. Des.*, v.64, p.43-55, 1986.
3. BARENSCHEE, T., SCHEPER, T., SCHÜGERL, K. An Integrated Process for the Production and Biotransformation of Penicillin. *Journal of Biotechnology*, v.26, p.143-154, 1992.
4. BIBAUD, R. E., TREYBAL, R. E. Axial Mixing and Extraction in Mechanically Agitated Liquid Extraction Tower. *AIChE Journal*, v.12, n.3, p.472-477, 1966.
5. BOEY, S. C., GARCIA DEL CERRO, M. C., PYLE, D. L. Extraction of Citric Acid by Liquid Membrane Extraction. *Chem. Eng. Res. Des.*, v.65, p.218-223, 1987.
6. BREEMBROEK, G. R. M., WITKAMP, G. J., VAN ROSMALEN, G. M. Design and Testing of an Emulsion Liquid Membrane Pilot Plant. *Separation Science and Technology*, v.35, n.10, p.1539-1571, 2000.
7. BREYSSE, J., BÜHLMANN, U., GODFREY, J. C. Axial Mixing Characteristics of Industrial and Pilot Scale Kühni Columns. In: International Solvent Extraction Conference – ISEC’83, Denver, 1983. New York: American Institute of Chemical Engineers – *AIChE Symposium Series*, v.80, n.238, 1984.
8. CARVALHO, A. L. Estudo da Remoção de Fenilalanina pela Técnica das Membranas Líquidas Surfatantes, Utilizando D2EHPA como Extrator, Visando a Produção de um Concentrado Protéico para a Dieta de Fenilcetonúricos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 116p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
9. CAVERS, S. D. Nonmechanically Agitated Contactors. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.319-341.

10. CORREIA, P. F. M. M., CARVALHO, J. M. R. Recovery of Phenol from Phenolic Resin Plant Effluents by Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, v.225, p.41-49, 2003.
11. DAS, C., RUNGTA, M., ARYA, G., DASGUPTA, S., DE, S. Removal of Dyes and their Mixtures from Aqueous Solution Using Liquid Emulsion Membrane. *Journal of Hazardous Materials*, v.159, p.365-371, 2008.
12. DEL CERRO, C., BOEY, D. Liquid Membrane Extraction. *Chem. Ind.*, p.681, 7 Nov., 1988.
13. DJENOUHAT, M., HAMDAOUI, O., CHIHA, M., SAMAR, M. H. Ultrasonication-Assisted Preparation of Water-in-Oil Emulsions and Application to the Removal of Cationic Dyes from Water by Emulsion Liquid Membrane Part 2. Permeation and Stripping. *Separation and Purification Technology*, v.63, p.231-238, 2008.
14. DONGAONKAR, K. R., PRATT, H. R. C., STEVENS, G. W. Mass Transfer and Axial Dispersion in a Kühni Extraction Column. *AIChE Journal*, v.37, n.5, p.694-704, 1991.
15. DRAXLER, J., MARR, R. Osmoseeffekte beim Stofftransport durch flüssige Membranen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* v.86, p.64-68, 1982.
16. DRAXLER, J., MARR, R. Emulsion Liquid Membranes for Waste Water Treatment. In: SEKINE, T. (Ed.). *Proceedings of the ISEC' 90*. Kyoto: Elsevier Science Publishers, p.37-48, 1992.
17. DRAXLER, J., MARR, R. Design Criteria for Electrostatic Deemulsifiers. *International Chemical Engineering*, v.33, n.1, p.1-7, 1993.
18. DZYGIEL, P., WIECZOREK, P. Extraction of Amino Acids with Emulsion Liquid Membranes Using Industrial Surfactants and Lecithin as Stabilisers. *Journal of Membrane Science*, v.172, p.223-232, 2000.
19. EKLUND, B., RINGBOM, A. *Finska Kemistsamfundets Medd.*, v.71, p.53, 1962 apud HAMON, M., HOPPENOT, A., GUERNET, M. Dosage Potentiométrique des Citrates par le Cuivre. *Annales pharmaceutiques françaises.*, v.30, n.9, p.595-600, 1972.

20. EL-HAZEK, N. T., EL SAYED, M. S. Direct uranium extraction from dihydrate and hemi-dihydrate wet process phosphoric acids by liquid emulsion membrane. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.257, n.2, p.347-352, 2003.
21. EL-SAID, N., EL-SHEREF, E., BORAI, E. Modeling of Transport of Cs (137) by Emulsion Liquid Membrane (18C6) in Xylene Promoted by Ephedrine Hydrochloride in Stripping Phase. *Journal of Membrane Science*, v.211, p.183-191, 2003.
22. GAYLER, R., PRATT, H. R. C. Part II. Hold-up and Pressure Drop in Packed Columns, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v.29, p.110-125, 1951.
23. GODFREY, J. C., SLATER, M. J. Slip Velocity Relationships for Liquid-Liquid Extraction Columns. *Trans. IChemE.*, v.69, Part A, p.130-141, 1991.
24. GODFREY, J. C., SLATER, M. J. (Ed.). *Liquid-Liquid Extraction Equipment*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 772p.
25. GOLDMANN, G. *Ermittlung und Interpretation von Kennlinienfelder einer gerührten Extraktionskolonne*. München: Technische Universität München, 1986 (Ph.D. Thesis) apud KUMAR, A., HARTLAND, S. A Unified Correlation for the Prediction of Dispersed-Phase Hold-Up in Liquid-Liquid Extraction Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.3925-3940, 1995.
26. GOSWAMI, A. N., GUPTA, T. C. S. M., SHARMA, S. K., SHARMA, A. Unsteady-State Modeling and Analysis for Liquid Surfactant Membrane Hydrocarbon Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.634-640, 1993.
27. GRAFFMANN, VON G., DOMELS, H., STRÄTER, M. L. Schnelle Bestimmung von Citratat in Wasch- und Reinigungsmitteln durch Titration mit Cu-Lösung. *Fette Seifen Anstrichmittel*, v.76, n.5, p.218-220, 1974.
28. GROOTHUIS, H., ZUIDERWEG, F. J. Influence of Mass Transfer on Coalescence of Drops. *Chemical Engineering Science*, v. 12, n.4, p.288-289, 1960.
29. GÜREL, L., ALTAŞ, L., BÜYÜKGÜNGÖR, H. Removal of Lead from Wastewater Using Emulsion Liquid Membrane Technique. *Environmental Engineering Science*, v.22, n.4, p.411-420, 2005.

30. HABAKI, H., EGASHIRA, R., STEVENS, G. W., KAWASAKI, J. A Novel Method Improving Low Separation Performance for W/O/W ELM Permeation of Erythromycin. *Journal of Membrane Science*, v.208, p.89-103, 2002.
31. HAMON, M., HOPPENOT, A., GUERNET, M. Dosage Potentiométrique des Citrates par le Cuivre. *Annales pharmaceutiques françaises.*, v.30, n.9, p.595-600, 1972.
32. JUANG, R.-S., WANG, Y.-Y. Amino Acid Separation with D2EHPA by Solvent Extraction and Liquid Surfactant Membranes. *Journal of Membrane Science*, v.207, p.241-252, 2002.
33. KATAOKA, T., NISHIKI, T., OSAKI, K., MUTO, A. A Practical Process for Phenol Removal with Liquid Surfactant Membrane Permeation Column. *Separation Science and Technology*, v.32, n.8, p.1447-1462, 1997.
34. KATAOKA, T., NISHIKI, T., YAMAUCHI, M. A Simulation for Liquid Surfactant Membrane Permeation in a Continuous Countercurrent Column. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.20, n.4, p.410-415, 1987.
35. KEDARI, C. S., PANDIT, S. S., CHOWTA, S. D., JAMBUNATHAN, U. Recovery of Plutonium(IV) from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane Containing 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester as Ion Transporter. *Separation Science and Technology*, v.40, n.12, p.2509-2526, 2005.
36. KENTISH, S. E., STEVENS, G. W., PRATT, H. R. C. Estimation of Coalescence and Breakage Rate Constants within a Kühni Column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, p.1099-1106, 1998.
37. KIM, J. K., KIM, W. S. The Enrichment of L-phenylalanine Using the Continuous Multistage Pulsed Stirred Column of (W/O)/W Emulsion Liquid Membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.4, n.2, p.105-112, 1998.
38. KINUGASA, T., WATANABE, K., UTUNOMIYA, T., TAKEUCHI, H. Modeling and Simulation of Counterflow (W/O) Emulsion Spray Columns for Removal of Phenol from Dilute Aqueous Solutions. *Journal of Membrane Science*, v.102, p.177-184, 1995.
39. KONZEN, C. *Estudo da Técnica de Extração por Membranas Líquidas Surfatantes Aplicada à Separação de Ácido Cítrico*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2000. 169p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

40. KÜHNI. *Folha de Especificação do Produto*. Allschwil, 1991.
41. KÜHNI. *Liquid-Liquid Extraction*. Allschwil, 2000.
42. KULKARNI, P. S., KALYANI V., MAHAJANI V. V. Removal of Hexavalent Chromium by Membrane-Based Hybrid Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.46, n.24, p.8176-8182, 2007.
43. KUMAR, A. *Hydrodynamics and Mass Transfer in Kühni Extractor*. Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), 1985 (Dissertation) apud WEISS, J., STEINER, L., HARTLAND, S. Determination of Actual Drop Velocities in Agitated Extraction Columns. *Chemical Engineering Science*, v.50, n.2, p.255-261, 1995.
44. KUMAR, A., HARTLAND, S. Empirical Prediction of Operating Variables. In: GODFREY, J. C., SLATER, M. J. (Ed.). *Liquid-Liquid Extraction Equipment*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 772p.
45. KUMAR, A., HARTLAND, S. A Unified Correlation for the Prediction of Dispersed-Phase Hold-Up in Liquid-Liquid Extraction Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, p.3925-3940, 1995.
46. KUMAR, A., HARTLAND, S. Unified Correlations for the Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.2682-2695, 1996.
47. KUMAR, A., HARTLAND, S. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid-Liquid Extraction Columns. *Trans. IChemE.*, v.77, part A, p.372-384, 1999.
48. KUMBASAR, R. A. Extraction and Concentration Study of Cadmium from Zinc Plant Leach Solutions by Emulsion Liquid Membrane Using Trioctylamine as Extractant. *Hydrometallurgy*, v.95, p.290–296, 2009.
49. KUMBASAR, R. A., TUTKUN, O. Selective Separation of Gallium from Acidic Leach Solutions by Emulsion Liquid Membranes. *Separation Science and Technology*, v.41, p.2825-2847, 2006.
50. KUMBASAR, R. A., TUTKUN, O. Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile Carrier. *Desalination*, v.224, p.201-208, 2008.

