

Avaliação da eficiência e da transferência de massa em uma extratora pulsada com recheio

Evaluation of efficiency and mass transfer in a pulsed packed extraction column

Evaluación de eficiencia y transferencia de masa en un extractor pulsado con relleno

Recebido: 21/11/2019 | Revisado: 23/11/2019 | Aceito: 26/11/2019 | Publicado: 28/11/2019

Ana Paula Donato Bernardes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9622-2836>

Universidade Federal da Bahia, Brasil

E-mail: anabernardes91@gmail.com

Luiz Mário Nelson de Góis

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8536-8936>

Universidade Salvador, Brasil

E-mail: Luiz.gois@unifacs.br

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo investigar os parâmetros operacionais no desempenho de uma coluna de extração pulsada com recheio de anéis de Raschig. Para alcançar o objetivo proposto, foi utilizado o sistema água + ácido acético + 1-butanol a 25°C e 1 atm. Após os experimentos o desempenho da coluna foi avaliado a partir do cálculo da eficiência e do coeficiente global de transferência de massa. Os modelos de Murphree (1925) e Kawase (1990) foram utilizados para o cálculo da eficiência. Os modelos escolhidos apresentaram valores coerentes. Já para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa utilizou-se seis modelos distintos: *Plug Flow Model* (PFM), Safari *et al.* (2012), Kister (1992), Torab-Mostaedi e Safdari (2009b), Modelo de difusão e GhaffariTooran *et al.* (2009). Sendo que os modelos de Torab-Mostaedi e Safdari (2009b) e GhaffariTooran *et al.* (2009) não apresentaram valores coerentes. Com a análise dos resultados, notou-se que tanto para eficiência quanto para o coeficiente global de transferência de massa houve uma influência positiva dos parâmetros operacionais analisados. Sendo a razão das vazões quem mais influenciou na eficiência da coluna, apresentando um aumento percentual de 33,57%. Por fim, um modelo empírico foi desenvolvido com o intuito de correlacionar a eficiência da coluna com os parâmetros operacionais. A equação mostrou boa concordância com a equação de Murphree, apresentando um desvio médio de 7,35%. Assim foi possível constatar a eficácia

da inserção do recheio e da pulsação na extratora como uma forma de potencializar a transferência de massa.

Palavras-chave: Extração; Coluna de extração pulsada com recheio; Eficiência; Coeficiente global de transferência de massa; Extração líquido-líquido.

Abstract

Liquid-liquid extraction, or solvent extraction, is a unitary operation designed to separate one or more components from the insertion of a liquid phase that has more affinity with the components of interest. It is a technique used in various industrial process including the food industry, petrochemical and biochemical. Thus, the present work aims to investigate the operational parameters in the performance of a pulsed packed extraction column. The packed used in the extractor is Raschig's rings. For this, 30 runs were performed with aqueous acetic acid solution (solute) and 1-butanol solution (solvent) in order to obtain concentration data in the extract and raffinate and with these data to calculate column efficiency and mass transfer coefficient. The Murphree (1925) and Kawase (1990) models were used to calculate the efficiency. The two models chosen for the efficiency calculation presented consistent values. For the calculation of the mass transfer coefficient, six different models were used: Plug Flow Model (PFM), Safari *et al.* (2012), Kister (1992), Torab-Mostaedi and Safdari (2009b), Diffusion Model and GhaffariTooran *et al.* (2009). Among these models, two did not present coherent values: Torab-Mostaedi and Safdari (2009b) and GhaffariTooran *et al.* (2009). With the analysis of the results it was noted that for both efficiency and mass transfer coefficient there was a positive influence. The flow ratio was the one that most influenced column efficiency, with a percentage increase of 33.57%. Finally, an empirical model was developed to correlate column efficiency with operational parameters. The equation showed good agreement with the Murphree equation, presenting an average deviation of 7.35% which is a relatively low deviation. Thus it was possible to verify the usefulness of the packed insertions and pulsation in the extractor as a way to improve the mass transfer.

Keywords: Extraction; Pulsed Packed Extraction Column; Efficiency; Mass transfer coefficient.; Liquid-liquid extraction.

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo investigar los parámetros operativos en el rendimiento de una columna de extracción pulsada de relleno, el relleno utilizado fue anillos de Raschig. Para lograr los objetivos propuestos, se usó el sistema de agua + ácido acético + 1-butanol a

25°C y 1 atm. Después de los experimentos, se evaluó el rendimiento de la columna a partir del cálculo de eficiencia y el coeficiente de transferencia de masa. Se utilizaron los modelos Murphree (1925) y Kawase (1990) para calcular la eficiencia. Los modelos elegidos presentaron valores coherentes. Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, se utilizaron seis modelos diferentes: Plug Flow Model (PFM), Safari et al. (2012), Kister (1992), Torab-Mostaedi e Safdari (2009b), Modelo de difusión y Ghaffari Tooran et al. (2009). Torab-Mostaedi y Safdari (2009b) y GhaffariTooran et al. (2009) no presentaron valores coherentes. Con el análisis de los resultados, se observó que tanto para la eficiencia como para el coeficiente de transferencia de masa había una influencia positiva de los parámetros operativos analizados. La relación de flujo fue la que más influyó en la eficiencia de la columna, con un aumento porcentual del 33,57%. Finalmente, se desarrolló un modelo empírico para correlacionar la eficiencia de la columna con los parámetros operativos. La ecuación mostró un buen acuerdo con la ecuación de Murphree, presentando una desviación promedio de 7,35%. Por lo tanto, fue posible verificar la eficiencia de la inserción de relleno y la pulsación en la columna de extracción como una forma de mejorar la transferencia de masa.

Palabras clave: Extracción; Columna de extracción pulsada de relleno; Eficiencia; coeficiente de transferencia de massa; Extracción líquido-líquido.

1. Introdução

Os processos separativos são operações que visam à recuperação de uma determinada substância ou a purificação de determinada corrente e podem ser facilmente aplicadas tanto no meio industrial quanto a nível laboratorial. Um das diversas maneiras de separar substâncias é através da operação unitária: extração líquido-líquido. Essa técnica requer a introdução de um solvente no sistema líquido a fim de que este possa extrair a substância de interesse.

A extração líquido-líquido encontra-se fortemente presente no meio industrial, pois é uma técnica simples, de fácil operação e energeticamente pouco custosa. Porém para a sua implementação se faz necessário o estudo de dois fatores que impactam de forma significativa na eficiência do processo que são: o equilíbrio termodinâmico e o tipo da extratora.

Através do equilíbrio líquido-líquido é possível determinar qual o solvente mais adequado pra extrair a substância de interesse. A partir da curva binodal é possível definir o máximo de soluto que aquele solvente conseguirá extrair em condições de equilíbrio. Através do equilíbrio termodinâmico é possível determinar também as condições em que a coluna obterá um desempenho mais eficaz, como a escolha da pressão e temperatura de trabalho.

Após o estudo termodinâmico é preciso avaliar qual o tipo de extratora será utilizado no processo extrativo. Góis (1995) classificou as extratoras em dois tipos: as extratoras em estágio e as extratoras diferenciais. A diferença básica entre os dois modelos está na sua funcionalidade. A extratora em estágio requer que a mistura atinja o equilíbrio para que então passe para o estágio seguinte. Já as extratoras diferenciais operam continuamente e conseqüentemente necessitam de um espaço físico menor que as extratoras em estágio, analogamente apresentam um *scale-up* menor.

