

Extração Líquido-Líquido

Prof. Rodolfo Rodrigues
Universidade Federal do Pampa

BA310 – Operações Unitárias II
Curso de Engenharia Química
Campus Bagé

16 de outubro de 2018



Introdução



Introdução

- Na **extração líquido-líquido** (LLX) os componentes de uma mistura líquida (alimentação = soluto + diluente) são separados por contato com um outro líquido (solvente);
- O **solvente** é **imiscível** ou **parcialmente miscível** com o **diluente**;
- O solvente deve apresentar uma **afinidade** para um determinado **soluto** da alimentação;



Introdução

- No contato entre as 2 fases, o **soluto** é transferido da **alimentação** para o **solvente**;
- Há a formação de 2 fases:
 - **Extrato**:
Solução rica no **solvente** e que contém o soluto extraído;
 - **Refinado** (ou “refinado”):
Solução rica no **diluyente** e que contém o soluto que **não** foi extraído.
- Por fim, a separação das 2 fases pode ser feita em um **extrator** ou **coluna**.
- Tipicamente, apenas **3%** do custo de operação estão no **extrator** e os **97%** restantes são custos de operações de separação adicionais: **recuperação do solvente**.



Introdução

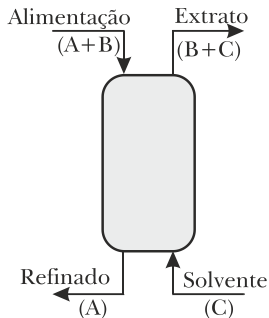


Figura 1: Representação de uma **coluna de extração** com identificação das fases (correntes) extrato, refinado, solvente e alimentação. **A = diluente; B = soluto; C = solvente.**

Fonte: Azevedo e Alves (2013).



Introdução

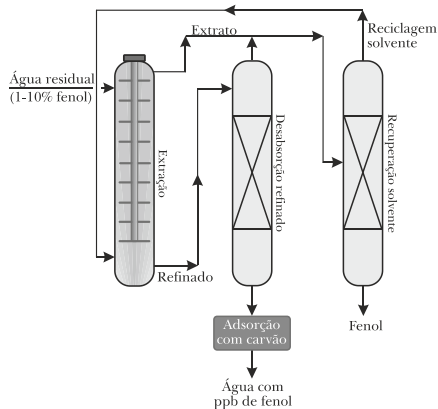


Figura 2: Processo de **purificação de uma água residual** contendo fenol por **extração** com metilisobutilcetona. Há ainda processos adicionais de separação: **regeneração, adsorção e destilação.**

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Introdução

Quando Usar Extração Líquido-Líquido?

- **Impossibilidade prática** de usar **destilação** para separação (por ex., se $K \approx 1$);
- Existência de **azeótropos**;
- Elevado **consumo de energia** na **destilação**;
- Necessidade de usar uma **sequência complexa de destilação**;
- Material é **termossensível** e
- Material é praticamente **não-volátil**.

Introdução

Tabela 1: Exemplos de processos industriais de extração líquido-líquido.

Soluto	Diluente	Solvente
Penicilina	Caldo de fermentação	Acetato de butilo
Ácido acético	Água	Éter etílico
Ácidos graxos	Óleo vegetal	Propano
Vitamina E		
Fenol	Água	Benzeno
Glicerol	Água	Álcoois
Amônia	Buteno	Água

Fonte: Azevedo e Alves (2013).



Introdução

Características Importantes do Solvente

- **Baixa solubilidade** no **diluyente** e vice-versa;
- Grande diferença de **densidade** em relação ao **diluyente** para facilitar a separação de fases;
- **Elevado K** do soluto entre as **fases extrato** e **refinado**;
- Ter uma **volatilidade** diferente que do **soluto** para facilitar sua recuperação;
- Não ser **corrosivo** e nem **caro**.