51. LADDHA, G. S., DEGALEESAN, T. E. Dispersion and Coalescence. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.125-149.
52. LEE, S. C. Continuous Extraction of Penicillin G by Emulsion Liquid Membranes with Optimal Surfactant Compositions. *Chemical Engineering Journal*, v.79, p.61-67, 2000.
53. LEE, S. C., LEE, K. H., HYUN, G. H., LEE, W. K. Continuous Extraction of Penicillin G by an Emulsion Liquid Membrane in a Countercurrent Extraction Column. *Journal of Membrane Science*, V.124, p.43-51, 1997.
54. LEE, S. C., LEE, H. K. Development of and Emulsion Liquid Membrane System for Extraction of Neutral Species. *Journal of Membrane Science*, v.264, p.13-19, 2005.
55. LEE, S. C. Kinetics of Reactive Extraction of Penicillin G by Amberlite LA-2 in Kerosene. *AIChE Journal*, v.50, n.1, p.119-126, 2004.
56. LEWIS, J. B., PRATT, H. R. C. Oscillating Droplets. *Nature*, v.171, n.4365, p.1155-1156, 1953 apud PRATT, H. R. C., STEVENS, G. W. Selection, Design, Pilot-Testing and Scale-up of Extractin Equipment. In: THORNTON, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*. Oxford: Clarendon Press, 1992. p.492-589.
57. LI, N. N., Separating Hydrocarbons with Liquid Membranes, U. S. Patent 3, 410, 794, 1968.
58. LI, N. N. Separation of Hydrocarbons by Liquid Membrane Permeation. *Ind. Eng. Chem. Des. Develop.*, v.10, n.2, p.215-221, 1971.
59. LI, N. N., CAHN, R. P., NADEN, D., LAI, R. W. M. Liquid Membrane Processes for Copper Extraction. *Hydrometallurgy*, v.9, n.3, p.277-305, 1983.
60. LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.125-149.
61. LOGSDAIL, D. H., SLATER, M. J. Pulsed Perforated-Plate Columns. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.355-372.

62. LUAN, J., PLAISIER, A. Study on Treatment of Wastewater Containing Nitrophenol Compounds by Liquid Membrane Process. *Journal of Membrane Science*, v.229, p.235-239, 2004.
63. MANZAK, A., TUTKUN, O. Extraction of Citric Acid Through an Emulsion Liquid Membrane Containing Aliquat 336 as Carrier. *Separation Science and Technology*, v.39, n.10, p.2497-2512, 2004.
64. MARR, R., KOPP, A. Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models. *International Chemical Engineering*, v.22, n.1, p.45-52, 1982.
65. MARR, R., BART, H. J., DRAXLER, J. Liquid Membrane Permeation. *Chemical Engineering and Processing*, v.27, n.1, p.59-64, 1990.
66. MARR, R., DRAXLER, J. Applications. In: HO, W. S. W., SIRKAR, K. K. (Ed.) *Membrane Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992 apud CORREIA, P. F. M. M., CARVALHO, J. M. R. Recovery of Phenol from Phenolic Resin Plant Effluents by Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, v.225, p.41-49, 2003.
67. MARR, R., PRÖTSCH, M., BOUVIER, A., DRAXLER, J., KRIECHBAUMER, A. Kontinuierliche Versuche zur Flüssig-Membran-Permeation in einer Pilot-Anlage. *Chem.-Ing.-Tech.*, v.55, n.4, p.328-329, 1983.
68. MATULEVICIUS, E. S., LI, N. N. Facilitated Transport Through Liquid Membranes. *Separation and Purification Methods*, v.4, n.1, p.73-96, 1975.
69. MATSUMOTO, M., EMA, K., KONDO, K., NAKASHIO, F. Copper Extraction with Liquid Surfactant Membrane in Mixco Extractor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.23, n.4, p.402-407, 1990.
70. MENDES, E. G., KONZEN, C., SALUM, A., MIRANDA, T. L. S. Estudo de Caracterização do Sistema de Extração de Ácido Cítrico por Membranas Líquidas Surfatantes. *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2002*. Natal: Abeq, 2002.
71. MÍŠEK, T. General Hydrodynamic Design Basis for Columns. In: GODFREY, J. C., SLATER, M. J. (Ed.). *Liquid-Liquid Extraction Equipment*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 772p.

72. MÍŠEK, T. e MAREK, J. Asymmetric Rotating Disk Extractor. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.407-417.

73. MÖGLI, A., BÜHLMANN, U. The Kühni Extraction Column. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.441-447.

74. MOK, Y. S., LEE, W. K., LEE, Y. K. Modeling of Liquid Emulsion Membranes Facilitated by Two Carriers. *Chemical Engineering Journal*, v.66, p.11-20, 1997.

75. MONHEMIUS, A. J. *An Introduction to Metallurgical Solvent Extraction*; Lecture Notes for a Short Course. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1975. 136p.

76. MORTAHEB, H. R., AMINI, M. H., SADEGHIAN, F., MOKHTARANI, B., DANESHYAR, H. Study on a New Surfactant for Removal of Phenol from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane. *Journal of Hazardous Materials*, v.160, p.582-588, 2008.

77. MUGELE, R. A., EVANS, H. D. Droplet Size Distribution in Sprays. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.43, n.6, p.1317-1324, 1951.

78. NASCIMENTO, L. C. *Avaliação do Processo de Extração de Fenilalanina com Adogen 464 pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 168p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

79. OLIVEIRA, N. S. *Estudo da Hidrodinâmica de uma Coluna de Extração Kühni*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 113p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

80. OTHMAN, N., HANAPI MAT, H., GOTO, M. Separation Of Silver From Photographic Wastes By Emulsion Liquid Membrane System. *Journal of Membrane Science*, v.282, p.171-177, 2006.

81. PEREZ DE ORTIZ, E. S. Marangoni Phenomena. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.157-209.

82. PRATT, H. R. C., BAIRD, M. H. I. Axial Dispersion. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.199-247.

83. PRATT, H. R. C., HANSON, C. Selection, Pilot Testing, and Scale-up of Commercial Extractors. In: LO, T. C., BAIRD, M. H. I., HANSON, C. (Ed.). *Handbook of Solvent Extraction*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1991. p.475-495.
84. PRATT, H. R. C., STEVENS, G. W. Selection, Design, Pilot-Testing and Scale-up of Extraction Equipment. In: THORNTON, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*. Oxford: Clarendon Press, 1992. p.492-589.
85. PRATT, H. R. C., STEVENS, G. W. S. Axial Dispersion. In: THORNTON, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*. Oxford: Clarendon Press, 1992. p.416-491(b).
86. REIS, M. T. A. *Extração de Zinco por Membranas Líquida Emulsionadas*. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico, 1999. 274p. (Tese, doutorado em Engenharia Química).
87. REIS, M. T. A., BART, H. J., CARVALHO, J. M. R. Liquid Membrane Permeation of Zinc in a Continuous Countercurrent Column. In: VALIENTE, M., HIDALGO, M., COX, M. (Ed.). *Solvent Extraction for the 21st Century: Proceedings of ISEC'99*, Barcelona; London: Society of Chemical Industry, v.2, p.959-964, 2000.
88. REIS, M. T. A., CARVALHO, J. M. R. Modelling of Zinc Extraction from Sulphate Solutions with bis(2-ethylhexyl)thiophosphoric Acid by Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 237, p.97-107, 2004.
89. RIBEIRO, C. P., JR., COSTA, A. O. S., LOPES, I. P. B., CAMPOS, F. F., FERREIRA, A. A., SALUM, A. Cobalt Extraction and Cobalt-Nickel Separation from a Simulated Industrial Leaching Liquor by Liquid Surfactant Membranes Using Cyanex 302 as Carrier. *Journal of Membrane Science*, v.241, p.45-54, 2004.
90. RITCEY, G. M., ASHBROOK, A. W. *Solvent Extraction; Principles and Applications to Process Metallurgy - Part I*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 361p.
91. RUPPERT, M., DRAXLER, J., MARR, R. Liquid-Membrane-Permeation and its Experiences in Pilot-Plant and Industrial Scale. *Separation Science and Technology*, v. 23, n.12-13, p.1659-1666, 1988.
92. SALUM, A. *Estudo da Permeação de Cobalto e da Separação Cobalto/Níquel em Meio Sulfúrico, com Cyanex 272, pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1998. 258p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

93. STOICA-GUZUN, A., JUNCU, G. AND FLOAREA, O. Batch Extraction of Citric Acid with Liquid Surfactant Membranes. *Chemical Engineering & Technology*, v.22, p.65-69, 1999.
94. TALEKAR, M. S., MAHAJANI, V. V. E-Waste Management Via Liquid Emulsion Membrane (LEM) Process: Enrichment of Cd(II) from Lean Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.47, n.15, p.5568-5575, 2008.
95. TREYBAL, R. E. *Mass-Transfer Operations*. Singapore: McGraw-Hill, 1981. 784p.
96. TRINDADE, M. C. *Estudo da Recuperação de Ácido Lático pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes Tendo como Objetivo o Aproveitamento do Soro de Queijo*. Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002 (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
97. UEZU, K., IRIE, S., YOSHIMURA, O., GOTO, M., NAKASHIO, F. Extraction of Rare Earth Metals Using Liquid Surfactant Membranes in a Mixco Extractor. *Chemical Engineering Research & Design*, v.75, n.A5, p.513-518, 1997.
98. VALENZUELA, F., AUSPONT, J., BASUALTO, C., TAPIA, C., SAPAG, J. Use of a Surfactant Liquid Membrane Contactor for Zinc uptake from an Acid Aqueous Effluent. *Chemical Engineering Research & Design*, v.83, n.A3, p.247-255, 2005.
99. VITA-MIX. *Use and Care Manual*. Cleveland, 2006.
100. VOGELPOHL, A., KORCH, J. A Distributor for Liquid-Liquid Extraction Columns. In: SOLE, K. C., COLE, P. M., PRESTON, J. S., ROBINSON, D. J. (Ed.). *International Solvent Extraction Conference ISEC 2002 Proceedings*, Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, p.1364-1369, 2002 apud OLIVEIRA, N. S. *Estudo da Hidrodinâmica de uma Coluna de Extração Kühni*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2005. 113p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
101. YOKOYA, F. *Fermentação Cítrica*. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello, 1992. 82p. (Série de Fermentações Industriais, 1).
102. YORDANOV, B., BOYADZHIEV, L. Pertraction of Citric Acid by Means of Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, v.238, p.191-197, 2004.

