

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

"ANALISE DA EFICIENCIA DE EXTRAÇÃO EM COLUNAS DE DISCOS ROTATIVOS  
NA PURIFICAÇÃO DO ACIDO LACTICO"

*Jane Sélia dos Reis Coimbra*  
*Engenheira Química*

*Orientador: Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles*

*Co-orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi*

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia de alimentos

*Parecer*

Campinas - São Paulo

Março de 1991

*Este exemplar  
corresponde a  
redação final da tese defendida por  
Jane Sélia dos Reis Coimbra e aprovada  
da pela Comissão Julgadora em  
25 de março de 1991.*

*A. J. Meirelles*

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

BANCA EXAMINADORA

*A. J. Meirelles*

---

Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles  
(orientador)

*A. Basile Tambourgi*

---

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi  
(membro)

*M. Angela de Almeida Meirelles Petenate*

---

Profa. Dr. Maria Ângela de Almeida Meirelles Petenate  
(membro)

*Suplente*

---

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig  
(suplente)

Campinas, 25 de maio de 1990

A Deus  
A Jair, Tete,  
Kelinha e Marquinho.

'Ditoso aquele que ama os seus irmãos, pois não  
conhece as misérias da alma nem as do corpo.'

Lázaro, 1862.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles, pela constante orientação e dedicação dispensadas durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, pelas sugestões e atenção na co-orientação do trabalho.

À Prof. Dra. Maria Ângela de Almeida Meirelles Petenate, pela colaboração na realização deste trabalho.

Ao técnico especializado Ariovaldo Astini, pela montagem do equipamento.

À Engenheira de Alimentos Rosiane Lopes Cunha, pelo auxílio na parte experimental.

Ao CNPq, FAP e FAPESP, pelo suporte financeiro da pesquisa.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À Associação Brasileira da Indústria de Alimentação (ABIA), pelas cópias da tese.

Ao Laboratório de Matérias-primas/Faculdade de Engenharia Agrícola, pelo uso do aparelho Karl Fischer.

Aos colegas da Pós-graduação, pelos bons momentos durante este período.

Ao Fábio e à Marta, pela atenção.

**i NDICE**

## INDICE

Nomenclatura.....	iv
Resumo.....	vii
Summary.....	ix
Introdução.....	1
Capítulo 1 - Revisão bibliográfica	
1.1. Ácido lático.....	7
1.1.1. Métodos de obtenção do ácido lático.....	8
1.1.1.1. Obtenção por síntese química.....	8
1.1.1.2.. Obtenção por via fermentativa.....	9
1.1.2. Processos de purificação do ácido lático.....	10
1.1.2.1. Separação por extração líquido-líquido....	11
1.2. Extração líquido-líquido.....	12
1.2.1. Campos de aplicação.....	12
1.2.2 Equipamentos usados industrialmente.....	13
1.2.2.1. Equipamentos de contato contínuo.....	14
1.2.3. Equilíbrio de fases.....	15
1.2.3.1. Sistemas ternários.....	19
Capítulo 2 - Descrição do trabalho experimental	
2.1 Introdução.....	23

2.2. Escolha do solvente.....	23
2.2.1 Álcool isoamílico.....	26
2.3. Sistema ternário experimental	
água-ácido láctico-álcool isoamílico.....	26
2.4. Extrator usado experimentalmente.....	27
2.4.1. Descrição do equipamento.....	28
2.4.2. Operação do equipamento.....	33
2.4.3. Descrição dos experimentos.....	36
2.4. Métodos de análise das amostras.....	39

### Capítulo 3 - Considerações sobre a hidrodinâmica do

#### RDC

3.1. Introdução.....	40
3.2 Velocidade característica.....	42
3.2.1. Regimes de operação do RDC.....	46
3.3. Fração volumétrica retida da fase dispersa.....	56

### Capítulo 4 - Resultados e discussão

4.1. Introdução.....	64
4.2. Resultados experimentais.....	64
4.3. Eficiência de operação para o RDC.....	68
4.3.1 Influência da relação solvente/alimentação	
sobre a eficiência.....	80
4.3.2. Influência da área livre de escoamento	
sobre a eficiência.....	86

4.3.3. Influência do número de discos sobre a eficiência.....	87
4.4. Modelagem matemática para a eficiência.....	95

#### Capítulo 5 - Conclusões e sugestões

5.1. Introdução.....	106
5.2. Conclusões.....	106
5.3 Sugestões.....	108

#### Capítulo 6 - Bibliografia

Bibliografia.....	110
-------------------	-----

#### Anexos

Anexo A - Determinação da curva de calibração para o índice de refração e do ponto final da titulação potenciométrica.....	116
Anexo B - Conjunto global dos resultados obtidos experimentalmente.....	122
Anexo C - Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico.....	128
Anexo D - Listagem do programa rlmul.for.....	130

## NOMENCLATURA

- a, b, c, d, e, f, g - constantes da equação (32), adimensionais;
- AL - área livre de escoamento, %;
- C<sub>1</sub> - constante da equação (14), adimensional;
- C<sub>r</sub> - fator de restrição, adimensional;
- d<sub>c</sub> - diâmetro da coluna, L;
- d<sub>i</sub> - diâmetro interno das chicanas, L;
- d<sub>p</sub> - diâmetro dos discos, L;
- E - eficiência de extração definida pela equação (30), adimensional;
- E\* - eficiência de extração definida pela equação (31), adimensional;
- f - fugacidade,  $MT^{-1}L^{-1}$ ;
- f - vazão volumétrica da fase aquosa,  $L^3 T^{-1}$ ;
- F - vazão de alimentação,  $M T^{-1}$ ;
- F<sub>e</sub> - força eletromotriz, mV;
- g - a aceleração da gravidade,  $L T^{-2}$ ;
- G<sup>E</sup> - a energia livre de Gibbs, Kcal/mol;
- G<sub>r</sub> - fator de geometria da coluna, dado pela equação (9), adimensional;
- h - fração volumétrica retida da fase dispersa, adimensional;
- k, k<sub>1</sub>, K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> - constantes das equações (26) e (28), adimensionais;
- L - comprimento da região de extração, L;
- N - velocidade de agitação, rotações por minuto;

$N_{er}$  - velocidade de agitação crítica, rotações por minuto;  
 $n_i$  - número de moles do componente  $i$ ;  
 $n_t$  - número de moles total,  $\sum_j n_j$ ;  
 $n_1, n_2, n_3$  e  $n_4$  - constantes da equação (28), adimensionais;  
 $ND$  - número de discos, adimensional;  
 $ND + 1$  - número de compartimentos, adimensional;  
 $P$  - pressão do sistema;  
 $\pi_1$  - inverso do número de Reynolds de agitação,  $\mu_c / (N \rho_c L^2)$   
 adimensional;  
 $\pi_2$  - inverso do número de Weber,  $\sigma / (N^2 \rho_c L^3)$ , adimensional;  
 $\pi_3$  - número de Froude,  $g / (N^2 L)$ , adimensional;  
 $\pi_4$  - relação solvente/alimentação,  $s / f$ , adimensional;  
 $\pi_5$  - área livre de escoamento,  $AL$ , adimensional;  
 $\pi_6$  - número de discos/número de compartimentos,  $ND / (ND + 1)$ ,  
 adimensional;  
 $R$  - constante universal dos gases,  $(Kcal)(gmol K)^{-1}$ ;  
 $s$  - vazão volumétrica da fase orgânica,  $L^3 T^{-1}$ ;  
 $S$  - vazão de solvente,  $M T^{-1}$ ;  
 $T$  - temperatura absoluta do sistema, Kelvin;  
 $V$  - volume,  $M^{-3}$ ;  
 $V_n$  - velocidade característica,  $LT^{-1}$ ;  
 $V_c$  - velocidade superficial média da fase contínua,  $LT^{-1}$ ;  
 $V_d$  - velocidade superficial média da fase dispersa,  $LT^{-1}$ ;  
 $V_r$  - vazão de refinado,  $M T^{-1}$ ;  
 $V_e$  - a vazão de extrato,  $M T^{-1}$ ;  
 $x$  - a fração molar do componente, adimensional;

$X_f$  - fração mássica da alimentação, adimensional;

$X_r$  - fração mássica do refinado, adimensional;

$X_r^*$  - fração mássica do refinado em equilíbrio com o extrato,  
adimensional;

$Y_s$  - fração mássica do solvente, adimensional;

$Y_e$  - fração mássica do extrato, adimensional.

$Z_0$  - altura do compartimento, L.

## Letras gregas

$\alpha$  e  $\beta$  - fases líquidas;

$\Delta$  - propriedade diferença;

$\Delta\rho$  - diferença de densidade entre as fases,  $M L^{-3}$ ;

$\gamma$  - coeficiente de atividade;

$\mu_c$  - viscosidade da fase contínua,  $M (L T)^{-1}$ ;

$\rho_c$  - densidade da fase contínua,  $M L^{-3}$ ;

$\sigma$  - tensão interfacial,  $M T^{-2}$ ;

## Subscritos

c - fase contínua;

cr - crítico;

d - fase dispersa;

f - grandeza medida no ponto de inundação;

i - componente;

t - total.

## RESUMO

A produção de compostos orgânicos a partir da fermentação do permeado de soro de queijo tem sido apontada como um meio tecnologicamente viável de reciclagem deste rejeito industrial, não só pela redução da carga poluidora ambiental como pela diminuição dos custos de obtenção de certos produtos. Dentre os vários produtos orgânicos destaca-se o ácido láctico, matéria-prima importante em diversos ramos da indústria e cuja aplicabilidade se estende até a produção de resinas acrílicas.

Com o objetivo de contribuir para o estudo da purificação do ácido láctico presente no meio fermentado, empregando a extração líquido-líquido, um extrator tipo RDC (Rotating Disc Contactor) foi construído visando obter dados de eficiência do processo a partir do sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico. Devido à sua construção simples que proporciona flexibilidade de manutenção e operação tem sido amplamente difundido.

Foram realizados experimentos para verificar a influência da velocidade de rotação, número de discos rotativos, área livre de escoamento e relação solvente/alimentação sobre a eficiência de extração.

Dois modelos matemáticos para correlacionar a eficiência de extração foram testados. Ambos são baseados em propriedades físicas, geométricas e operacionais do sistema em questão.

## SUMMARY

The fermentation of whey permeate for production of organic compounds has been suggested as an alternative to recycle industrial waste streams concerning environment protection as well diminish production costs. Lactic acids is one of these products because of its large application in food, pharmaceutical and chemistry industries.

To study the lactic acid purification by solvent from broth fermentation a Rotating Disc Contactor (RDC) was built.

Experiments were conducted to verify the influence of number of rotating disc, geometrical shape and operating variables (flow rate, agitation speed).

Two mathematical models were tested to correlate efficiency data. Both are based in physical, geometric and operational parameters the system.

## INTRODUÇÃO

## INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos está diretamente associado com a viabilidade econômica de seu emprego industrial e com a redução da carga poluidora ambiental, quando são considerados o alto volume processado e o baixo custo destes rejeitos industriais.

Recente abordagem, relativa aos resíduos provenientes da indústria de alimentos, enfocando a questão dos elevados valores da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO), enfatizam a necessidade do adequado tratamento de seus efluentes para a segura preservação do ecossistema [Marwaha, 1989].

Dentre os resíduos, considerados mais poluentes da atualidade, pode-se citar o soro de queijo, cuja produção vem aumentando regularmente como resultado do desenvolvimento da indústria queijeira, já que o consumo de queijos apresenta uma tendência de crescimento ascendente [Ballesteros, 1989].

O soro é um subproduto do processamento do queijo, sendo constituído da fase aquosa resultante da dessora do coágulo a ser transformado em queijo. Existem dois tipos de soro, o doce e o ácido. No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente por soro doce.

Utilizando a ultrafiltração para fracionamento do soro obtemos duas frações, o retentato (solução aquosa rica em proteínas) e o permeado (solução aquosa rica em lactose).

A presença de lactose e sais minerais no permeado, faz

deste um meio de fermentação natural e, dentre as linhas de pesquisa para o aproveitamento do permeado, via fermentação, a produção de ácido láctico usando como substrato a lactose presente no meio é uma alternativa viável [Boyaval, 1988].

O ácido 2-hidroxiacético ou ácido láctico é o centro de um sistema que converte uma grande variedade de matérias-primas em um diversificado número de produtos finais.

Pode ser facilmente obtido pela fermentação de vários carboidratos, tais como hexoses de melaços, de milho, batata, mandioca, cana de açúcar, de leite, de soro de queijo e, dependendo da disponibilidade, de petróleo, carvão ou gás natural. Os licores sulfíticos, resultantes do processamento da indústria de papel e celulose, são outra fonte de substrato para produção de ácido láctico [Reid, 1948]. Este ácido é produzido além disso por métodos sintéticos, como por exemplo, a partir do acetaldeído e da lactonitrila, um subproduto do processo de obtenção da acrilonitrila.

Encontrado sob diversas formas, emprega-se o de grau técnico na neutralização da cal, na indústria têxtil e no curtimento de couros. Os tipos comestíveis são usados, principalmente, como acidulantes em diversos alimentos e bebidas. O de grau puro é um produto farmacêutico antigo, bem conhecido e usado.

O ácido láctico é também convertido em plásticos, solventes e em pequenas moléculas para as quais já existe um grande mercado como por exemplo o propileno glicol, o etanol e o acetaldeído sendo, atualmente, muito procurado como insumo para a

produção de resinas acrílicas.

Existe um mercado potencial para copolímeros de ácido láctico, semelhantes aos termoplásticos, que são usados no setor de embalagens biodegradáveis ou ainda na prótese médica [Lipinsky, 1986]. Apresentam como vantagens, a produção a partir de uma fonte renovável e a degradação após exposição prolongada à umidade. Por isso sua taxa de biodegradação pode ser controlada e assim o ácido láctico torna-se a base de uma família de polímeros, não poluentes, que influenciam favoravelmente a qualidade de vida da população. Neste sentido, pode-se considerá-lo um produto químico de enormes potencialidades ainda não exploradas.

A produção mundial está próxima dos 50 milhões de quilogramas. Metade deste valor é devido à síntese química e a outra metade às vias fermentativas [Mohamed, 1987].

O ácido láctico derivado da fermentação pode ser obtido, dentre outros microrganismos, através daqueles pertencentes à família de *lactobacilli*, que são facilmente cultivados e resistentes à contaminação por suportarem temperaturas mais elevadas.

Somente a partir de 1930 passou a ser comercializado como subproduto da fermentação do soro, cuja composição está em torno de 5% em lactose, 0,65% de proteínas, 0,5% de lipídeos e 0,45% de sais minerais, sendo que aproximadamente 1% da lactose presente já foi convertida em ácido láctico durante a fabricação do queijo. Maior quantidade do produto pode ser obtida pela fermentação desta lactose residual. Apenas nos EUA, cerca de 930 milhões de quilogramas de soro seco são produzidos anualmente a partir da

fabricação de queijos e caseína; deste total 450 milhões de quilogramas são desperdiçados.

A existência dos grupos carboxil e hidroxil na estrutura do ácido láctico permite que ele seja diretamente convertido em poliésteres. Sendo uma das menores moléculas que apresentam atividade ótica, é facilmente produzido na forma D(+), L(-) ou em mistura racêmica, além do que as propriedades físicas e químicas de seus polímeros e derivados são dependentes do isômero ótico em questão.

Apesar de apresentar todas estas vantagens, tem um baixo preço de venda (\$ 2,2/Kg) e uma saída menor que 23 milhões de quilogramas por ano nos EUA. Este contraste é explicado pelo fato da separação do ácido láctico obtido por fermentação ser difícil, dos grupos hidroxil e carboxil não serem primários e da complexa conversão do grupo hidroxil em um grupo funcional olefínico. Assim, os benefícios da comercialização do produto ficam, em parte, condicionados a uma otimização nos custos de sua obtenção onde a purificação é um dos itens que mais oneram o processo. Torna-se necessário desenvolver processos fermentativos que produzam soluções de ácido láctico relativamente puras e pesquisar novas tecnologias para a sua purificação, especialmente a extração por solventes, pois métodos tradicionais e, entre estes, aqueles que envolvem a destilação à vapor, à vácuo ou precipitação de sais de lactato devem ser substituídos por processos mais eficientes e atrativos.

Combinando a destilação com a desidratação são obtidos lactatos para produção de poliésteres. Alternativamente, uma

solução de ácido láctico em solvente não aquoso integrada com uma reação de esterificação produz ésteres de lactato voláteis. Estes podem ser, posteriormente, purificados por uma redestilação ou, em alguns casos, por cristalização. Além da destilação a vácuo ou a vapor sob pressão e da extração, outras técnicas de separação utilizando membranas como osmose reversa, ultrafiltração e eletrodialise têm sido propostos.

Destes processos a extração líquido-líquido parece ser a mais recomendável, por permitir a obtenção de um produto com grau de pureza elevado. Esta operação unitária é, normalmente, empregada na recuperação de produtos termicamente sensíveis, onde a destilação poderia provocar degradações. Mas, a viabilidade econômica dos processos que empregam a extração líquido-líquido é fortemente influenciada pelos custos do equipamento e pelos custos de recuperação do solvente, já que a etapa de extração em si não exige maior consumo energético. Apesar dos avanços alcançados nestes últimos anos, a literatura ainda é escassa no que se refere a dados de projeto do equipamento, dados de equilíbrio de fases e estudos de transferência de massa, fazendo-se necessário maior esforço no sentido de ampliar os conhecimentos existentes.

Entre os equipamentos que trabalham com múltiplos estágios e em contracorrente o RDC (Rotating Disc Contactor) tornou-se uma alternativa tecnologicamente atrativa, quando comparada com outros equipamentos convencionais de separação líquido-líquido. Dentre outras vantagens, o aumento do grau de dispersão e da eficiência de uma determinada separação devidos à agitação mecânica imposta aos discos podem ser observados.

Na purificação do ácido láctico, presente no mosto fermentado do permeado do soro, a coluna de discos rotativos pode ser usada. Pereira [1988] sugere a neutralização do meio fermentado com hidróxido de cálcio durante a fermentação, uma acidificação com ácido clorídrico, uma concentração e a extração do ácido láctico residual com álcool isoamílico.

**CAPÍTULO 1**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. ÁCIDO LÁTICO

O ácido láctico ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ), também denominado ácido 2-hidroxiacético, está entre os mais antigos ácidos orgânicos conhecidos, sendo, provavelmente, um dos mais abundantes na natureza. Teve sua estrutura isolada em 1780, pelo farmacêutico Schelle, que provou ser este o principal constituinte do leite ácido. Blandeau, em 1847, separou-o como um produto de fermentação. A partir de 1881, passou a ter significativa produção industrial, por síntese, nos Estados Unidos [Holten, 1971].

É corrosivo, necessitando de cuidados especiais quando da sua produção, purificação e manipulação.

As dificuldades encontradas para diferenciá-lo de outros ácidos orgânicos, bem como àquelas relacionadas com a obtenção de um material relativamente puro, acrescenta-se o fato do ácido láctico possuir uma dupla natureza, de álcool e de ácido. Estes aspectos dificultam seu estudo, o que é agravado pela escassa literatura referente à descrição de métodos para sua separação.

É miscível com água em todas as proporções, tão bem quanto com vários solventes orgânicos, sendo comercializado tanto na forma cristalina quanto em soluções aquosas, nos seus diversos graus, bruto (22%-24%), para fins farmacêuticos (75% e 85% - grau USP) e para fins comestíveis (50% e 80%).

Para soluções aquosas de ácido láctico, a densidade varia, aproximadamente, de maneira linear com a concentração e com a

temperatura; já, a viscosidade, aumenta rapidamente com o aumento da concentração e diminui abruptamente com o aumento da temperatura [Troupe, 1951]. Com relação ao índice de refração, observou-se pequena influência da temperatura e uma variação linear com a concentração.

#### 1.1.1. MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO

O ácido lático pode ser produzido tanto pela síntese química quanto pela fermentação láctica. No Brasil e nos países europeus, é obtido, principalmente, por meio dos processos fermentativos; nos EUA, a síntese química é a responsável por grande parte da sua produção.

##### 1.1.1.1. OBTENÇÃO POR SÍNTESE QUÍMICA

A lactonitrila, um subproduto do processamento da acrilonitrila, é a base para a produção de ácido lático sintético. A hidrólise ácida da lactonitrila gera o ácido lático em grau bruto, sais de amônia e uma mistura de ácidos manoméricos e poliésteres lineares. O material é separado em uma coluna de troca iônica, refinado com carvão ativo e depois diluído para as concentrações desejadas.

Prepara-se, também, através da degradação alcalina de hexoses à pressão atmosférica, com rendimento em torno de 50%, ou com maiores rendimentos através da reação pressurizada [Peckham, 1944].

### 1.1.1.2. OBTENÇÃO POR VIA FERMENTATIVA

A partir de substratos como licores sulfíticos, melaços, ou qualquer outro material que contenha carboidratos passíveis de fermentação, as bactérias láticas podem produzir o ácido lático. O permeado do soro de queijo é um meio recomendado para a fermentação, devido ao seu baixo custo, ao seu grande volume e à sua constituição natural.

Dentre as vias de aproveitamento do permeado, in natura, a produção de aromatizantes, de fármacos, de lactose, glucogalactosidase e simulação de leites maternos são correntes. Quando utilizado como meio fermentativo, dependendo do inóculo, leva a compostos, tais como, etanol, metanol, antibióticos, esteróides, polímeros, ácidos orgânicos, etc [Ballesteros, 1989].

A conversão do permeado em ácido lático, por fermentação, tem uma maior justificativa econômica do que sua conversão em etanol, pois as bactérias láticas, homofermentativas, não produzem dióxido de carbono a partir do substrato, levando a um melhor aproveitamento das hexoses presentes no meio fermentativo. Rendimentos próximos de 1,05 grama de ácido lático por grama de lactose podem ser obtidos, enquanto que para o etanol somente metade deste valor é atingido [Mohamed, 1987].

Para inoculação do meio procedente do soro emprega-se, normalmente, o *Lactobacillus bulgaricus*, já no caso da matéria-prima ser o açúcar do milho ou os licores sulfíticos, as culturas são o *Lactobacillus delbrueckii* e o *Lactobacillus*

pentosas, respectivamente.

Considerando a fermentação do permeado, as condições de trabalho, recomendadas por Smith e Cox [1977], para o pH e a temperatura estão entre  $5,60 \pm 0,08$  e  $46,0^{\circ}\text{C} \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, sendo conveniente adicionar extrato de levedura ao meio, enriquecendo-o, e assim aumentar a produtividade da cultura.

### 1.1.2 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁTICO

A complexidade encontrada para purificação do ácido láctico é, em grande parte, responsável pelo alto custo deste produto, quando comparada às despesas obtidas com a aquisição dos açúcares fermentescíveis e àquelas advindas da produção do ácido láctico [Smith, 1977].

A purificação do ácido láctico é difícil devido à sua baixa pressão de vapor, sua tendência à auto-esterificação e à presença de impurezas, sais orgânicos e açúcares não fermentados, em solução [Filachione, 1946].

É possível recuperar o ácido láctico, convertendo-o em lactato de cálcio, depois em lactato de metila e purificando o éster metílico pela destilação seguida por hidrólise [Smith, 1939].

Pode-se empregar também:

- a) a precipitação química, através da cristalização de lactatos (de cálcio, de zinco, anilina), onde a remoção das impurezas é feita por agentes oxidantes como hipocloritos,

cromatos, ozônio, permanganatos, ácido nítrico, péroxidos e cloretos [Montgomery, 1953];

b) a destilação do ácido livre ou de seus ésteres, à vácuo ou à vapor sob pressão [Filachione, 1946];

c) a osmose reversa [Smith, 1977], resinas de troca iônica [Smith, 1948], eletrodialise [Pringent, 1984] e a ultrafiltração.

d) a extração por solvente [Ratchford, 1951; Bailey, 1987].

#### 1.1.2.1. SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Com relação à separação do ácido láctico obtido por fermentação, vários processos usando a extração têm sido propostos, como por exemplo a acidificação e posterior extração do mosto fermentado Reid [1948]. Foram testados 50 solventes para a purificação do ácido láctico resultante da fermentação dos licores sulfíticos.

Ratchford [1951], sugere a neutralização do ácido láctico com uma amina terciária seguida da extração líquida, com um solvente orgânico contendo também uma pequena quantidade da amina terciária. Esta também é a técnica usada por Bailey [1987].

Já em 1955, Weiser escolhe entre vários solventes o álcool isoamílico como sendo o melhor para a extração do ácido láctico presente nas soluções grau bruto. Sugere para a recuperação do solvente e, conseqüentemente do produto, tanto a destilação a vapor quanto a extração inversa.

Apesar de levar à obtenção de um composto com grau de

pureza elevado, pouco se sabe sobre a extração líquido-líquido associada a um processo de produção de ácido láctico em um esquema contínuo.

## 1.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Para solucionar o problema de separação dos componentes de uma mistura homogênea, tem-se vários métodos, onde a opção é limitada pelas características físicas e químicas dos reagentes a serem manuseados, pelos custos de operação do processo de separação e pelas condições disponíveis para a implantação do processo escolhido.

Dentre os principais métodos de separação, adotados industrialmente, destacam-se a destilação e a extração líquido-líquido; sendo a última usada para separar os componentes de uma solução líquida por meio da introdução de uma nova substância, o solvente, insolúvel ou parcialmente solúvel com a primeira, tomando por base a distribuição do soluto entre as duas fases e a miscibilidade parcial dos líquidos.

### 1.2.1 CAMPOS DE APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Embora aplicada, com sucesso, há muito tempo em escala de laboratório, a nível industrial, sua utilização iniciou-se em meados do século XX, quando se procurava um método que resolvesse o problema da remoção de hidrocarbonetos aromáticos do querosene. Atualmente, a extração é empregada nos casos onde a destilação ou

outro método de separação seja anti-econômico ou inviável, como nos casos em que os componentes são relativamente não voláteis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis a temperatura requerida para separação, formam azeótropo ou têm ponto de ebulição próximos, onde a separação por cristalização tem alto custo ou casos em que o componente desejado está diluído na solução.

### 1.2.2 EQUIPAMENTOS USADOS INDUSTRIALMENTE

Para a extração existem duas classes principais de equipamentos:

a) equipamentos em etapa única, que produzem um estágio de contato em uma unidade. Nestes equipamentos a extração ocorre quando as fases se misturam. Após permanecerem em contato, os líquidos, insolúveis ou parcialmente solúveis, decantam e são separados. Para aumentar a eficiência pode-se usar etapas em cascata ou em contracorrente.

b) equipamentos de etapas múltiplas, nos quais se pode incorporar o equivalente a várias estágios em uma única unidade do mesmo.