Dentre as extratoras diferenciais existem as extratoras pulsada com recheio que apresentam um desempenho mais eficaz com relação aos outros modelos diferenciais, de acordo com a literatura. Esse tipo de extratora apresenta dois adereços que melhoram significativamente o desempenho da coluna que são: a pulsação e o recheio. A partir da pulsação uma das correntes contínua é quebrada em pequenas gotículas favorecendo a transferência de massa devido ao aumento da superfície de contato. Enquanto que o recheio tem a função de aumentar a perda de carga do sistema fazendo com que as correntes encontrem barreiras e não criem caminhos preferenciais ao percorrer a coluna o que força o contato mais íntimo entre as duas fases da mistura.

Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de um projeto para a implantação de um sistema extrativo. Nele serão avaliados parâmetros como eficiência, coeficiente global de transferência de massa, *holdup*, velocidade característica, altura do recheio, dentre vários outros, e para calcular esses parâmetros são necessários modelos matemáticos que auxiliam na previsão do que se obterá quando a extratora estiver operante.

Assim, os trabalhos de colunas de extração pulsada com recheio publicados na literatura encontram-se divididos em duas vertentes: o estudo da transferência de massa e o estudo da hidrodinâmica da coluna. Torab-Mostaedi e Safdari (2009); Safari *et al.* (2012); Teflanab *et al.* (2015); Moghadam *et al.* (2016) foram os trabalhos desenvolvidos em colunas de extração pulsada com recheio e que objetivaram o estudo da transferência de massa. Enquanto que as publicações apresentadas por Amani *et al.* (2017); Mirzaie *et al.* (2016); Khooshechin *et al.* (2013); Asadollahzadeh *et al.* (2011); Samani *et al.* (2012); Jaradat *et al.* (2011); Jie e Weiyang (2000); Potnis *et al.* (1959) foram os trabalhos encontrados que objetivaram o estudo da hidrodinâmica de colunas pulsadas com recheio.

Como uma forma de complementar os artigos existentes na literatura, este trabalho visa investigar os parâmetros operacionais no desempenho de uma coluna de extração pulsada com recheio de anéis de Raschig a partir do cálculo do coeficiente global de transferência de massa e da eficiência da coluna. Para isso, dados experimentais foram obtidos a partir da

execução de corridas experimentais em uma coluna de extração pulsada com recheio utilizando o sistema líquido-líquido água + 1-butanol + ácido acético à 1 atm e 25 °C. Ao final do estudo, um modelo empírico também será apresentado como uma forma alternativa para o cálculo da eficiência em colunas de extração pulsada com recheio.

2. Metodologia

O equipamento experimental utilizado na realização dos testes de transferência de massa foi à coluna de extração pulsada com recheio. Um diagrama esquemático da montagem experimental é ilustrado na Figura 1.

Os experimentos foram regidos com objetivo de obter dados para determinar a eficiência de separação e o coeficiente global de transferência de massa. O sistema líquido utilizado foi ácido acético + 1-butanol + água. A coluna apresentava como recheio anéis de Raschig, pois foi o que melhor se adequava às dimensões da extratora.

A extratora consiste em um tubo vertical de vidro, de 1 m de comprimento, do qual 0,90m preenchido com recheio (anéis de Raschig) com um diâmetro interno de 0,026 m. Acoplado ao extrator dispõe-se de um pulsador pneumático, que introduz pulsos periódicos no líquido presente no interior da coluna. Outras características da extratora encontram-se na Tabela 1.

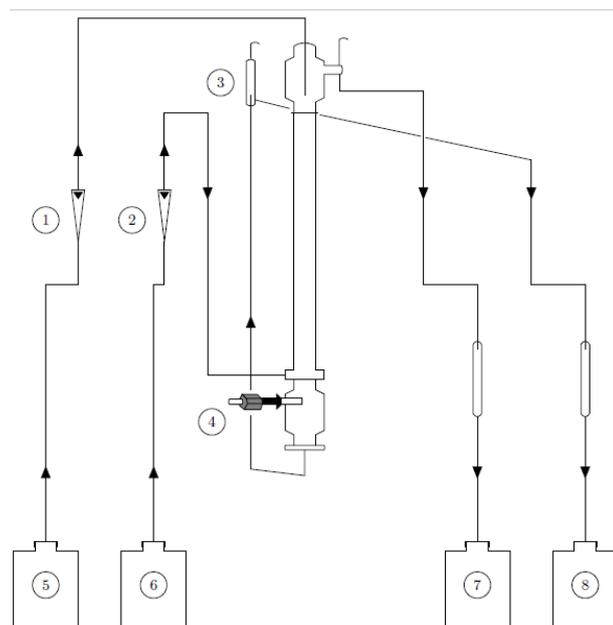


Figura 1: Diagrama esquemático da coluna de extração pulsada com recheio: (1) e (2)

rotômetros das fases aquosa e orgânica, respectivamente; (3) sistema de controle do nível da interface; (4) Pulsador pneumático.

Tabela 1: Especificações da coluna pulsada com recheio.

Parâmetros	Valor
Comprimento da coluna (m)	1,0
Diâmetro interno (m)	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Altura do recheio – Anéis de Raschig (m)	$90,0 \cdot 10^{-2}$
Diâmetro interno dos anéis (m)	$(3,24 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$
Porosidade do recheio (ϵ)	0,65
Área superficial do anel (m^2)	$0,25520 \cdot 10^{-3}$
Volume do anel (m^3)	$0,18311 \cdot 10^{-6}$
Área superficial unitária dos anéis ($m^2 \cdot m^{-3}$)	1229,89
Amplitude de pulsação (m)	$50 \cdot 10^{-3}$

Os testes realizados para analisar o desempenho da coluna foram baseados na metodologia proposta por Costa (2016). Previamente foram realizados ensaios com o intuito de chegar a um conjunto de curvas que correlacionasse fração mássica de cada componente em cada fase, com a velocidade do som e a massa específica da amostra. Sendo assim, a partir dos dados de equilíbrio presentes em Fuse e Iguchi (1971), foram preparadas 5 amostras com composições conhecidas, em triplicada, para a fase rica em 1-butanol e mais 5 amostras também com composições conhecidas e em triplicada para a fase rica em água. Estas amostras foram analisadas no densímetro, Anton Paar DSA 5000, e com os resultados obtidos regressões lineares foram realizadas obtendo-se um conjunto de 6 equações, conforme ilustra a equação 1 e os parâmetros da Tabela 2.

$$x_i^j = b + c.ME + d.VS \quad (1)$$

Onde b, c e d são os parâmetros da equação, x é a fração mássica do componente (i) na fase (j), ME é a massa específica (g/cm^3) e VS é a velocidade do som (m/s).

Tabela 2: Parâmetros da equação 1.

Elemento / Fase	b	c	d
Água / aquosa	-3,0507	0,1111	0,0024
Ácido acético / aquosa	-1,0422	3,9490	-0,0017
1-butanol / aquosa	4,0872	-5,8503	0,0013
Água / orgânica	6,8759	-2,2945	-0,0024
Ácido acético / orgânica	-6,7557	4,8838	0,0013
1-butanol / orgânica	0,8798	-2,5892	0,0011

Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento fatorial completo de três níveis elaborado a partir da metodologia da superfície de resposta. Os parâmetros analisados foram variados dentro de uma faixa de valores conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Faixa de valores preestabelecida para os parâmetros operacionais.