Equilíbrio Líquido-Líquido



Sistemas Ternários

- O **equilíbrio líquido-líquido** (ELL) é representado por **diagramas ternários** a pressão e temperatura constantes;
- Os diagramas ternários são de 2 tipos mais comuns:
 - **Tipo I:** 1 par imiscível — diluente-solvente e
 - **Tipo II:** 2 pares imiscíveis — só o par diluente-soluto é totalmente miscível.
- Os diagramas ternários podem ser representados como
 - **Triângulos equiláteros** ou
 - **Triângulos retângulos.**



Sistemas Ternários

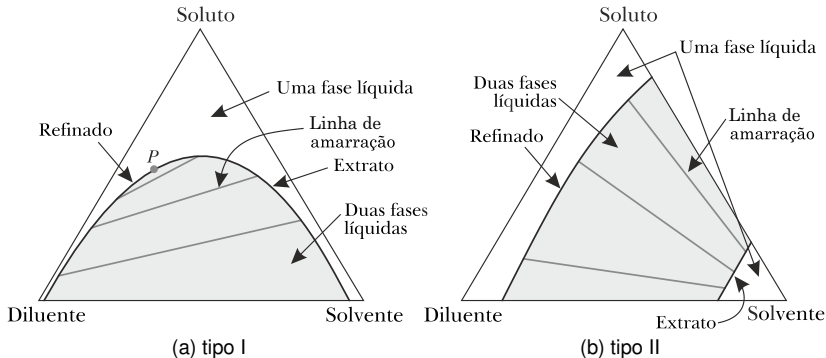


Figura 3: Tipos mais comuns de equilíbrio líquido-líquido: (a) tipo I; (b) tipo II.

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Sistemas Ternários

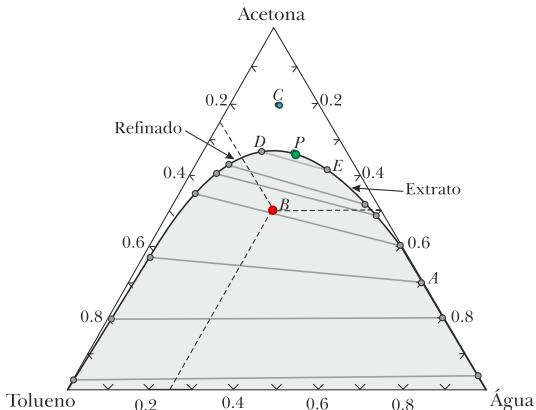


Figura 4: Diagrama de fase do **sistema ternário** acetona (soluto), tolueno (diluente) e água (solvente) a 1 atm e 25 °C representado por um **triângulo equilátero**.

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Sistemas Ternários

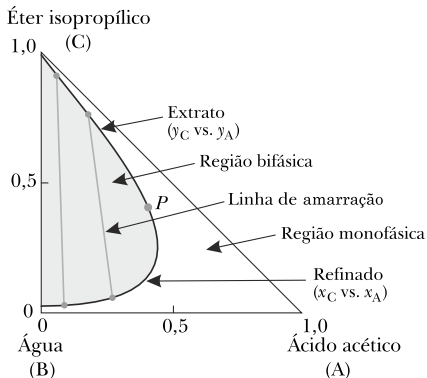


Figura 5: Diagrama de fase do **sistema ternário** éter isopropílico (solvente), água (diluyente) e ácido acético (soluto) a 1 atm e 20 °C representado por um **triângulo retângulo**.

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Sistemas Ternários

- Os **vértices** representam **componentes puros**;
- Os **pontos internos** representam uma mistura dos **3 componentes**;
- As **arestas** representam a combinação de **2 componentes**;
- A **curva de solubilidade** separa as regiões de 1 e 2 fases;
- As composições do **refinado** e do **extrato**, sob a curva de solubilidade, estão unidas por uma **linha de amarração**;
- Para quaisquer composições da região de 2 fases há uma única **linha de amarração**;
- Novas linhas de amarração podem ser **interpoladas** a partir da **linha conjugada**;
- O **ponto crítico** (P) indica refinado e extrato com a mesma composição.

Sistemas Ternários

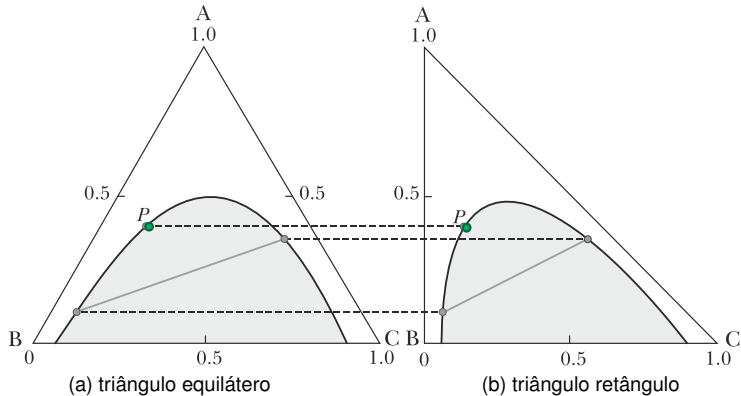


Figura 6: Relação entre um diagrama de fases representado por um **triângulo equilátero** e por um **triângulo retângulo**.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Sistemas Ternários