Tendo-se um elevado coeficiente de distribuição, o uso da operação em batelada apresenta vantagens, pois poucas unidades efetuam a separação em um tempo suficientemente curto. No entanto, para baixos coeficientes de distribuição, como na maioria dos casos, a extração contínua é a mais indicada [Bewick, 1948].

### 1.2.2.1. EQUIPAMENTOS DE CONTATO CONTÍNUO

Em tais equipamentos, o escoamento em contracorrente é obtido através da diferença de densidade dos líquidos. Caso a força da gravidade seja a força motriz do movimento, o líquido leve entra pelo fundo e o pesado pelo topo, adquirindo o extrator a aparência de uma torre vertical. Outra maneira de conduzir o escoamento é através de uma rápida rotação no agitador, que gera uma grande força centrífuga, levando a um escoamento contracorrente radial em relação ao eixo de rotação do agitador.

São várias as características do extrator, em contracorrente, que têm uma importante relação com seu projeto e desempenho. Se para um dos líquidos uma condição de vazão é estabelecida, a condição máxima de vazão do outro é dependente da diferença de densidade dos dois líquidos; caso este limite seja excedido o extrator rejeitará uma das fases, caracterizando a inundação. As estruturas internas do extrator, como o recheio e os agitadores mecânicos, diminuem as velocidades nas quais a inundação é atingida.

As taxas de extração são severamente reduzidas quando ocorre o 'backmixing' ou mistura axial (fase dispersa arrastada pela fase contínua), o qual diminui o gradiente de concentração entre as duas fases e portanto a transferência de massa, que é dependente da concentração dos líquidos. O 'backmixing' se dá quando, dentro do extrator, bolsas de líquido são misturadas e a fase dispersa é arrastada pela contínua, escoando em sentido oposto ao que seria esperado. Neste caso as concentrações de

soluto ao longo do extrator não variam como desejado. No 'backflow', a fase contínua é arrastada pela fase dispersa.

Exemplificando, os seguintes tipos de equipamentos podem ser citados:

- Coluna spray;
- Coluna de recheio;
- Colunas de pratos perfurados;
- Extratores centrífugos;
- Colunas com agitação mecânica.

Para sistemas com elevadas tensões superficiais, as colunas com agitação mecânica são as mais indicadas, pois a agitação melhora a dispersão, gerando maiores taxas de transferência de massa. Mas, atualmente, são usados indistintamente na indústria, tanto para sistemas com alta quanto baixa tensão interfacial, devido à elevada eficiência e flexibilidade obtidas, onde a eficiência é função da geometria da unidade, da potência do agitador e das propriedades físicas do sistema.

### 1.2.3. EQUILÍBRIO DE FASES

No projeto de extratores são necessários dados quantitativos de propriedades parciais no equilíbrio. Estes, quando possível, são baseados em valores experimentais para a mistura, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição do trabalho a nível industrial.

Apesar de sua importância prática, o equilíbrio

líquido-líquido não tem recebido tanta atenção quanto o equilíbrio líquido-vapor, pois:

a) a correlação de dados de equilíbrio líquido-líquido, de um ponto de vista numérico, é mais difícil do que para o equilíbrio líquido-vapor;

b) os efeitos de temperatura são mais pronunciados para o equilíbrio líquido-líquido do que para o equilíbrio líquido-vapor;

c) em termos econômicos, a destilação tem maior importância industrial do que a extração.

É conhecida a maior dificuldade para prever as propriedades parciais, em relação a outras propriedades encontradas no desenvolvimento de extratores. Deve-se considerar que para a determinação das propriedades parciais, os dados são derivados em relação à composição e a diferenciação provoca uma perda elevada de sensibilidade [Sorensen, 1979].

Apesar dos avanços nos últimos tempos, os dados de equilíbrio, disponíveis na literatura, ainda são incompletos, havendo a necessidade de reduzi-los e correlacioná-los possibilitando melhores interpolações e extrapolações.

O tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases multicomponente, introduzido por Gibbs, é baseado no conceito de potencial químico. Duas fases estão em equilíbrio termodinâmico quando existe a igualdade de pressão, temperatura e de potencial químico para cada componente presente em ambas as fases. [Prausnitz, 1980].

Como o potencial químico é uma quantidade destituída de sentido físico direto, Lewis introduziu a fugacidade, uma pressão

termodinâmica, que fornece melhores possibilidades de uso no cálculo do equilíbrio de fases.

Sendo a condição de equilíbrio, para um sistema líquido-líquido, descrita pela igualdade da fugacidade entre as fases.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (1)$$

ou, adotando-se a mesma fugacidade padrão para as duas fases:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (2)$$

onde:

$f$  é a fugacidade,  $MT^{-1}L^{-1}$ ;

$\gamma$  é o coeficiente de atividade;

$x$  é a fração molar do componente;

$\alpha$  e  $\beta$  são as fases líquidas;

$i$  é o componente.

Para descrever o equilíbrio de fases tem-se três opções:

a) modelos para o excesso de energia de Gibbs, como as equações de Van Laar, Redlich-Kister e Black ou os modelos de composição local que envolvem as equações NRTL, UNIQUAC e de Wilson modificada, que têm se mostrado superior aos outros por correlacionarem dados de equilíbrio ternário, juntamente com dados binários, com maior precisão e por predizerem mais adequadamente diagramas de fases ternários a partir de dados binários;

b) equações de estado, onde o coeficiente de atividade é relacionado com as propriedades P-V-T da mistura;

c) métodos de contribuição de grupo, como UNIFAC e ASOG, que apresentam bons resultados quando os parâmetros de iteração de grupo são baseados em dados de equilíbrio líquido-líquido.

Um modelo matemático, baseado preferencialmente em considerações moleculares, fornecerá um método conveniente de expressar o excesso de energia de Gibbs,  $G^E$ , como uma função da fração molar,  $x$ . Desta função, um coeficiente de atividade individual,  $\gamma_i$ , para o componente  $i$  pode ser calculado de  $G^E$ , usando a expressão:

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial n_i G^E}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3)$$

onde:

$n_i$  é o número de moles,  $n_i = \sum_j n_j$ ;

$x_i = (n_i/n_i)$ ;

$R$  é a constante universal dos gases, Kcal gmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;

$T$  é a temperatura absoluta do sistema, em Kelvin;

$P$  é a pressão do sistema, bar;

$G^E$  é o excesso de energia de Gibbs, Kcal gmol<sup>-1</sup>;

Os parâmetros desta equação podem ser calculados de dados experimentais binários e ternários, onde as fontes de dados binários possíveis são:

a) dados de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante (P, y, x);

- b) dados de equilíbrio líquido-vapor à pressão constante  $(T, y, x)$ ;
- c) dados de pressão total à temperatura constante  $(P, x$  ou  $y)$ ;
- d) dados no ponto de bolha (ou de orvalho) à pressão constante  $(T, x$  ou  $y)$ ;
- e) dados de solubilidade mútua;
- f) dados do ponto azeotrópico;
- g) coeficiente de atividade à diluição infinita.

Quando não existem valores experimentais disponíveis, o coeficiente de atividade pode ser estimado usando o método UNIFAC [Fredenslund, 1977]. Mas para problemas reais de engenharia é, frequentemente, necessário obtê-los experimentalmente.

Como a sensibilidade das grandezas experimentais, normalmente, é baixa, é importante reduzir cuidadosamente os dados disponíveis, usando um método estatístico adequado e um conveniente modelo para o excesso da energia de Gibbs, contendo um mínimo de parâmetros binários.

A existência de poucos dados, justifica o uso de três parâmetros binários, no máximo. No entanto, para cálculos de engenharia, é desejável usar modelos de dois parâmetros.

#### 1.2.3.1. SISTEMAS TERNÁRIOS

Sorensen [1979], classifica os sistemas ternários em diversos tipos e fornece a frequência com que cada um aparece na literatura. Os tipos I e II são mais comuns, com 75% e 20% de

frequência, respectivamente. Os sistemas do tipo I são aqueles em que somente um par binário é parcialmente miscível e os do tipo II são aqueles nos quais dois pares binários são parcialmente miscíveis.

Para sistemas do tipo II, o equilíbrio líquido-líquido pode ser predito, razoavelmente bem, de dados binários. Para sistemas do tipo I, cálculos fidedignos são mais difíceis de obter a partir somente de dados binários [Joy, 1989].

A predição, quantitativa, de sistemas do tipo I é possível, desde que:

- a) dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor, confiáveis, sejam usados para os dois pares miscíveis;
- b) um modelo adequado seja escolhido para representar o excesso de energia de Gibbs, para cada constituinte binário;
- c) dados de solubilidade mútua sejam usados para o par parcialmente miscível.

Mas na determinação dos parâmetros binários do modelo é insuficiente trabalhar-se unicamente com dados binários. Em muitos casos, uma representação satisfatória só pode ser obtida com a inclusão, no conjunto de dados, de uma pequena quantidade de grandezas ternárias. É comum o uso das linhas de amarração na determinação dos parâmetros binários ótimos, pois estas são as grandezas que maior facilidade apresentam para determinação experimental [Anderson, 1978].

Melhores predições ternárias são obtidas quando os dois líquidos, parcialmente miscíveis, têm pequena solubilidade mútua entre si, isto é, quando a mistura tem uma ampla região de duas

fases.

A representação dos dados de equilíbrio para a mistura água-ácido láctico-álcool isoamílico pode ser observada na figura 1. Estes dados encontram-se tabelados no anexo C.

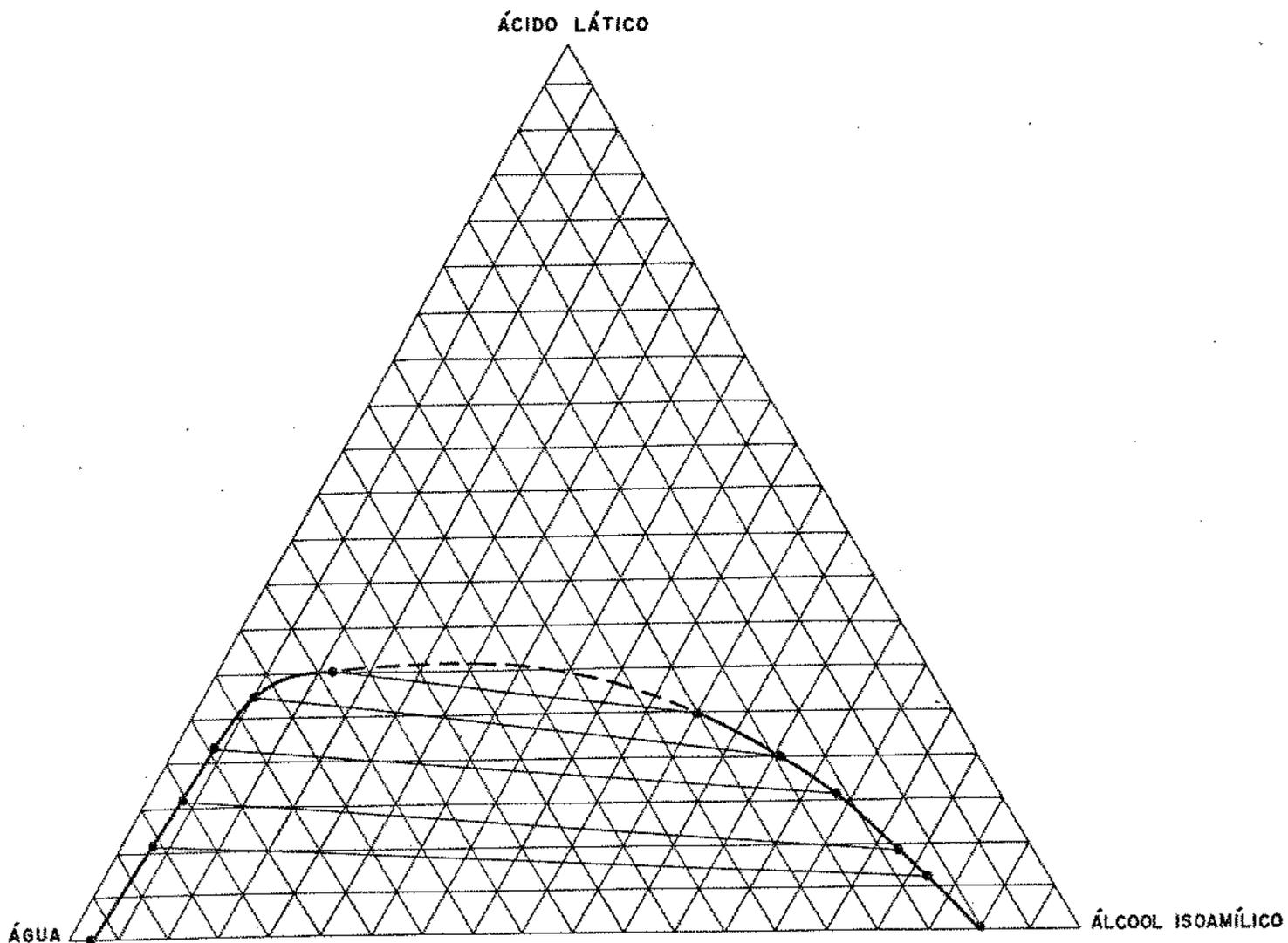


Figura 1 - Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, em fração mássica, Pereira (1985).

## **CAPÍTULO 2**

### **DESCRIÇÃO DO TRABALHO EXPERIEMNTAL**

## 2. DESCRIÇÃO DO TRABALHO EXPERIMENTAL

### 2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados itens relacionados com a escolha do solvente orgânico, o detalhamento do equipamento construído e a sua operação.

A sistemática empregada para a realização dos experimentos e os métodos de análise das amostras também encontram-se incluídos no presente capítulo.

### 2.2. ESCOLHA DO SOLVENTE

Ao escolher um solvente para o processo de extração líquido-líquido, diversos fatores devem ser considerados. Eles são geralmente conflitantes, e muito raramente em um único composto serão encontrados todas as características desejáveis. Desta maneira, é conveniente estabelecer prioridades e a definição do solvente deve ser feita segundo critérios quanto à importância relativa dos vários fatores considerados.

Estes fatores podem ser divididos em três grupos:

- a) aqueles que caracterizam a separação, como a solubilidade, coeficiente de distribuição e seletividade;
- b) os que são importantes para o funcionamento do equipamento, como a viscosidade, densidade e tensão interfacial;
- c) os econômicos e outros, como a recuperação do solvente, corrosividade, toxidez, pressão de vapor, ponto de fulgor e

custos.

O solvente orgânico deve se caracterizar por uma alta seletividade, alta capacidade de dissolver o soluto e por um alto coeficiente de distribuição. Mas, geralmente, alta seletividade está associada a um baixo coeficiente de distribuição, sendo observado também o contrário.

É aconselhável que tenha também baixa viscosidade, o que facilita sua dispersão com a fase aquosa e minimiza o consumo de energia necessário aos processos de bombeamento e agitação no equipamento; que seja imiscível ou possua baixa solubilidade com a água. É desejável que seja quimicamente estável à temperatura ambiente, não tóxico e nem inflamável.

Na seleção dos solventes adequados para o sistema água-ácido láctico-agente extrator, é necessário a determinação dos coeficientes de distribuição do ácido láctico entre a água e os diversos solventes orgânicos. Dentre os problemas relacionados com a purificação do ácido na fase extrato, a influência de impurezas sobre os coeficientes de distribuição e a migração destas impurezas para o solvente estão entre aqueles que mais influenciam a escolha do solvente.

Em 1948, Reid, através da determinação do coeficiente de distribuição do ácido láctico puro entre água e cinquenta tipos diferentes de solventes, apresentou os melhores agentes extratores como aqueles pertencentes ao grupo dos álcoois, seguidos pelas cetonas e ésteres. Os solventes usados não continham impurezas ácidas e os que apresentaram os maiores coeficientes de distribuição foram testados em diferentes temperaturas e

concentrações de ácido na fase orgânica.

Ratchford, em [1951], observou que o solvente aumenta sua capacidade de extração quando uma amina terciária é adicionada ao mesmo. O sistema solvente-amina extrai uma quantidade de ácido maior do que a necessária para neutralizar a amina. Os sistemas álcool-amina e clorofórmio-amina foram os que levaram a melhores resultados.

Segundo Hegazi [1984], quando compostos contendo o grupo carbonil são adicionados ao solvente a eficiência do processo extrativo aumenta, pois as pontes de hidrogênio entre o ácido extraído e o grupo carbonil estabilizam o ácido na fase orgânica.

Bailey [1987], especificamente para o sistema água-ácido láctico-solvente, reafirma que a adição de aminas ao solvente aumenta a eficiência da extração, existindo um limite para tal onde além deste a quantidade de amina adicionada não mais influencia favoravelmente o coeficiente de distribuição.

Weiser [1955] e Pereira et alii [1985], sugerem o álcool isoamílico como o solvente adequado para o processo de purificação do ácido láctico, pelo fato deste deixar a maioria das impurezas na fase aquosa. Pereira [1988] testou a influência da adição de sais sobre o comportamento do referido sistema, após ter selecionado o álcool isoamílico, dentre vários solventes, como o mais indicado para o processo de extração do ácido láctico.

Com base nesta literatura, o solvente escolhido como agente extrator para o desenvolvimento deste trabalho experimental foi o álcool isoamílico.

### 2.2.1. ALCÓOL ISOAMÍLICO

O álcool isoamílico, álcool isopentílico ou 3-metil-1-butanol é o principal componente do óleo fúsel e é produzido pela destilação do mesmo. Tem ponto de ebulição de 132°C, de congelamento de -117,2°C, solubilidade em água, a 25°C, igual a 2,67% em massa, tem ponto azeotrópico em água, a 95,15°C, com concentração de 50,4% em massa. Índice de refração e densidade relativa, a 15°C, de 1,40853 e 0,81289, respectivamente. Viscosidade: 3,86 cp a 23,8°C e tensão superficial: 23,8 dina/cm a 20°C [Flick, 1985; Lange, 1960].

### 2.3. SISTEMA TERNÁRIO EXPERIMENTAL ÁGUA-ÁCIDO LÁTICO-ALCÓOL ISOAMÍLICO

O sistema ternário escolhido, para simular o processo extrativo da matriz fermentada de permeado de soro de queijo, foi composto de água-ácido láctico-álcool isoamílico, onde uma solução aquosa de ácido láctico representou o meio fermentado e o álcool isoamílico foi o solvente usado experimentalmente.

Inicialmente, tanto a fase pesada quanto a leve podem ser escolhidas como fase dispersa. Algumas regras ajudam a decidir qual delas selecionar:

- a) é melhor dispersar o líquido que tenha menor vazão, caso a relação entre as vazões esteja distante da unidade;
- b) por questões econômicas ou de segurança é aconselhável dispersar o líquido mais caro ou o mais inflamável;

c) as taxas de transferência de massa são maiores quando a transferência ocorre da fase dispersa para a contínua, mas a área interfacial é bem menor porque a coalescência entre as gotas é aumentada.

O solvente orgânico foi aquele escolhido como fase dispersa devido a sua toxidez e por ter o maior custo entre os reagentes empregados.

A localização do nível da interface no topo, acima da região de extração, indica que o líquido alimentado pelo fundo é o disperso. A localização deste nível no fundo, abaixo da região de extração, indica que aquele alimentado pelo topo é o disperso.

#### 2.4. EXTRATOR USADO EXPERIMENTALMENTE

A versão original do RDC (Rotating Disc Contactor), equipamento usado no trabalho experimental, foi inicialmente desenvolvida por Reman, [1951], do Royal Dutch/Shell Group, em Amsterdam, durante o período 1948-1952, e desde então tem sido grandemente utilizada.

O RDC pertence à classe de torres agitadas, onde a dispersão necessária para produzir uma taxa de transferência de massa elevada é obtida pelo fornecimento de energia mecânica ao sistema.

A agitação, nestes equipamentos, produz um tipo de circulação muito complexa. Há escoamento dos líquidos devido às suas diferentes densidades, ao fluxo radial (causado pela força centrífuga próxima ao eixo do motor) e à força centrípeta dos

líquidos na vizinhança da parede da coluna. Esta combinação de movimentos resulta na geração de vórtices toroidais ao longo da coluna.

O grau de turbulência e o tamanho das gotas são ditados, principalmente, pela velocidade de rotação dos discos. Mas, elevadas velocidades podem originar a mistura axial, diminuindo a eficiência do extrator. Sendo meio de controle do tamanho da gota, a velocidade é, portanto, uma variável de significativa importância nos cálculos de desempenho do extrator.

Grande parte das pesquisas, nas quais o RDC está envolvido, relacionam-se com a determinação da transferência de massa e capacidade do equipamento baseadas nas propriedades físicas das fases e geometria do extrator.

#### 2.4.1. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

O RDC original, consiste de um cilindro vertical, no qual anéis internos, atuando como chicanas, são instalados. Estes anéis são discos, com uma abertura central, colados na parede da coluna. No centro dos compartimentos, distância entre dois anéis consecutivos, são introduzidos discos presos em um eixo central ligado a um motor de velocidade variável. O diâmetro do disco é menor do que o diâmetro do anel preso na coluna, facilitando assim a construção e manutenção do equipamento.

O extrator construído para o desenvolvimento deste trabalho encontra-se representado nas figuras 2 e 3 e foi baseado no modelo modificado de Tambourgi [1989]. Neste, os anéis internos

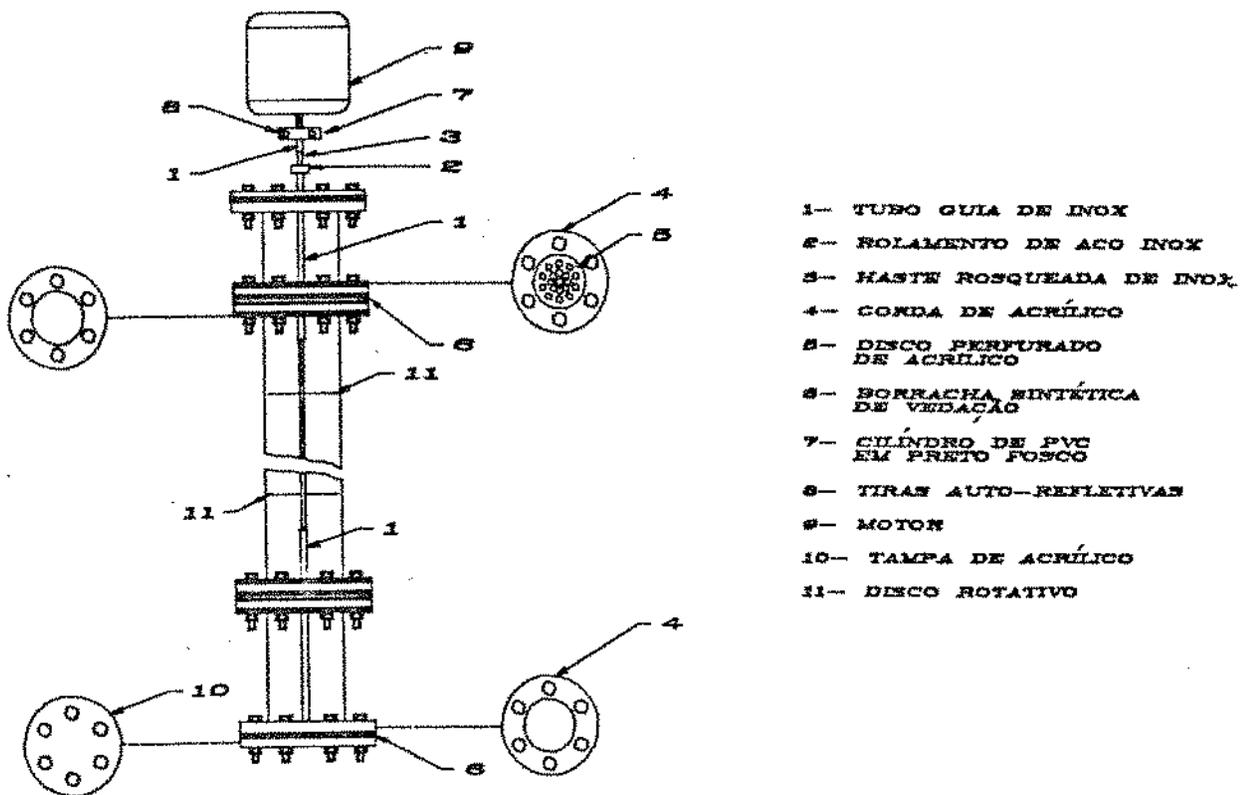


Figura 2- Esquema da coluna de extração montada.

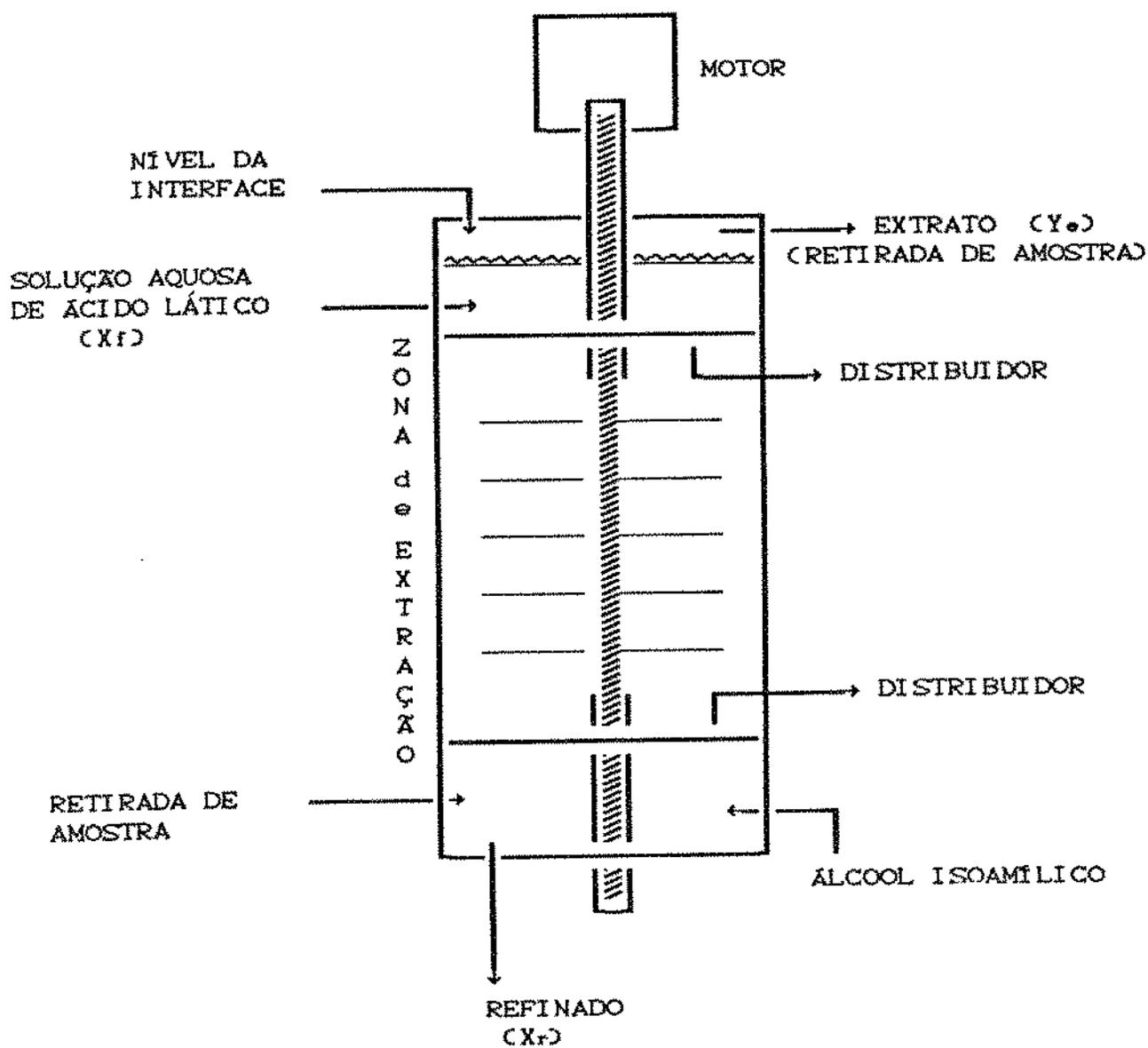


Figura 3- Esquema simplificado da coluna de extração montada, com as correntes de entrada e saída.

foram eliminados. Um dispersor foi adaptado no topo e outro no fundo, com as duas alimentações, topo e fundo, sendo introduzidas acima e abaixo do respectivo dispersor. Para anular o movimento circular dos líquidos e garantir a separação das fases, duas zonas mortas, uma abaixo e outra acima da região de extração, fazem parte do equipamento. As alimentações são introduzidas perpendicular à direção do escoamento. A retirada de amostras da fase refinado é feita no compartimento inferior e a da fase extrato, na saída desta corrente.