Parâmetro	Mínimo – Ponto central - Máximo
$Q_c \times 10^7 / (\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	3,36 – 4,84 – 7,80
$Q_d \times 10^7 / (\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	1,05 – 7,81 – 4,37
$Af / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	0,050 – 0,075 – 0,105

Os testes foram conduzidos na coluna de extração, onde a alimentação (solução aquosa de 3% em massa de ácido acético) entrava no topo da coluna e a fase orgânica (1-butanol) entrava na base. Inicialmente, ajustava-se a pulsação da coluna e em seguida começava a introduzir as soluções com vazões controladas de acordo com o planejamento experimental. Após a inserção das duas correntes em contracorrente aguardava-se a estabilização da coluna para que o regime estacionário fosse atingido, cerca de 20 minutos.

Em seguida, coletavam-se amostras de extrato e refinado a cada 15 minutos, separadamente. As amostras coletadas eram analisadas no densímetro Anton Paar DSA 5000, o qual determinava a velocidade do som e a massa específica.

O sistema líquido-líquido escolhido para os experimentos foi ácido acético + 1-butanol + água, onde o ácido acético exerceu a função de soluto enquanto que o 1-butanol exerceu a função de solvente, já que a transferência de massa ocorria da fase aquosa para a fase orgânica devido à alta afinidade do soluto com o solvente.

Este sistema foi escolhido por conta da relação de densidade e solubilidade existente entre os três componentes, a qual favorece a extração líquido-líquido. Além disso, dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físico-químicas podem ser encontrados facilmente na literatura. A Tabela 4 mostra os fornecedores das substâncias (ácido acético e 1-butanol) utilizadas nos experimentos e seus respectivos níveis de pureza.

Tabela 4: Fornecedores e grau de pureza das substâncias utilizadas.

Composto	Fornecedor	Pureza
1-butanol	VETEC	99,4%
Ácido acético	VETEC	99,5 – 100,5%

A Tabela 5 mostra os valores encontrados na literatura e medidos experimentalmente de velocidade do som e massa específica das substâncias utilizadas nos experimentos. Os baixos desvios entre os dados obtidos experimentalmente e os dados da literatura são indicativos do grau de pureza apresentados pelos compostos, conforme Tabela 5.

Tabela 5: Massa específica e velocidade do som das substâncias utilizadas.

Componentes	Massa específica / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		Velocidade do som / ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	
	Exp. ^d	Lit.	Exp. ^e	Lit.
Ácido acético	1043,80	1043,65 ^b	1130,50	1132 ^b
1-butanol	806,888	805,752 ^a	1240,77	1242,9 ^c
Água	998,50	997,05 ^b	1495,98	1497 ^b

^aSpasojevic *et al.* (2014), ^bGonzález *et al.* (2004), ^cVallés *et al.* (2006), ^dincerteza experimental de $2\cdot 10^{-3}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), ^eincerteza experimental de $2\cdot 10^{-3}$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

3. Modelagem

A equação de Murphree (1925) e a de Kawase (1990) foram utilizadas para calcular a eficiência da coluna. A equação de Murphree admite que conforme as fases da mistura vão avançando nos estágios ocorre uma mudança na composição das fases fazendo com que as propriedades físico-químicas se alterem, o que altera a eficiência de cada estágio. Assim, a equação proposta por Murphree (1925) traz o cálculo da eficiência por prato, conforme mostra a equação 2.

$$\lambda_{Murphree} = \frac{x_f - x_r}{x_f - x_r^*} \quad (2)$$

onde x_f e x_r corresponde a fração mássica de soluto que entra na coluna e que sai da coluna, respectivamente, e x_r^* corresponde a fração mássica de soluto no equilíbrio na corrente de saída. A partir deste método é possível relacionar o quanto de soluto é extraído na coluna com o quanto de soluto teria sido extraído caso o equilíbrio fosse atingido, ou seja, a quantidade máxima de soluto que pode ser extraído em determinadas condições de operação. Sendo assim, quanto mais próxima estiver a composição do refinado com a composição do equilíbrio mais eficiente será a coluna. Segundo Kister (1992) a equação de Murphree pode ser utilizada em colunas com recheio considerando toda a coluna como se fosse um único prato.

A equação de Kawase (1990) é outra alternativa para o cálculo de eficiência de colunas, a qual é mais simples, pois não utiliza os dados de equilíbrio, porém se mostra tão eficaz quanto o método de Murphree (1925). Este método calcula a eficiência como sendo a fração de recuperação de soluto na fase extrato, onde as frações mássicas de entrada e saída do soluto são correlacionadas, conforme ilustra a equação 3.

$$\lambda_{Kawase} = \frac{x_f - x_r}{x_f} \quad (3)$$

Já para o coeficiente global de transferência de massa seis modelos foram encontrados na literatura e que se encaixam no perfil do sistema proposto neste trabalho. O artigo de Safari *et al.* (2012) foi um trabalho que trouxe dois modelos analíticos e uma equação empírica desenvolvida a partir da avaliação dos resultados obtidos com as equações analíticas, todas objetivando o cálculo do coeficiente global de transferência de massa em extratoras pulsada e com recheio. Os autores apresentaram primeiramente o modelo do PFM que é desenvolvido a

partir de um balanço de massa em uma seção transversal de uma coluna pulsada com recheio, conforme ilustra a Figura 2, mas desconsiderando as dispersões axiais.

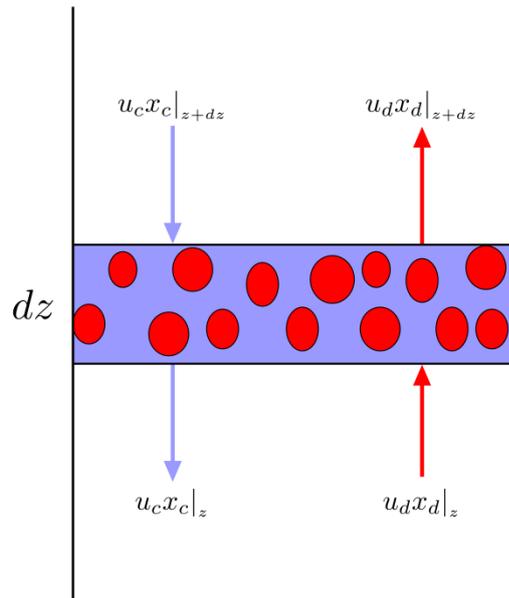


Figura 2: Volume de controle de uma coluna de extração pulsada com recheio (PFM).

O balanço de massa do soluto obtido está expresso nas equações 4 e 5.

$$\rho_c u_c x_c |_{z+dz} S \varepsilon (1 - \phi) - \rho_c u_c x_c |_z S \varepsilon (1 - \phi) - K_{oc} a (x - x^*) S dz = 0 \quad (4)$$

$$\rho_d u_d x_d |_z S \phi - \rho_d u_d x_d |_{z+dz} S \phi + K_{oc} a (x - x^*) S dz = 0 \quad (5)$$

Os autores Safari *et al.* (2012) consideraram as seguintes proposições para simplificar as equações:

1. Não há difusão axial;
2. A velocidade média e as concentrações são as mesmas nas seções transversais;
3. O coeficiente global de transferência de massa é o mesmo para toda a coluna;
4. As soluções aquosa e orgânica são imiscíveis;
5. As vazões volumétricas são constantes em toda a coluna;
6. A relação de equilíbrio deve ser linear ou pode ser simplificada para uma linha reta.