103. WATERMAN, L. C. Electrical Coalescers. *Chemical Engineering Progress*, v.61, n.10, p.51-57, 1965.
104. WEISS, J., STEINER, L., HARTLAND, S. Determination of Actual Drop Velocities in Agitated Extraction Columns. *Chemical Engineering Science*, v.50, n.2, p.255-261, 1995.
105. ZHAO, W., YUANLI, J., JUFU, F. The Entrainment Swelling of Emulsion During Lactic Acid Extraction by LSM's. *J. Membrane Sci.*, v.109, p.25-34, 1996.

APÊNDICES

A Esquemas de projeto dos elementos internos da coluna

Os primeiros elementos internos projetados foram os pratos perfurados. O material escolhido para a confecção dos mesmos foi o aço inoxidável 316L. Segundo o diagrama da FIGURA A1, foram definidos oito diâmetros distintos para os pratos. O primeiro deles, ϕ_1 , refere-se aos três pontos de sustentação localizados na parte mais externa do prato. Sobre eles são dispostos os espaçadores que estabelecem a altura dos estágios. O segundo, ϕ_2 , refere-se ao diâmetro das 27 perfurações dispostas em todo o prato para o fluxo das fases. O terceiro, ϕ_3 , refere-se ao diâmetro da perfuração central utilizada para a passagem do rotor. Os diâmetros de ϕ_4 a ϕ_7 referem-se às circunferências nas quais ficam dispostas as perfurações com diâmetros ϕ_1 e ϕ_2 . E, finalmente, ϕ_8 refere-se ao diâmetro do prato.

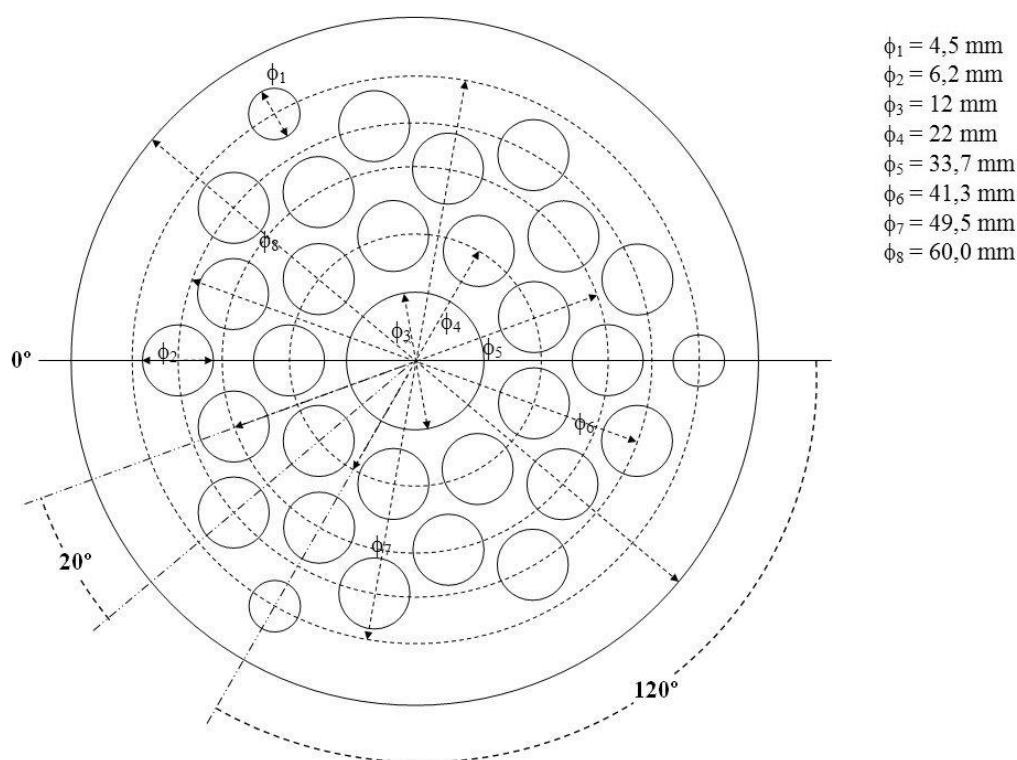


FIGURA A.1 - Representação esquemática das perfurações dos pratos separadores

O número de furos (9 por circunferência) e o ângulo de disposição dos mesmos (a cada 40°) para as circunferências ϕ_4 a ϕ_6 foram estabelecidos segundo os pratos internos da Kühni com

30% de área livre encontrados na literatura. O diâmetro da primeira circunferência (ϕ_4) foi estabelecido segundo dados de colunas similares (Dongaonkar *et al.*, 1991) e com base na definição da distância mínima entre as perfurações (> 1 mm) que possibilitasse a usinagem dos pratos. Os diâmetros da segunda e terceira circunferências (ϕ_5 e ϕ_6) foram estabelecidos segundo os triângulos equiláteros esquematizados na FIGURA A.2. Os cálculos envolvidos nas determinações de ϕ_1 a ϕ_7 são mostrados a seguir:

- perfuração central: $\phi_3 = \frac{\phi_8}{5} = 12$ mm (eixo do rotor $d_1 = 9,6$ mm e diâmetro do prato $\phi_8 = 60$ mm);
- perfurações para sustentação dos internos: $\phi_1 = 4,5$ mm (definido pelo diâmetro do suporte interno da coluna $d_s = 4,2$ mm);
- fração da área dos pratos disponível para fluxo: $f_p = 0,30$;
- perfurações para escoamento das fases (ajuste do diâmetro segundo f_p):

$$A_p = \frac{\pi\phi_8^2}{4} = 2827,4 \text{ mm}^2 \quad (\text{área total do prato})$$

$$A_\ell = 0,3A_p = 848,2 \text{ mm}^2 \quad (\text{área livre para fluxo})$$

$$A_{pc} = \frac{\pi\phi_3^2}{4} = 113,1 \text{ mm}^2 \quad (\text{área da perfuração central})$$

$$A_{\text{eixo}} = \frac{\pi d_1^2}{4} = 72,4 \text{ mm}^2 \quad (\text{área relativa à circunferência do eixo do rotor})$$

$$A_{\text{perf}} = \frac{\pi\phi_2^2}{4} \quad (\text{área da perfuração para fluxo das fases})$$

$$A_\ell = A_{pc} - A_{\text{eixo}} + 27A_{\text{perf}} = 848,2 \text{ mm}^2$$

$$A_{\text{perf}} = \frac{\pi\phi_2^2}{4} = \frac{A_\ell - A_{pc} + A_{\text{eixo}}}{27} = 29,9 \text{ mm}^2 \quad \Rightarrow \quad \phi_2 = 6,2 \text{ mm}$$

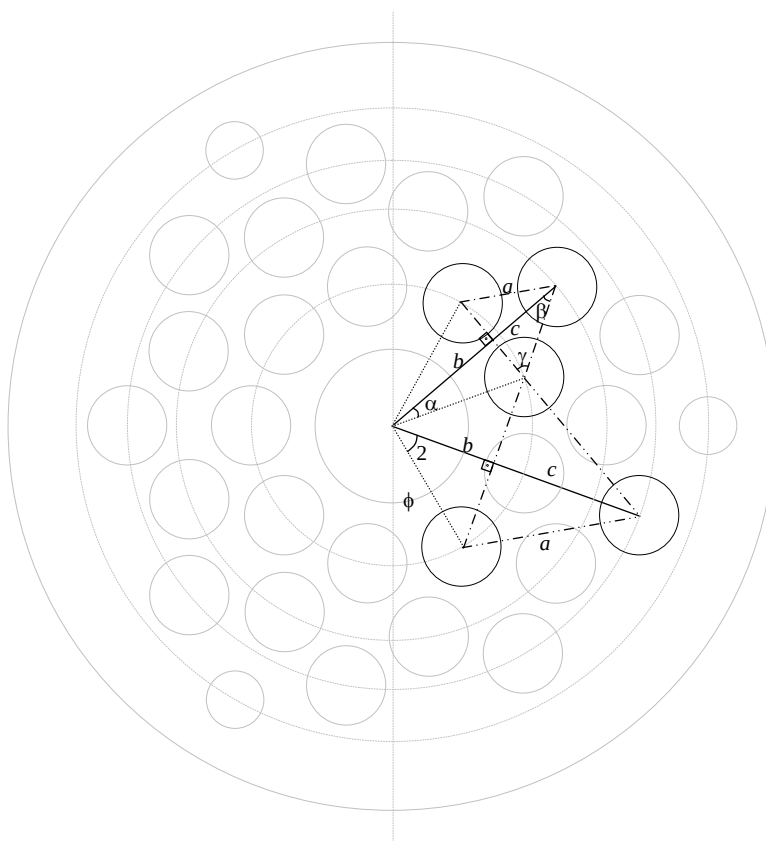


FIGURA A.2 - Estabelecimento das circunferências para disposição dos furos nos pratos

$$\alpha = 20^\circ, \beta = 30^\circ \text{ e } \gamma = 60^\circ$$

$$\boxed{\phi_4 = 22 \text{ mm}}$$

$$\frac{a}{2} = \frac{\phi_4}{2} \sin(\alpha) \Rightarrow a = 7,52 \text{ mm}$$

$$b = \frac{\phi_4}{2} \cos(\alpha) \Rightarrow b = 10,34 \text{ mm}$$

$$c = a \cdot \sin(\gamma) \Rightarrow c = 6,51 \text{ mm}$$

$$\frac{\phi_5}{2} = b + c \Rightarrow \boxed{\phi_5 = 33,7 \text{ mm}}$$

$$\frac{a'}{2} = \frac{\phi_4}{2} \sin(2\alpha) \Rightarrow a' = 14,14 \text{ mm}$$

$$b' = \frac{\phi_4}{2} \cos(2\alpha) \Rightarrow b' = 8,43 \text{ mm}$$

$$c' = a' \cdot \sin(\gamma) \Rightarrow c' = 12,25 \text{ mm}$$

$$\frac{\phi_6}{2} = b' + c' \Rightarrow \boxed{\phi_6 = 41,3 \text{ mm}}$$

B Esquemas de projeto dos impelidores

Assim como para os pratos perfurados, o material utilizado para a confecção dos impelidores foi o aço inoxidável 316L. Os diagramas de projeto dos impelidores utilizados são apresentados nas FIGURAS B.1 e B.2. Esses impelidores são constituídos de seis pás, que ficam dispostas em torno de um cilindro central em ângulos de 60° e fixas, nas duas extremidades, por um anel superior e um inferior, e no centro, por um disco. Um único impelidor é utilizado na junção entre as duas seções de mistura da coluna e apresenta alterações na parte inferior do cilindro central para permitir a união do eixo do rotor no ponto de conexão das referidas seções (FIGURA B.2).