A coluna foi construída, inicialmente, em acrílico. Mas, os reagentes atacaram a camada de revestimento interno do acrílico. Esta reação é lenta, pois nos testes iniciais, para escolha do material, esta degradação não foi observada. Nos testes preliminares, pequenas chapas de acrílico e PVC foram deixadas mergulhadas em álcool isoamílico e ácido láctico puros e em misturas de água-ácido láctico em concentrações que variaram entre 15% e 5% em massa, durante uma semana. Não foi verificado o ataque em qualquer dos materiais. Optou-se, então, pelo acrílico por este possibilitar o acompanhamento visual do processo.

Após vários testes experimentais, manchas esbranquiçadas e regiões trincadas surgiram, indicando a existência de um processo corrosivo. Deste fato conclui-se que o material que melhor se adequa para construção da coluna é o vidro, por não incorrer em problemas de degradação. Com dimensões iguais ao equipamento de acrílico, foi construída uma nova coluna em vidro.

Os diâmetros interno da coluna, externo dos discos e das entradas e saídas das correntes alimentadas e retiradas foram de

51 mm, 47 mm e 4 mm, respectivamente.

Os discos, de PVC, não foram atacados pela mistura ternária. Nestes, foram feitos furos de 3 mm de diâmetro para discos com 5% de área livre e para os distribuidores e de 8 mm para discos com 40% e 60% de área livre.

Os discos, presos em um eixo de aço inox rosqueado de 4,7 mm, e separados por tubos lisos de 20 mm de altura e 5 mm de diâmetro, eram ligados a um agitador, Fisaton modelo 713, através do qual controlava-se a velocidade de rotação. Esta era confirmada, durante o experimento, por meio de um tacômetro estroboscópico Takotron. É conveniente que a superfície sob a a fita refletora seja fosca, preto fosco de preferência, para que a medida não seja alterada.

Os líquidos, solvente e alimentação (solução água-ácido láctico), armazenados em tanques de PVC, eram bombeados para a coluna através de bombas peristálticas Cole-Parmer série 430945/930946. A concentração da alimentação, percentual de ácido láctico em massa, era previamente fixada.

Os reagentes empregados nos experimentos foram o ácido láctico, em grau para análise e o álcool isoamílico comercial, ambos da Reagen. Os teores de ácido e de água no álcool isoamílico, foram determinados por meio de titulações potenciométrica e por Karl Fischer. Em todos os casos o álcool isoamílico apresentou baixo teor de ácido (0,2%, em massa) e de água (0,8%, em massa).

Para controle do nível da interface no topo, um dispositivo, tipo sifão, com duas saídas e preso a uma haste,

ligado à corrente final do refinado foi usado (veja-se a figura 4). O posicionamento do recipiente em uma altura fixa, para cada experimento, mantinha o nível estacionário.

O refinado e o extrato eram coletados em erlenmeyer de 1000 ml.

#### 2.4.2. OPERAÇÃO DO EQUIPAMENTO

Para preenchimento da coluna, deve-se inicialmente carregar toda a coluna com a alimentação (fase contínua), até uma altura, na região de separação no topo, onde seja possível manter um selo ou camada de fase dispersa acima da fase contínua (aproximadamente 5 cm abaixo da saída do extrato), o que garante a formação do nível da interface. Com a vazão de alimentação e velocidade de agitação mantidas no valor desejado, a coluna recebe, gradativamente, a fase dispersa até a vazão requerida. São abertas as saídas de extrato e refinado e, sendo o nível do selo alcançado, regula-se a posição do controlador de nível para a altura pré-determinada. Caso a fase dispersa entre pelo topo, o nível deve ser mantido no fundo e o procedimento é semelhante ao acima exposto.

O tempo necessário para o extrator entrar em regime, depois da interface ter-se estabilizado no nível desejado, foi determinado a partir de tomadas de amostras, em intervalos regulares de dez minutos, durante uma hora, em um experimento típico. Como se observa pela figura 4, este tempo foi mais do que suficiente para o regime estacionário ser atingido. A figura 5

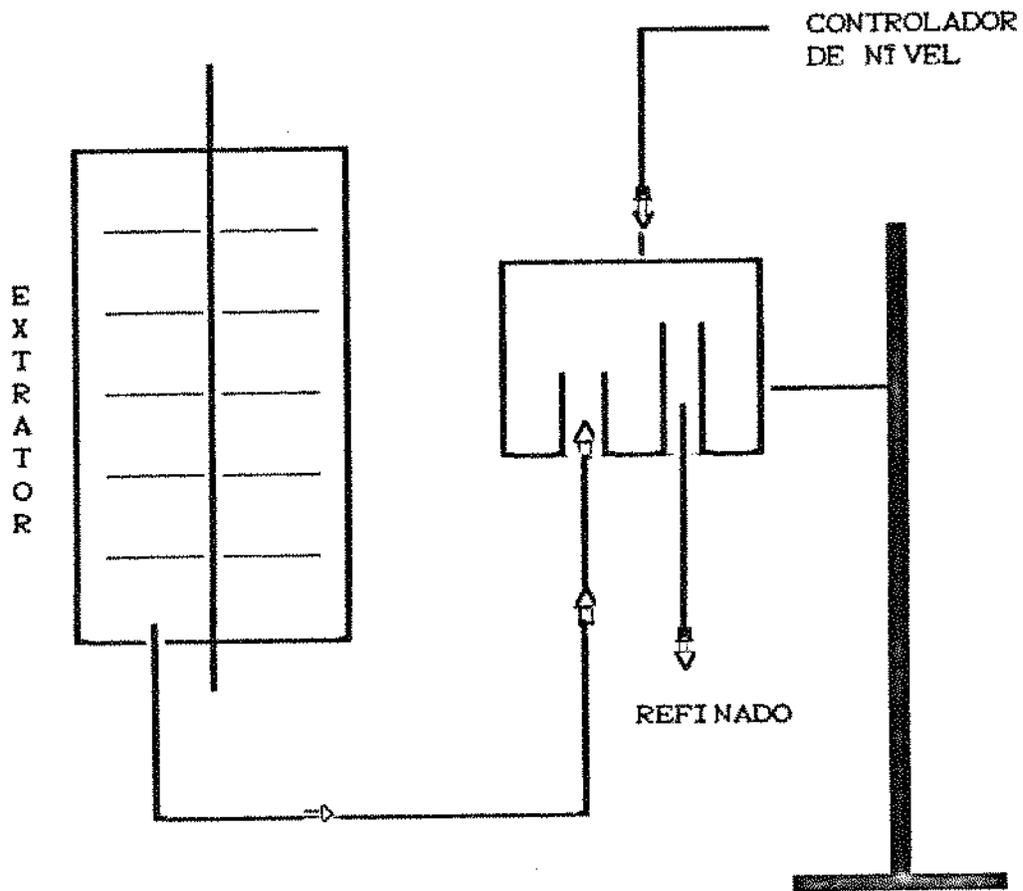


Figura 4- Esquema simplificado do controlador de nível.

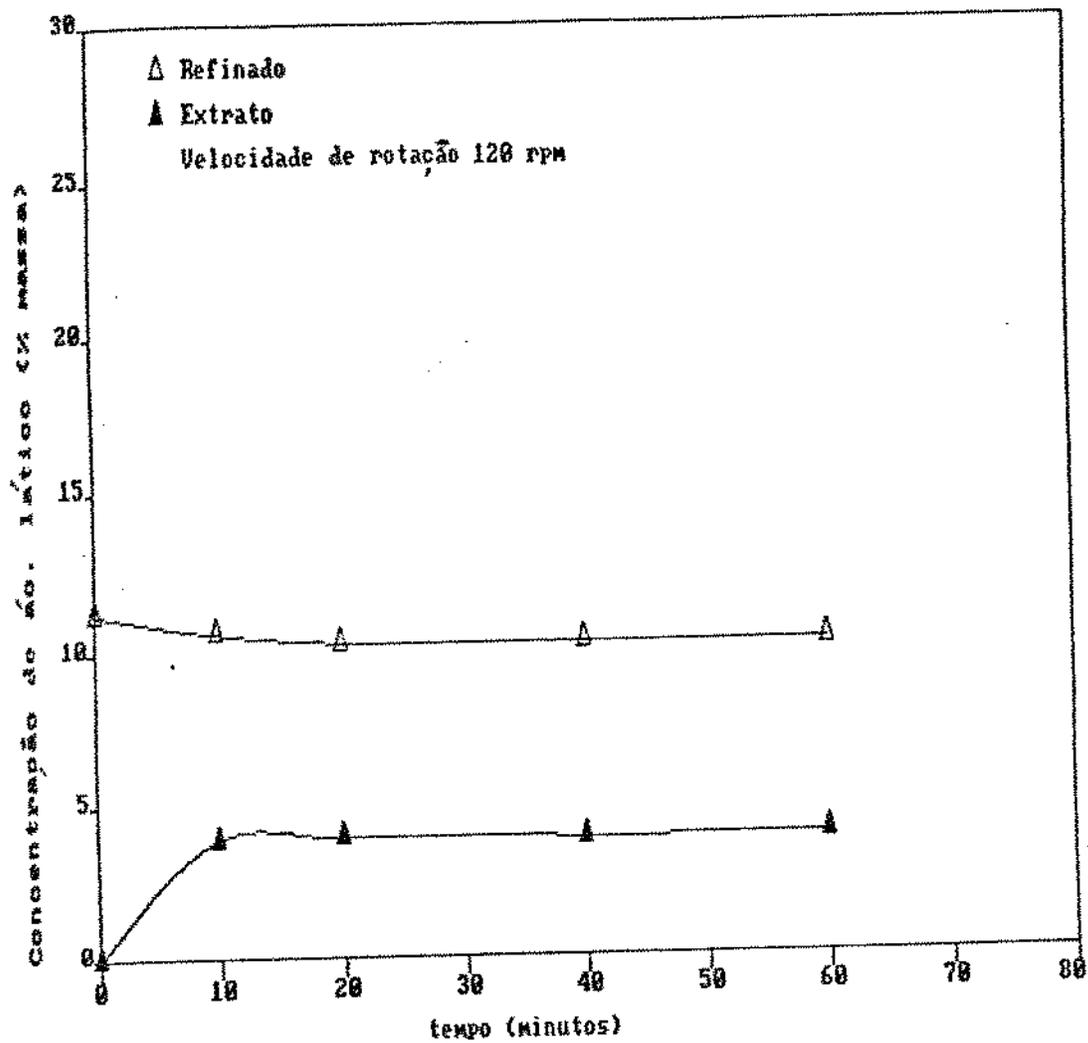


Figura 5 - Determinação do tempo necessário para se atingir o estado estacionário.

refere-se à velocidade de rotação de 120 rpm, mas o tempo de 10 minutos para que o regime fosse atingido pode também ser confirmado para toda a faixa de velocidade estudada. Pode-se ver que a variação da concentração de ácido no refinado é pequena quando comparada com a variação no extrato, isto é o resultado, em parte, do tamanho reduzido da zona de extração que possibilita somente a recuperação de parcela do ácido láctico presente na alimentação e também reflete a relação solvente/alimentação empregada.

As amostras de refinado foram coletadas do compartimento inferior, com seringas descartáveis de 3ml, assim como as amostras do extrato, que foram retiradas no fim de sua corrente de saída.

### 2.3.3. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Foram realizados experimentos onde variou-se a velocidade de rotação dos discos, a razão solvente/alimentação, a área livre de escoamento nos discos e o seu número. As velocidades de rotação e o número de discos testados foram de 65, 90, 140, 190 e 250 rpm e quatro e seis discos, respectivamente. As relações solvente/alimentação, em volume, foram de 0,5:1, 1:1 e 1,5:1, com áreas livres de escoamento de 5, 40 e 60%. Na tabela 1 encontram-se detalhadas as combinações das grandezas operacionais (relação solvente/alimentação e velocidade de rotação) e geométricas (número de discos e área livre de escoamento) testadas.

Fixos o número de discos, a área livre de escoamento e a

relação solvente/alimentação, realizaram-se experimentos com as várias velocidades de rotação escolhidas. Em um experimento típico, depois de atingido o estado estacionário (10 minutos), media-se o índice de refração do extrato e do refinado. Após 5 minutos, coletavam-se amostras para determinação da quantidade de ácido láctico do extrato e refinado por titulação potenciométrica, com nova medida do índice de refração. Caso este não se repetisse esperava-se um tempo maior para terminar o experimento.

Tabela 1. Conjunto de variáveis testadas experimentalmente.

velocidade de agitação (rpm)	área livre de escoamento								
	5%			40%			60%		
	sol/alim			sol/alim			sol/alim		
	0,5:1	1:1	1,5:1	0,5:1	1:1	1,5:1	0,5:1	1:1	1,5:1
65	6d	4d 6d	6d	6d	6d	6d	6d	4d 6d	6d
90	6d	4d 6d	6d	6d	6d	6d	6d	4d 6d	6d
140	6d	4d 6d	6d	6d	6d	6d	6d	4d 6d	6d
250	6d	4d 6d	6d	6d	6d	6d	6d	4d 6d	6d

sol/alim corresponde à relação solvente/alimentação;  
6d refere-se a geometria com seis discos;  
4d refere-se a geometria com quatro discos;

Ao término de cada experimento, foi feito o seguinte

balanço de massa para o ácido láctico:

$$FX_f + SY_s = V_r X_r + V_e Y_e \quad (4)$$

onde:

F é a vazão de alimentação, Kg/min;

S é a vazão de solvente, Kg/min;

V<sub>r</sub> é a vazão de refinado, Kg/min;

V<sub>e</sub> é a vazão de extrato, Kg/min;

X<sub>f</sub> é fração mássica de ácido láctico na alimentação;

X<sub>r</sub> é fração mássica de ácido láctico no refinado;

Y<sub>s</sub> é fração mássica de ácido láctico no solvente;

Y<sub>e</sub> é fração mássica de ácido láctico no extrato,

sendo que inicialmente eram conhecidos F, X<sub>f</sub>, S e Y<sub>s</sub>, pois as vazões de alimentação e de solvente eram previamente fixadas, bem como suas respectivas composições. X<sub>r</sub> e Y<sub>e</sub> eram determinados para cada experimento por titulação potenciométrica.

O refinado e extrato eram recolhidos em erlenmeyer depois de estabelecido o regime estacionário; após o fim do experimento determinava-se o peso das correntes por meio de balança Dayton. Este valor era dividido pelo tempo total da experiência quantificando as vazões das correntes em questão.

Caso um erro maior que 10% fosse obtido entre a massa de ácido láctico de entrada e a de saída, repetia-se o experimento.

Deve-se ressaltar que qualquer perturbação externa, principalmente a retirada de amostras, provocava oscilações do nível da interface. Por isto o controle de nível era feito em uma

faixa de, aproximadamente, 25 mm de altura.

#### 2.4. MÉTODOS DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Para controle do experimento, foi usado durante sua realização o índice de refração. Uma curva de calibração foi construída nas mesmas condições do experimento ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica), como mostrado no anexo A. Para a determinação da concentração das amostras finais, métodos mais sensíveis foram empregados.

A titulação potenciométrica foi aplicada para a determinação do percentual de ácido láctico nas duas fases. Utilizou-se de um pHmetro digital Cole Parmer modelo 5987 para tal medida. As curvas de titulação forneceram o pH 9,7 como ponto final de titulação, vide anexo A onde estas se encontram.

A titulação pelo método de Karl Fischer, aparelho Metrohn - E 408-A-MH, foi usada na determinação da quantidade de água presente em ambas as fases.

Por diferença das grandezas fornecidas pelos métodos acima determinou-se o álcool isoamílico.

**CAPÍTULO 3**

**CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIDRODINÂMICA DO RDC**

### 3. CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIDRODINÂMICA DO RDC

#### 3.1. INTRODUÇÃO

A adequada utilização de um extrator está diretamente associada com o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do mesmo e com as características termodinâmicas e físicas do sistema empregado. Deste modo o desempenho do equipamento é a resultante de um grande número de variáveis envolvidas no processo e entre estas, segundo Treybal [1963], deve-se incluir:

a) para o sistema químico:

- as propriedades físicas das duas fases;
- a concentração de soluto, caso esta tenha influência sobre as propriedades físicas;
- a direção de extração, se da fase contínua para a dispersa ou da fase dispersa para a contínua;
- as vazões totais de líquidos e sua relação;
- qual líquido é disperso.

b) para o equipamento:

- tipo de equipamento, contendo as especificações e detalhes da coluna;
- natureza e dimensões do agitador mecânico;
- material de construção e sua influência sobre o grau de molhabilidade dos líquidos;
- altura do extrator e efeitos de entrada e saída;

- diâmetro do extrator e as possibilidades de mistura axial.

As características de inundação dependem tanto do sistema químico quanto do equipamento, devendo-se ressaltar que a maioria dos dados para as condições de inundação são obtidos na ausência de transferência de soluto, enquanto que, normalmente, são usados para situações onde há transferência de soluto entre as fases.

Para a previsão das taxas de transferência de massa e da capacidade da torre (carregamento líquido máximo) é necessário que a fração volumétrica retida da fase dispersa ('holdup') e que a velocidade de deslizamento sejam conhecidas. A velocidade de deslizamento é definida como a velocidade das gotas da fase dispersa que atravessam a fase contínua, podendo ser estimada a partir da velocidade característica, que é a velocidade terminal de uma única gota da fase dispersa, desconsiderando o escoamento da fase contínua.

Neste capítulo serão apresentadas correlações para prever a velocidade característica e a fração volumétrica retida da fase dispersa, em RDC convencional. O emprego destas equações tem por finalidade definir a região na qual se trabalhou experimentalmente e comparar as tendências por elas acusadas quando do uso dos dados experimentais obtidos.

Especificamente, para o RDC, Reman [1955] analisou a influência de variáveis operacionais e geométricas sobre a eficiência e capacidade. As variáveis operacionais consideradas foram velocidade de rotação, vazões totais e relação entre as fases. As geométricas, o diâmetro dos discos, da coluna e altura dos compartimentos. A carga máxima foi relacionada com o tamanho

máximo das gotas da fase dispersa.

Logsdail et alii [1961], determinaram a influência das variáveis geométricas nas condições de inundação da coluna, empregando os conceitos de velocidade característica e fração volumétrica retida da fase dispersa. Assumiram que no ponto de inundação, as vazões de alimentação e solvente atingem um valor máximo. A velocidade característica é uma função do diâmetro médio da gota associado com a velocidade de agitação, propriedades físicas do sistema e geometria da coluna.

Tambourgi [1989], analisou o efeito do número de discos rotativos, área livre de escoamento, espaçamento entre os discos e altura da coluna sobre as condições hidrodinâmicas e operacionais do RDC modificado.

### 3.2. VELOCIDADE CARACTERÍSTICA

Gayler et alii [1953], para o RDC original, verificaram que a velocidade de deslizamento ( $V_s$ ) de gotas líquidas de uma fase menos densa (dispersa) escoando em contracorrente com a fase contínua, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$V_s = V_n(1-h) \quad (5)$$

$h$  é a fração volumétrica retida da fase dispersa, adimensional;

$V_n$  é a velocidade característica,  $LT^{-1}$ .

O termo  $(1-h)$  é a fração volumétrica da fase contínua, sendo uma correção da velocidade característica que leva em

consideração sua modificação, quando existe uma população de gotas finita e não somente uma única gota da fase dispersa escoando em contracorrente com a fase contínua. O movimento das gotas depende da tortuosidade do caminho a elas oferecido, o qual é determinado pela velocidade de agitação, espaçamento entre os discos e pela complexa natureza do movimento das fases. Devido à dificuldade em avaliar, isoladamente, a influência destes fatores, seus efeitos sobre a população de gotas na coluna devem ser determinados.

Logsdail et alii [1957] aplicaram ao RDC a mesma equação de Thornton [1956], válida para colunas 'Spray', na ausência de soluto, que relaciona a velocidade característica com as velocidades superficiais médias de ambas as fases ( $V_d$  e  $V_c$ ) e a fração volumétrica retida da fase dispersa:

$$\frac{V_d}{h} + \frac{V_c}{(1-h)} = V_n (1-h) \quad (6)$$

onde:

$V_d$  é a velocidade superficial média da fase dispersa,  $LT^{-1}$ ;

$V_c$  é a velocidade superficial média da fase contínua,  $LT^{-1}$ ;

$V_n$  é a velocidade característica,  $LT^{-1}$ ;

$h$  é a fração volumétrica retida da fase dispersa, adimensional.

Relativamente à velocidade característica, Logsdail et alii [1957], correlacionaram, através de análise dimensional, dados experimentais para o sistema tolueno-acetato de butila-água, em função das propriedades físicas do sistema, da geometria da

coluna e da velocidade de rotação, obtendo:

$$\frac{V_n \mu_c}{\sigma} = 0,012 \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,90} \left( \frac{g}{N^2 d_p} \right)^{1,0} \left( \frac{d_i}{d_p} \right)^{2,3} \left( \frac{Z_c}{d_p} \right)^{0,90} \left( \frac{d_p}{d_c} \right)^{2,7}$$

(7)

aplicável na região de operação do RDC onde a velocidade característica é dependente da velocidade de rotação dos discos, onde:

$V_n$  é a velocidade característica, ft/hr;

$N$  é a velocidade de agitação, rotações por hora;

$Z_c$  é a altura do compartimento, ft;

$g$  é a aceleração da gravidade, ft/hr<sup>2</sup>;

$d_i$  é o diâmetro interno das chicanas, ft;

$d_p$  é o diâmetro dos discos, ft;

$d_c$  é o diâmetro da coluna, ft;

$\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua, lb/ft hr;

$\sigma$  é a tensão interfacial, lb/hr<sup>2</sup>;

$\rho_c$  é a densidade da fase contínua, lb/ft<sup>3</sup>;

$\Delta \rho$  é a diferença de densidade entre as fases, lb/ft<sup>3</sup>.

A altura do compartimento,  $Z_c$ , para o RDC utilizado é a distância entre dois discos.

Os autores acima citados verificaram que mantendo constantes a velocidade superficial da fase contínua e aumentando, gradativamente, a velocidade superficial da fase dispersa, tem-se um acréscimo da população de gotas na coluna até que seja atingido

o ponto de inundação, no qual é alcançada a condição de máxima velocidade superficial da fase dispersa. Então, para  $V_d$  a partir da equação (6), tem-se:

$$\left(\frac{\partial V_d}{\partial h}\right)_{v_c} = 0.0 \quad (8)$$

de maneira análoga, para a velocidade superficial máxima da fase dispersa fixa:

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial h}\right)_{v_d} = 0.0 \quad (9)$$

Substituindo as equações (8) e (9) na equação (6):

$$V_{df} = 2 V_n h_f^2 (1-h_f) \quad (10)$$

$$V_{cf} = V_n (1-h_f)^2 (1-2h_f) \quad (11)$$

onde  $V_{df}$  e  $V_{cf}$  são as velocidades superficiais das fases dispersa e contínua no ponto de inundação, respectivamente e  $h_f$  é a fração volumétrica da fase dispersa sob condição de inundação.

Eliminando-se  $V_n$  das equações (10) e (11) e definindo

$$A = V_{df} / V_{cf}:$$

$$hf = \frac{CA^2 + 8A)^{1/2} - 3A}{4(1-A)} \quad (12)$$

que aplica-se no ponto de inundação.

Kung e Beckman [1961], sugeriram a seguinte equação, baseada em dados experimentais, para a velocidade característica:

$$\frac{V_{nc} \mu_c}{\sigma} = k_1 \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,90} \left( \frac{g}{N^2 d_p} \right)^{1,0} \left( \frac{d_i}{d_p} \right)^{2,3} \left( \frac{Z_c}{d_p} \right)^{0,90} \left( \frac{d_p}{d_c} \right)^{2,6} \quad (13)$$

A equação (13) tem, essencialmente, a forma da equação (7), da qual difere pelo expoente 2,6 no último termo do produto e pela constante  $k_1$ , que assume os valores:

$k_1 = 0,012$  para  $(d_i - d_p)/d_c > 1/24$ , (faixa de atuação de Logsdail et alii [1957]) e

$k_1 = 0,0225$  para  $(d_i - d_p)/d_c \leq 1/24$ ,

indicando a existência de dois regimes de operação no RDC.

### 3.2.1. REGIMES DE OPERAÇÃO DO RDC

Laddha et alii [1978], confirmaram a existência das duas regiões de operação, I e II, que são identificadas por:

Região I:

engloba baixas velocidades de agitação, ou faixas

superiores ao número de Froude crítico  $g/(d_p N^2)$ , no qual a velocidade característica é levemente dependente da velocidade dos discos. Nesta região, a energia fornecida é usada apenas para rebater as gotas da fase dispersa sem quebrá-las, pois é insuficiente para romper as forças devido à tensão interfacial, sendo que neste caso, a tortuosidade do caminho devido à deflexão das gotas nos discos pouco afeta suas velocidades. As camadas de fase dispersa retidas debaixo do disco rotativo nas baixas velocidades são gradualmente removidas assim que eleva-se a velocidade de agitação.