Aplicando as considerações acima mencionadas, normalizando e rearranjando matematicamente as equações 4 e 5, Safari *et al.* (2012) obtiveram a solução analítica representada pelas equações 6 e 7.

$$X(Z) = \frac{\Omega(\exp(\Gamma Z) - \exp(\Gamma))}{1 - \Omega \exp(\Gamma)} \quad (6)$$

$$Y(Z) = \frac{1 - \exp(\Gamma Z)}{1 - \Omega \exp(\Gamma)} \quad (7)$$

onde Ω e Γ são parâmetros das equações 6 e 7 e podem ser expressos pelas equações 8 e 9. Os autores consideraram como condições de contorno $Z = 0 \rightarrow Y = 0$ e em $Z = 1 \rightarrow X = 0$.

$$\Gamma = NTU_{oc} \left(1 - \frac{1}{\Omega} \right) \quad (8)$$

$$\Omega = \frac{mQ_d \rho_d}{Q_c \rho_c} \quad (9)$$

A partir dos resultados obtidos com as soluções analíticas (equações 6 e 7) pode-se calcular o coeficiente global de transferência de massa a partir da relação 10.

$$NTU_{oc} = \frac{K_{oc} a h \rho_{M,G}}{12G_M} \quad (10)$$

O outro modelo analítico apresentado por Safari *et al.* (2012) foi o modelo do ADM. Nesta discussão, as mesmas proposições simplificadoras apresentadas para o modelo do PFM foram consideradas e, além dessas, consideraram também a dispersão axial, a qual está representada pela letra E das respectivas fases. O volume de controle com as novas considerações pode ser visualizado na Figura 3.

Desta forma, o balanço de massa no volume de controle da Figura 3 está explícito nas equações 11 e 12.

$$\rho_c \left(u_c x_c + E_c \frac{dx_c}{dZ} \right)_{Z+dZ} S \varepsilon (1 - \phi) - \rho_c \left(u_c x_c + E_c \frac{dx_c}{dZ} \right)_Z S \varepsilon (1 - \phi) - K_{oc} a (x_c - x_c^*) S dZ = 0 \quad (11)$$

$$\rho_d \left(u_d x_d + E_d \frac{dx_d}{dZ} \right)_Z S \phi - \rho_d \left(u_d x_d - E_d \frac{dx_d}{dZ} \right)_{Z+dZ} S \phi + K_{oc} a (x_c - x_c^*) S dZ = 0 \quad (12)$$

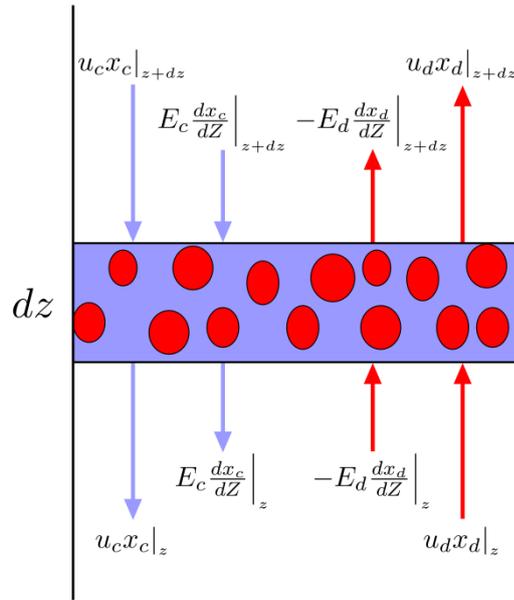


Figura 3: Volume de controle de uma coluna de extração pulsada com recheio (ADM).

Aplicando as considerações propostas, rearranjando e normalizando as equações 11 e 12 obtém o conjunto de equações diferenciais ordinárias representadas pelas equações 13 e 14.

$$\frac{1}{Pe_c} \frac{d^2 X}{dZ^2} + \frac{dX}{dZ} - NTU_{oc} (X + Y - 1) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{1}{Pe_d} \frac{d^2 Y}{dZ^2} - \frac{dY}{dZ} - \frac{NTU_{oc}}{\Omega} (X + Y - 1) = 0 \quad (14)$$

Os autores consideraram como condições de contorno:

$$Z = 1 \rightarrow X = 0 \text{ e em } Z = 0 \rightarrow X = x_r$$

$$Z = 0 \rightarrow Y = 0 \text{ e em } Z = 1 \rightarrow Y = y_r$$

A partir da análise dos resultados obtidos com os modelos do PFM e do ADM, os autores, Safari *et al.* (2012), propuseram uma equação empírica para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa conforme mostra a equação 15.

$$\frac{K_{oc} a d_{32}}{\rho_c u_{slip}} = 1,9 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{Re^{1,78}}{(1-\phi)^2} \cdot \left(\frac{A \cdot f}{u_{slip}} \right)^{0,09} \cdot \left(\frac{u_c}{u_d} \right)^{1,62} \quad (15)$$

Outra forma de calcular o coeficiente global de transferência de massa foi abordada

por Torab-Mostaedi e Safdari (2009) e GhaffariTooran *et al.* (2009). Torab-Mostaedi e Safdari (2009) desenvolveram duas equações empíricas para o cálculo do número de Sherwood (Sh) em função do número de Reynolds (Re), as quais são expressas pelas equações 16 e 17. Com o número de Sherwood é possível calcular o coeficiente global de transferência de massa através da equação 18.

$$Sh_{oc} = -49,76 + 14,8 \cdot Re^{0,64} \quad (16)$$

10 < Re < 150 (com a transferência de massa de c → d)

$$Sh_{oc} = -59,35 + 27,27 \cdot Re^{0,45} \quad (17)$$

9 < Re < 105 (com a transferência de massa de d → c)

$$Sh_{oc} = -\frac{K_{oc} d_{32}}{D_c} \quad (18)$$

Seguindo a mesma proposta de correlacionar o coeficiente global de transferência de massa e o número de Sherwood apresentada por Torab-Mostaedi e Safdari (2009), GhaffariTooran *et al.* (2009) também propuseram um modelo empírico para o cálculo do número de Sherwood conforme mostra a equação 19.

$$Sh_{oc} = 0,0069 \frac{Re^{2,12}}{(\phi(1-\phi))^{0,5}} \left(\frac{u_c}{u_d} \right)^{1,01} \quad (19)$$

Kister (1992) também desenvolveu em seu trabalho um método para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa analisando uma coluna de destilação de pratos. Em seu texto o autor afirmou que a equação poderia ser adaptada para colunas recheadas seguindo as considerações feitas por Lockett (1986). Sendo assim as equações 20 e 21 descrevem o método proposto por Kister (1992).

$$NTU_{oc} = \frac{K_{oc} ah}{\rho_c u_c \varepsilon (1-\phi)} \quad (20)$$

$$NTU_{oc} = -\ln \left(\frac{x_r^* - x_r}{x_r^* - x_f} \right) \quad (21)$$

Lista de símbolos

A – amplitude de pulsação (m);

a – área interfacial específica por unidade de volume (m^2/m^3);