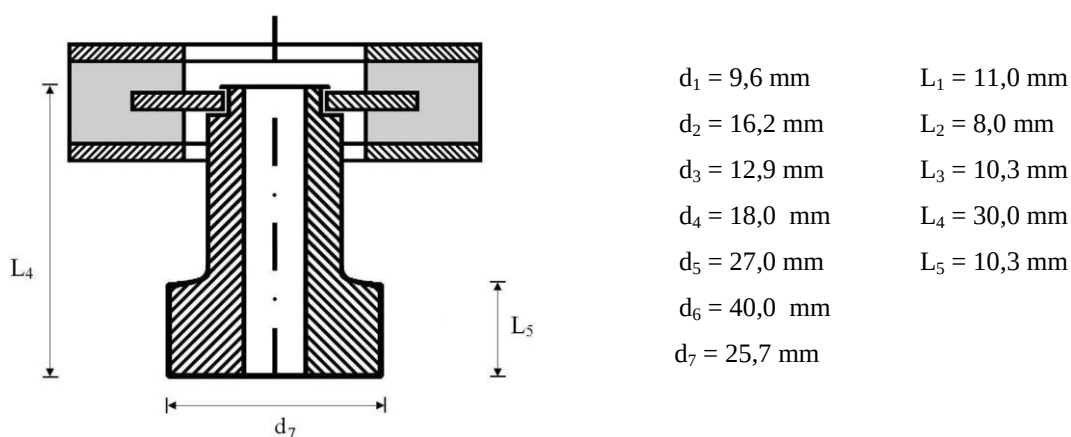
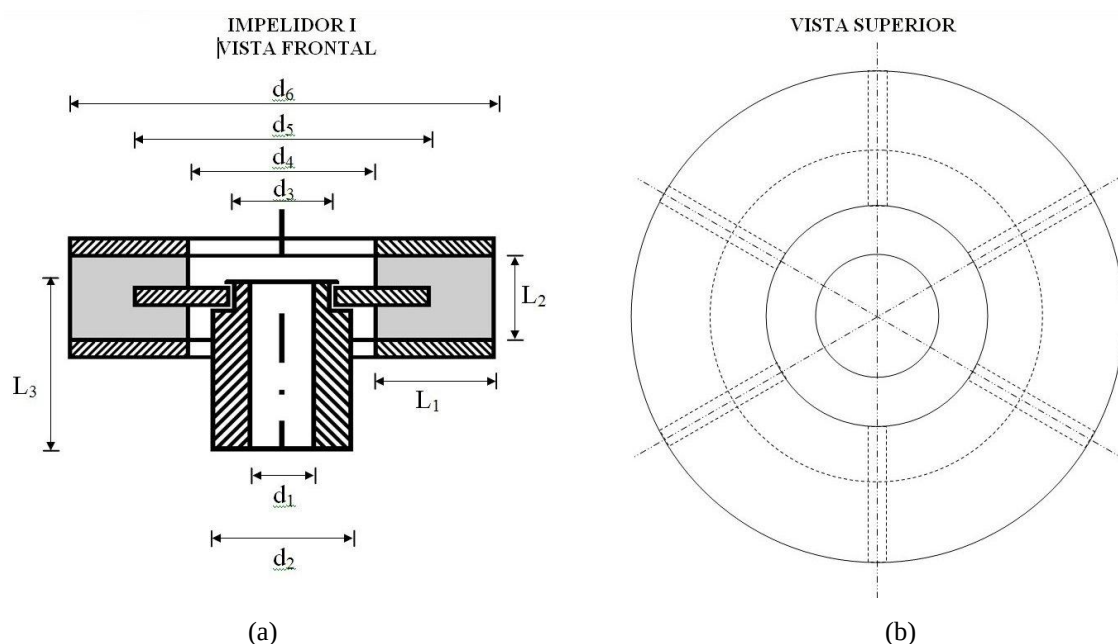


FIGURA B.2 - Vista frontal do impelidor utilizado para junção das seções da coluna

C Esquemas de projeto do compensador de curvatura

O projeto de um compensador de curvatura foi elaborado para eliminar efeitos de curvatura que provocariam a distorção das gotas durante o registro de imagens da dispersão. O dispositivo foi feito de acrílico, empregando-se placas e cilindros com 5 mm de espessura. O compensador é composto de duas partes simétricas que devem ser ajustadas ao diâmetro externo da coluna, apresentando centro vazado cilíndrico e janelas externas planas, conforme apresentado nas FIGURAS C1 e C2.

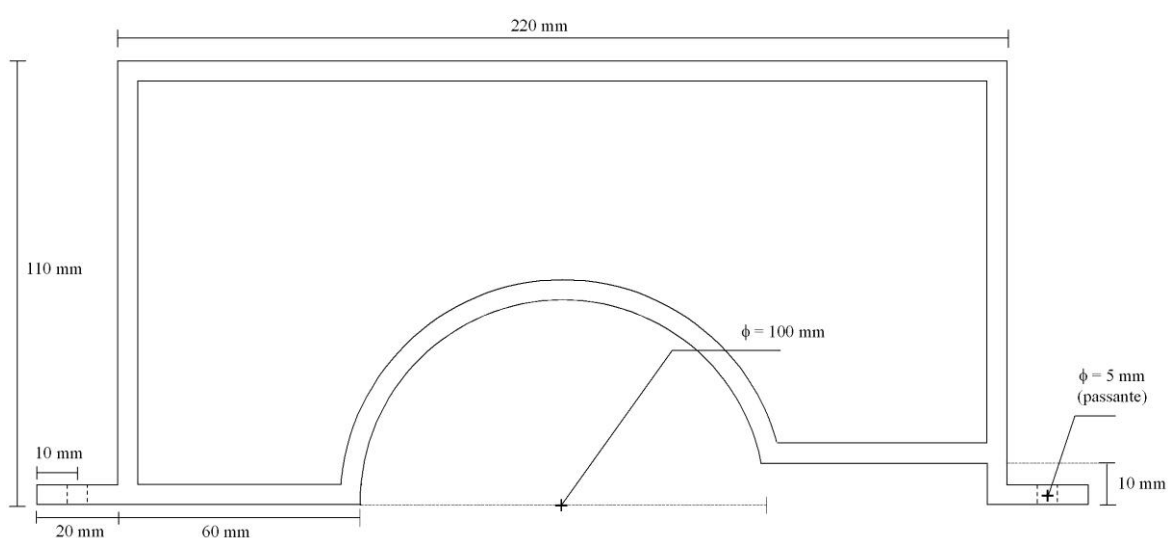


FIGURA C1 - Vista superior de uma das peças que compõe o compensador de curvatura

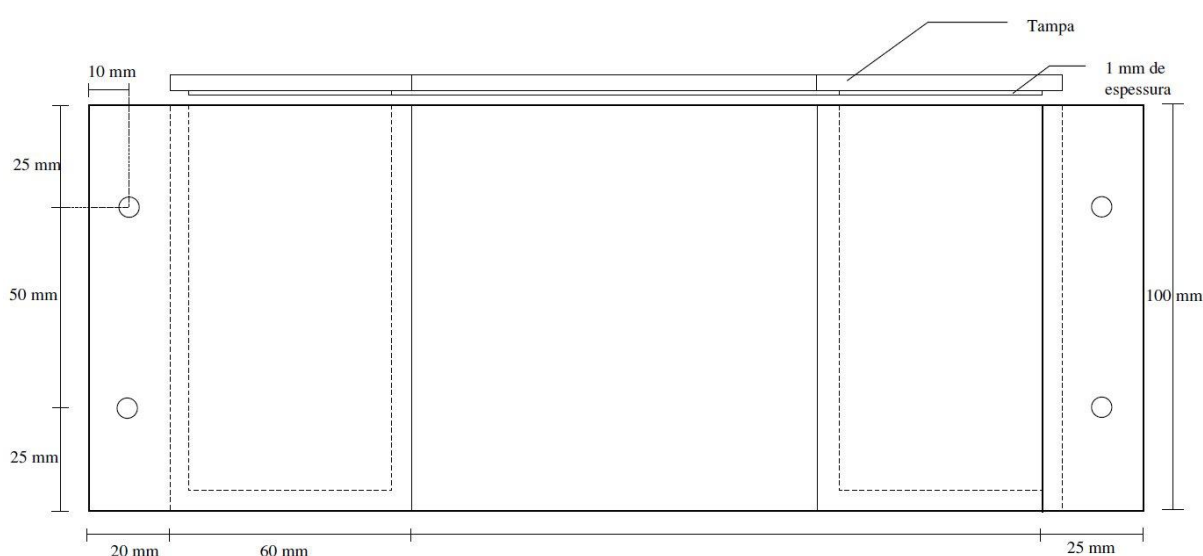


FIGURA C2 - Vista frontal do compensador de curvatura com a tampa

D Esquemas de projeto da célula de desemulsificação

A célula de desemulsificação foi projetada para operar continuamente a uma taxa de quebra de aproximadamente $1,0 \text{ L.h}^{-1}$. As dimensões e configuração da célula foram estabelecidas com base na definição da taxa de escoamento no coalescedor, dados da literatura (REIS, 1999) e dados do protótipo de bancada (KONZEN, 2000). A célula é composta de cilindros concêntricos de vidro, apresentando três câmaras, um interna e outra externa, para armazenamento do eletrólito, e uma câmara intermediária, para acondicionamento da emulsão. Uma estrutura com base móvel feita de aço e algumas peças de polipropileno foram manufaturadas para proporcionar a sustentação da célula de vidro. Os detalhes de projeto dos suportes utilizados e da célula são apresentados nas FIGURAS D.1 a D.5.