#### Região II:

cobre altas velocidades de agitação, ou aquelas abaixo do número de Froude crítico, evidenciando uma proporcionalidade direta entre a velocidade característica e a velocidade dos discos. Ultrapassando o valor crítico, a energia dissipada aumenta, além do limite no qual as forças interfaciais são superadas, resultando na destruição da gota e aumento da tortuosidade do caminho devido à agitação. Assim, a velocidade característica apresenta uma abrupta queda com o aumento da velocidade de agitação, pois as velocidades terminais são também influenciadas pela redução no tamanho das gotas. Portanto, é importante conhecer o número de Froude crítico, para definir o regime de operação.

Os autores, acima citados, obtiveram correlações de velocidade característica, nas regiões I e II, para sistemas operando com e sem transferência de soluto, com a seguinte forma

geral:

$$\phi = C_4 (Fr\psi^{n_1})^n \quad (14)$$

onde,

$$\phi = \left( \frac{V_n}{\left( \frac{\sigma \Delta \rho g}{\rho^2} \right)^{1/4} Gr} \right) \quad (15)$$

$$\psi = \left( \frac{\sigma^3 \rho_c}{\mu_c^4 g} \right)^{0,25} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,6} \quad (16)$$

$$Gr = \left( \frac{Z_c}{d_p} \right)^{0,9} \left( \frac{d_i}{d_p} \right)^{2,1} \left( \frac{d_p}{d_c} \right)^{2,4} \quad (17)$$

onde:

$V_n$  é a velocidade característica, m/s;

$N$  é a velocidade de agitação, rotações por segundo;

$Z_c$  é a altura do compartimento, m;

$g$  é a aceleração da gravidade,  $m/s^2$ ;

$d_i$  é o diâmetro interno das chicanas, m;

$d_p$  é o diâmetro dos discos, m;

$d_c$  é o diâmetro da coluna, m;

$\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua,  $N s/m^2$ ;

$\sigma$  é a tensão interfacial, N/m;

$\rho_c$  é a densidade da fase contínua,  $Kg/m^3$ ;

$\Delta \rho$  é a diferença de densidade entre as fases,  $Kg/m^3$ ;

Para os casos onde não há transferência de soluto, a condição crítica é dada por:

$$Fr\psi = 180 \quad (18)$$

sendo a região I caracterizada por:

$$Fr\psi > 180 \quad (19)$$

com

$$C_1 = 0,01; n_1 = 1,0; n = 1,0$$

sendo estes os valores das constantes da equação (14) para o caso acima citado.

E a região II por:

$$Fr\psi < 180 \quad (20)$$

com

$$C_1 = 1,08; n_1 = 1,0; n = 0,08$$

Para os casos com transferência de soluto, a direção da transferência de massa exerce influência sobre a velocidade característica na região II, o que não é observado na região I. Nesta região a condição crítica é atingida quando:

$$\phi = 1,8 \quad (21)$$

onde:

$$C_1 = 1,46; n_1 = 0,5; n = 0,08$$

Para a região II, com transferência de massa da fase dispersa para a contínua, a condição crítica é atingida quando:

$$Fr\psi^{0,5} = 16$$

onde:

$$C_1 = 0,11; n_1 = 0,5; n = 1,0$$

e para transferência de massa da fase contínua para a fase dispersa:

$$Fr\psi^{0,5} = 25 \quad (23)$$

com,

$$C_1 = 0,77; n_1 = 0,5; n = 1,0$$

Kamath e Rau [1985], subdividiram a região II em duas outras, IIA e IIB, sendo IIA aquela onde a velocidade característica é extremamente sensível a mudanças na velocidade de agitação, e IIB aquela onde há variação gradual da velocidade característica com a velocidade de agitação. A equação que correlaciona os dados, tem a mesma estrutura da equação (14), onde  $\phi$  é dado por:

$$\phi = \exp \left( \frac{V_n}{\left( \frac{\sigma \Delta \rho g}{\rho_c^2} \right)^{1/4} G_f} \right) \quad (9-a)$$

As constantes para Kamath e Rau estão sumarizadas na tabela 2.

Tabela 2. Valores de Kamath e Rau (1985), para as constantes na equação (14)

condições de t.s.	região	faixa de validade	valores das constantes		
			C <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	n
livre de soluto	I	$Fr\psi > 180$	20,6	1,0	0,215
	IIA	$90 < Fr\psi < 180$	3,12 E-6	1,0	3,24
	IIB	$Fr\psi < 90$	3,02 E-2	1,0	1,205
d + c	I	$Fr\psi^{n_1} > 16$	34,56	0,5	0,187
	IIA	$8 < Fr\psi^{n_1} < 16$	0,0124	0,5	2,65
	IIB	$Frj^{n_1} < 8$	0,502	0,5	0,97
c + d	I	$Fr\psi^{n_1} > 25$	79,50	0,5	0,167
	IIA	$9 < Fr\psi^{n_1} < 25$	0,0308	0,5	2,37
	IIB	$Fr\psi^{n_1} < 9$	0,224	0,5	1,744

t.s. = transferência de soluto.

As condições críticas são:

a) da região I para a região IIA:

livre de soluto:  $Fr\psi = 180$

d → c:  $Fr\psi^{n_1} = 16$

c → d:  $Fr\psi^{n_1} = 25$

b) da região IIA para IIB:

livre de soluto:  $Fr\psi = 90$

d → c:  $Fr\psi^{n_1} = 8$

c → d:  $Fr\psi^{n_1} = 9$

Embora as equações acima tenham sido obtidas a partir de um RDC original, com discos compactos e chicanas internas, as mesmas foram empregadas para identificar a região de operação em que se trabalhou. Para tanto, inicialmente o número de Froude crítico foi determinado pelas equações (16) e (17), que fornecem:

$$\psi = 22,7670$$

$$Fr = 5,2394$$

$$N_{cr} = 6,31 \text{ rps} = 378,6 \text{ rpm.}$$

A figura 6, de  $\phi$  versus  $Fr\psi^{0,5}$  para a faixa de velocidade de rotação experimental empregada, juntamente com os dados de Laddha [1978] e Kamath e Rau [1985], ilustra as duas regiões de operação do RDC. Como pode ser visto a faixa de velocidade de agitação experimental (65 a 250 rpm) pertence à região I, onde  $\phi$  é dado por:

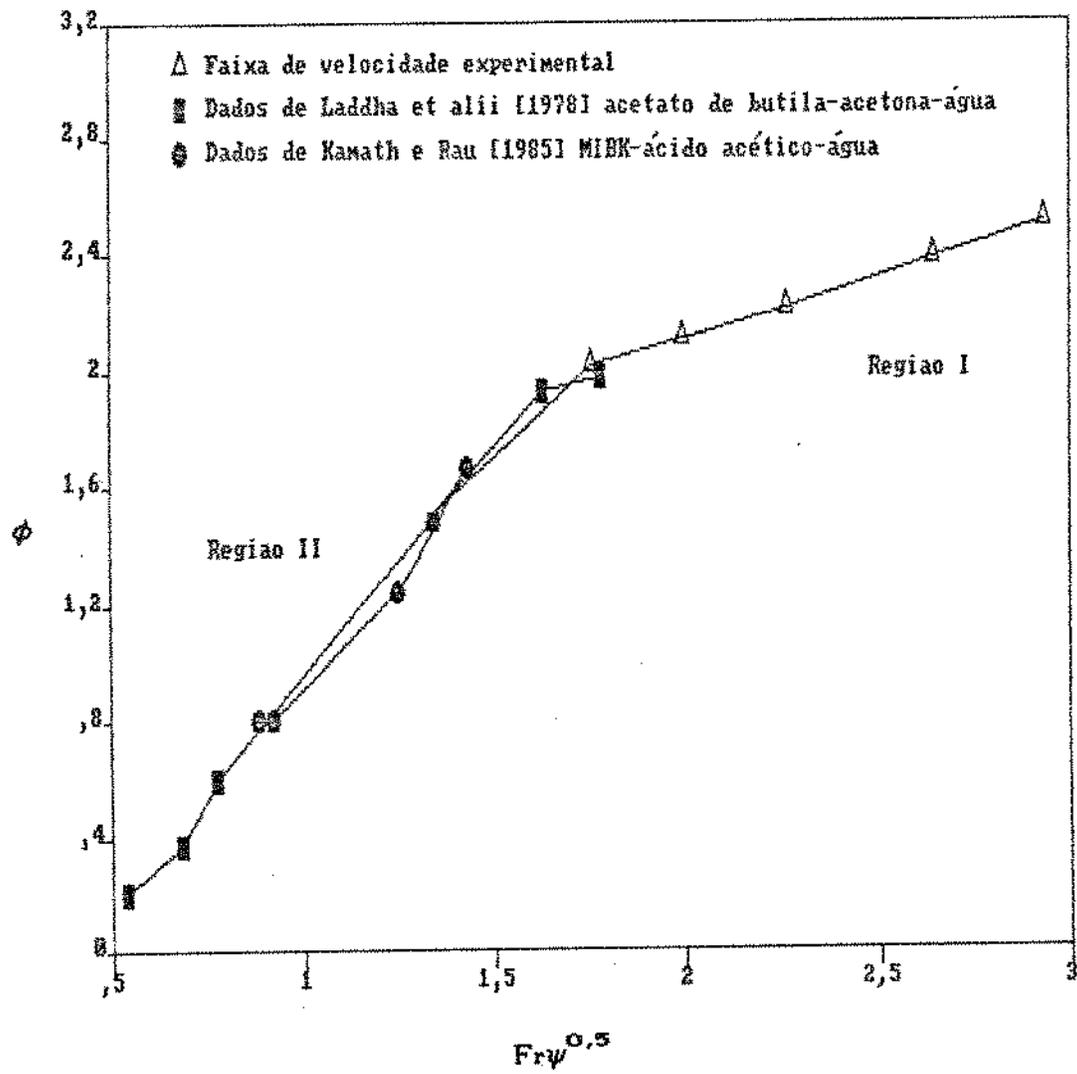


Figura 6 -  $\phi$  versus  $Fr\psi^{0.5}$  para a faixa de trabalho experimental e dados de Laddha et alii [1978] e Kamath e Rau [1985], ilustrando a região II.

$$\phi = 1,46 (Fr\psi^{0,5})^{0,08}, \text{ para Laddha et alii [1978] (24)}$$

$$\phi = 79,5 (Fr\psi^{0,5})^{0,167}, \text{ para Kamath e Rau [1985] (25)}$$

Para cálculo da velocidade característica foram usadas as equações (14), (16) e (17).

As propriedades físicas para o sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, foram obtidas dos dados de Misek [1961], para a tensão interfacial e de Toupe [1981], para a viscosidade. A densidade foi determinada experimentalmente utilizando o método do picnômetro. São elas:

Tensão interfacial do sistema água - álcool isoamílico a  
20°C: 7,5 dinas/cm;

Viscosidade da fase contínua (água - ácido láctico) a  
22°C: 1,2049 cp;

Densidade da fase contínua a 23°C: 0,9987 g/cm<sup>3</sup>;

Densidade da fase dispersa (álcool isoamílico) a  
23°C: 0,8343 g/cm<sup>3</sup>;

Da figura 7, pode-se ver que maiores velocidades características foram obtidas para a configuração com quatro discos, devido às menores barreiras encontradas pelas gotas da fase dispersa ao atravessarem a coluna, diminuindo o tempo de residência da gota no equipamento. Fato este confirmado por Korchinsky et alii [1982], em um estudo sobre a influência do tamanho da gota sobre as taxas de transferência de massa na

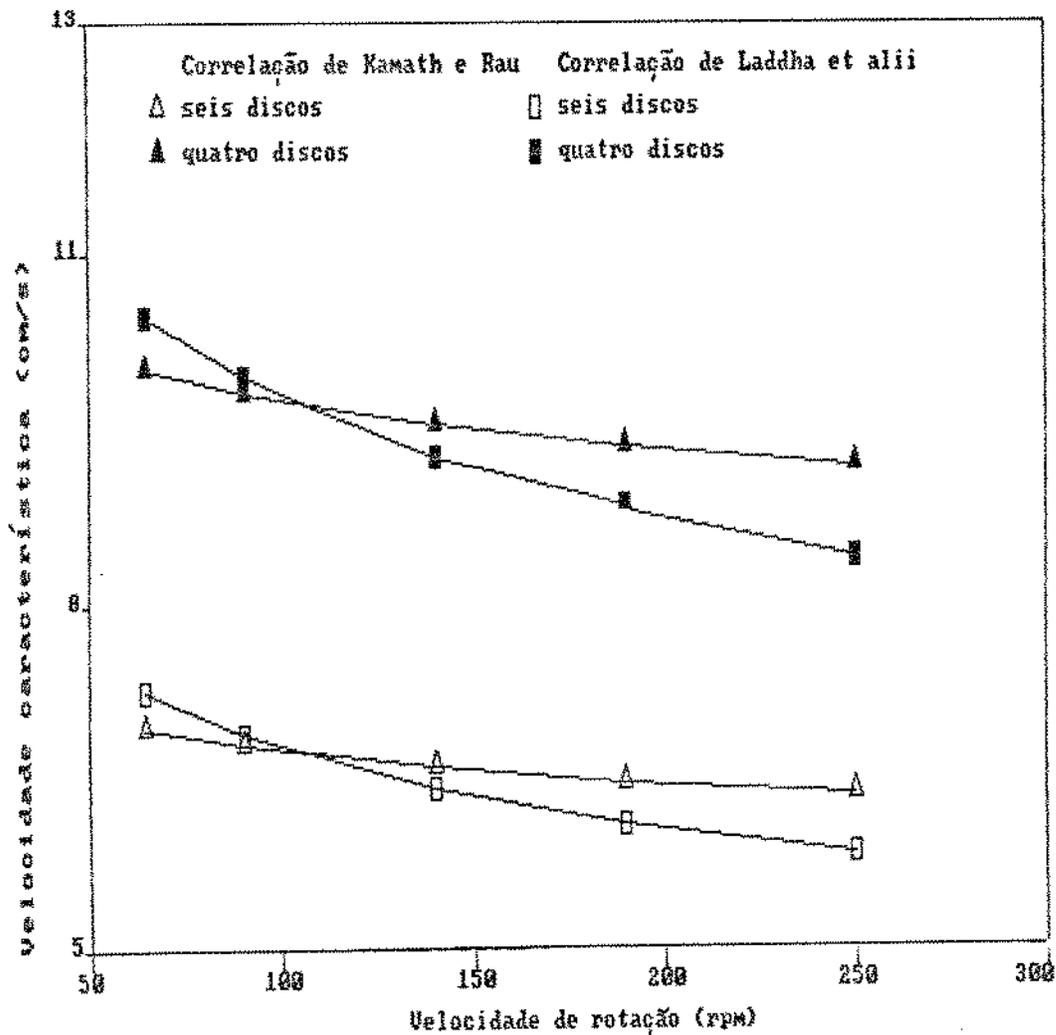


Figura 7 - Velocidade característica versus velocidade de agitação.

extração líquido-líquido, afirmam que a maior mobilidade das gotas é devido ao aumento do seu tamanho, o que provoca uma diminuição das taxas de transferência de massa, em consequência da redução da área interfacial e do tempo de residência.

### 3.3. FRAÇÃO VOLUMÉTRICA RETIDA DA FASE DISPERSA

Kung e Beckman [1961] observaram que os dados de fração volumétrica retida eram representados adequadamente com a inclusão da constante,  $k$ , na equação (6), que leva em consideração a influência da velocidade da fase contínua sobre a fração volumétrica retida da fase dispersa. Assim:

$$\frac{V_d}{h} + \frac{kV_c}{(1-h)} = V_n(1-h) \quad (26)$$

onde  $k$  assume os valores: 1,0 para  $(d_i - d_p) / d_c > 1/24$  e  
2,1 para  $(d_i - d_p) / d_c \leq 1/24$ .

Quando  $k = 1$ , a equação (26) reduz-se a equação (6).  $d_c$ ,  $d_p$  e  $d_i$  são os diâmetros da coluna, dos discos e interno das chicanas, respectivamente.

Strand et alii [1962], sugeriram que a fração volumétrica retida fosse representada por:

$$\frac{V_d}{h} + \frac{kV_c}{(1-h)} = C_r V_n (1-h) \quad (27)$$

onde  $Cr$ , é um fator de restrição, que leva em consideração a área mínima disponível para o escoamento, dependente dos diâmetros: interno das chicanas ( $d_i$ ), dos discos ( $d_p$ ), da coluna ( $d_c$ ) e altura do compartimento ( $Z_c$ ).

Outra correlação, para a fração volumétrica retida da fase dispersa, considerando fatores de correção para a coalescência, mistura axial e tamanho médio da gota foi proposta por Misek [1963].

A necessidade da obtenção de uma equação que represente, satisfatoriamente, os dados de fração volumétrica retida vem da dificuldade em usar um método experimental para determiná-la.

Kumar e Hartland [1987], sugeriram para previsão da fração volumétrica retida da fase dispersa:

$$h = \left[ K_1 + K_2 \left( \frac{N^2 d_p}{g} \right)^{n_1} \right] \left( \frac{d_i^2 Z_c \rho_c g}{d_c^2 \sigma} \right)^{n_2} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{n_3} \left( \frac{\mu_c^{1/4} g}{\rho_c^{1/4} \sigma^{3/4}} \right)^{n_4} \left( \frac{V_d^4 \rho_c}{g \rho_c} \right)^{0,22} \left( 1 + \frac{V_c}{V_d} \right)^{0,35} \quad (28)$$

onde:

$K_1$ ,  $K_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  e  $n_4$  são constantes, adimensionais;

$N$  é a velocidade de agitação, rotações por segundo;

$V_c$  é a velocidade superficial média da fase contínua, m/s;

$V_d$  é a velocidade superficial média da fase dispersa, m/s;

$Z_c$  é a altura do compartimento, m;

$g$  é a aceleração da gravidade,  $m/s^2$ ;

$d_i$  é o diâmetro interno das chicanas, m;

$d_p$  é o diâmetro dos discos, m;

$d_c$  é o diâmetro da coluna, m;

$\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua, Pa.s;

$\sigma$  é a tensão interfacial, N/m;

$\rho_c$  é a densidade da fase contínua, Kg/m<sup>3</sup>;

$\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre as fases, Kg/m<sup>3</sup>.

Na equação (28), o termo  $d_i/d_c$  foi igualado a 1, pois como o extrator não era provido de chicanas internas  $d_i$  é igual ao diâmetro do mesmo.

Na tabela 3 encontram-se os valores das constantes para a equação (28).

Tabela 3. Valores das constantes para a equação (28)

condição de t.s.	$K_1$	$K_2$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$
ausente	570,53	747,78	1,28	-0,45	-0,58	0,85
c → d	6,40	14,08	1,28	-0,16	-0,68	0,29
d → c	19,68	60,00	0,68	-0,17	-0,78	0,64

t.s = transferência de soluto.

Kawase [1990] propõe para a fração volumétrica retida da

fase dispersa:

$$h = \frac{V_d}{\left(\frac{\sigma \Delta \rho g}{\rho_c^2}\right)^{1/4} G_f - V_c} \quad (29)$$

onde:

$V_d$  é a velocidade superficial da fase dispersa, m/s;

$V_c$  é a velocidade superficial da fase contínua, m/s;

$\sigma$  é a tensão interfacial, N/m;

$\rho_c$  é a densidade da fase contínua, Kg/m<sup>3</sup>;

$G_f$  é o fator de geometria da coluna, dado pela equação (9).

Nos gráficos 8 a 10 estão representados os dados de fração volumétrica retida preditos pelas equações (6), (28) e (29). Estas são maiores para a correlação de Logsdail et alii [1957], a qual não leva em consideração, explicitamente, as propriedades físicas e geométricas do sistema, sendo função da velocidade característica, que, neste estudo, foi estimada. O mesmo não se dá para a correlação de Kumar e Hartland [1987], que é dependente de variáveis controladas experimentalmente. Embora essas diferenças nas equações possam indicar que o modelo proposto por Kumar e Hartland seja o mais adequado, por incluir propriedades físicas e geométricas do sistema, o importante a analisar é o comportamento das curvas de fração volumétrica retida em função das variáveis estudadas e não tanto os valores absolutos obtidos. E neste caso, deve-se notar que todas descrevem praticamente o mesmo comportamento tendencial.

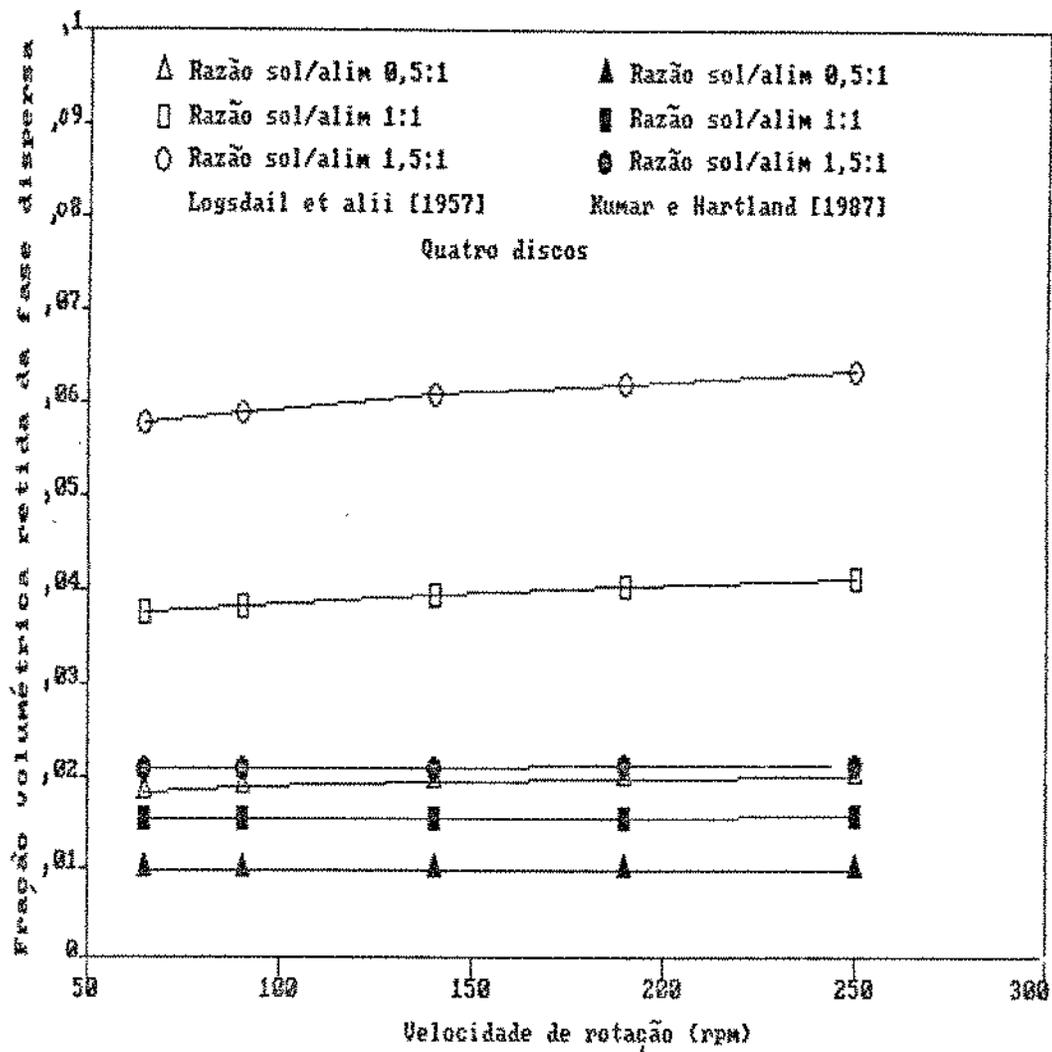


Figura 8 - Fração volumétrica retida da fase dispersa versus velocidade de agitação, quatro discos.

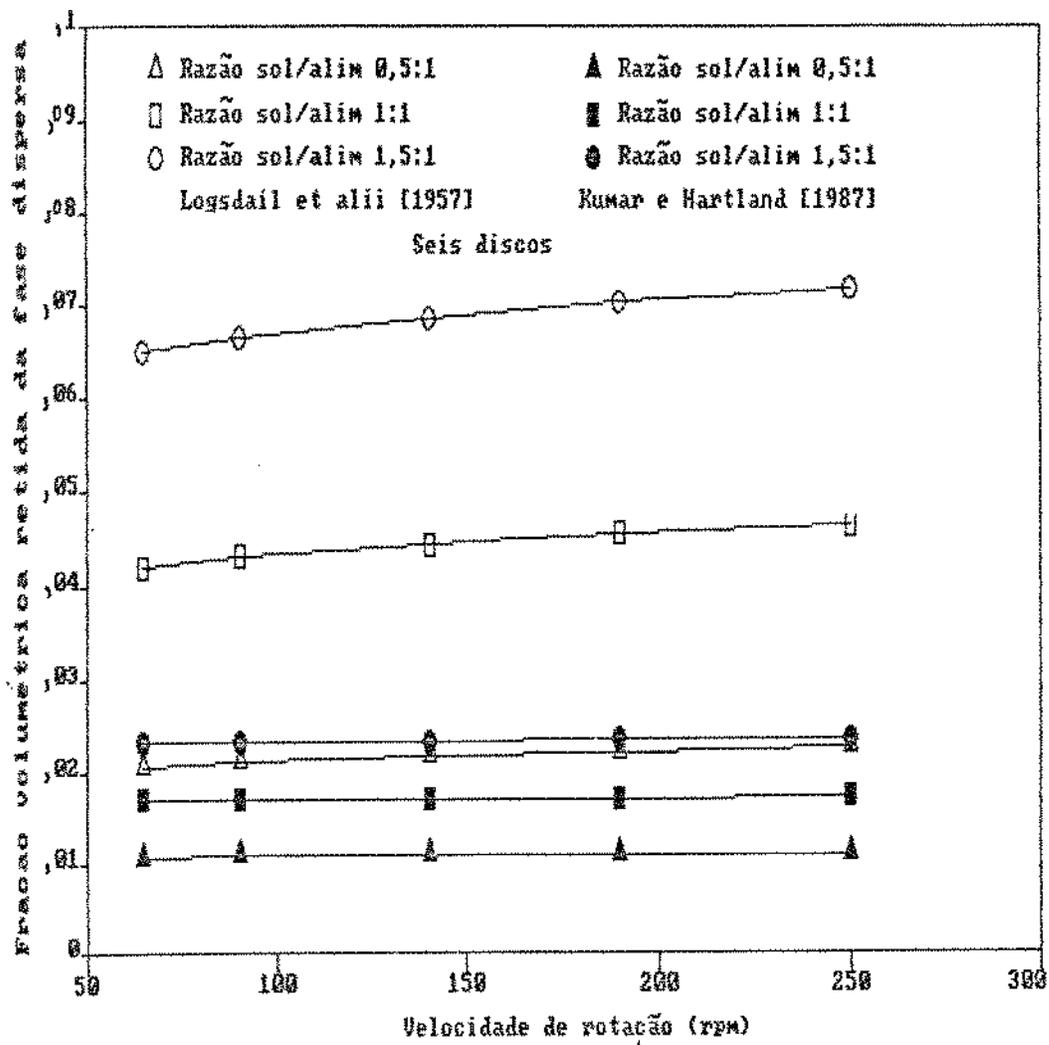


Figura 9 - Fração volumétrica retida da fase dispersa versus velocidade de agitação, seis discos.