A_f – intensidade de pulsação (m/s);

b, c, d – parâmetros da equação 1 (-);

d_{32} – diâmetro médio de Sauter (m);

D – diâmetro da coluna (m);

D_c – difusividade molecular do soluto na fase dispersa (m);

E – coeficiente de dispersão axial (m^2/s);

Fr – número de Froude (-);

f – frequência de pulsação (Hz);

G – aceleração da gravidade (m/s^2);

G_m – fluxo da corrente orgânica da seção transversal, ($\text{mol}/\text{s} \cdot \text{m}^2$);

h – altura efetiva da coluna (m);

K – coeficiente de transferência de massa ($\text{Kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$);

L – comprimento da coluna (m);

m – coeficiente de distribuição ($y=m \cdot x^*$) (-);

ME – massa específica (g/cm^3);

NTU – Número de unidades de transferência (-);

Pe – número de Peclet (-);

Q – vazão (m^3/s);

Re – número de Reynolds (-);

S – área da seção transversal (m^2);

Sh – número de Sherwood (-);

u – velocidade superficial de escoamento (m/s);

VS – velocidade do som (m/s);

X – concentração da fase contínua $X = \frac{x_c - x_{cf}}{x_{cr} - x_{cf}}$ (-);

x – fração mássica (-);

Y – concentração da fase dispersa $Y = \frac{x_d - x_{df}}{x_{dr} - x_{df}}$ (-);

Z – dimensão axial da coluna (m).

Letras gregas

λ – eficiência

μ – viscosidade absoluta (Pa.s);

ρ – massa específica (kg/m³)

ε – fração de vazios;

ϕ – *holdup* da fase dispersa;

$$\Omega = \frac{mQ_d \rho_d}{Q_c \rho_c};$$

$$\Gamma = NTU_{oc} \left(1 - \frac{1}{\Omega} \right);$$

Subscrito

c – fase contínua;

d – fase dispersa;

f – entrada;

i – componente;

Kawase – referente à equação de Kawase;

M – molar;

Murphree – referente à equação de Murphree;

o – global;

r – saída;

slip – slip;

Sobrescrito

* – equilíbrio;

j = *c* ou *d* – fase;

4. Resultados e discussões

4.1 Análise da influência dos parâmetros operacionais na eficiência da coluna e no coeficiente global de transferência de massa.

O desempenho da coluna foi avaliado a partir de análises feitas com as eficiências calculadas com as equações de Murphree e Kawase, conforme está ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de eficiência.

Corrida	$Q_d \times 10^7$ / (m ³ .s ⁻¹)	$Q_c \times 10^7$ / (m ³ .s ⁻¹)	f / Hz	Eficiência (Murphree) / %	Eficiência (Kawase) / %
1	3,2628	3,3639	2,1	80,97	44,74
2	2,1581	3,3639	2,1	73,19	42,58
3	4,3675	3,3639	2,1	82,23	43,90
4	1,0533	3,3639	2,1	85,50	76,46
5	1,0533	4,8418	2,1	67,55	40,99
6	1,0533	6,3197	2,1	76,56	44,48
7	2,1581	3,3639	2,1	85,88	49,10
8	3,2628	3,3639	2,1	92,29	86,56
9	4,3675	3,3639	2,1	87,43	55,85
10	1,0533	3,3639	1,5	89,05	69,87
11	1,0533	3,3639	1,0	67,16	59,87
12	2,1581	4,8418	2,1	66,99	51,23
13	2,1581	6,3197	2,1	88,59	59,10
14	1,0533	7,7976	2,1	89,48	62,58
15	1,0533	3,3639	1,5	85,28	66,94
16	1,0533	6,3197	1,5	86,08	68,12
17	3,2628	4,8418	2,1	78,05	39,07
18	2,1581	4,8418	2,1	84,55	79,05
19	2,1581	3,3639	1,5	85,36	79,11
20	1,0533	6,3197	2,1	87,38	81,02
21	2,1581	7,7976	2,1	87,51	81,03
22	4,3675	4,8418	2,1	78,82	63,42
23	2,1581	7,7976	2,1	85,55	68,41
24	3,2628	3,3639	1,5	92,20	62,84
25	4,3675	3,3639	1,5	70,20	46,97
26	1,0533	4,8418	1,5	78,17	61,97
27	1,0533	4,8418	1,5	Corrida inundada	
28	1,0533	7,7976	1,5	Corrida inundada	
29	4,3675	3,3639	1,0	Corrida inundada	
30	3,2628	3,3639	1,0	Corrida inundada	

A fim de analisar a influência da razão Q_d/Q_c na eficiência da coluna, fixaram-se dois valores ótimos para a intensidade de pulsação ($Af = A \times f$) e variaram-se as vazões da fase dispersa e contínua utilizando os valores preestabelecidos na Tabela 3, conforme ilustra a Figura 4.

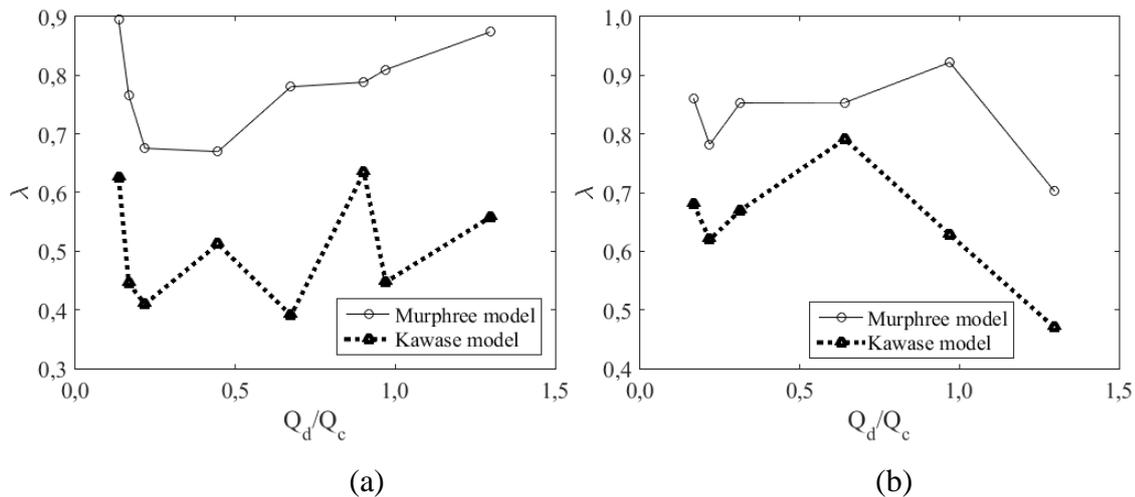


Figura 4: Influência da razão Q_d/Q_c na eficiência da coluna fixando a intensidade de pulsação em: (a) 0,1050 e (b) 0,0750.