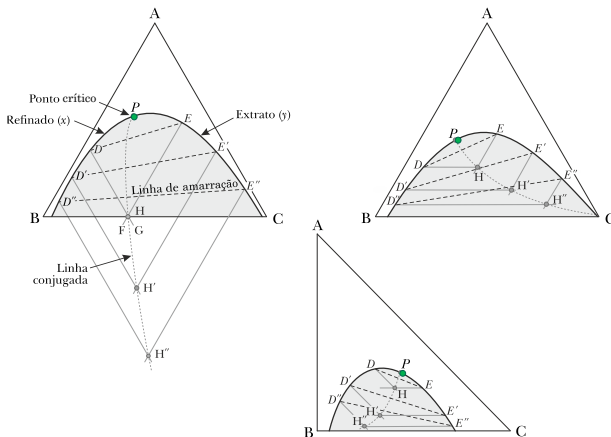
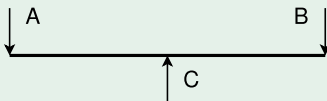


Figura 7: Uso de **linhas conjugadas** para interpolar **linhas de amarração** em diagramas ternários e vice-versa.

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Regra da Alavanca

- As **composições** de uma corrente são representadas por **coordenadas** em um diagrama ternário;
- As **vazões** de uma corrente são obtidas a partir das composições utilizando a **regra da alavanca** (ou BM);
- Em uma alavanca, as forças A e B estão em equilíbrio devido a força C :



- Pode-se escrever, assim:

$$A \cdot \overline{AC} = B \cdot \overline{CB}$$

Regra da Alavanca

- Por analogia, considere o ponto C como a mistura dos pontos A e B , ou seja, $C = A + B$.
- Sabendo que $\overline{AB} = \overline{AC} + \overline{CB}$, pode-se escrever:

$$\frac{B}{C} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

- Isto significando **a partir dos pontos A e B e de \overline{AB} pode-se encontrar o ponto C a partir de \overline{AC}** ;
- Outra situação é **encontrar o valor de B a partir de C , \overline{AC} e \overline{AB}** .



Operações por Estágios



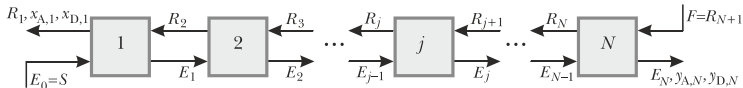
Extração de Líquidos Imiscíveis

- Em sistemas diluídos, o solvente e o diluente podem ser considerados **líquidos (totalmente) imiscíveis**;
- Neste caso, os **problemas de extração** são semelhantes aos **problemas de absorção/regeneração**;
- Esses problemas são resolvidos usando:
 - 1 o **método gráfico de McCabe-Thiele** ou
 - 2 o **método algébrico de Kremser**.
- **Obs.:** A partir deste ponto, define-se:
D = diluente, A = soluto e S = solvente.



Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

- A extração de **líquidos parcialmente miscíveis** é a situação mais comum;
- Estes problemas podem envolver:
 - **um único estágio;**
 - **múltiplos estágios em contracorrente** ou



- **múltiplos estágios em corrente cruzada.**
- O **método gráfico de Hunter-Nash** é usado para a resolução de problemas envolvendo múltiplos estágios em contracorrente.



Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

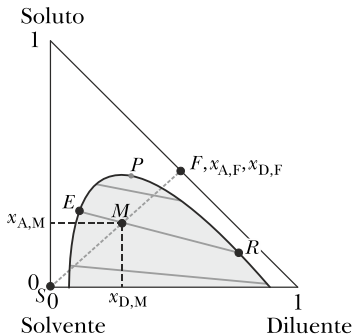
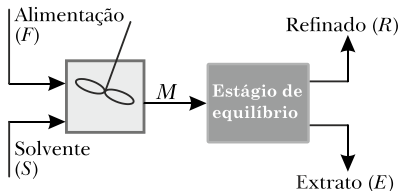


Figura 8: Extração em **um único estágio de equilíbrio** quando diluente e solvente são parcialmente miscíveis: caso real e representação esquemática.