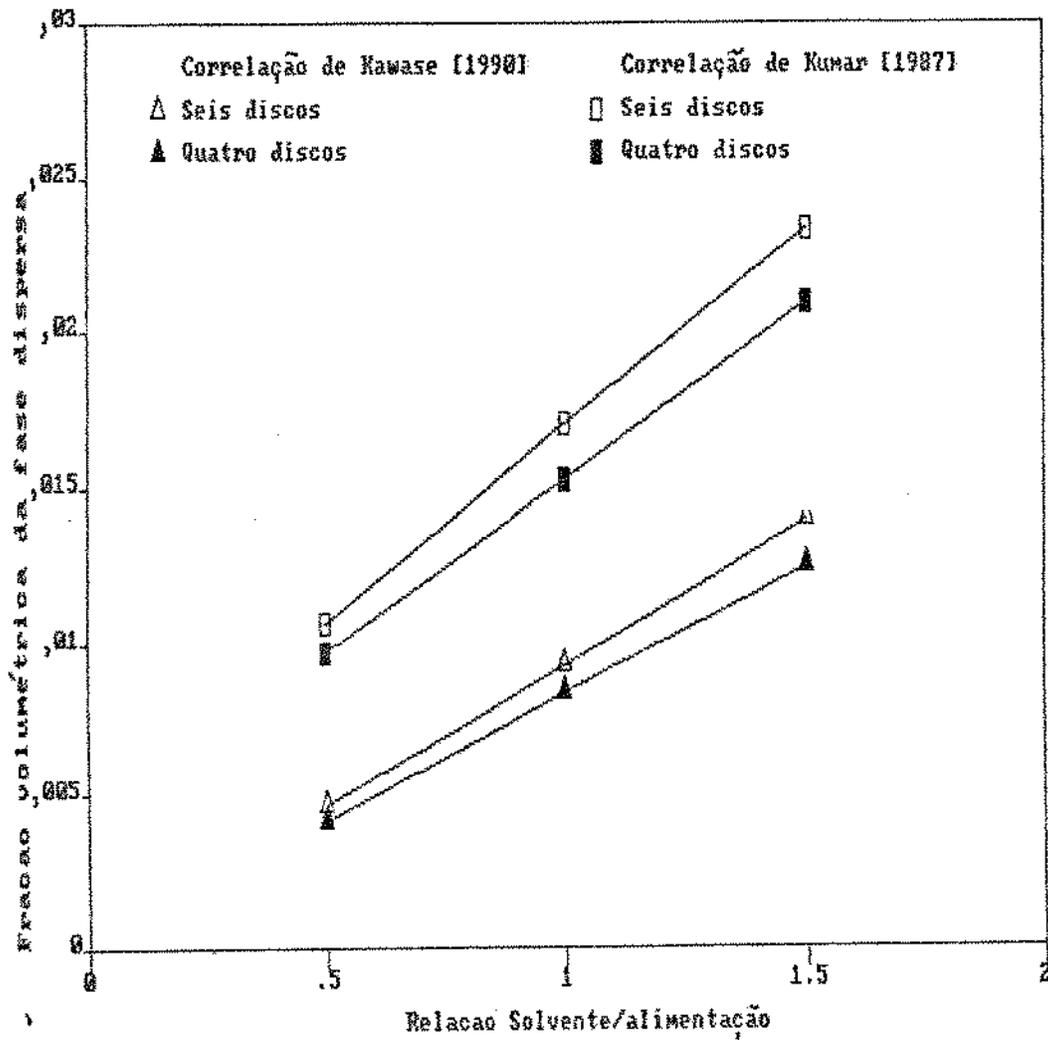


Figura 10 - Fração volumétrica retida da fase dispersa versus relação solvente/alimentação para seis e quatro discos, com velocidade de rotação de 65 rpm.

Sendo a fração volumétrica retida maior, em todas as relações solvente/alimentação (0,5:1, 1:1, 1,5:1), para 6 discos, há um indicativo de que nesta configuração existe maior taxa de transferência de massa. Em geral, maiores frações volumétricas retidas da fase dispersa levam a uma área interfacial também maior, e por isto são benéficas à transferência de massa.

Deve-se observar que a fração volumétrica retida aumenta com a velocidade de agitação para uma relação solvente/alimentação fixa e com a razão solvente/alimentação para uma dada velocidade de rotação. Incrementos na velocidade de agitação produzem maiores tensões de cisalhamento, que levam à quebra da gota e aumento de sua população na coluna elevando as taxas de transferência de massa. Portanto são esperados maiores taxas de transferência para maiores velocidades de agitação.

Como já assinalado anteriormente, as várias equações aqui empregadas foram desenvolvidas para RDC com discos compactos. A sua extensão para o caso em estudo, dado o emprego de discos perfurados, exige sem dúvida, cautela. Assim, as conclusões tiradas neste capítulo devem ser entendidas fundamentalmente como uma referência para a discussão da eficiência de extração, a ser realizada na próxima parte deste trabalho.

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados uma parcela dos resultados obtidos com o desenvolvimento experimental anteriormente traçado, procurando-se deduzir algumas tendências observadas como representado na seção. 4.2.

Na seção 4.3 será discutida a influência que cada variável estudada exerceu sobre o desempenho do equipamento, a partir da análise de eficiência para cada caso e definida como um índice de recuperação do soluto e em termos do desvio com relação ao equilíbrio.

Por análise de regressão linear multivariável, foram obtidos dois modelos matemáticos para a predição da eficiência no RDC modificado, os quais encontram-se detalhados na seção 4.4.

### 4.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas tabelas 4 a 7 encontram-se representados os resultados obtidos experimentalmente. Nestas, estão listadas as concentrações iniciais da fase aquosa ( $X_f$ ), as concentrações das fases refinado ( $X_r$ ) e extrato ( $Y_e$ ), em fração mássica. O solvente foi alimentado puro ( $Y_s$  nulo). O conjunto total de dados encontra-se representado no anexo B (tabelas B1 a B7).

Tabela 4. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (em massa), para seis discos, 5% de área livre relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1059	0,09176	0,0315
90	0,1059	0,0840	0,0379
140	0,1059	0,0818	0,0401
190	0,1059	0,0851	0,0399
250	0,1059	0,0772	0,0474

Tabela 5. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (em massa), para seis discos, 40% de área livre, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1017	0,0822	0,0361
90	0,1099	0,0905	0,0323
140	0,1099	0,0884	0,0413
190	0,1099	0,0838	0,0433
250	0,1099	0,0836	0,0501

Tabela 6. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (em massa), para seis discos, 40% de área livre, relação solvente/alimentação 1,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1099	0,0812	0,0320
90	0,1099	0,0795	0,0345
140	0,1099	0,0803	0,0351
190	0,1099	0,0744	0,0389
250	0,1099	0,0739	0,0434

tabela 7. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (em massa), para quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1 e área livre de 5%.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1065	0,0848	0,0346
90	0,1065	0,0844	0,0345
140	0,1065	0,0833	0,0349
190	0,1065	0,0791	0,0393
250	0,1065	0,0735	0,0508

Relativamente às tabelas 4, 5, 6 e 7 pode-se fazer uma comparação da seguinte forma:

1) Observa-se uma tendência geral de aumento na quantidade extraída, expressa pela redução da concentração do refinado ou pela elevação da concentração do extrato, com o aumento do número de rotações.

2) A comparação das tabelas 5 e 6, confirmam um resultado já esperado: o aumento da quantidade de ácido láctico extraída com a elevação da relação solvente/alimentação. Isto se expressa pela redução da concentração do refinado, já que a concentração do extrato, além do aumento do teor de ácido extraído, reflete também a maior vazão do solvente.

3) Das tabelas 4 e 7 pode-se concluir que a configuração com 6 discos permitiu maior extração na faixa de rotação intermediária, o contrário sendo observado nas extremidades da mesma, embora a diferença das concentrações obtidas seja pequena.

Essas tendências podem ser confirmadas pela análise do conjunto de dados. Deve-se, no entanto, ressaltar que existe uma razoável oscilação em torno destes comportamentos observados, dificultando afirmações mais conclusivas pela análise dos resultados das medidas experimentais. Isto ocorre particularmente no caso do número de discos e da área livre dos mesmos, neste último inclusive não permitindo uma afirmação única a priori. Mas mesmo no caso das outras variáveis, como o número de rotações,

pode-se observar oscilações razoáveis em torno da tendência constatada.

Podem concorrer para isso desde erros experimentais, dado o pequeno valor obtido das concentrações analisadas, características da extração de produtos obtidos por fermentação, assim como os efeitos compensatórios dos conjuntos de variáveis estudadas, as diferenças de concentração do produto alimentado ou ainda mudanças no regime de operação do extrator.

Para minimizar e/ou ser capaz de separar a influência destes fatores, optou-se por uma análise baseada na eficiência de extração, que se inicia no próximo item.

Por último, é importante ressaltar que com o equipamento utilizado, em função da altura limitada da seção de extração e em consequência do número pequeno de discos empregados nos experimentos, ainda se encontram níveis elevados de ácido láctico no refinado. Naturalmente, para o projeto de um processo real de extração seria necessário uma zona de extração maior ou vários extratores, como o empregado, ligados em série.

#### 4.3. EFICIÊNCIA DE OPERAÇÃO PARA O RDC

Na literatura consultada, foram encontradas duas definições para a eficiência: a de Kawase [1990] e a de Treybal [1963]. Ambas são baseadas nas concentrações da fase onde se encontra o soluto, que para o caso presente é a fase contínua.

A eficiência definida por Kawase [1990] é:

$$E = \frac{X_f - X_r}{X_r} \quad (30)$$

$X_f$  é a fração mássica de ácido láctico na alimentação;

$X_r$  é a fração mássica de ácido láctico no refinado;

Esta definição representa, na verdade, um índice de recuperação do soluto, com os valores de eficiência oscilando entre 9% e 33%, como mostrado nas tabelas 8 a 11. Inicialmente pode-se observar uma tendência do aumento da eficiência tanto com a velocidade de rotação, quanto com a área livre de escoamento e relação solvente/alimentação para a definição dada pela equação (30), para seis discos. Para quatro discos a mesma relação com a velocidade de rotação é observada mas inverte-se para a área livre de escoamento, isto é, maiores eficiências são obtidas para menores áreas livres. Os comportamentos observados serão discutidos detalhadamente, para as duas definições empregadas, quando da análise da influência de cada variável sobre a eficiência de extração (subtítulos 4.3.1 a 4.3.3) sendo que por enquanto é feita uma apresentação dos resultados obtidos experimentalmente para os dois casos.

A eficiência definida por Treybal [1963] é:

$$E^* = \frac{X_f - X_r}{X_f - X_r^*} \quad (31)$$

onde  $X_r^*$  é a concentração de ácido láctico no refinado (fração mássica) em equilíbrio com a concentração de ácido láctico no extrato. Esta definição representa o desvio em relação ao equilíbrio e, portanto fornece valores maiores que os anteriores.

Tabela 8. Eficiência calculada pela equação (30), seis discos, 5% de área livre.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 5%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,0932	0,1335	0,3248
90	0,1316	0,2065	0,2687
140	0,1484	0,2277	0,2459
190	0,1360	0,1960	0,3789
250	0,1771	0,2709	0,3642

Tabela 9. Eficiência calculada pela equação (30), seis discos, 40% de área livre.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 40%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,1259	0,1917	0,2608
90	0,1493	0,1765	0,2763
140	0,1492	0,1955	0,2645
190	0,1427	0,2374	0,3230
250	0,1849	0,2390	0,3273

Tabela 10. Eficiência calculada pela equação (30), seis discos, 60% de área livre.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 60%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,1330	0,2397	0,3348
90	0,1642	0,2660	0,3103
140	0,1696	0,2734	0,2782
190	0,1954	0,2733	0,2422
250	0,2390	0,2997	0,3003

Tabela 11. Eficiência calculada pela equação (30), quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	quatro discos	
	relacao solvente/alimentacao 1:1	
	area livre de escoamento	
	5%	60%
65	0,1889	0,1515
90	0,1927	0,1382
140	0,2041	0,1654
190	0,2430	0,2265
250	0,2972	0,2601

Nas tabelas 12 a 15 estão representadas as eficiências calculadas através da equação (31), podendo-se observar uma tendência do aumento da eficiência com a velocidade de agitação e com menores razões solvente/alimentação.

A concentração  $X_r^*$ , empregada no cálculo de eficiência foi obtida diretamente dos dados experimentais de equilíbrio apresentados na literatura (Pereira [1985]), para isto, fez-se uma regressão linear dos dados de concentração da fase refinado em função da fase extrato, obtendo-se um coeficiente de correlação 0,9989 (no anexo C estão os dados de equilíbrio e a equação empregada).

A tentativa de empregar valores para  $X_r^*$  obtidos pela equação UNIQUAC gerou valores de eficiência com diferenças significativas do procedimento anterior, indicando a elevada sensibilidade desta eficiência a mudanças na concentração de equilíbrio. Por isso optou-se por empregar  $X_r^*$  calculado pela equação de regressão obtida anteriormente por representar com mais fidelidade os dados de equilíbrio experimentais.

Esta sensibilidade pode ainda ser comprovada analisando-se a influência dos desvios estimados nas medidas de concentração do extrato sobre os valores de eficiência. Os desvios estimados da concentração média do extrato determinado pela titulação potenciométrica são da ordem de 5%. Considerando-o no cálculo da concentração do refinado em equilíbrio, determinou-se valores de eficiência que se encontram na tabela 16.

Como a tabela 16 indica, os desvios observados afetam principalmente os resultados obtidos para a velocidade de agitação

Tabela 12. Eficiência calculada pela equação (31), seis discos, 5% de área livre..

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 5%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,2955	0,2812	0,9816
90	0,4827	0,5577	0,8080
140	0,7676	0,6871	0,5117
190	0,6341	0,5838	0,8546
250	4,61	1,26	1,01

Tabela 13. Eficiência calculada pela equação (31), seis discos, 40% de área livre.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 40%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,3942	0,5123	0,5637
90	0,8368	0,3671	0,6191
140	0,7296	0,5768	0,6057
190	1,4	0,7717	0,8579
250	4,64	1,2	1,07

Tabela 14. Eficiência calculada pela equação (31), seis discos, 60% de área livre.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos		
	area livre de escoamento = 60%		
	relacao solvente/alimentacao		
	0,5:1	1:1	1,5:1
65	0,3404	0,5534	0,6341
90	0,4850	0,5656	0,5529
140	0,6342	0,6559	0,5516
190	0,6852	0,7375	0,6569
250	1,4	0,9019	0,8241

Tabela 15. Eficiência calculada pela equação (31), quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	quatro discos	
	relacao solvente/alimentacao 1:1	
	area livre de escoamento	
	5%	60%
65	0,4761	0,4020
90	0,4832	0,3170
140	0,5173	0,4158
190	0,7341	0,8292
250	1,9	0,8880

Tabela 16. Comparação entre os diferentes cálculos de eficiência desenvolvidos.

velocidade de agitação (rpm)	seis discos			
	area livre de escoamento = 60%			
	relação solvente/alimentação 0,5:1			
	eficiencia 1	eficiencia 2	eficiencia 3	eficiencia 4
65	0,3403	0,3745	0,3685	0,3160
90	0,4850	0,5463	0,5124	0,4422
140	0,6342	0,7500	0,7321	0,5581
190	0,6852	0,7985	0,7807	0,6092
250	1,4	1,87	1,8	1,11

Observação: eficiência calculada a partir da equação (31).

Eficiência 1: calculada diretamente dos dados de equilíbrio;

Eficiência 2: calculada dos dados de equilíbrio regredidos, equação UNIQUAC.

Eficiência 3: calculada dos dados experimentais, somando-se 5% no valor de  $Y_e$  (concentração de ácido láctico no extrato).

Eficiência 4: calculada dos dados experimentais, subtraindo-se 5% no valor de  $Y_e$  (concentração de ácido láctico no extrato).

de 250 rpm. Adicionalmente, deve-se considerar que para esta rotação é provável que o equipamento esteja operando próximo à região crítica, onde ocorre a transição do regime I para II, conforme a discussão do capítulo 3. Talvez estas sejam as causas dos elevados valores de eficiência  $E^*$  obtidas para 250 rpm e por este motivo não serão considerados na análise anterior.

Verifica-se que usando diretamente os dados de equilíbrio

e aqueles obtidos através da equação UNIQUAC , a diferença entre as eficiências chega a 35% para eficiências 1-2 e a 22% e 26% para as eficiências 1-3 e 1-4, com a velocidade de 250 rpm (vide tabela 16).

Para fins de comparação, a análise subsequente recorrerá aos resultados obtidos pelos cálculos de eficiência a partir das equações (30) e (31) e listados nas tabelas 8 a 15.

Antes de analisar a influência de cada variável estudada separadamente, parece conveniente comparar os resultados obtidos com alguns valores na literatura.

Empregando a definição de eficiência apresentada anteriormente, equação (30), Kawase [1990] fornece valores obtidos para o sistema água-O-cresol-querosene em um RDC convencional, com o O-cresol se transferindo da fase dispersa (querosene) para a fase contínua (aquosa).

As características dos equipamentos empregados por Kawase [1990] e neste trabalho estão apresentadas na tabela 17. e os dados de eficiência para o seu extrator juntamente com uma parcela dos resultados obtidos neste trabalho podem ser visto na figura 11.

Embora as dimensões do equipamento empregado neste trabalho sejam significativamente menores, particularmente no que se refere ao diâmetro do extrator (10 vezes menor), nota-se que as eficiências aqui obtidas são semelhantes às de Kawase [1990]. Esta conclusão deve ser vista com reservas já que a própria definição de eficiência empregada limita a validade de sua comparação quando aplicada a diferentes sistemas.

Tabela 17. Dimensões dos extratores usados por Kawase (1990) e neste trabalho.

variável geométrica (m)	Kawase (1990)	Neste trabalho
altura da coluna	1,5	0,70
diâmetro da coluna	0,5	0,051
diâmetro do disco	0,32	0,047
altura do compartimento	0,15	0,043
região de extração	0,45	0,30

A definição tendo como referência o equilíbrio fornece, sem dúvida, uma melhor base de comparação dos resultados obtidos para diferentes sistemas. Para isso podemos utilizar os dados de Korchinsky que juntos com os aqui obtidos encontram-se no gráfico 12. Neste caso, o sistema que o autor empregou foi a água-acetona-tolueno com o RDC convencional apresentando as seguintes dimensões:

altura da coluna: 1,47 m;

diâmetro da coluna: 0,219 m;

diâmetro do disco: 0,11 m;

altura do compartimento: 0,072 m;

região de extração: 1,37 m.

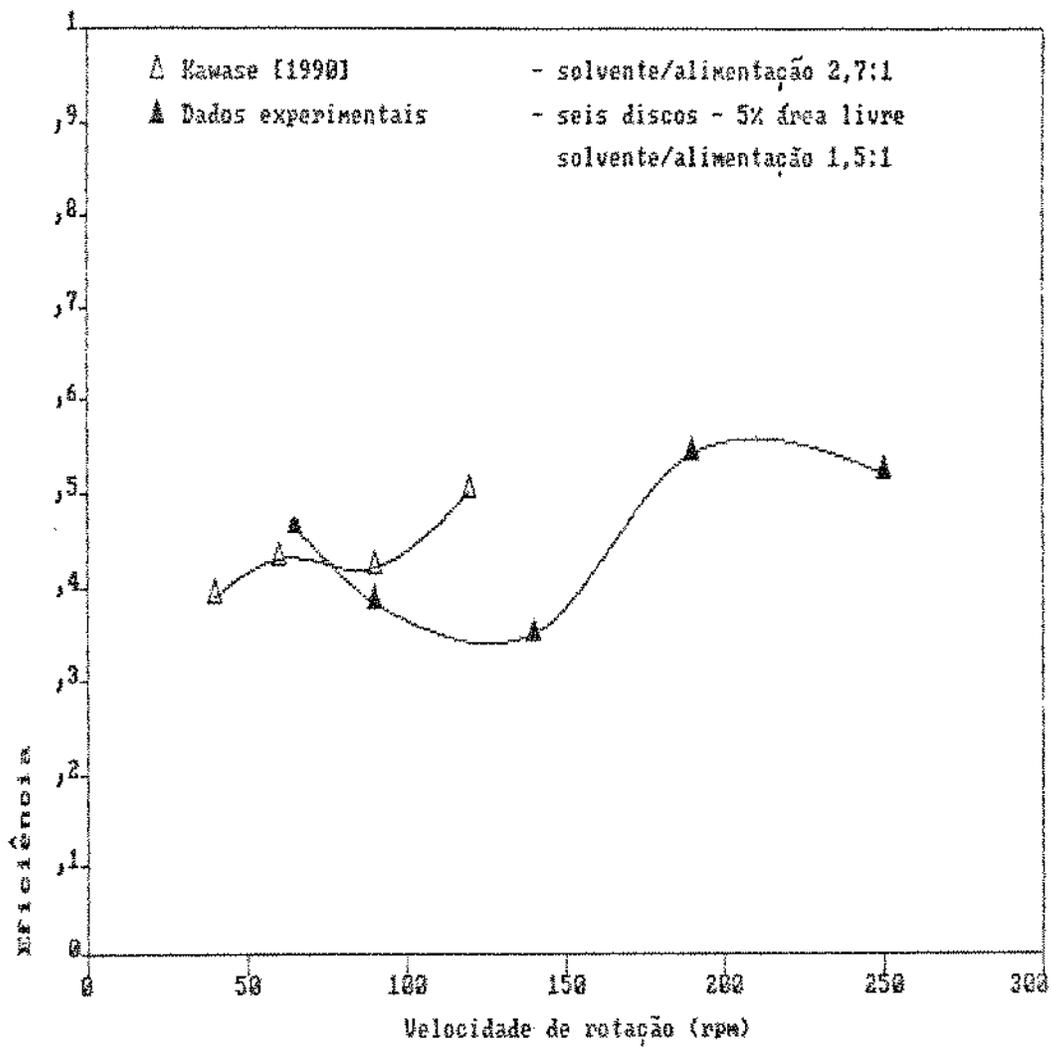


Figura 11 - Eficiência versus velocidade de rotação para o RDC convencional (Kawase [1990] - dados retirados da figura 7 apresentada) e para este trabalho.

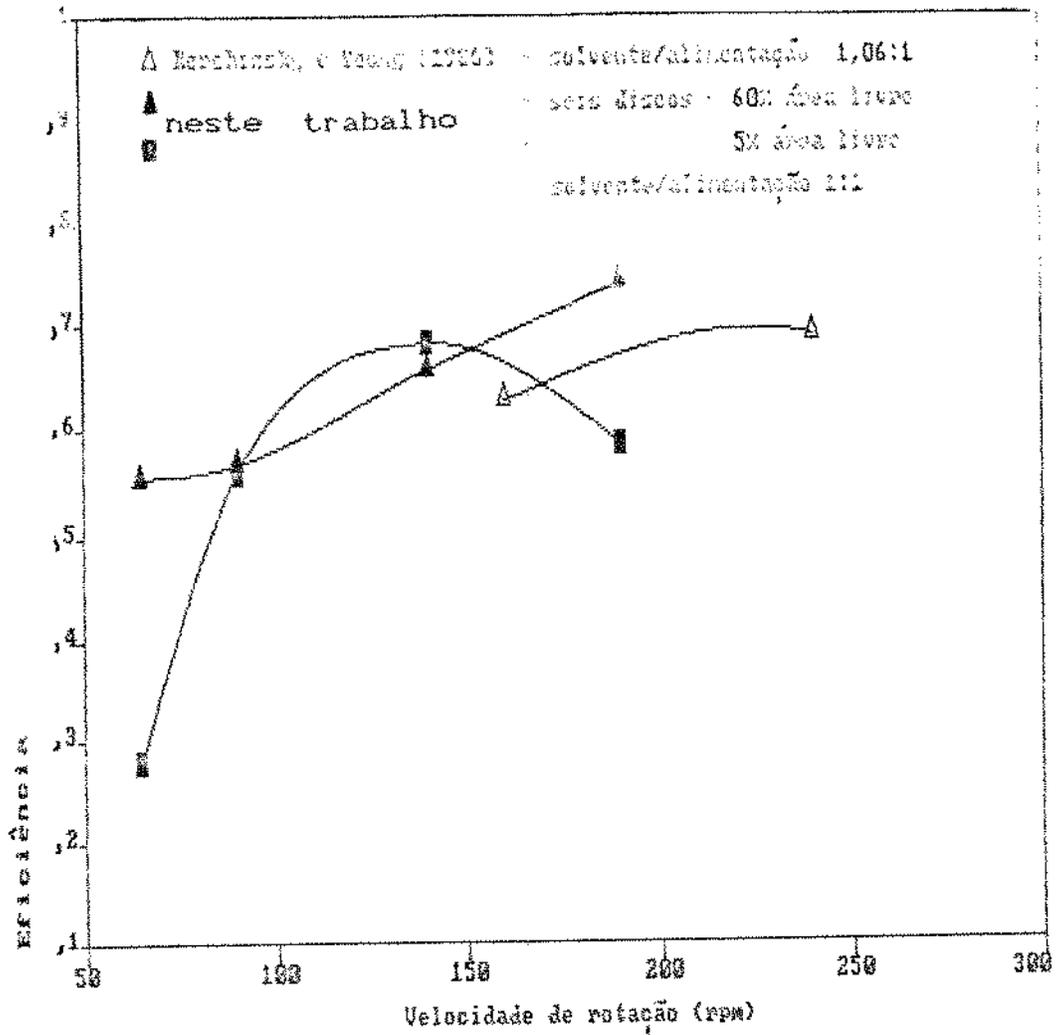


Figura 12 - Eficiência versus velocidade de rotação para os dados da tabela 2 de Korchinsky [1986] e deste trabalho.

Os valores obtidos neste trabalho também apresentam a mesma ordem de grandeza daqueles fornecidos por Korchinsky, sendo que na faixa de rotação mais adequada para a comparação, os valores deste trabalho situam-se um pouco acima.

Apesar da diferença dos equipamentos, as comparações anteriores indicam uma concordância entre os resultados experimentais apresentando um leve aumento entre os resultados experimentais e os existentes na literatura.