De acordo com a Figura 4 nota-se que conforme se aumenta a razão Q_d/Q_c aumenta-se a eficiência da coluna, tanto para o modelo de Murphree (1925) quanto para o modelo de Kawase (1990). Isto se deve ao fato de que aumentando a razão aumenta o *holdup* da fase dispersa o que contribui positivamente para a transferência de massa (Torab-Mostaedi e Safdari, 2009b). Porém, analisando somente a Figura 4 (a), nota-se que as duas primeiras razões apresentaram valores de eficiência elevados, contradizendo os autores Torab-Mostaedi e Safdari (2009b). Este fenômeno, entretanto, já tinha sido observado por Costa (2016), onde foi constatado um comportamento semelhante para razões baixas e eficiências elevadas. Costa (2016) justificou o comportamento afirmando que em razões baixas o fluxo das gotículas ao longo da coluna é maior, desta forma sofreram menos influência do efeito de coalescência, o que favorece a transferência de massa, enquanto que a partir da terceira razão o *holdup* passa a influenciar de forma mais ativa no fluxo das gotas, as quais sofreram com a influência da coalescência, prejudicando a transferência de massa.

Com relação à Figura 4 (b) nota-se, também, que com o aumento da razão a eficiência continua aumentando, porém com menos intensidade. Isto se deve ao fato do valor fixado

para a intensidade de pulsação ser menor do que o valor fixado na Figura 4 (a), ou seja, quanto maior a intensidade de pulsação maior a influência da razão Q_d/Q_c na eficiência da coluna. Um aumento percentual de 33,57% e 31,34% foi calculado para as condições impostas pelas Figura 4 (a) e Figura 4 (b), respectivamente, confirmando o fato de que reduzindo a intensidade de pulsação a influência da razão Q_d/Q_c na eficiência da coluna diminui.

Ainda sobre a Figura 4 percebe-se que os valores calculados com a equação de Murphree (1925) foram superiores aos calculados com a equação de Kawase (1990), o que pode ser explicado devido à inserção dos dados de equilíbrio na equação de Murphree (1925). Os resultados obtidos com a equação de Murphree foram calculados com base na diferença entre quanto de soluto foi extraído com os experimentos e as quantidades máximas de soluto que poderiam ser extraídas, sendo que as quantidades máximas de soluto consideram os dados de equilíbrio líquido-líquido, que foram adicionados no denominador da equação 2. Assim, com a adição destes dados de equilíbrio o denominador diminui e, conseqüentemente, a fração aumenta o que implica em um aumento no valor da eficiência, como pode ser observado na equação 2.

Com a intenção de analisar a influência da intensidade de pulsação na eficiência da coluna fixou-se a razão Q_d/Q_c em um valor ótimo, enquanto que a faixa de valores escolhida para a variação da intensidade de pulsação encontra-se expressa na Tabela 3. A Figura 5 ilustra a influência da variação da intensidade de pulsação na eficiência da coluna.

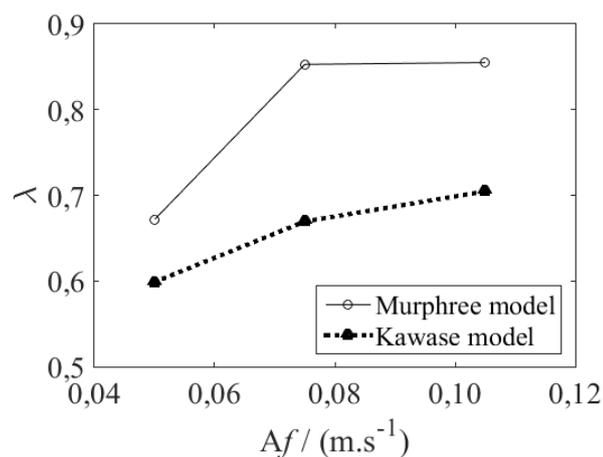


Figura 5: Influência da variação da intensidade de pulsação na eficiência da coluna com $Q_d/Q_c = 0,3140$.

Assim, de acordo com a Figura 5 observa-se que aumentando a intensidade de

pulsção aumenta a eficiência da coluna, o que era esperado de acordo com a literatura. Conforme aumenta a intensidade de pulsção diminui o diâmetro da gota o que favorece a transferência de massa devido ao aumento da superfície de contato entre as fases aquosa e orgânica (Asadollahzadeh *et al.*, 2012). Um aumento percentual médio de 27,30% na eficiência foi obtido com o aumento da intensidade de pulsção. Os resultados ilustrados na Figura 5 confirmam que os valores calculados com a equação de Murphree são superiores aos calculados com a equação de Kawase.

Com o intuito de analisar a influência da razão Q_d/Q_c no coeficiente global de transferência de massa, fixou-se a intensidade de pulsção em dois valores ótimos e variaram-se as vazões da fase dispersa e contínua utilizando os valores preestabelecidos na Tabela 3, conforme ilustra a Figura 6. A partir de uma análise previa nos valores dos coeficientes globais de transferência de massa, notou-se que os modelos de Torab-Mostaedi e Safdari (2009b) e GhaffariTooran *et al.* (2009) não apresentaram resultados significativos, logo foram eliminados das análises posteriores.

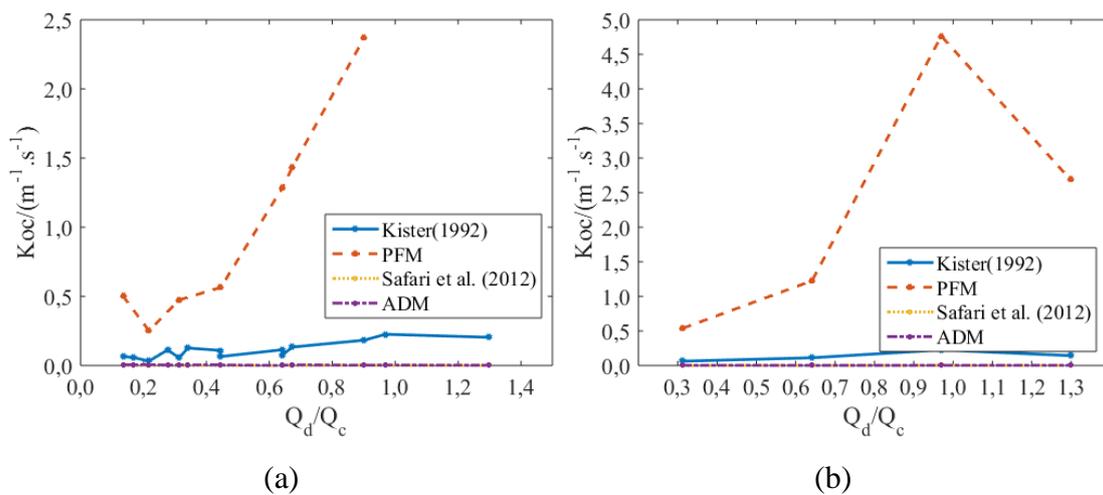


Figura 6: Influência da razão Q_d/Q_c no coeficiente global de transferência de massa fixando a intensidade de pulsção em: (a) 0,1050 m/s; (b) 0,0750 m/s.

Através da Figura 6 (a) nota-se que com o aumento da razão Q_d/Q_c o coeficiente global de transferência de massa também aumenta, porém este aumento é mais expressivo com o modelo do PFM. Já com referência a Figura 6 (b) nota-se que o coeficiente global de transferência de massa também aumentou com o aumento da razão Q_d/Q_c , porém com menos intensidade devido à redução no valor fixado para a intensidade de pulsção. Por fim percebe-

se que os modelos de Kister (1992), Safari *et al.* (2012) e o modelo do ADM apresentaram valores muito próximos, mas com um comportamento parecido com o do modelo PFM.