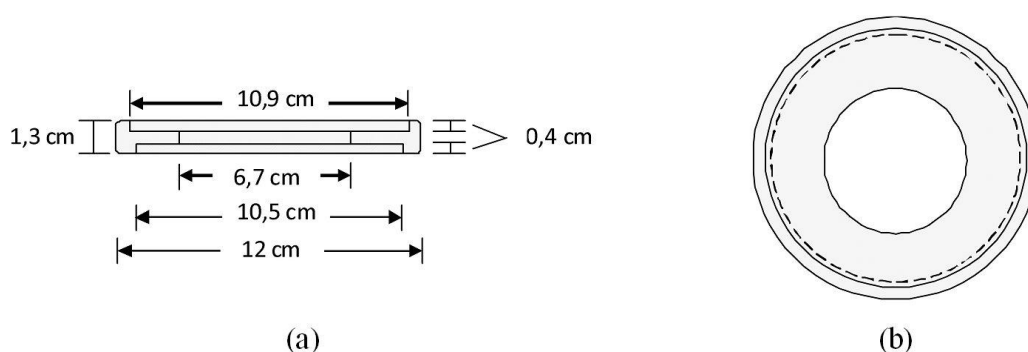


FIGURA D.1 - Anel separador para os eletrodos da célula. (a) Vista frontal. (b) Vista superior

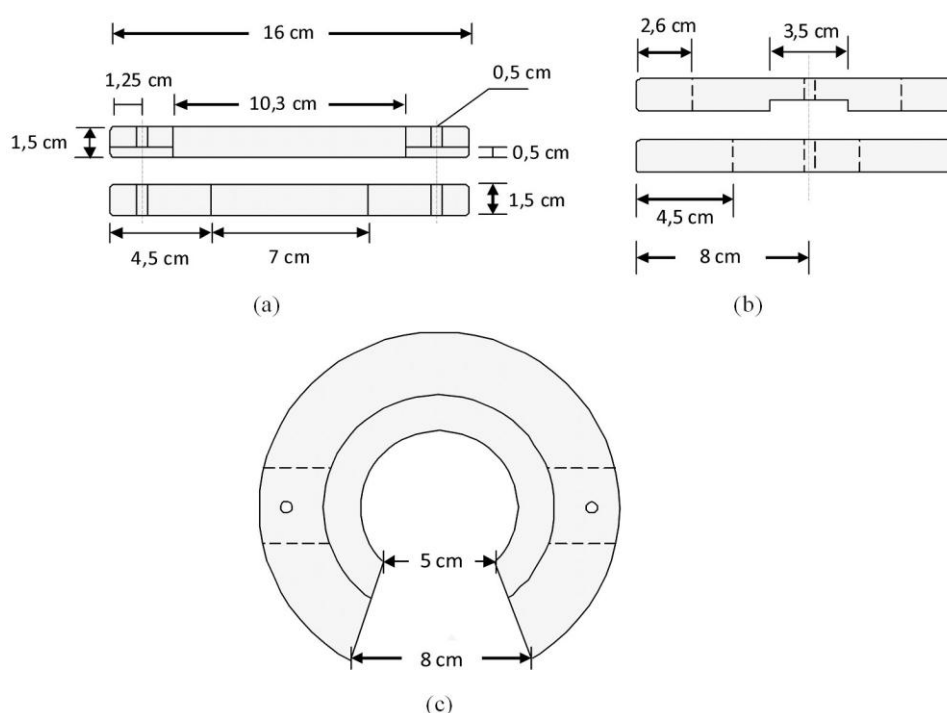


FIGURA D.2 - Elementos que compõem o suporte inferior da célula. (a) Vista frontal. (b) Vista lateral esquerda. (c) Vista superior

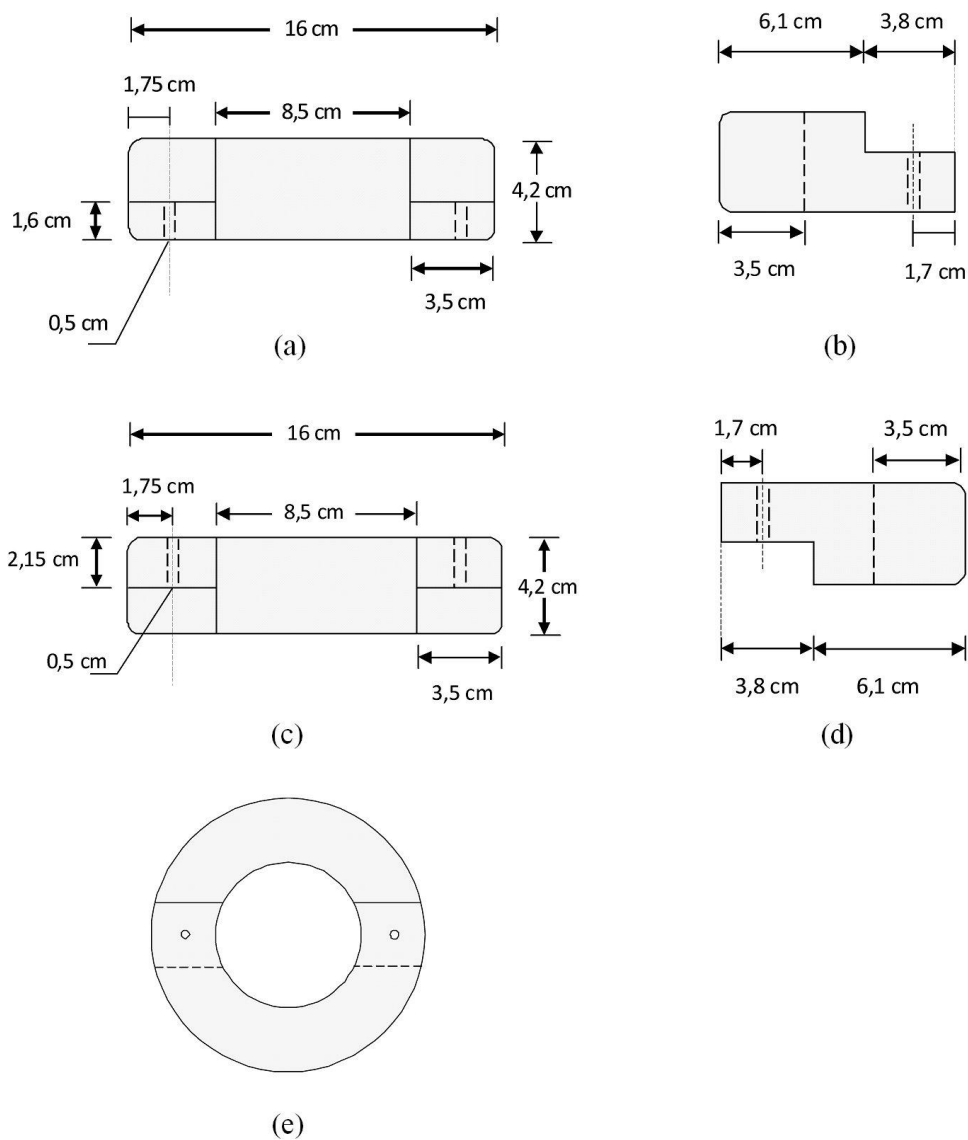


FIGURA D.3 - Elementos que compõem o suporte superior da célula. (a) e (b) Vistas frontal e lateral esquerda do primeiro elemento. (c) e (d) Vistas frontal e lateral esquerda do segundo elemento. (e) Vista superior dos dois elementos acoplados