#### 4.3.1 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO SOLVENTE/ALIMENTAÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA

Nas figuras 13 a 16, encontram-se representados os dados de eficiência versus velocidade de rotação, para seis discos, com área livre fixa tendo como parâmetro a relação solvente/alimentação.

A figura 13 indica que há um aumento da eficiência de extração com a elevação da relação solvente/alimentação para uma mesma área livre de escoamento, o que também é verificado em todas as geometrias estudadas (tabelas 8 a 11). Como a definição de eficiência usada é um índice de recuperação do soluto, uma maior quantidade de solvente em contato com o soluto é capaz de extrair mais soluto.

Para analisar o comportamento da eficiência definida segundo a equação (31), é necessário incorporar alguns resultados apresentados na literatura.

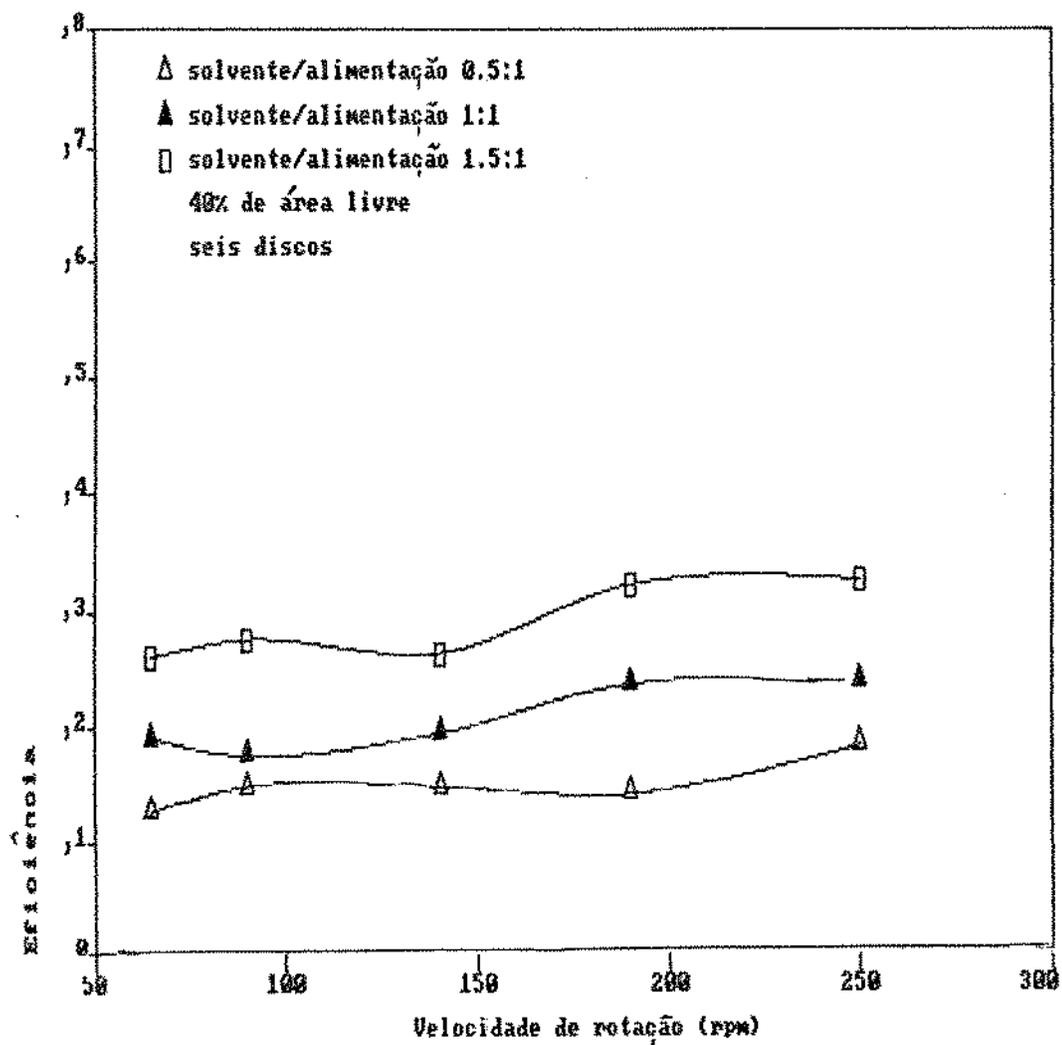


Figura 13 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, 40% de área livre, equação (30).

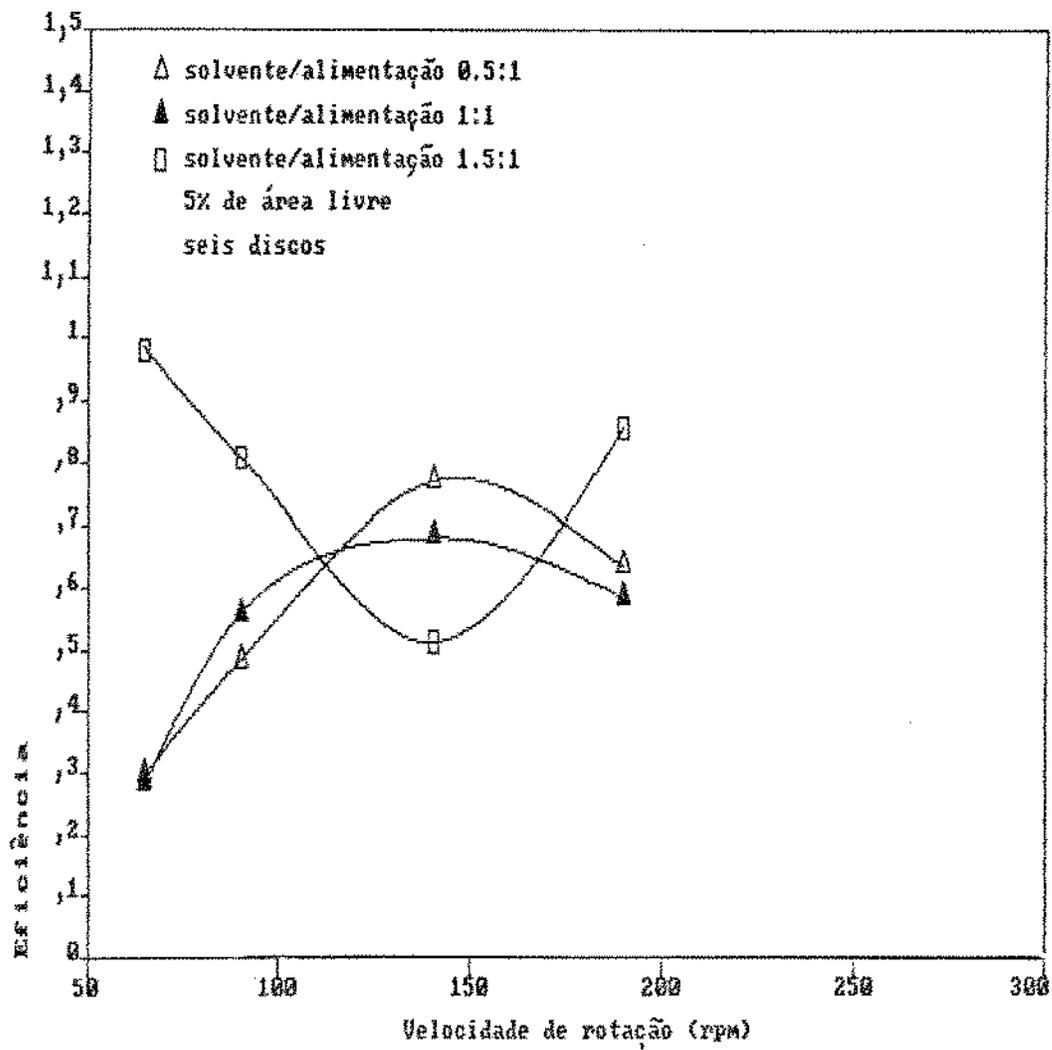


Figura 14 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, 5% de área livre, equação (31).

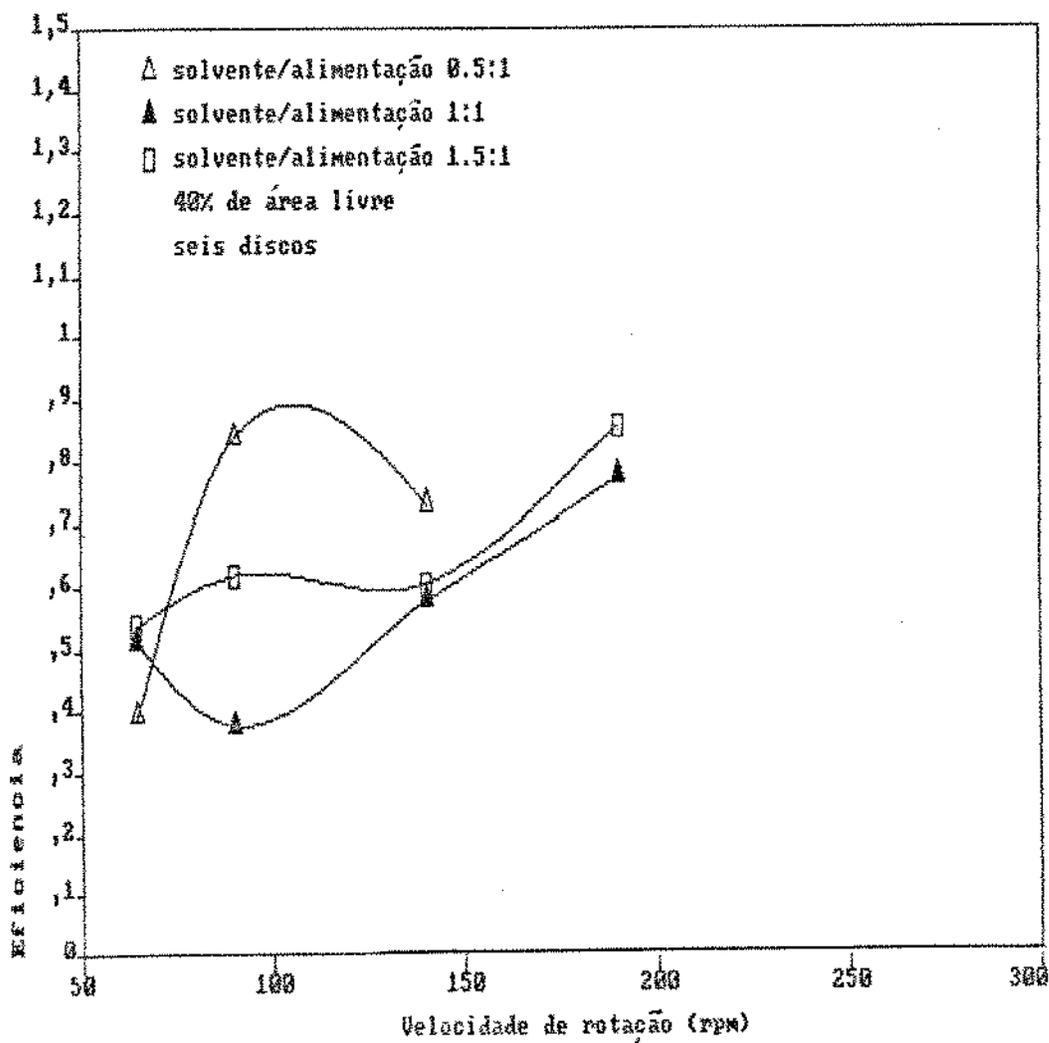


Figura 15 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, 40% de área livre, equação (31).

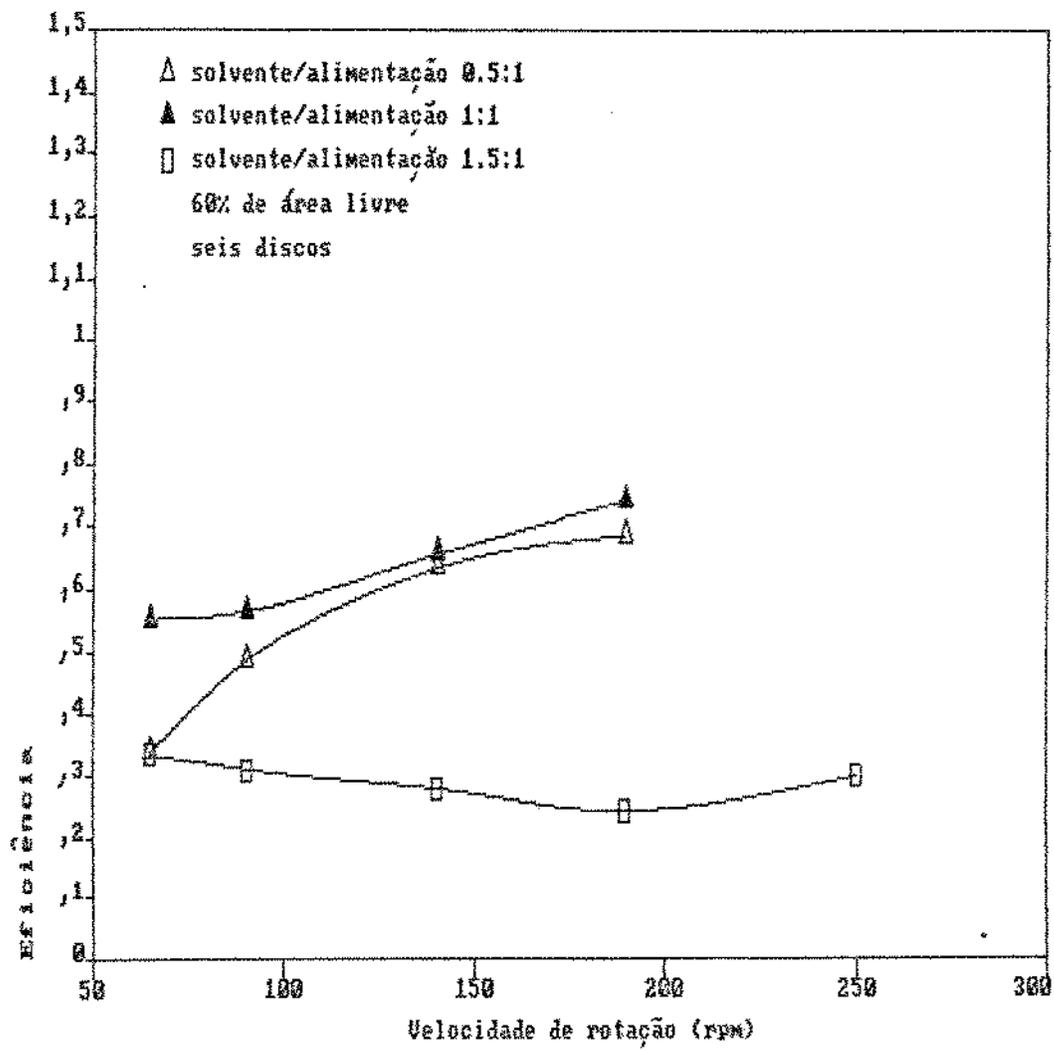


Figura 16 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, 60% de área livre, equação (31).

Tambourgi [1989], ao estudar a influência da área livre de escoamento nas características de dispersão, utilizando-se de traçadores presentes na fase dispersa e do conceito do número de dispersão (que é um índice do grau de mistura que ocorre dentro do extrator e é dado por:  $C_d/(V_d)(L)$ , onde  $C_d$  é o coeficiente de dispersão,  $V_d$  a velocidade superficial da fase dispersa e  $L$  o comprimento do extrator), afirma que para discos compactos, o número de dispersão se mantém constante com o aumento da velocidade de rotação e que esta constância se deve à dificuldade encontrada pelo traçador para se movimentar longitudinalmente entre os discos.

Este fato leva a um significativo retorno de traçador aos estágios anteriores e portanto somente pequena quantidade de traçador, aquela que circula no espaço entre o disco e a parede da coluna, percorre totalmente o extrator, indicando uma significativa mistura axial da fase dispersa.

Já para maiores áreas de escoamento (o estudo de Tambourgi foi até 40% de área livre), não há retorno de traçadores a estágios anteriores e um bom contato entre as fases dispersa e contínua é obtido.

Admitindo-se a possibilidade de estender esses resultados para o caso em questão, é bem provável que para o disco com 5% de área livre a mistura axial seja um dado relevante. Neste caso sua importância deve diminuir com o aumento da relação solvente/alimentação, o que conduz a melhores eficiências de extração. Isto pode ser observado na figura 14, na qual se constata que valores maiores de eficiência foram obtidos para

a relação solvente/alimentação de 1,5:1.

A figura 15 indica que com 40% de área livre maiores eficiências são obtidas para a menor relação solvente/alimentação (0,5:1). Neste caso, já que a influência da mistura axial é atenuada, a menor velocidade superficial da fase dispersa proporciona um tempo de residência maior dentro do extrator, levando a maiores eficiências.

Para 60% de área livre, figura 16, a relação solvente/alimentação igual à unidade é a que fornece maiores eficiências. Deve-se observar a pequena diferença entre as eficiências obtidas com relações solvente/alimentação 0,5:1 e 1:1. Desse modo confirma-se que menores áreas livres adequam-se bem para o trabalho com mais altas relações solvente/alimentação. Neste caso, a eficiência para as três curvas varia mais suavemente com a velocidade de rotação, indicando que a mistura axial pode ser desprezada. De fato, uma maior área livre de escoamento reduz a mistura axial para todas as rotações. Já para áreas livres menores ou discos compactos o efeito da rotação sobre a mistura axial é mais pronunciado; assim, Reman e Olney [1955] afirmam que casos de pontos de inflexão na curva de eficiência indicam a possível existência de mistura axial na região de extração; pontos de inflexão são observados nas figuras 14 e 15.

#### 4.3.2. INFLUÊNCIA DA ÁREA LIVRE DE ESCOAMENTO SOBRE A EFICIÊNCIA

Do que foi exposto anteriormente pode-se também constatar

que menores áreas livres de escoamento são mais apropriadas quando se trabalha com elevada vazão de solvente, já que esta reduz a mistura axial. Pode-se notar este comportamento na figura 17. Comportamento relativamente similar pode ser visto na figura 18. Já para relações solvente/alimentação menores, áreas livres de escoamento maiores parecem ser mais adequadas (figura 19).

Com relação à figura 20 referente ao índice de recuperação do soluto, pode-se afirmar que maiores áreas livres de escoamento, para uma relação solvente/alimentação fixa aumentam a quantidade extraída, o que também pode-se observar para as duas outras razões solvente/alimentação.

Empregando quatro discos, figura 21, maiores eficiências são em geral obtidas para a área livre de 5%, quando se usa a relação solvente/alimentação 1:1.

#### 4.3.3. INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE DISCOS SOBRE A EFICIÊNCIA

Com relação ao número de discos, quatro e seis discos, nota-se que maiores quantidades de solvente são extraídas com emprego das combinações de quatro discos com 5% de área livre ou de seis discos com 60% de área livre de escoamento. A comparação direta destas possíveis geometrias demonstram que a configuração com seis discos é a mais adequada (figura 22).

Já da eficiência definida pela equação (31), figura 23, é possível observar que a configuração com seis discos é a mais adequada tanto para 5% quanto para 60% de área livre, quando comparada com quatro discos nas mesmas condições. Deve-se considerar que com maior número de discos o efeito da agitação, no

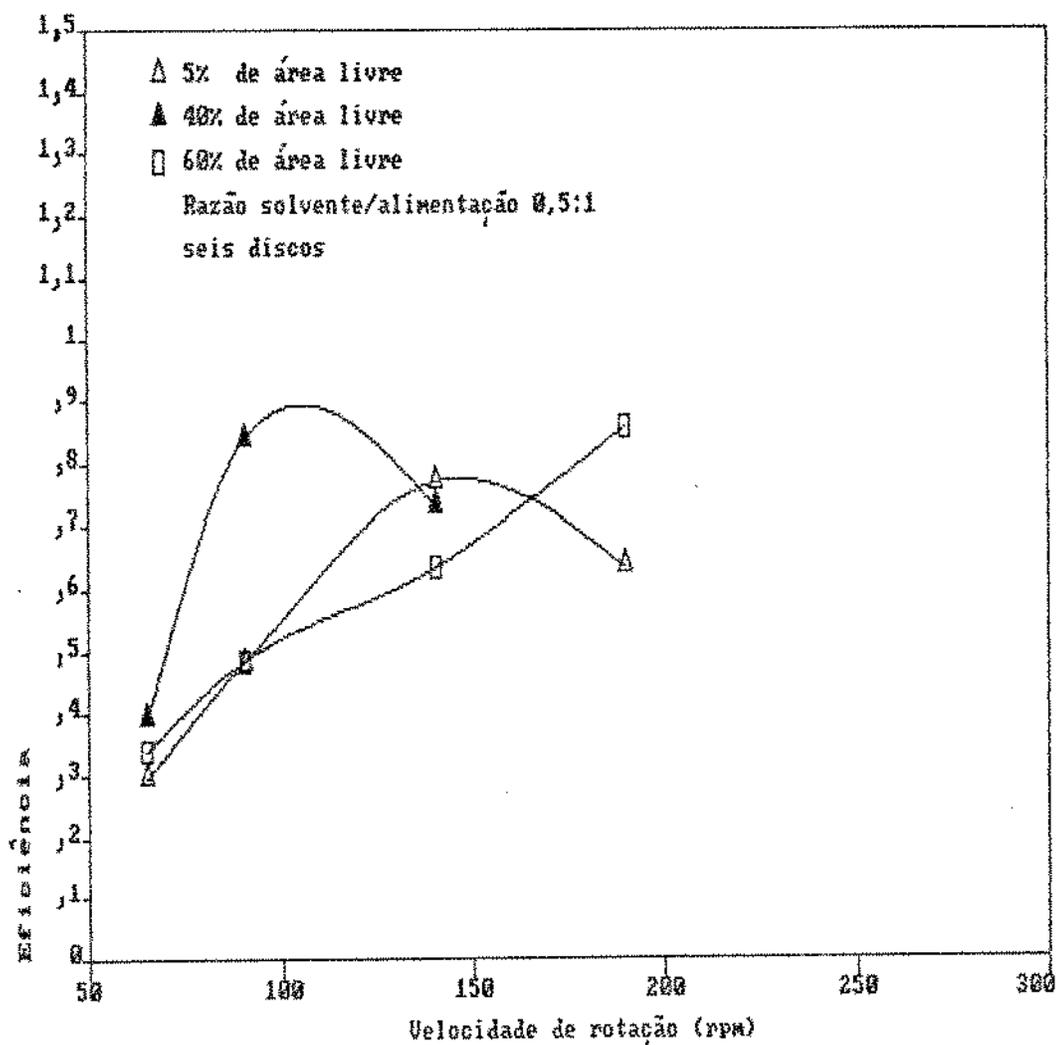


Figura 17 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, relação solvente/alimentação 0,5:1, equação (31).

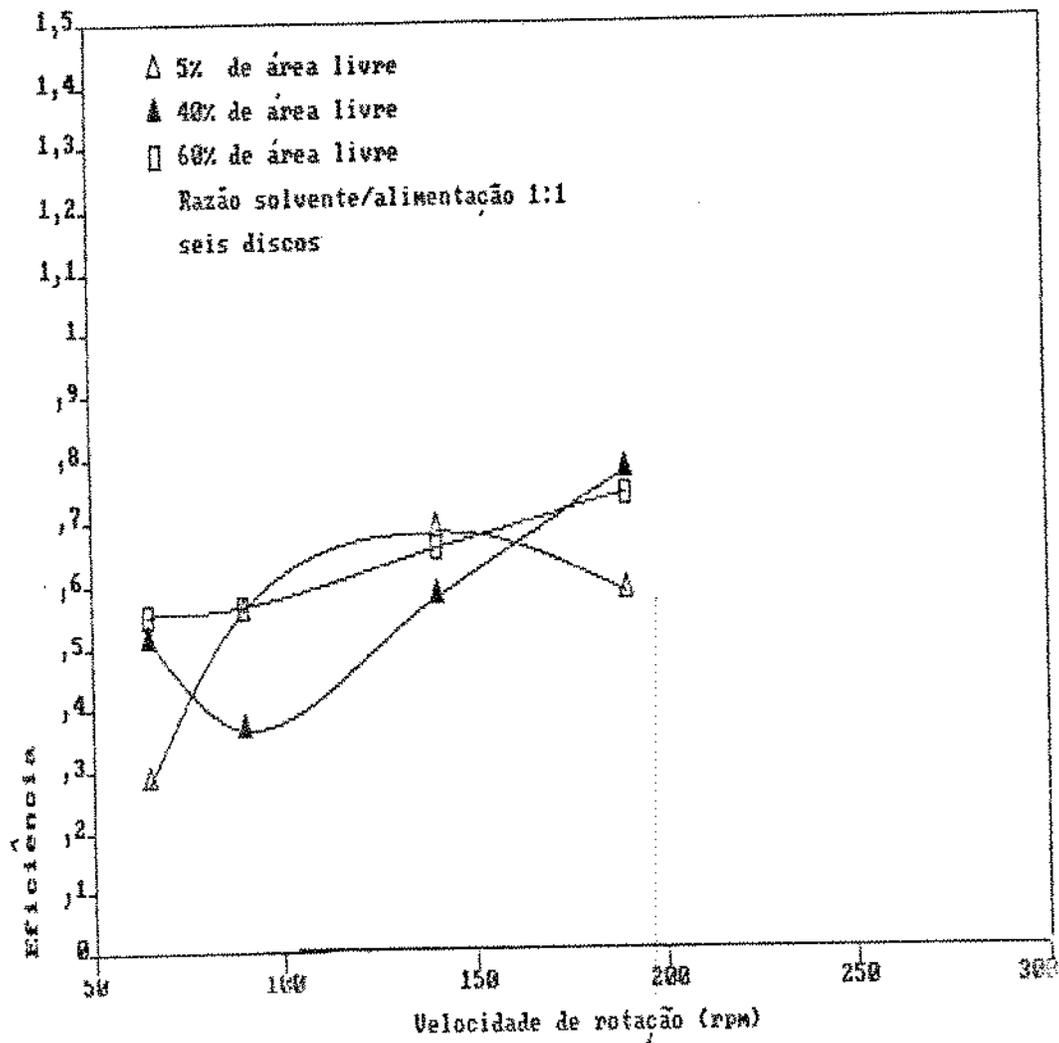


Figura 18 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis  
 discos, relação solvente/alimentação 1:1,  
 equação (31).