Estas observações podem ser explicadas devido à influência das vazões de entrada no cálculo do coeficiente global de transferência de massa. As vazões utilizadas neste trabalho foram baixas decorrente da capacidade da coluna. Por conta desse fato, os modelos de Kister (1992), Safari *et al.* (2012) e o modelo do ADM apresentaram valores baixo, pois estes sofrem influencia direta da vazão. Enquanto que o modelo do PFM não sofre tanta influência das vazões e por isso apresentou valores maiores. Todavia é possível notar a influência positiva das vazões de entrada no coeficiente global de transferência de massa para os 4 modelos apresentados na Figura 6.

Com a intenção de analisar a influência da intensidade de pulsação no coeficiente global de transferência de massa fixou-se a razão Q_d/Q_c em um valor ótimo e variou-se a intensidade de pulsação utilizando os valores preestabelecidos na Tabela 3, conforme ilustra a Figura 7.

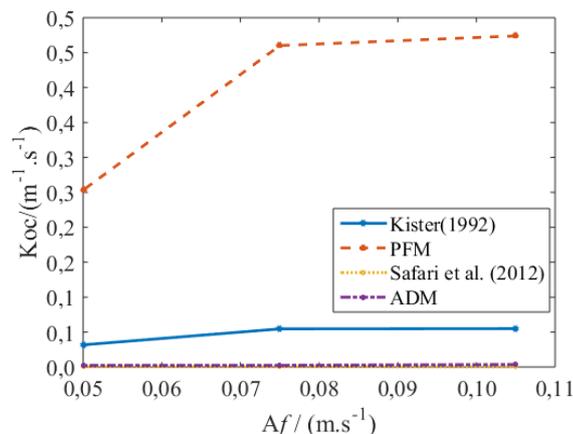


Figura 7: Influência da variação da intensidade de pulsação no coeficiente global de transferência de massa com $Q_d/Q_c = 0,3140$.

Analisando a Figura 7, nota-se que com o aumento da intensidade de pulsação percebe-se que o coeficiente global de transferência de massa aumenta. Isto se deve ao fato de que com o aumento da pulsação aumenta também a área de contato disponível devido à formação de gotículas menores, o que favorece a transferência de massa. Novamente nota-se um destaque nos valores do coeficiente global de transferência de massa calculados com o modelo do PFM, com relação aos outros modelos. Esse destaque nos valores encontrados com o modelo do PFM se deve a baixa influência que o modelo tem com as vazões de entrada, que

são baixas devido às condições de inundação da coluna.

4.2 Equação empírica para o cálculo da eficiência da coluna

A análise dimensional do presente trabalho objetiva a determinação de uma equação empírica que correlaciona a eficiência de Murphree com os parâmetros operacionais analisados anteriormente. Para isto, foi utilizado o Teorema do Pi Buckingham que é um método que combina diversas variáveis, as quais influenciam na variável dependente, através de grupos adimensionais (Fox, 2011). A partir de uma regressão resolvida com o método dos mínimos quadrados foram obtidas as várias constantes da equação, conforme ilustra a equação 22.

$$\lambda = \left(\frac{u_c}{u_d}\right)^{0,0373} \cdot Re^{-1,2246} \cdot \left(\frac{L}{D}\right)^{3,5962} \cdot Fr^{1,2882} \quad (22)$$

Onde u_c e u_d são as velocidades superficiais da fase contínua e dispersa, respectivamente, Fr é o número de Froude e pode ser calculado com a equação 23.

$$Fr = \frac{u}{\sqrt{G.L}} \quad (23)$$

Onde G é a aceleração da gravidade e L é o comprimento da coluna. Re é o número de Reynolds e pode ser calculado com a equação 24.

$$Re = \frac{d_{32} u_{slip} \rho_d}{\mu_d} \quad (24)$$

sendo ρ_d é a massa específica da fase dispersa, μ_d é a viscosidade da fase dispersa, d_{32} é o diâmetro médio de Sauter e u_{slip} é a velocidade de *slip* entre as fase contínua e dispersa, podendo ser calculada a partir da equação 25.

$$u_{slip} = \frac{Q_d}{\varepsilon S \phi} + \frac{Q_d}{\varepsilon S (1 - \phi)} \quad (25)$$

Na equação 25, Q_d e Q_c são as vazões das fases dispersa e contínua, respectivamente, ε é a porosidade do recheio, S é a área da secção transversal da coluna e ϕ é o *holdup* da fase dispersa.

Comparando-se os valores da eficiência obtidos através da equação 22 e os obtidos pela equação de Murphree (1925) encontrou-se um valor do erro relativo absoluto médio (AARE) de 7,35%, conforme valores ARRE dispostos na Tabela 7 para todas as corridas. A disposição dos desvios pode ser visualizada na Figura 8, onde se nota uma boa concordância entre os resultados calculados com a equação 22 e os calculados com o modelo de Murphree, com desvios dentro do intervalo de confiança de 80%.

Tabela 7: Desvio relativo absoluto médio da equação 22.

Nº da corrida	$\lambda_{Murphree}$	λ_{Kawase}	Erro relativo absoluto médio
1	0,810	0,796	0,018
2	0,732	0,787	0,075
3	0,822	0,802	0,025
4	0,855	0,772	0,097
5	0,68	0,78	0,15
6	0,766	0,791	0,033
7	0,859	0,787	0,084
8	0,923	0,822	0,109
9	0,874	0,825	0,057
10	0,891	0,819	0,081
11	0,67	0,82	0,22
12	0,67	0,80	0,19
13	0,886	0,806	0,091
14	0,89	0,80	0,11
15	0,853	0,819	0,040
16	0,861	0,838	0,026
17	0,781	0,793	0,016
18	0,8455	0,8515	0,0072
19	0,854	0,840	0,016

20	0,874	0,844	0,034
21	0,875	0,867	0,010
22	0,788	0,865	0,097
23	0,856	0,864	0,010
24	0,92	0,82	0,11
25	0,70	0,81	0,16
26	0,782	0,819	0,047
Média	0,820	0,817	0,074

A dispersão dos dados e o desvio encontrado para a equação empírica estão coerentes com outros trabalhos publicados que tinham como objetivo desenvolver equações empíricas.

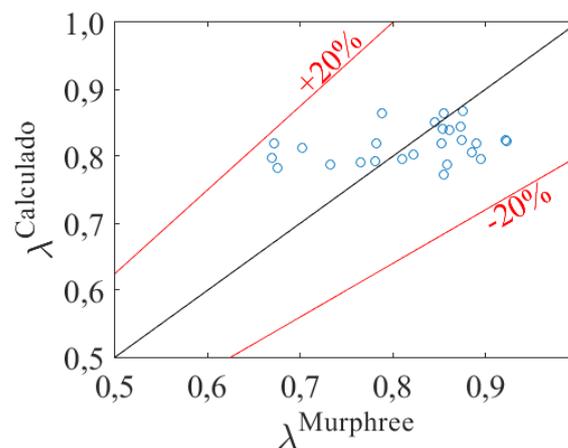


Figura 8: Comparação entre os valores de eficiência calculados com a equação 2 e o modelo Murphree.