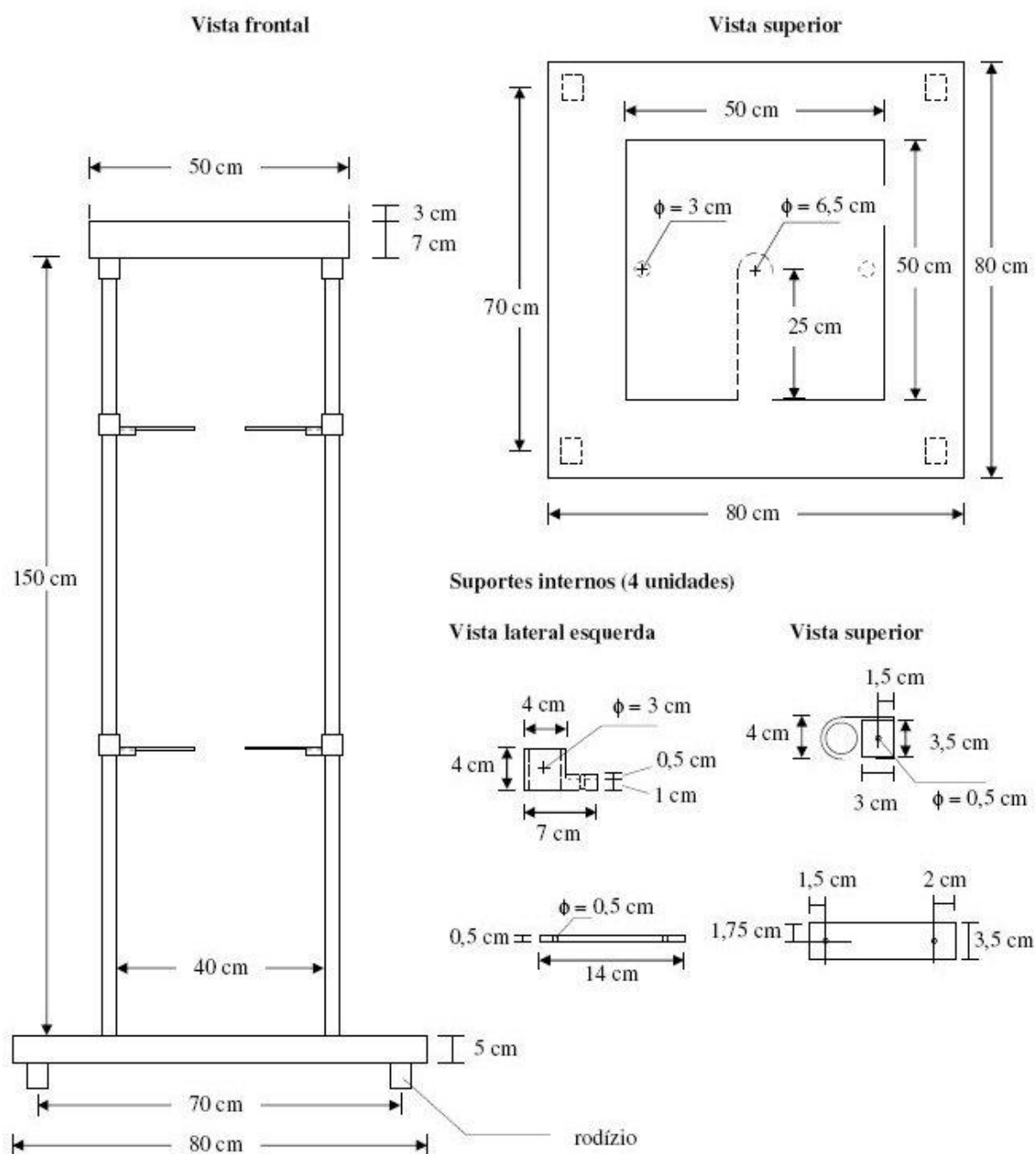


FIGURA D.4 - Vistas da estrutura de sustentação da célula de desemulsificação

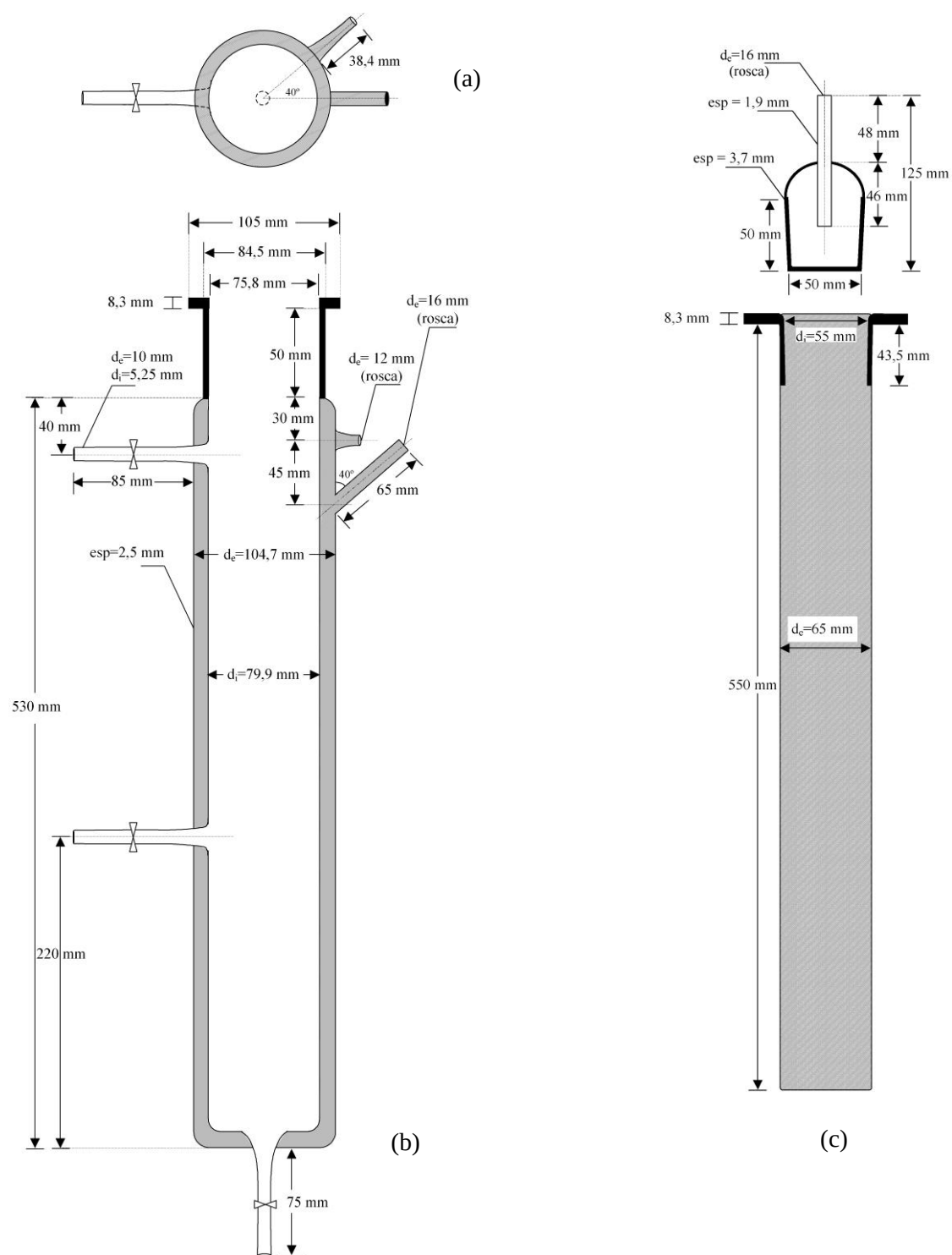


FIGURA D.5 - Esquemas de projeto da célula: (a) vista superior do eletrodo externo; (b) vista frontal do eletrodo externo; (c) vista frontal do eletrodo interno

E Calibração do homogeneizador Vitaprep 3

O homogeneizador VitaPrep 3, fabricado pela Vita-mix, promove a emulsificação por meio do cisalhamento das fases produzido pela ação de uma lâmina de quatro pás, girando em alta rotação. O equipamento possui um controle manual de velocidade que varia de 1 a 10, e que permite o ajuste da rotação da lâmina entre 1.000 e 24.000 rpm, segundo os dados do fabricante (VITA-MIX, 2006). A determinação de cada rotação relativamente à escala do controle de velocidade foi medida com o auxílio de um estroboscópio, definindo-se as condições de agitação do equipamento até 18.500 rpm, limite de medida do estroboscópio. Como o controle de velocidade do equipamento é contínuo, o ajuste manual da velocidade na escala desejada é impreciso, apresentando pequena variação na rotação estabelecida, conforme dados fornecidos pelas medidas 1 e 2 da TABELA E.1.

TABELA E.1

Escala de velocidades para operação do homogeneizador VitaPrep 3

Escala	Rotação (rpm)		Rotação (rpm)
	Medida 1	Medida 2	Média
0	0	0	0
1	2.835	2.820	2.828
2	4.300	4.027	4.164
3	6.200	6.050	6.125
4	9.900	10.200	10.050
5	12.500	12.800	12.650
6	17.300	17.200	17.250
7	> 18.500	> 18.500	> 18.500
8 - 10	sem leitura	sem leitura	-

F Procedimentos para a preparação de soluções

F.1 Fases do sistema de extração por membranas líquidas surfatantes

F.1.1 Fase I - solução de CH_3COONa 4.0 M (5 L)

$$MM_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 82.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Procedimento:

- pesar 1657 g de CH_3COONa anidro (99% de pureza) em béquer de 2 L;
- adicionar 3,5 L de água em béquer de 5 L, acionar o sistema de agitação mecânica e aquecimento, estabelecendo-se uma temperatura de 100°C;
- adicionar, aos poucos, o acetato de sódio ao sistema e manter as condições estabelecidas acima até a solubilização completa;
- completar o volume com água até atingir os 5 L;
- quando a solução atingir a temperatura ambiente, completar o volume novamente.

Obs.: sempre verificar o grau de pureza do reagente e utilizar o limite inferior para efetuar os cálculos referentes a massa que deve estar contida na solução.

F.1.2 Fase II – membrana (78% m/m Exxsol, 20% m/m Alamine, 2% m/m Infineum C9268)

Procedimento:

- para um volume 5 L de membrana a ser preparada, estabelecer a massa correspondente de $4 \text{ kg} \left(M \approx \frac{V}{1.2} \right)$;
- em seguida, pesar 3120 g de ExxsolTM em béquer de 5 L;
- adicionar 800 g de Alamine[®] 336;
- adicionar 80 gramas de Infineum C9268 e homogeneizar em agitador mecânico.

F.1.3 Fase III - solução de $C_6H_8O_7$ 10% m/v (5 L)

$MM_{C_6H_8O_7} = 192.013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $MM_{C_6H_8O_7 \cdot H_2O} = 210.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
--

Procedimento:

- pesar 505.00 g de $C_6H_8O_7$ anidro (99% de pureza) em béquer de 1 L;
- adicionar 3,5 L de água em béquer de 5 L e acionar o sistema de agitação mecânica;
- adicionar, aos poucos, o ácido cítrico ao sistema e manter as condições estabelecidas acima até a solubilização completa;
- completar o volume com água até atingir os 5 L;
- transferir 3 alíquotas de 5 mL da solução preparada, com pipeta volumétrica, para erlenmeyers de 250 mL, adicionar 50 mL de água deionizada e 3 gotas de fenolftaleína;
- titular com solução padrão de NaOH 0.5 M;
- determinar o volume médio titulado e calcular o fator de correção por:



$$n_{C_3H_5O(COOH)_3} = \frac{n_{NaOH}}{3} = \frac{F_{NaOH} \cdot M_{NaOH} \cdot \bar{V}_{tit}}{3 \cdot 1000}$$

$$C_{C_3H_5O(COOH)_3} = \frac{n_{C_3H_5O(COOH)_3} \cdot MM_{C_3H_5O(COOH)_3} \cdot 100}{V_{al}} \quad \text{ou}$$

$C_{C_3H_5O(COOH)_3} = \frac{F_{NaOH} \cdot M_{NaOH} \cdot \bar{V}_{tit} \cdot MM_{C_3H_5O(COOH)_3}}{30 \cdot V_{al}}$	(% m/v)
--	---------

$F_{C_3H_5O(COOH)_3} = \frac{C_{C_3H_5O(COOH)_3}}{w}$

em que n é o número de moles, F é o fator de correção, M é a molaridade, V_{al} é o volume das alíquotas, MM é a massa molecular e $\bar{V}_{tit}$ é o volume médio titulado.

F.2 Soluções para dosagem do ácido cítrico

F.2.1 Solução padrão de Na_2CO_3 0.5 N (200 mL)

$$MM_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 105.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Procedimento:

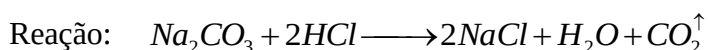
- pesar 6.0 g de Na_2CO_3 anidro, em béquer de 50 mL (seco à 110°C), deixar em estufa à 280°C por 1 hora e em seguida manter em dessecador até atingir temperatura ambiente;
- pesar exatamente 5.2995 g do Na_2CO_3 seco em béquer de 250 mL, adicionar 100 mL de água deionizada e homogeneizar;
- transferir a solução para balão volumétrico de 200 mL, completar o volume e homogeneizar.