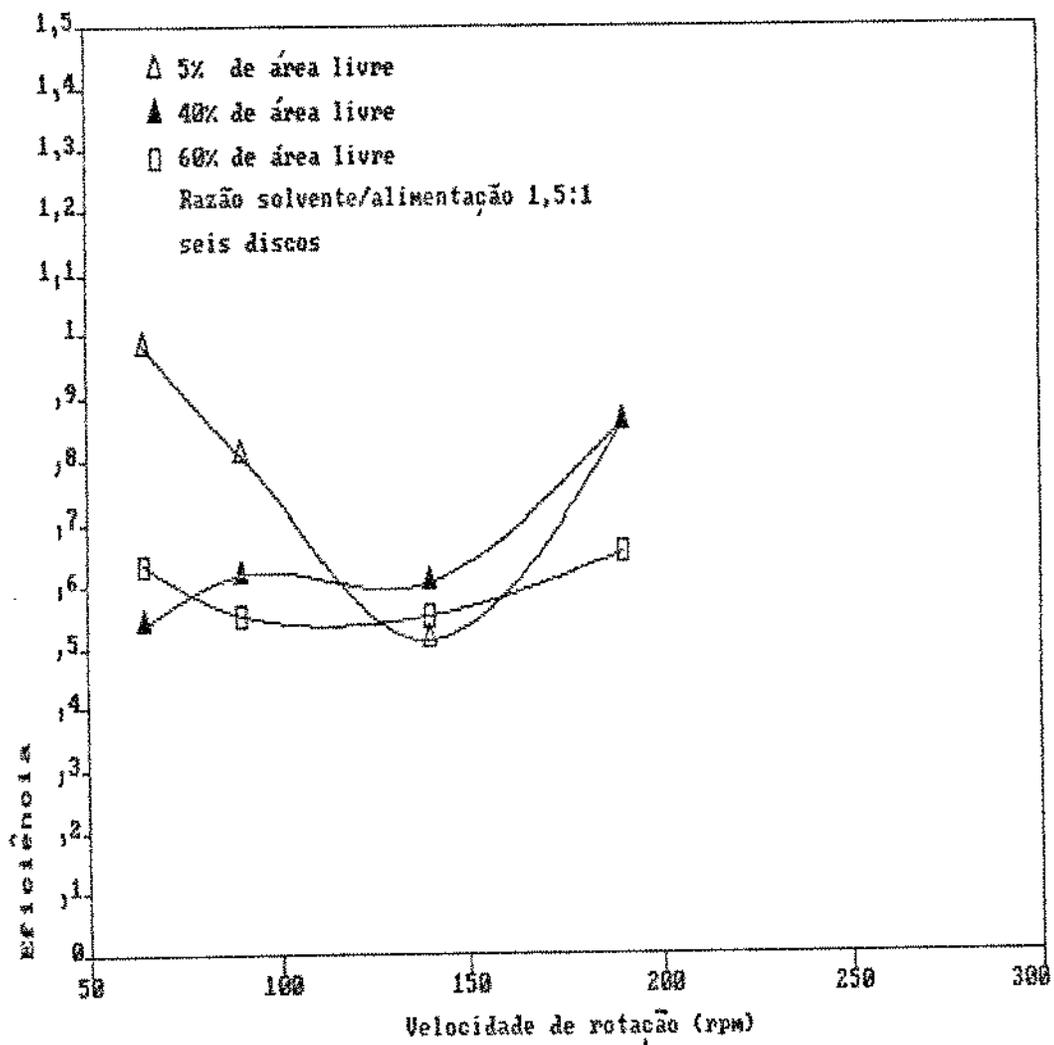


Figura 19 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, relação solvente/alimentação 1,5:1, equação (31).

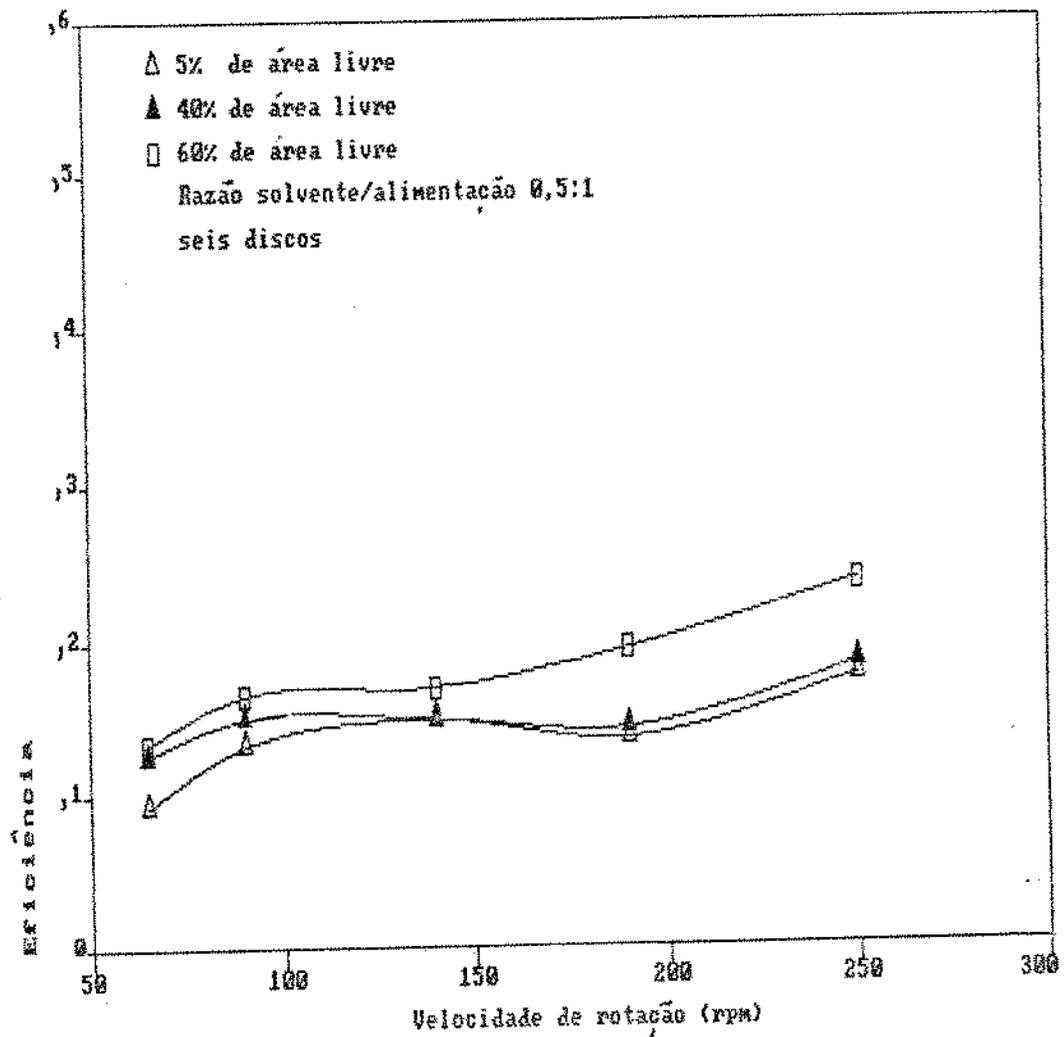


Figura 20 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis discos, relação solvente/alimentação 0,5:1, equação (30).

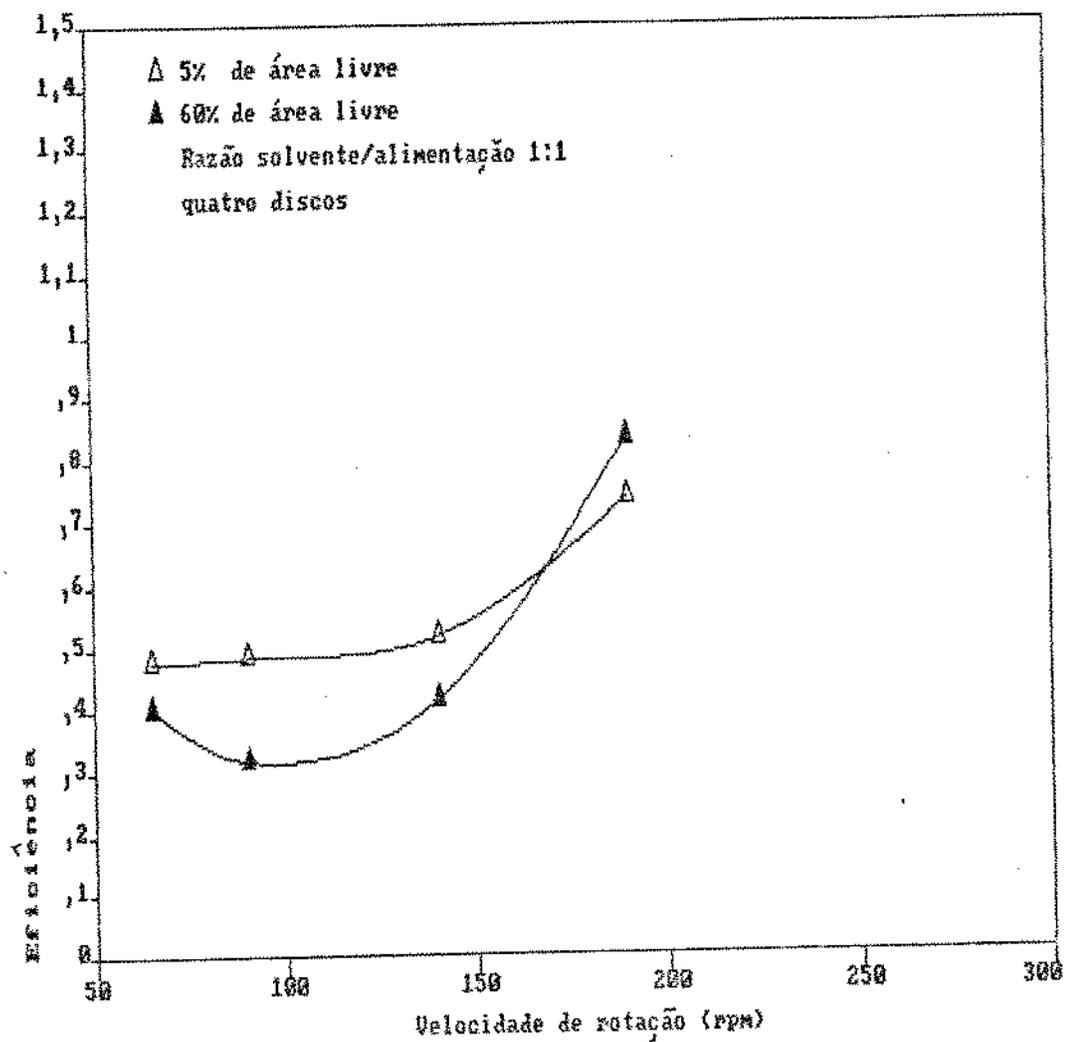


Figura 21 - Eficiência versus velocidade de rotação para quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1, equação (31).

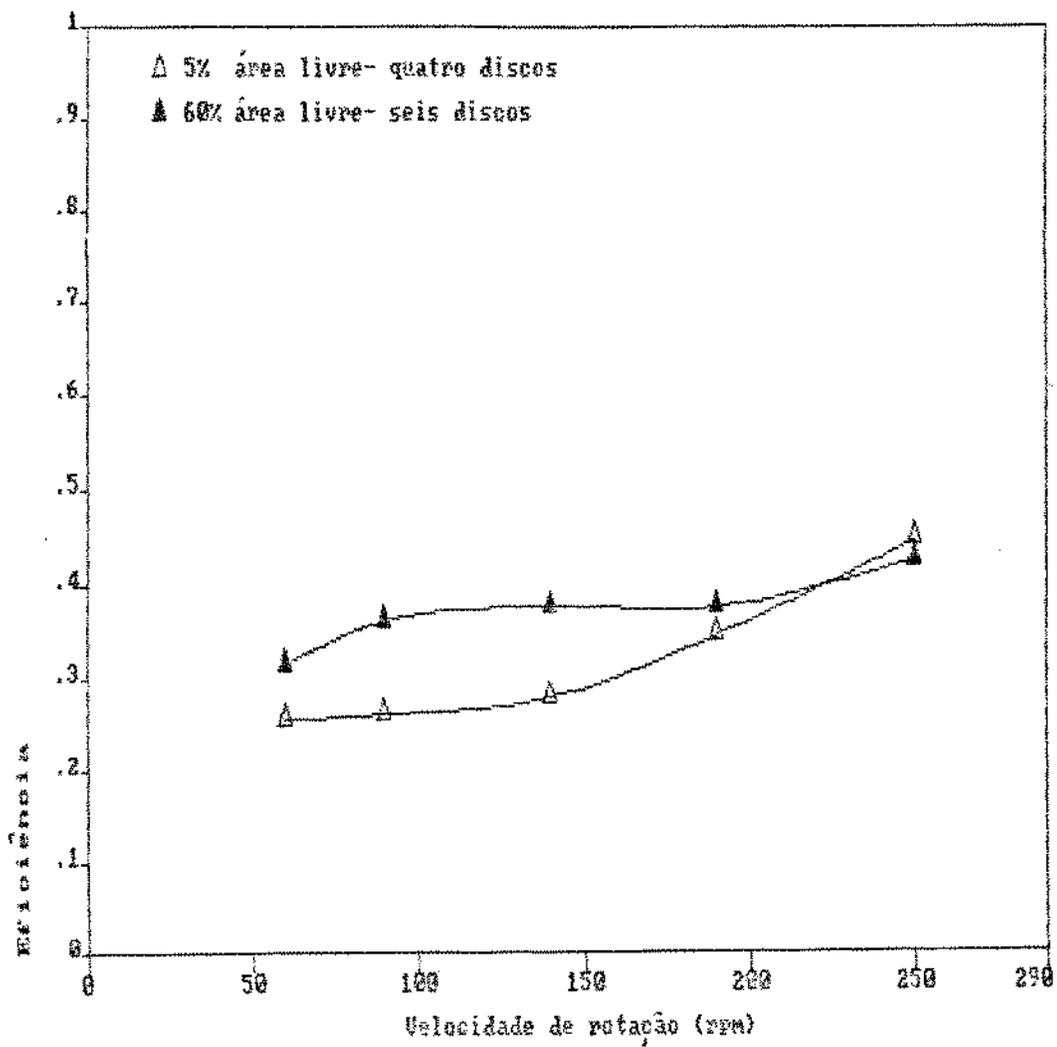


Figura 22 - Eficiência versus velocidade de rotação para seis e quatro discos com 60% e 5% de área livre, respectivamente, equação (30).

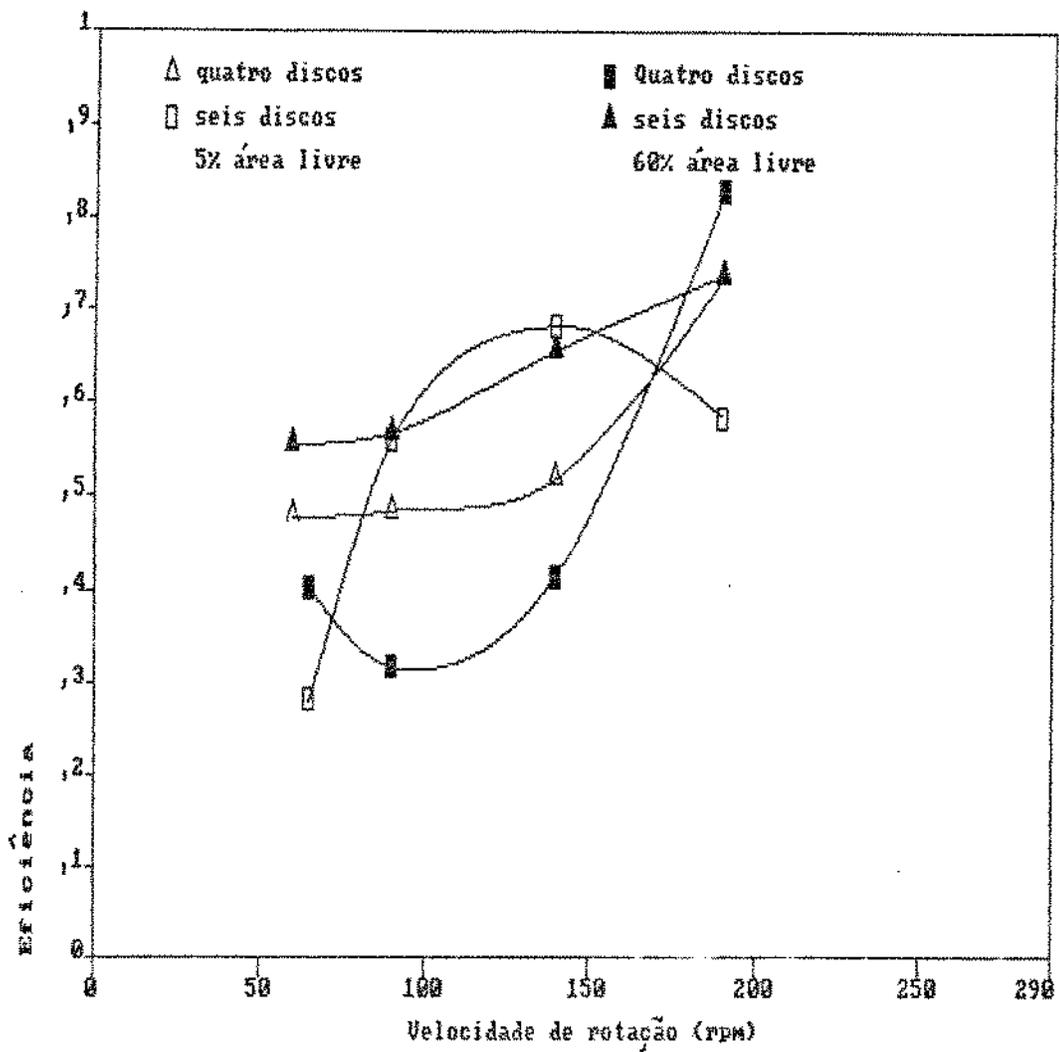


Figura 23 - Eficiência versus velocidade de rotação para quatro e seis discos, relação solvente/alimentação 1:1 e área livre de escoamento de 60%, equação (31).

sentido de reduzir a coalescência e o tamanho das gotas ocorre à menores distâncias no extrator aumentando a área de transferência de massa. De fato, para um menor número de discos a turbulência associada ao processo é menor.

Para quatro discos, existe menor influência da mistura axial, quando se compara com seis discos, para 5% de área livre.

O único efeito positivo da diminuição do número de discos é a redução da mistura axial; como a influência da mistura axial é maior para discos compactos ou com pequena área de escoamento, este efeito se expressou mais fortemente nas eficiências obtidas para 5% de área livre, que inclusive atingiram maiores valores do que os obtidos para 60% (vide figura 21).

#### 4.4. MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A EFICIÊNCIA

Uma correlação, para a eficiência, a partir dos dados experimentais, foi proposta. A análise dimensional pelo método  $\pi$  de Buckingham, forneceu nove grupos adimensionais que combinados geram seis grupos:

$$\pi_1 = \frac{\mu_c}{N \rho_c L^2} \quad (\text{inverso do número de Reynolds de agitação});$$

$$\pi_2 = \frac{\sigma}{N^2 \rho_c L^3} \quad (\text{inverso do número de Weber});$$

$$\pi_3 = \frac{g}{N^2 L} \quad (\text{número de Froude});$$

$$\pi_4 = \frac{s}{f} \quad (\text{razão solvente/alimentação});$$

$\pi_5 = AL$  (área livre de escoamento);

$\pi_6 = \frac{ND}{ND+1}$ , (número de discos/número de compartimentos),

dispostos na seguinte forma:

$$E = a \left( \frac{\mu_c}{N \rho_c L^2} \right)^b \left( \frac{\sigma}{N^2 \rho_c L^3} \right)^c \left( \frac{g}{N^2 L} \right)^d \left( \frac{s}{f} \right)^e (AL)^f \left( \frac{ND}{ND+1} \right)^g \quad (32)$$

As constantes foram calculadas pelo método de regressão linear multivariável, apresentado sob a forma de um programa computacional como mostrado no apêndice D.

A forma final da equação (32), empregando os dados experimentais na definição de eficiência dada pela equação (30) é:

$$E = 3,9996 \left( \frac{\mu_c}{N \rho_c L^3} \right)^{0,08234} \left( \frac{\sigma}{N^2 \rho_c L^3} \right)^{0,1995} \left( \frac{g}{N^2 L} \right)^{-0,3615} \left( \frac{s}{f} \right)^{0,6020} \\ (AL)^{0,0190} \left( \frac{ND}{ND+1} \right)^{1,8215} \quad (33)$$

e usando a equação (31), obtém-se:

$$E^* = 5,78 \times 10^5 \left( \frac{\mu_c}{N \rho_c L^2} \right)^{0,1593} \left( \frac{\sigma}{N^2 \rho_c L^3} \right)^{1,0998} \left( \frac{g}{N^2 L} \right)^{-1,4328} \left( \frac{s}{f} \right)^{0,0780}$$

$$(AL)^{-0,006} \left( \frac{ND}{ND+1} \right)^{2,092} \quad (34)$$

onde:

N é a velocidade de agitação, rotações por minuto;

L é o comprimento da região de extração, cm;

ND é o número de discos, adimensional;

ND + 1 é o número de compartimentos, adimensional;

AL é a área livre de escoamento, (%);

s é a vazão volumétrica da fase orgânica, ml/min;

f é a vazão volumétrica da fase aquosa, ml/min;

g é a aceleração da gravidade, cm/s<sup>2</sup>;

$\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua (alimentação), g/cm s;

$\sigma$  é a tensão interfacial do binário água-álcool isoamílico, dina/cm;

$\rho_c$  é a densidade da fase contínua (alimentação), g/cm<sup>3</sup>;

Na figura 24 estão representados os dados da eficiência calculada pela equação (30), diretamente dos dados experimentais, e pela (33). E na figura 25 estão aqueles calculados pelas equações (31) e (34). Na literatura consultada não foram encontradas equações para predição da eficiência, para fins de comparação.

O coeficiente de correlação é de 0,8510 e de 0,7259 entre

a eficiência calculada e a experimental para as correlações representadas pelas equações (33) e (34), os quais são considerados significativos ao nível de 0,05% (teste t), pois o seu valor tabelado é 0,4291, para  $\alpha = 0,05\%$ , O'Mahony [1986].

Os erros médios são de 12,3% e de 22,6%, respectivamente. Pode ser observado pelas figuras 26 e 27, onde se representam resíduos em função da eficiência calculada por cada equação proposta, que os modelos matemáticos obtidos não são tendenciosos.

Uma discussão sobre a influência dos grupos adimensionais na eficiência pode ser conduzida com base nos expoentes das equações (33) e (34).

Observa-se que a variável com maior influência sobre a eficiência do processo é a razão entre o número de discos e altura do compartimento,  $\pi_6$ , (expoentes 1,8215 e 2,092). Reman e Olney [1955], constataram a diminuição da eficiência com o aumento da altura do compartimento (ou redução do número de discos). Como a transferência de massa depende do tamanho, tempo de residência ou velocidade, e do comportamento da gota, com um menor número de discos aumenta-se a coalescência e, portanto, o tamanho da gota, o que reduz a área interfacial disponível. Menor quantidade de gotas são quebradas porque estão sujeitas à ação de forças cisalhantes em maiores distâncias. Apesar de um número de discos menor diminuir a mistura axial, sua redução não é suficiente para compensar todos os aspectos negativos resultantes do comportamento da gota sobre a eficiência. Deve-se observar que para as duas definições de eficiência a variável que maior influência exerce

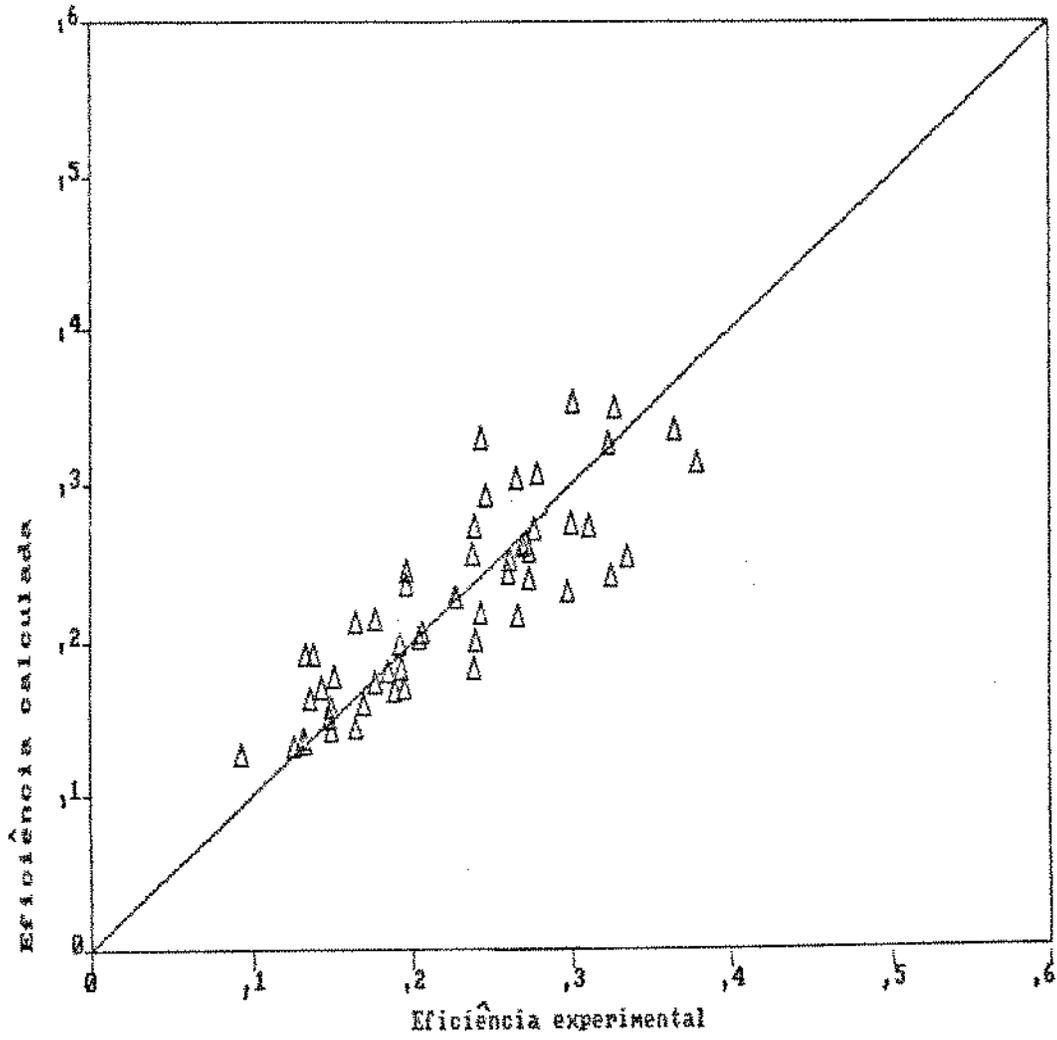


Figura 24 - Eficiência experimental versus eficiência calculada pelas equações (30) e (33), respectivamente.