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

Método Gráfico: 1 Estágio

- 1** Marcar S e F , no diagrama;
- 2** Marcar M (ponto de mistura) a partir da regra da alavanca ou BM;
- 3** Obter a linha de amarração que passa por M (caso não exista, ela deve ser interpolada a partir da linha conjugada);
- 4** Obter E e R a partir da linha de amarração:
 - a** As composições são lidas diretamente no diagrama;
 - b** As massas (ou vazões) são obtidas a partir da regra da alavanca ou BM.

Equações/Relações Úteis

■ BMG e BMC:

$$F + S = M = R + E \quad (1)$$

$$\begin{aligned} x_A F + y_A S &= x_{A,M} M = & (2) \\ &= x_{A,j} R_j + y_{A,j} E_j \end{aligned}$$

■ Regras da Alavanca:

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MS}} \qquad \frac{E}{R} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}} \quad (3)$$

$$\frac{R}{M} = \frac{\overline{ME}}{\overline{ER}} \qquad \frac{S}{M} = \frac{\overline{MF}}{\overline{SF}} \quad (4)$$

Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

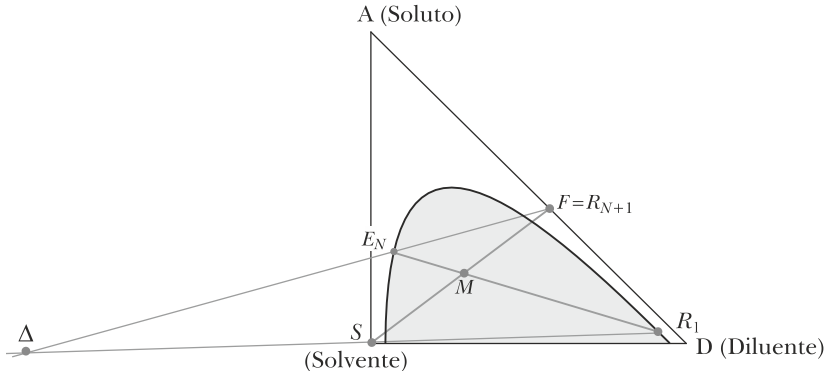


Figura 9: Localização do ponto Δ (ponto de diferença) a partir do **método gráfico de Hunter-Nash para múltiplos estágios em contracorrente.**

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

Método Gráfico: Multiestágio em Contracorrente

- 1 Marcar S , F e a composição de soluto em R_1 , no diagrama;
- 2 Marcar M a partir da regra da alavanca ou BM;
- 3 Determinar E_N a partir de R_1 (pois são colineares com M);
- 4 Marcar o ponto Δ que resulta da intersecção das prolongações de $\overline{SR_1}$ e $\overline{E_NF}$;
- 5 Obter E_1 a partir de R_1 através de uma linha de amarração;
- 6 Obter R_2 (na curva de solubilidade) ao traçar $\overline{\Delta E_1}$;
- 7 Repetir os passos 5 e 6 até se obter a separação requerida, isto é, E_N .

Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

Método Gráfico: Multiestágio em Corrente Cruzada

- 1 Marcar S e F , no diagrama;
- 2 Marcar M_1 a partir da regra da alavanca ou BM;
- 3 Obter a linha de amarração que passa por M_1 (caso não exista, ela deve ser interpolada a partir da linha conjugada);
- 4 Obter E_1 e R_1 a partir da linha de amarração;
- 5 Obter as vazões de E_1 e R_1 pela regra da alavanca;
- 6 Traçar $\overline{R_1S}$ e marcar M_2 a partir da regra da alavanca ou BM;
- 7 Repetir os passos 3 a 6 até chegar ao número de estágios requeridos, N .

Extração de Líquidos Parcialmente Miscíveis

Método Gráfico: Corrente em Base Livre de Solvente

- **Válido para Quaisquer Casos**

- 1 Dados E e R quaisquer;
- 2 Traçar \overline{SE} e \overline{SR} e prolongá-los até encontrar o cateto oposto do triângulo, ou seja, o lado do triângulo que corresponde a combinação de A e D;
- 3 Os pontos E' e R' que recaem no cateto oposto AD e correspondem as correntes E e R em base livre de solvente;
- 4 As composições de E' e R' são lidas diretamente no diagrama e as quantidades são obtida a partir da regra da alavanca ou BM.