E.2.2 Solução padrão de HCl 0.5 N (1 L)

$$MM_{\text{HCl}} = 36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Procedimento:

- medir em proveta $V = \frac{0.5 \cdot PM_{\text{HCl}} \cdot 100}{\rho_{\text{HCl}} \cdot \% \text{pureza} (\% m/m)}$ de ácido clorídrico, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar com água deionizada;
- homogeneizar a solução e transferir para frasco de vidro escuro;
- pipetar 3 três alíquotas de 25 mL da solução de Na_2CO_3 0.5 N, transferir para erlenmeyers e adicionar 2 gotas de solução metil orange 0.1%.
- realizar a titulação com o HCl preparado até a mudança de cor de laranja para salmão claro;
- ferver as soluções tituladas, esfriar e se a cor do indicador voltar, continuar a titulação até nova viragem.



$$F_{\text{HCl}} = \frac{V_{al}}{V_{tit}}$$

F.2.3 Solução de NaOH 50% m/v (250 mL)

$$MM_{NaOH} = 40.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Procedimento:

- pesar 125 g de NaOH em béquer de 500 ml;
- adicionar água destilada e fervida ao poucos até a solubilização completa, agitando-se constantemente;
- transferir a solução para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada e fervida;
- homogeneizar a solução e transferi-la para recipiente plástico;
- manter em repouso por pelo menos 24 h para precipitar Na_2CO_3 .

F.2.4 Solução Padrão de NaOH 0.5 M (500 mL)

Procedimento:

- transferir um alíquota de 20 mL de NaOH 50% p/v para um balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e fervida e homogeneizar;
- transferir 3 alíquotas de 25 mL de solução padrão de HCl 0.5 M com pipeta volumétrica para erlenmeyers de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada e fervida e 3 gotas de fenolftaleína;
- titular com a solução de NaOH 0.5 M preparada;
- determinar o volume médio titulado e calcular o fator de correção por:



$$n_{NaOH} = n_{HCl} = \frac{F_{HCl} \cdot M_{HCl} \cdot V_{al.}}{1000}$$

$$F_{NaOH} = \frac{n_{NaOH} \cdot 1000}{M_{NaOH} \cdot \bar{V}_{tit}}$$

ou

$$F_{NaOH} = \frac{V_{al} \cdot F_{HCl}}{\bar{V}_{tit}}$$

em que n é o número de moles, F é o fator de correção, M é a molaridade, V_{al} é o volume das alíquotas e $\bar{V}_{tit}$ é o volume médio titulado.

F.2.5 Solução padrão de CaCl_2 0.05 M (250 mL)

$MM_{\text{CaCO}_3} = 100.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $MM_{\text{CaCl}_2} = 110.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
--

Procedimento:

- pesar 1.8 g de CaCO_3 em béquer de 100 mL e secar a 250 °C por 3 horas;
- esfriar em dessecador, pesar 1.2511 g em béquer de 400 mL e adicionar gota a gota 3.5 mL de HCl;
- adicionar 200 mL de água deionizada, aquecer para eliminar o CO_2 , resfriar a temperatura ambiente, transferir para balão de 250 mL, completar o volume com água deionizada e homogeneizar.

F.2.6 Solução Padrão de EDTA 0.05 M (500 mL)

$MM_{\text{EDTA}} = 372.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Procedimento:

- pesar 9.3055 g de Na_2EDTA , dissolver com água deionizada, transferir para balão de 500 mL, completar o volume e homogeneizar;
- pipetar em triplicata 20 mL da solução de CaCl_2 0.05 M com pipeta volumétrica e transferir para béquer de 250 mL;
- adicionar 50 mL de água deionizada e ajustar o pH entre 12.5 e 13.0 com solução de KOH 20% m/v;
- adicionar uma pitada de indicador 1 murexida: 500 Na_2SO_4 e titular com solução de Na_2EDTA 0.05 M até a mudança de cor de rosa pálido para violeta.



$$n_{\text{Na}_2\text{EDTA}} = n_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{al}}{1000}$$

$$F_{\text{Na}_2\text{EDTA}} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \cdot \bar{V}_{tit}} \quad \text{ou} \quad \boxed{F_{\text{Na}_2\text{EDTA}} = \frac{20}{\bar{V}_{tit}}}$$

em que n é o número de moles, F é o fator de correção, M é a molaridade, V_{al} é o volume das alíquotas e $\bar{V}_{tit}$ é o volume médio titulado.

F.2.7. Solução padrão de CuSO_4 0.05 M (1 L)

$MM_{\text{CuSO}_4} = 159.56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $MM_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
--

Procedimento:

- pesar 12.6114 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em béquer de 400 mL, dissolver em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume e homogeneizar;
- pipetar em triplicata 4 mL da solução de CuSO_4 0.05 M com pipeta volumétrica e transferir para erlenmayer de 125 mL;
- adicionar 10 mL de tampão ácido acético – acetato de sódio (pH $\approx$ 5.0)
- acrescentar 50 mL de água deionizada e levar a mistura à ebulição;
- esfriar a temperatura ambiente e adicionar o indicador 1 murexida: 500 Na_2SO_4 ;
- titular com a solução de EDTA 0.05 M até a viragem de alaranjado para violeta.



$$n_{\text{CuSO}_4} = n_{\text{Na}_2\text{EDTA}} = \frac{F_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \cdot \bar{V}_{\text{tit}}}{1000}$$

$$F_{\text{CuSO}_4} = \frac{n_{\text{CuSO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{CuSO}_4} \cdot \bar{V}_{\text{tit}}}$$

ou

$F_{\text{CuSO}_4} = \frac{\bar{V}_{\text{tit}} \cdot F_{\text{Na}_2\text{EDTA}}}{4}$

em que n é o número de moles, F é o fator de correção, M é a molaridade, V_{al} é o volume das alíquotas e $\bar{V}_{\text{tit}}$ é o volume médio titulado.

F.2.8 Tampão ácido acético – acetato de sódio (100 mL)

$MM_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $MM_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 82.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Procedimento:

- pesar 1.91 g de acetato de sódio triidratado ou 1.15 g do sal anidro em béquer de 100 mL e dissolver com água deionizada;
- adicionar 0.34 mL de ácido acético, misturar e transferir para balão volumétrico de 100 mL;
- completar o volume com água deionizada e homogeneizar.

F.2.9 Tampão ácido bórico – borax (1 L)

$PM_{H_3BO_3} = 61.83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $PM_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Procedimento:

- pesar 6.4 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ e 8.3 g de H_3BO_3 em béquer de 600 mL e adicionar 400 mL de água deionizada, mantendo-se agitação constante até a dissolução completa ;
- transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume e homogeneizar (pH $\approx$ 8.1).

Obs.: preparar um tampão novo a cada dia.

F.2.10 Indicador murexida / Na_2SO_4 (1: 500)

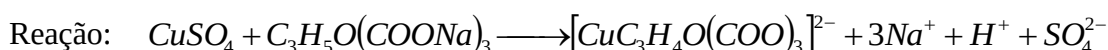
Procedimento:

- pesar 0.04 g de murexida e 20 g de Na_2SO_4 em cadinho de porcelana;
- triturar a mistura até tornar-se um pó fino e homogêneo.

G Procedimento de determinação analítica do ácido cítrico por titulação complexométrica

Procedimento:

- pipetar uma alíquota contendo aproximadamente 50 mg de ácido cítrico, transferir para béquer de 250 mL, completar o volume até 100 mL com água deionizada e neutralizar com soluções de NaOH 0.5 M ou H₂SO₄ 0.25 M;
- adicionar 25 mL de tampão ácido bórico – borax e diluir a solução para 150 mL com água deionizada, mantendo o pH em torno de 8.5;
- acrescentar 0.3 gramas do indicador 1 murexida: 500 Na₂SO₄ e titular com a solução de CuSO₄ 0.05 M até a solução inicialmente rosa adquirir uma tonalidade suavemente alaranjada;
- repetir o procedimento 3 vezes para cada amostra.



$$n_{C_3H_5O(COOH)_3} = n_{CuSO_4} = \frac{F_{CuSO_4} \cdot M_{CuSO_4} \cdot \bar{V}_{tit}}{1000}$$

$$\boxed{m_{C_3H_5O(COOH)_3} = F_{CuSO_4} \cdot M_{CuSO_4} \cdot \bar{V}_{tit} \cdot MM_{C_3H_5O(COOH)_3}} \quad (\text{mg})$$

em que n é o número de moles, F é o fator de correção, M é a molaridade, V_{al} é o volume das alíquotas, MM é a massa molecular e $\bar{V}_{tit}$ é o volume médio titulado. A porcentagem m/v é determinada por:

$$\boxed{C_{C_3H_5O(COOH)_3} = \frac{m_{C_3H_5O(COOH)_3}}{10 \cdot V_{al}}}$$

H Resultados experimentais

Neste apêndice são apresentadas as tabelas contendo os resultados experimentais obtidos. Das TABELAS H1 a H5, são apresentados os dados referentes aos ensaios de desemulsificação para medição de desempenho do coalescedor eletrostático projetado. As condições fixas utilizadas foram as seguintes:

- composição do sistema: fase membrana FM (1,2% v/v Cyanex[®] 272, 1% v/v Infineum C9268, 97,8% v/v Escaid 110) e fase interna (solução de ácido sulfúrico 1,5 M);
- emulsificação: $FM/FI = 1/1$, rotação = 6.000 rpm, tempo de residência = 5 minutos, temperatura = ambiente.