A partir da Figura 8 nota-se que os valores dos desvios não ultrapassaram os 20%, o que é um desvio compatível com relação às equações encontradas na literatura. Além disso, percebe-se que os valores das eficiências estão dispersos próximo a diagonal, indicando uma boa concordância entre os valores encontrados com a equação de Murphree e os valores calculados com a equação 22. Nota-se também que os valores de eficiência ficaram em torno de 80%.

5. Conclusões

Assim, com os resultados obtidos foi possível analisar a influência dos parâmetros operacionais (vazão da fase dispersa, vazão da fase contínua e intensidade de pulsação) no desempenho da coluna de extração pulsada com recheio a partir do cálculo da eficiência e do coeficiente global de transferência de massa utilizando os dados experimentais.

Os dois modelos selecionados para o cálculo da eficiência da extratora apresentaram resultados significativos, sendo que o modelo de Murphree (1925) apresentou valores maiores para a eficiência do que o modelo de Kawase (1990), devido à inserção dos dados de equilíbrio.

Os parâmetros operacionais apresentaram influência positiva na eficiência da coluna, visto que com o aumento dos parâmetros a eficiência também crescia. Sendo que as vazões de entrada influenciaram de forma mais significativa na eficiência da coluna devido a um aumento percentual de 33,57% nos valores da eficiência.

A partir da análise feita para o coeficiente global de transferência de massa concluiu-se que os parâmetros operacionais também apresentaram influência positiva. Sendo que dos seis modelos testados, dois não apresentaram valores fisicamente significativos, que foram os modelos de Torab-Mostaedi e Safdari (2009b) e GhaffariTooran *et al.* (2009).

Já com relação aos modelos de Kister (1992), Safari *et al.* (2012) e o da difusão notou-se uma semelhança entre os valores obtidos, os quais apresentaram resultados baixos devido a forte influência das vazões de entrada nas equações, e uma semelhança de comportamento desses com relação ao modelo do PFM.

Ainda com relação aos mesmos resultados experimentais também foi possível desenvolver uma equação empírica através do método dos mínimos quadrados e utilizando o Teorema do Pi Buckingham, onde foi possível correlacionar os parâmetros operacionais com a eficiência da coluna. Esta equação empírica apresentou um desvio médio de 7,35% com relação à equação de Murphree (1925).

Referências

Amani, P., Amani, M. e Hasanvandian, R. (2017). Investigation of hydrodynamics and mass transfer of mercaptan extraction in pulsed and non-pulsed packed columns. *Korean Journal Chemical Engineering*, 34, 1456-1465.

Asadollahzadeh, M., Haghighi-Asl, A., Safdari, J. e Torab-Mostaedi, M. (2011). Flooding characteristics in pulsed packed extraction columns. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 639-648.

Costa, J. C. (2016). Estudo hidrodinâmico de uma coluna de extração pulsada com recheio. Dissertação (Mestrado). Salvador – Bahia. Universidade Federal da Bahia – BA.

Fox, R. W., Pritchard, P. J. e McDonald, A. T. (2011). *Introduction to fluid mechanics*, John Wiley & Sons, New York.

GhaffariTooran, S., Abolghasemi, H., Bahmanyar, H., Esmaeili, M. e Safari, A. (2009). A new correlation for overall Sherwood number in packed liquid-liquid extraction column. *World Academy of Science Engineering Technology*, 55.

Góis, L. M. N. (1995) *Estudo e desenvolvimento de um extrator de pratos perfurados pulsantes*. Tese (Doutorado). Campinas – São Paulo. Universidade Estadual de Campinas – SP.

González, B., Dominguez, A. e Tojo, J. (2004). Dynamic viscosities, densities, and speed of sound and derived properties of the binary systems acetic acid with water, methanol, ethanol, ethyl acetate and methyl acetate at $T=(293.15, 298.15 \text{ and } 303.15) \text{ K}$ at atmospheric pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 1590-1596.

Jaradat, M., Attarakih, M. e Bart, H. (2011). Advanced prediction of pulsed (packed and sieve plate) extraction columns performance using population balance modeling. *Chemical Engineering Research Design*, 89, 2752-2760.

Jie, Y. e Weiyang, F. (2000). Hydrodynamics and mass transfer in a pulsed packed column. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 1040-1045.

Kawase, Y. (1990). Dispersed-phase *holdup* and mass transfer in a rotating disc contactor with perforated skirts. *Journal of Chemical Technology BioTechnology*, 48, 247-260.

Khooshechin, S., Safdari, J., Moosavian, M. A. e Mallah, M. H. (2013). Prediction of pressure drop in liquid-liquid pulsed packed extraction countercurrent columns. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 44, 684-691.

Kister, H.Z. (1992). *Distillation Design*. McGraw-Hill, New York.

Locket, M. J. (1986). *Distillation tray fundamentals*. Cambridge: Cambridge University Press.

Mirzaie, M., Sarrafi, A., Hashemipour, H., Baghaie, A. e Molaeinasab, M. (2017). CFD simulation and experimental investigation of the copper solvent extraction in a pilot plat pulsed packed column in Sarcheshmeh. *Heat Mass Transfer*, 53, 1995-2008.

Moghadam, E., Bahmanyar, H., H., Heshmatifar, F., Kasaie, M. e Ziaei-Azad, H. (2016). The investigation of mass transfer coefficients in a pulsed regular packed column applying SiO₂ nanoparticles. *Separation and Purification Tchnology*, 176, 15-22.

Murphree, E.V. (1925). Rectifying column calculations – with particular reference to N component mixtures. *Ind. Eng. Chem.*, 17, 747-750.

Potnis, G. V., Bijawat, H. C. e Doraiswamy, L. K. (1959). Pulse application – packed column. *Journal of Industries and chemical engineering*, 51, 645-650.

Safari, A., Safdari, J., Abolghasemi, H., Forughi, M. e Moghaddam, M. (2012). Axial mixing and mass transfer investigation in a pulsed packed liquid-liquid extraction column using plug flow and axial dispersion models. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 193-200.

Samani, M. G., Asl, A. H., Safdari, J. e Torab-Mostaedi, M. (2012). Drop size distribution and mean drop size in a pulsed packed extraction column. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 2148-2154.

Spasojevic, V.D., Djordjević, B.D., Serbanovic, S.P. e Radovic, I.R. (2014) Densities, refractive indices, viscosities, and spectroscopic study of 1-amino-2-propanol + 1-butanol solutions at (288.15 to 333.15) K. *Chemical Engineering Data*, 59, 1817-1829.

Teflanab, R., Ghoreishi, S. M., Safdari, J. e Torab-Mostaedi, M. (2015). Axial dispersion model in predictive mass transfer correlation for random pulsed packed column. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 21, 77-83.

Torab-Mostaedi, M. e Safdari, J. (2009). Mass transfer coefficients in a pulsed packed extraction column. *Chemical Engineering Process.*, 48, 1321-1326.

Vallés, C., Pérez, E., Mainar, A.M., Santafé, J. e Dominguez, M. (2006). Excess enthalpy, density, speed of sound, and viscosity for 2-methyltetrahydrofuran + 1-butanol at (283.15, 298.15, and, 313.15) K. *Chemical Engineering Data*, 51, 1105-1109.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Ana Paula Donato Bernardes – 70%

Luiz Mário Nelson de Góis – 30%