Condições Limites de Operação



Condições Limites: 1 Estágio

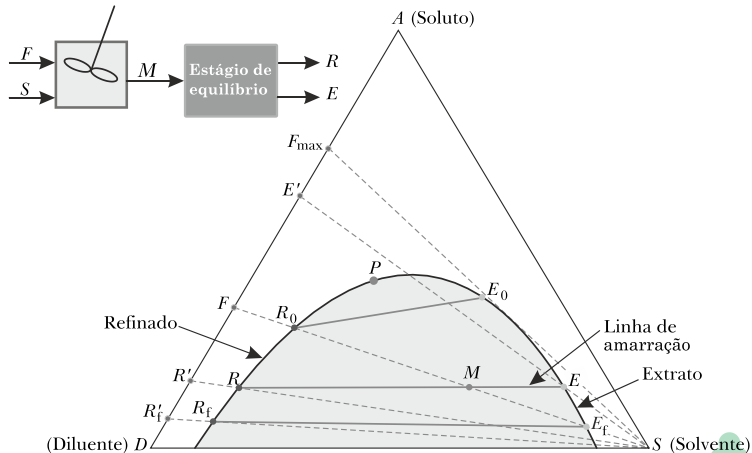


Figura 10: Limites e características da extração em **um único estágio de equilíbrio.**

Fonte: adaptado de Azevedo e Alves (2013).

Condições Limites: 1 Estágio

Método Gráfico: 1 Estágio

- **Mínimo (S_{\min}) e Máximo (S_{\max}) de Solvente**

- 1 Marcar S e F , no diagrama;
- 2 Marcar $M_{\min} (\equiv R_0)$ na intersecção entre \overline{SF} e a curva da fase refinado;
- 3 $S \equiv S_{\min}$, sendo obtido a partir da regra da alavanca ou BM;
- 4 Marcar $M_{\max} (\equiv E_f)$ na intersecção entre \overline{SF} e a curva da fase extrato;
- 5 $S \equiv S_{\max}$, sendo obtido a partir da regra da alavanca ou BM.



Condições Limites: 1 Estágio

Método Gráfico: 1 Estágio

- **Máximo de Solute na Carga ($F_{\text{máx}}$)**

- 1 Traçar $\overline{SF}_{\text{máx}}$ como a linha que parte de S em direção ao cateto oposto e é tangente a curva de solubilidade;
- 2 Obter $F_{\text{máx}}$ a partir da regra da alavanca ou BM;



Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

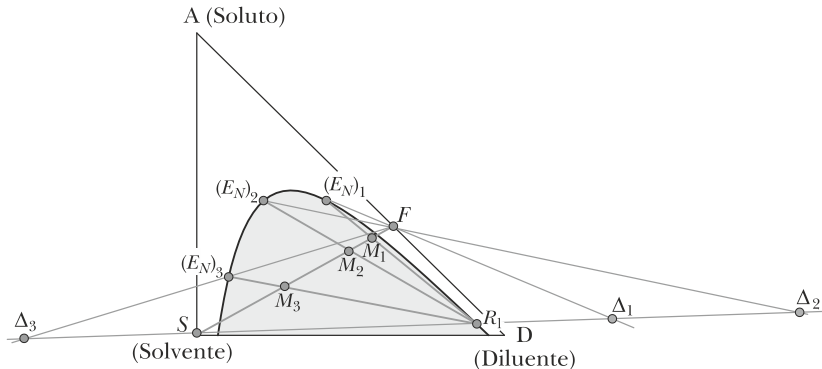


Figura 11: Efeito do **aumento de vazão**, isto é, da razão S/F (mantendo constantes as quantidades de diluyente e soluto): $(S/F)_3 > (S/F)_2 > (S/F)_1$.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

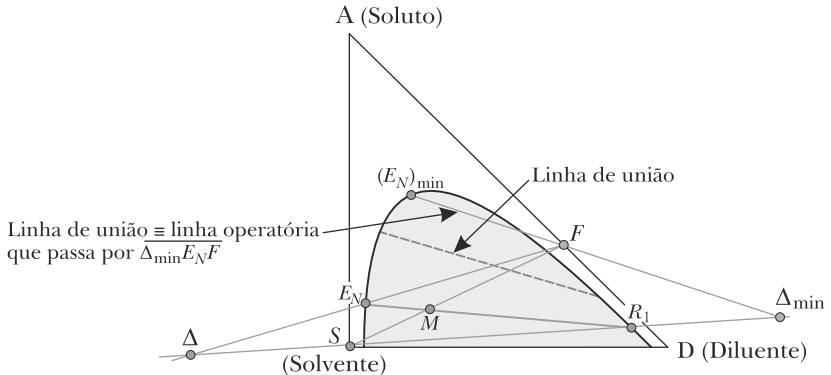


Figura 12: Determinação da **vazão mínima de solvente**, para o qual a separação requer um **número infinito de estágios**.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

Método Gráfico: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

• Mínimo (S_{\min}) de Solvente

Definição: Ocorre quando uma linha de amarração coincide com uma linha de operação.