TABELA H1
Percentual de desemulsificação em função do tempo e da frequência (FIG. 5.10)

TEMPO (min)	DESEMULSIFICAÇÃO (%)							
	5 kHz	10 kHz	13,7 kHz	15 kHz	20 kHz	25 kHz	30 kHz	40 kHz
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	-	-	-	6,9	-	-	-	0
2	3,4	-	-	34,5	3,4	-	-	0
2,5	-	-	10,5	-	-	-	-	0
3	13,6	-	14,0	65,5	6,9	-	-	0
4	20,3	-	22,8	82,8	20,7	-	-	0
5	33,9	-	31,6	89,7	41,4	-	-	0
6	50,8	-	43,9	90,7	65,5	-	-	0
7	59,3	-	54,4	92,1	79,3	6,9	-	0
8	67,8	-	63,2	92,4	86,2	-	-	0
9	76,3	-	70,2	92,4	89,7	-	-	0
10	81,4	-	77,2	92,4	89,7	-	-	0
10,5	-	-	-	-	-	10,3	-	0
12	-	-	84,2	-	-	-	-	0
13	-	-	-	-	-	13,8	-	0
15	88,1	5,0	87,7	93,1	93,1	15,5	-	0
18	-	-	91,2	-	-	-	-	0
20	89,5	6,7	91,2	93,1	93,1	20,7	3,5	0
25	-	8,4	94,7	-	-	24,1	7,0	0
30	89,8	11,8	94,7	93,1	94,8	29,3	8,7	0

TABELA H2
 Percentual de desemulsificação em função do tempo e da tensão de saída (FIG. 5.11)

TEMPO (min)	DESEMULSIFICAÇÃO (%)					
	0,5 kV	1 kV	1,5 kV	2 kV	2,5 kV	3 kV
0	0	0	0	0	0	0
5	-	20	30,2	62,7	62,7	65,4
10	12	72	75,5	86,3	-	92,3
11	-	-	-	-	90,2	-
15	20	84	88,7	94,1	-	96,2
15,5	-	-	-	-	96,1	-
20	28	88	92,5	94,1	96,1	96,2
25	40	92	92,5	94,1	96,1	96,2
30	60	94	94,3	94,1	98,1	98,1

TABELA H3
 Percentual de desmulsificação em função do tempo (FIG. 5.15)

TEMPO (min)	DESEMULSIFICAÇÃO (%) CÉLULA DE BANCADA ($f = 15$ kHz)	DESEMULSIFICAÇÃO (%) CÉLULA CONTÍNUA ($f = 4,7$ kHz)
0	0	0
2	6,8	-
2,8	-	8,3
3	20,5	-
3,2	-	16,7
4	37,6	25
4,7	-	33,3
5	51,3	-
5,5	-	41,7
6	61,5	-
6,3	-	50
7	70,1	-
7,2	-	58,3
8	75,2	-
8,4	-	66,7
10	82,1	-
10,3	-	75
12	88,9	-
14	-	83,3
15	90,6	-
18,5	-	87,5
20	92,3	-
25	92,3	-
30	94,0	90
40	95,7	-
50	95,7	-

TABELA H4
 Percentual de desemulsificação em função do tempo para diversas condições de emulsificação -
 célula de bancada $f = 15$ kHz (FIG. 5.20)

TEMPO (min)	DESEMULSIFICAÇÃO (%)			
	WALITA - 13.000 rpm (200 ml)	VITAPREP3 – 6.000 rpm		
		(200 ml)	(500 ml)	(1000 ml)
0	0	0	0	0
1	-	-	7,0	-
2	10,2	-	35,1	6,8
3	27,1	3,5	59,6	20,5
4	50,8	10,5	70,2	37,6
5	71,2	24,6	78,9	51,3
6	-	31,6	-	61,5
7	81,4	45,6	86,0	70,1
8	-	54,4	-	75,2
9	88,1	61,4	-	-
10	-	68,4	89,5	82,1
12	93,2	73,7	-	88,9
15	94,9	84,2	91,2	90,6
20	94,9	87,7	91,2	92,3
25	-	91,2	-	92,3
30	94,9	-	93,0	94,0
35	-	93,0	-	-
40	-	-	93,0	95,7
45	-	94,7	-	-
50	-	-	94,7	95,7
60	-	94,7	94,7	95,7

TABELA H5
 Percentual de desemulsificação em função do tempo para emulsificação
 contínua e batelada - $f = 4,7$ kHz (FIG. 5.22)

TEMPO (min)	DESEMULSIFICAÇÃO (%)	
	EMULSIFICAÇÃO BATELADA	EMULSIFICAÇÃO CONTÍNUA
0	0	0
2,8	8,3	8,3
3	-	16,7
3,2	16,7	-
3,8	-	25
4	25	-
4,3	-	33,3
4,7	33,3	--
5,4	-	41,7
5,5	41,7	-
6,3	50	-
6,3	-	50
7,2	58,3	-
7,3	-	58,3
8,4	66,7	-
8,9	-	66,7
10,3	75	-
11,5	-	75
14	83,3	-
17	-	83,3
18,5	87,5	-
22	-	86,7
30	90	-
32	-	88,3

Das TABELAS H6 a H10, são apresentados os dados referentes aos ensaios de permeação de ácido cítrico na unidade piloto. As condições de permeação foram variáveis para cada ensaio e são apresentadas na sequência de cada tabela. As demais condições permaneceram fixas e foram as seguintes:

- composição do sistema: fase externa ou contínua F_c (ácido cítrico 10% m/v), fase membrana FM (20% m/m Alamine[®] 336, 2% m/m Infineum C9268, 78% m/m Exxsol[™] D240/280), fase interna (acetato de sódio 4M e sulfato de lítio 0,05 M);
- emulsificação: $FM/FI = 3/1$, rotação = 6.000 rpm, tempo de residência = 5 minutos, temperatura ambiente;
- desemulsificação: $f = 4,7 - 5,8$ kHz, tempo de residência = 30 minutos, temperatura ambiente.

TABELA H6
Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto - (FIG. 5.26 e 5.38)

Tempo (h)	Fração de fase dispersa nos pontos de amostragem (%)				Concentração de ácido cítrico nos pontos de amostragem (% m/v)					
	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_{14}	ϕ_{18}	C_4^{III}	C_8^{III}	C_{14}^{III}	C_{18}^{III}	C_s^{III}	C_{FI}
1	6,4	5,1	7,7	6,6	8,2	8,1	7,5	6,9	7,3	-
2	6,5	7,1	6,3	6,1	8,3	8,1	7,3	6,8	6,9	-
3	5,4	5,7	5,5	5,3	8,3	8,1	7,5	6,8	7,0	-
4	5,8	3,6	7,1	6,2	8,3	8,0	7,4	7,1	7,1	23,2

Permeação: $F_d = 1 \text{ L.h}^{-1}$ (emulsão primária FM/FI = 3/1), $F_c = 3 \text{ L.h}^{-1}$ ($C_0^{III} = 9,8\% \text{ m/v}$), $pH = 1,5$, rotação = 145 rpm, temperatura ambiente.

TABELA H7
Ensaios de extração de ácido cítrico na unidade piloto – (FIG. 5.26 e 5.39)

Tempo (h)	Fração de fase dispersa nos pontos de amostragem (%)				Concentração de ácido cítrico nos pontos de amostragem (% m/v)					
	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_{14}	ϕ_{18}	C_4^{III}	C_8^{III}	C_{14}^{III}	C_{18}^{III}	C_s^{III}	C_{FI}
1	6,8	6,7	6,3	6,7	9,4	9,1	8,4	8,1	8,5	-
1,5	8,2	6,6	5,6	5,4	9,3	9,0	8,7	8,2	7,8	17

Permeação: $F_d = 2 \text{ L.h}^{-1}$ (emulsão primária FM/FI = 3/1), $F_c = 6 \text{ L.h}^{-1}$ ($C_0^{III} = 10,2\% \text{ m/v}$), $pH = 1,5$, rotação = 145 rpm.

TABELA H8
Ensaio de extração de ácido cítrico na unidade piloto – (FIG. 5.26 e 5.40)

Tempo (h)	Fração de fase dispersa nos pontos de amostragem (%)				Concentração de ácido cítrico nos pontos de amostragem (% m/v)					
	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_{14}	ϕ_{18}	C_4^{III}	C_8^{III}	C_{14}^{III}	C_{18}^{III}	C_s^{III}	C_{FI}
1	5,1	5,8	6,5	6,7	9,1	8,9	8,3	8,0	9,8	-
2	4,4	5,5	5,8	5,2	8,2	8,2	7,7	7,3	8,0	-
3	3,8	5,5	6,1	5,5	8,2	7,4	7,0	6,8	7,0	-
4	3,7	4,5	7,7	5,8	8,0	7,4	6,7	6,4	6,7	-
4,5	4	5,4	5,2	5,3	8,0	7,3	6,6	6,4	6,5	23,9

Permeação: $F_d = 1 \text{ L.h}^{-1}$ (emulsão primária FM/FI = 3/1), $F_c = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ($C_0^{III} = 10,1\% \text{ m/v}$), $pH = 1,5$, rotação = 145 rpm, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA H9
Ensaio de extração de ácido cítrico na unidade piloto – (FIG. 5.26 e 5.41)

Tempo (h)	Fração de fase dispersa nos pontos de amostragem (%)				Concentração de ácido cítrico nos pontos de amostragem (% m/v)					
	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_{14}	ϕ_{18}	C_4^{III}	C_8^{III}	C_{14}^{III}	C_{18}^{III}	C_s^{III}	C_{FI}
1	6,3	5,0	7,8	6,5	8,5	8,3	7,8	7,8	10,1	-
2	5,4	2,8	7,2	6,2	7,6	7,4	6,4	6,6	8,9	-
3	4,4	4,7	5,2	7,3	7,5	6,9	6,1	5,8	7,4	-
4	4,7	4,7	5	5,5	7,1	6,5	5,8	5,5	6,3	-
5	4,7	4	5,2	7	6,8	6,2	5,3	4,9	5,7	-
6	4,5	4,4	5,4	6,2	6,7	6,0	5,3	4,9	5,3	25,4

Permeação: $F_d = 1 \text{ L.h}^{-1}$ (emulsão primária FM/FI = 3/1), $F_c = 1 \text{ L.h}^{-1}$ ($C_0^{III} = 10,1\% \text{ m/v}$), $pH = 1,5$, rotação = 145 rpm, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABELA H10
Ensaio de extração de ácido cítrico na unidade piloto – (FIG. 5.26 e 5.42)

Tempo (h)	Fração de fase dispersa nos pontos de amostragem (%)				Concentração de ácido cítrico nos pontos de amostragem (% m/v)					
	ϕ_4	ϕ_8	ϕ_{14}	ϕ_{18}	C_4^{III}	C_8^{III}	C_{14}^{III}	C_{18}^{III}	C_s^{III}	C_{FI}
1	8,7	9,0	8,7	7,9	8,3	7,8	7,2	6,4	9,3	-
2	6,8	6,9	6,4	6,7	6,4	5,7	4,6	4,3	6,6	-
3	6,2	6,3	6,8	7,1	7,1	6,0	4,8	4,4	4,6	-
3,5	5,7	6,5	7,2	6,7	6,8	5,9	4,8	4,0	4,6	23,0

Permeação: $F_d = 2 \text{ L.h}^{-1}$ (emulsão primária FM/FI = 3/1), $F_c = 2 \text{ L.h}^{-1}$ ($C_0^{III} = 10,1\% \text{ m/v}$), $pH = 1,5$, rotação = 145 rpm, $T = 21,5 \text{ }^\circ\text{C}$.