- 1 Traçar $\overline{SR_1}$ e prolongar a esquerda e a direita do diagrama;
- 2 Traçar várias linhas de amarração entre F e R_1 e prolongá-las até encontrar $\overline{SR_1}$ prolongado;
- 3 Localizar Δ_{\min} no ponto de intersecção de $\overline{SR_1}$ com a linha de amarração:
 - a Mais próximo do diagrama se no lado esquerdo do mesmo ou
 - b Mais afastado do diagrama se no lado direito do mesmo



Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

Método Gráfico: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

• Mínimo (S_{\min}) de Solvente

Importante: Geralmente a linha de amarração de interesse para Δ_{\min} é aquela cujo prolongamento passa por F ;

- 4 Traçar $\overline{\Delta_{\min}F}$ (e prolongar se necessário) e localizar $(E_N)_{\min}$ na intersecção com a curva da fase extrato;
- 5 Traçar $\overline{(E_N)_{\min}R_1}$ e localizar M_{\min} na intersecção com \overline{SF} ;
- 6 $S \equiv S_{\min}$, sendo obtido a partir da regra da alavanca ou BM.



Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

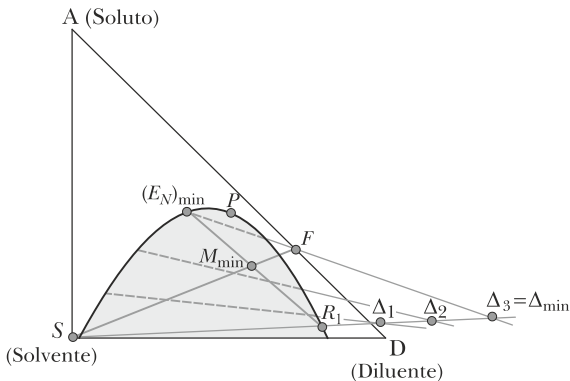


Figura 13: Determinação da vazão mínima de solvente: Δ_{\min} é o ponto mais afastado do diagrama.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Condições Limites: Múltiplos Estágios (Contracorrente)

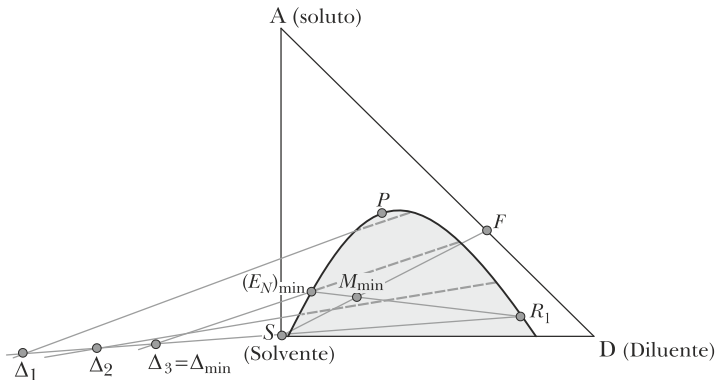


Figura 14: Determinação da vazão mínima de solvente: Δ_{\min} é o ponto mais próximo do diagrama.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos de Extração



Equipamentos: Misturadores-Decantadores

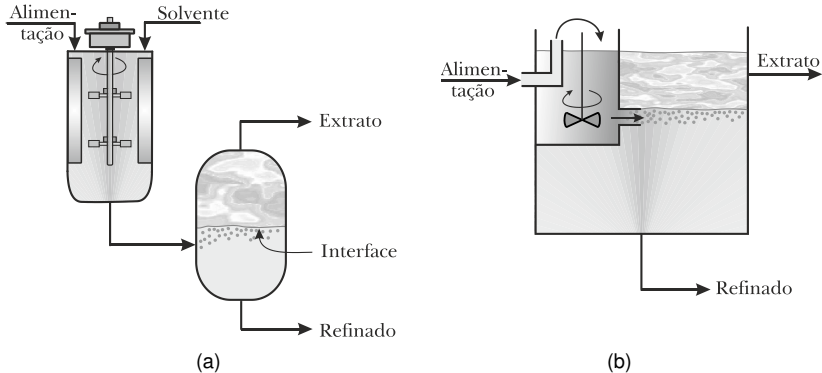


Figura 15: Misturadores-decantadores de extração líquido-líquido: (a) separados; (b) combinados.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Colunas Mutiestágios

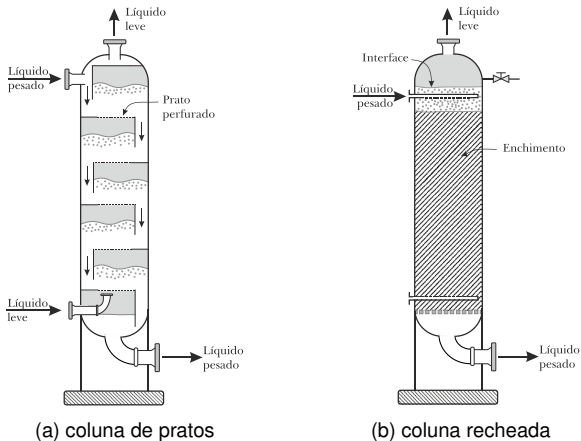


Figura 16: Colunas de extração líquido-líquido: (a) de pratos; (b) de recheio, com o líquido leve disperso.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Coluna de Atomização

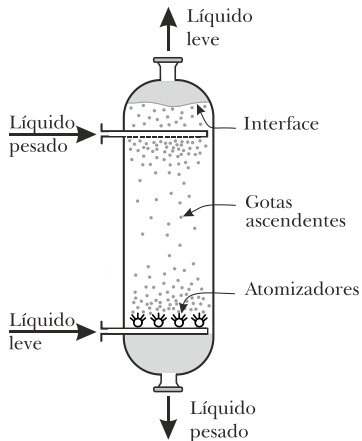


Figura 17: Coluna de atomização.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Colunas Agitadas

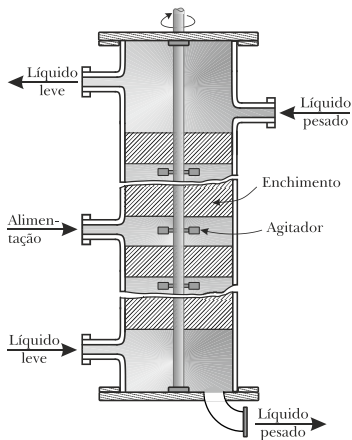


Figura 18: Coluna de Scheibel de 1ª geração.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Colunas Agitadas

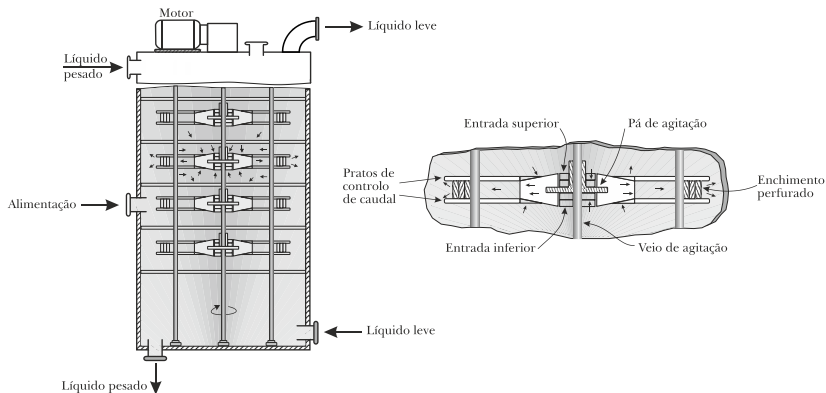


Figura 19: Coluna de *Scheibel* de 3ª geração.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Colunas Agitadas

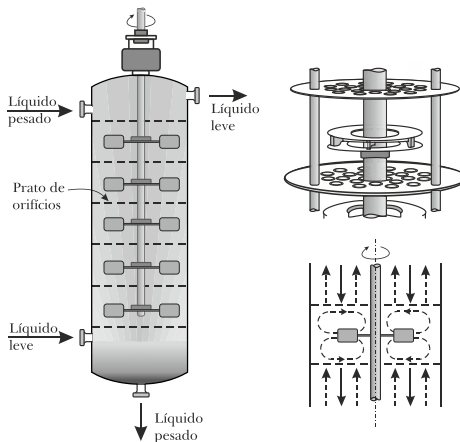


Figura 20: Coluna de *Kühni*.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Colunas Agitadas

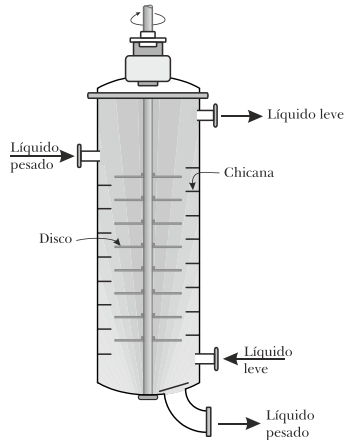


Figura 21: Coluna de discos rotativos.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Extratores Centrífugos

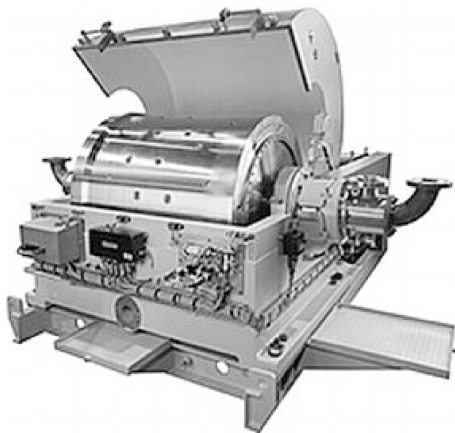


Figura 22: Extrator de Podbielniak (“Pod”).

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Equipamentos: Extratores Centrífugos

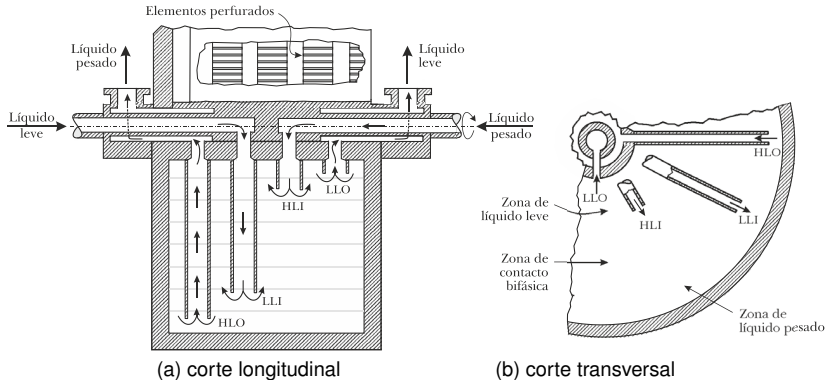


Figura 23: Diagrama esquemático de um extrator "Pod" em contracorrente. HLI = entrada de líquido pesado; LLI = entrada de líquido leve; HLO = saída de líquido pesado; LLO = saída de líquido leve.

Fonte: Azevedo e Alves (2013).

Referências

- AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Extracção Líquido-Líquido**. In: _____. (Org.). *Engenharia de Processos de Separação*. Lisboa: IST Press, 2009, p. 477-521.
- _____. **Sistemas Ternários**. In: _____. (Org.). *Engenharia de Processos de Separação*. Lisboa: IST Press, 2009, p. 44-52.
- _____. **Extração Líquido-Líquido**. In: _____. (Org.). *Engenharia de Processos de Separação*. 2. ed. Lisboa: IST Press, 2013, p. 461-524.
- GEANKOPLIS, C. J. **Single-Stage Liquid-Liquid Extraction Processes**. In: _____. (Org.). *Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*. 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003, p. 776-782.

- GEANKOPLIS, C. J. **Continuous Multistage Countercurrent Extraction**. In: _____. (Org.). *Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*. 4. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003, p. 791-797.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Liquid-Liquid Extraction with Ternary Systems**. In: _____. (Org.). *Separation Process Principles*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006, p. 295-343.
- WANKAT, P. C. **Liquid-Liquid Extraction**. In: _____. (Org.). *Separation Process Engineering Includes Mass Transfer Analysis*. 3. ed. Upper Saddle River: Pearson, 2012, p. 497-571.