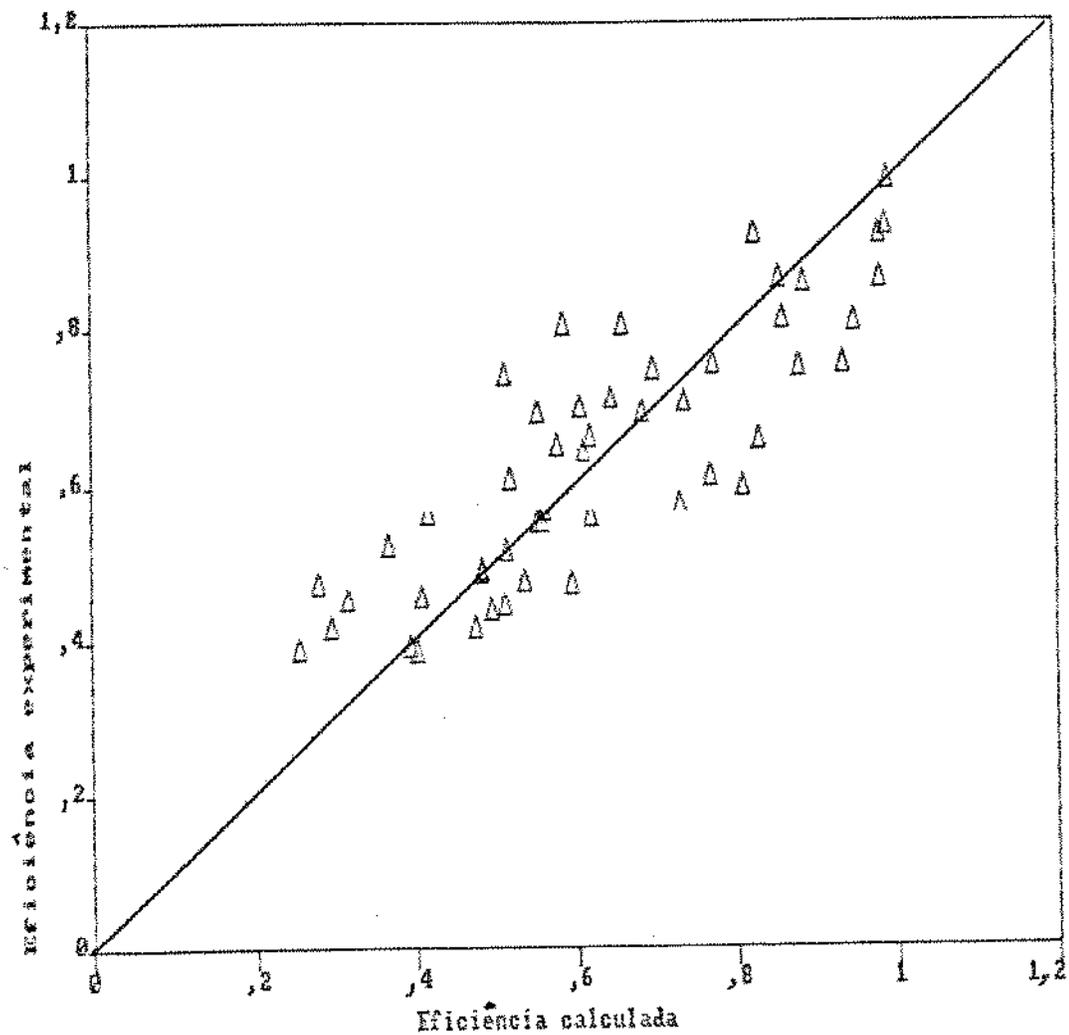


Figura 25 - Eficiência experimental versus eficiência calculada pelas equações (31) e (34), respectivamente.

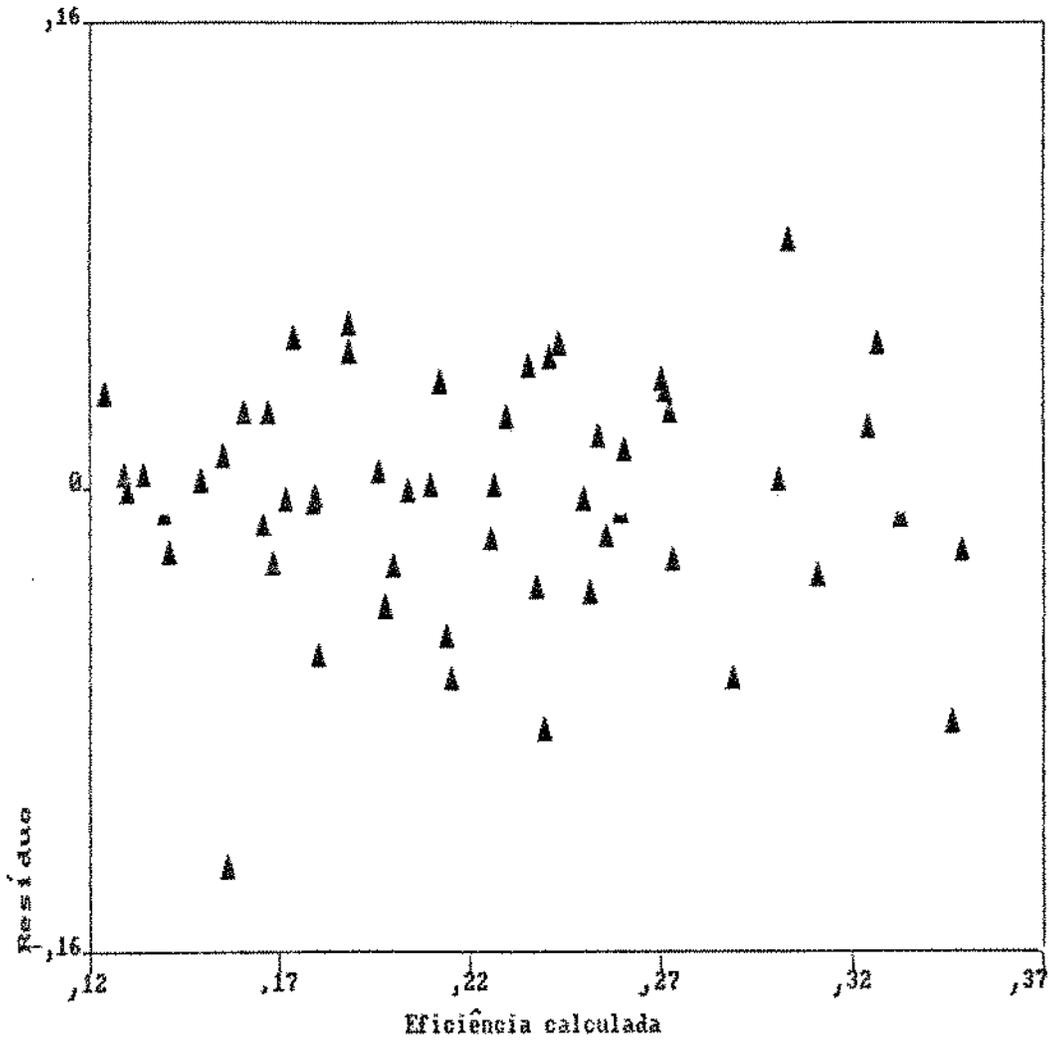


Figura 26 - Resíduos dos erros versus eficiência calculada pela equação (33).

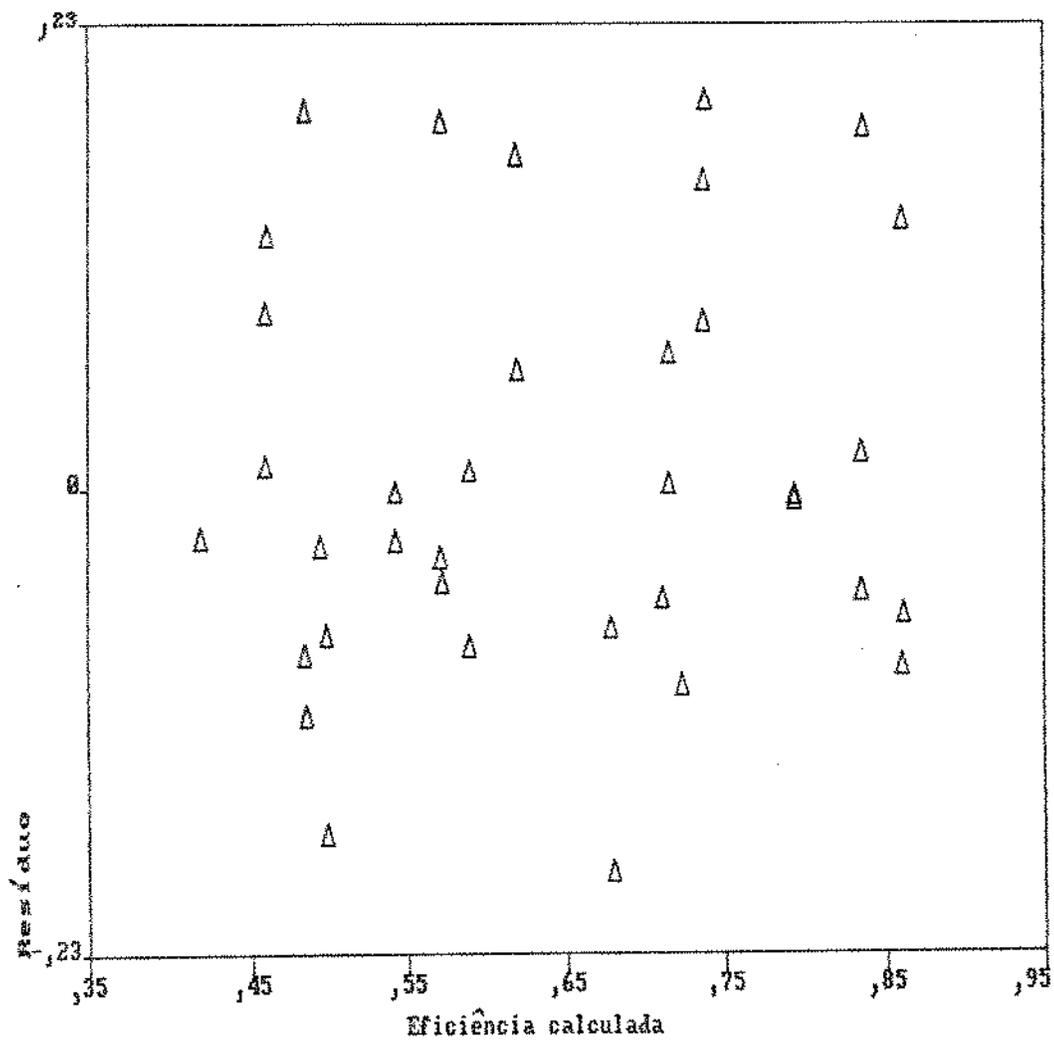


Figura 27 - Resíduos dos erros versus eficiência calculada pela equação (34).

sobre a eficiência é o número de discos, ou a altura do compartimento.

A relação solvente/alimentação (expoentes 0,6020 e 0,075) tem influência significativa na eficiência, definida na forma de um índice de recuperação do soluto, já que neste caso quanto maior a vazão de solvente maior é a capacidade de extração de ácido láctico. A definição da eficiência, tendo como referência o equilíbrio de fases, já incorpora este efeito de uma maior quantidade de solvente sobre o ponto de mistura, o equilíbrio de fases e portanto sobre a capacidade de extração do soluto, isolando a influência específica da relação solvente/alimentação sobre a qualidade da transferência de massa. Como se pode observar pelo índice do modelo obtido, esta influência não é grande.

O número de Froude,  $g/(N^2L)$ , sendo uma medida da formação do vortex no escoamento, indica a influência da velocidade de agitação sobre o grau de mistura que ocorre no interior do extrator. Como os expoentes, para este grupo, são -0,3615 e -1,4328, pode-se afirmar que tem uma significativa influência sobre a eficiência, para os dois casos em estudo.

O número de Weber,  $\sigma/(N^2\rho L^3)$ , expoentes 0,1995 e 1,0996, representa a influência das propriedades físicas do sistema estudado sobre as taxas de extração. Dentre estas, a tensão interfacial tem marcada atuação sobre o comportamento do sistema, principalmente quando o equilíbrio de fase é considerado. Uma tensão interfacial muito alta exige um maior consumo de energia para a dispersão de uma fase na outra, o que não é desejável. Uma tensão interfacial muito baixa pode levar à formação de uma

emulsão estável, o que inviabiliza o processo extrativo. É desejável que a tensão tenha um valor que seja suficiente para provocar uma rápida coalescência.

A influência do número de Reynolds pode ser observada pela análise do grupo  $\mu_c/(N\rho_cL^2)$ , inverso do número de Reynolds de agitação, que leva os expoentes 0,08234 e 0,1593. Este grupo tem pequena influência sobre a eficiência, quando comparado com os outros adimensionais, sendo que o regime turbulento é bem caracterizado nos dois casos, Reynolds da ordem de  $10^6$ . Um solvente de baixa viscosidade evita o arraste das gotas, diminuindo a mistura axial e aumentando a capacidade do extrator; baixas viscosidades também levam a uma rápida separação de fases, rápida extração, menor potência para bombeamento e agitação e portanto maiores taxas de transferência.

A área livre de escoamento é a variável que menor influência exerce sobre a eficiência, quando considera-se o conjunto de variáveis selecionadas para o estudo, inclusive na correlação tendo como referência o equilíbrio, equação (34), exerce uma influência praticamente nula.

Embora o modelo matemático da eficiência, tendo como referência o equilíbrio de fases, apresente um erro médio maior assim como um coeficiente de correlação menor que o outro modelo apresentado, deve-se concluir que o primeiro fornece uma base mais adequada para análise do processo. E isto não só por ter um fundamento termodinâmico mais sólido, em torno do desvio em relação ao equilíbrio de fases. De fato, os expoentes do número de Reynolds, Weber e Froude obtidos por este modelo dão maior

relevância às variáveis operacionais e propriedades físicas do sistema, que no outro caso possivelmente são mascaradas pela influência da razão solvente/alimentação.

**CAPÍTULO 5**  
**SUGESTÕES E CONCLUSÕES**

## 5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas com base na análise dos dados resultantes do desenvolvimento experimental. Tendo em mente que este trabalho é uma contribuição ao estudo da purificação do ácido láctico presente no meio fermentado de permeado de soro de queijo, procurou-se verificar a adequabilidade de emprego da coluna de discos rotativos a este tipo de operação bem como a influência das variáveis construtivas e operacionais sobre a eficiência de extração para o sistema utilizado água-ácido láctico-álcool isoamílico.

Serão feitas também sugestões para trabalhos futuros com base nos resultados aqui obtidos. Estas levam ao estudo de outras variáveis que exercem um papel importante sobre o projeto e desempenho do extrator como fração volumétrica retida da fase dispersa, velocidade característica, coeficiente de transferência de massa, etc..

## 5.2. CONCLUSÕES

É possível chegar às seguintes conclusões a partir do estudo realizado:

1) a purificação do ácido láctico obtido da fermentação do permeado do soro de queijo, por extração líquido-líquido, é um processo viável já que a extração foi conduzida satisfatoriamente com o solvente escolhido: o álcool isoamílico;

2) para que o equipamento construído apresente eficiências mais elevadas deve-se trabalhar em uma região de extração maior ou com vários destes equipamentos ligados em série;

3) existe uma tendência geral do aumento da quantidade de ácido láctico extraído com a elevação da velocidade de agitação;

4) para discos com pequena área livre de escoamento o efeito da mistura axial é decisivo sobre o valor da eficiência.

5) para discos com maiores áreas livres, a agitação e o tamanho da gota, provavelmente, são as variáveis de grande influência sobre a eficiência.

6) entre as duas definições de eficiência empregadas a que apresenta maior erro médio é aquela baseada no equilíbrio de fases. Apesar de fornecer uma base mais adequada para a análise do processo. E isto não só por ter um fundamento termodinâmico mais sólido, em torno do desvio do equilíbrio, mas por realçar a importância das variáveis operacionais e propriedades físicas do sistema, refletidas nos números de Reynolds, Webber e Froude cujas influências são, possivelmente, mascaradas quando se usa a definição de eficiência a partir do índice de recuperação do soluto.

## 5.2. SUGESTÕES

Modelos de eficiência onde a mistura axial e o diâmetro da gota sejam variáveis consideradas devem ser empregados já que a influência da mistura axial e do diâmetro da gota não foram consideradas nos cálculos de eficiência. Assumiu-se que o gradiente de concentração ao longo do extrator não foi alterado pela mistura axial ou pelos diferentes tamanhos de gota deve ser.

É necessário que sejam feitas medidas experimentais de velocidade característica e fração volumétrica da fase dispersa, com transferência de soluto, pois estas são essenciais para o pleno conhecimento da hidrodinâmica e das condições de transferência de massa do RDC modificado. O estudo das taxas de transferência de massa, visando obter parâmetros necessários ao desenvolvimento de projeto de colunas de discos rotativos é de grande importância. Para tanto, deve-se procurar determinar a fração volumétrica retida da fase dispersa por métodos precisos, tal como a técnica de ultrasonografia desenvolvida por Tsouris [1990]; ou, por outro lado obter dados experimentais de tamanho e frequência de distribuição do diâmetro da gota confiáveis, pois todos os modelos para previsão das taxas de transferência de massa existentes são baseados em fração volumétrica retida da fase dispersa ou no diâmetro da gota.

Segundo Bailey [1987], a adição de aminas ao solvente melhora a transferência de massa na extração. Este é um item que merece ser verificado, bem como a mistura de dois solventes, resultando em um sistema quaternário.

Pereira [1988], adicionou sais ao sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, sendo este um passo na tentativa de aproximá-lo do real sistema existente na literatura: o permeado do soro de queijo fermentado. Uma outra recomendação é que se use o meio fermentado diretamente no extrator.

É fundamental para o processo extrativo, do soro fermentado, que um método, de baixo custo, de recuperação do solvente seja pesquisado.

**CAPÍTULO 6**  
**BIBLIOGRAFIA**

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Anderson, T. F. and Sereno, A. M.: "Dynamic Simulation of Liquid-Liquid Operations Using Simple Non-linear Models", 11 (1987) 2, 177-185.
- Ballesteros, J. A. A.; Alonso, F. M. e Sampaio, M. A. Q.: "Ultrafiltración de Suero Productos", Alimentaria, 201 (1989), 59-63.
- Bailey, B. B.; Joshi, D. K.; Michaels, S. P. and Wisdom, R.: "Production of Lactic Acid by Continuous Fermentation Using an Inexpensive Raw Material and a Simplified Method of Lactic Acid Purification", United States Patent, Oct. 6, 1987.
- Boyaval, H. A.; Terre, S. et Corre, C.: "Production D'acide Lactique à Partir de Perméat de Lactosérum par Fermentation Continue en Réacteur à Membrane", Le Lait, 68 (1) (1988), 65-84.
- Bewick, H. A.; Currah, J. E. and Beamish, F. E.: "Rapid Evaluation of Solvent Extraction Processes", Anal. Chem., 20 (1984), 740-743.
- Ezequiel, M. and Fox, K.: Methods of Correlation and Regression Analysis, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1959).
- Filachione, E. M. and Fischer, C. H.: "Purification of Lactic Acid - Production of Methyl Lactate from Aqueous Solutions of Crude Acid", Ind. Eng. Chem., 38 (1946), 228-232.

Flick, E.W.: Industrial Solvents Handbook, Notes Data Corporation, Ernest Flick, New Jersey, (1985).

Fredenslund, Aa.; Gmehling, I. and Rasmussen, P.: "Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1977.

Hanson, C.: "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Pergamon Press, 1971.

Hegazi, M.F.: "Influence of Hydrogen Bonding Acceptor Basicities of Esters and Ketones on the Extraction of Acetic and Butyric Acids from Aqueous Solutions", J. Chem. Tech. Biotechnol., 34A (1984), 251-256.

Holten, C.H.: "Lactic Acid, Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives", Verlag Chemie, 1971.

Joy, D.S. and Kyle, B.G.: "Calculations of Ternary Liquid-Liquid Equilibria", AIChE J., March (1969), 298-300.

Kamath, M.S. and Rau, M.G.S.: "Prediction of Operation Range of Rotor Speeds for Rotating Disc Contactors", Can. J. Chem. Eng., 63 (1985), 578-583.

Kawase, Y.: "Dispersed-Phase Holdup and Mass Transfer in a Rotating Disc Contactor with Perforated Skirts", J. Chem. Tech. Biotechnol., 48 (1990), 247-260.

Korchinsky, W.J. and Loke, C.T.: "Optimisation of Drop Size in Countercurrent Flow Liquid-Liquid Extraction Columns", Chem. Eng. Sci., 37 (1982), 781-786.

Kumar, A. and Hartland, S.: "Prediction of Dispersed Phase Holdup in Rotating Disc Contactors", Chem. Eng. Commun., 56 (1987), 87-106.

Kung, E.Y. and Beckmann, R.B.: "Dispersed-Phase Holdup in a Rotating Disc Contactors", AIChE J., 7 (1961), 319-324.

Laddha, G.S.; Degaleesan, T.E. and Kannapan, R.: "Hydrodynamics and Mass Transport in Rotating Disc Contactors", Can. J. Chem. Eng., 56 (1978), 137-150.

Lange, N.A. and Forker, G.M.: Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Book Company, (1960).

Lipinsky, E.S. and Sinclair, R.G.: "Is Lactic Acid a Commodity Chemical?", Chem. Eng. Prog., 85 (1986) 8, 26-32.

Logsdail, D.H.; Thornton, J.D. and Pratt, H.R.C.: "Liquid-Liquid Extraction Part XII: Flooding Rates and Performance Data for a Rotating Disc Contactors", Trans. Instn. Chem. Engrs., 35 (1957), 301-315.

Marwaha, S.S.; Kennedy, J.F.; Tewari, H.K. and Redhu, A.:

"Characterisation and Treatment of Dairy Effluents by Free and Immobilised Yeast", *Process Biochem.*, April (1989), 46-51.

Misek, T.: "Hydrodynamic Behaviour of Agitated Liquid Extractors", *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 28 (1963), 1631-1644.

Mohameda, A. M. and Cheryan, M.: "Production of Lactic Acid from Sweet Whey Permeate Concentrates", *Process Biochem.*, December (1987), 185-188.

O'Mahony, M.: *Sensory Evaluation of Food-statistical methods and procedures*, Marcel Dekker, Inc., New York and Bassel, (1986).

Peckham, G. T. J.: "The Commercial Manufacture of Lactic Acid", *Chem. and Eng.*, 22 (1944), 440-443.

Pereira, A. J. G.: *Plano de Pesquisa para o Doutorado*. FEA, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988, 52 páginas.

Prausnitz, J.; Anderson, T.; Grens, E.; Eckert, C.; Hsieh, R. and O'Connell, J.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, New Jersey, 1980.

Pringent, Y. et Franco, A.: "Etude d'un Fermenteur Lactique à Membranes", *Le Lait*, 64 (1984), 217-238.

- Ratchford, W. P.; Harris, E. H.; Fischer, C. H. and Willis, C. O.:  
"Extraction of Lactic Acid from Water Solutions by  
Amine-Solvent Mixtures", Ind. and Eng. Chem., 3 (1951), 778-781.
- Reid, L. H.; Peterson, W. H. and Johnson, M. J.: "Lactic Acid from  
Fermentation of Sulfite Waste Liquor", Ind. and Eng. Chem., 40  
(1948), 57-67.
- Reman, G. H.: "A New Efficient Extraction Apparatus: the  
Rotating Disc Contactor", World Petroleum Congress, 3 (1951),  
121-131.
- Reman, G. H. and Olney, R. B.: "The Rotating Disc Contactor - a new  
Tool for Liquid-Liquid Extraction", Chem. Eng. Prog., 51  
(1955), 141-146.
- Smith, B. R.; MacBean, R. D. and Cox, G. C.: "Separation of Lactic Acid  
from Lactose Fermentation Liquors by Reverse Osmosis", Aust. J.  
Dairy Technol., March (1977), 23-26.
- Smith, E. L. and Page, J. E.: "The Acid-Binding Properties Long-Chain  
Aliphatic Amines", J. S. C. I., 67 (1948), 48-51.
- Smith, T. L. and Claborn, V.: "The Production of Pure Lactic Acid",  
Ind. Eng. Chem., News Edition, 17 (1939), 641.

- Sorensen, J.M. et al: "Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction, Part III: Prediction, Fluid-Phase Equilibria", 27 (1986), 383-403, Amsterdam-Holanda.
- Strand, C.P.; Olney, R.B. and Ackerman, G.H.: "Fundamental Aspects of Rotating Disk Contactor Performance", AIChE J., 8 (1962), 252-261.
- Tambourgi, E.B.: "Estudos de Hidrodinâmica de uma Coluna de Discos Rotativos", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, SP, 1989.
- Treybal, R.E.: Liquid Extraction, Mc Graw Hill, N.Y., 1951.
- Troupe, R.A. et al: "Viscosity and Density of Aqueous Lactic Solutions", Ind. Eng. Chem., 43 (1951), 1143-1146.
- Tsouris, C; Tavlarides, L.L. and Bonnet, J.C.: "Application of the Ultrasonic Technique for the Control of Extraction Columns", Chem. Eng. Sci., 45 (1990), 3055-3062.
- Weiser, R.B. and Geankoplis, C.J.: "Lactic Acid Purification by Extraction", Ind. Eng. Chem., 47 (1955) 4, 854-863.

**ANEXOS**

## ANEXO A - Determinação da curva de calibração para o índice de refração e do ponto final da titulação potenciométrica

No presente anexo estão descritos os métodos utilizados para a construção das curvas de calibração para análise das amostras pelo índice de refração e das curvas necessárias à determinação do ponto final da titulação potenciométrica. Estes métodos foram usados na determinação do ácido láctico na alimentação e nas fases extrato, refinado

Na construção da curva de calibração para o índice de refração, volumes conhecidos de soluções aquosas de água-álcool isoamílico foram titulados com ácido láctico. O ponto final era dado pela formação de uma solução límpida, para a qual o volume de ácido empregado era lido e o índice de refração medido.

O ponto final desta titulação, na curva de equilíbrio do sistema água-ácido láctico-álcool isoamílico, corresponde a um ponto sobre a linha binodal.

Nas figuras A2, A3, A4 e A5 encontram-se representados os gráficos empregados para a determinação do ponto final da titulação potenciométrica do ácido láctico com hidróxido de sódio 1N. As três primeiras curvas, força eletromotriz versus volume de NaOH; primeira derivada (volume de NaOH utilizado na titulação/variação da voltagem) versus volume de NaOH e segunda derivada (variação da derivada primeira) versus volume de NaOH, foram usadas para encontrar o volume de NaOH correspondente ao ponto de equivalência. Com este volume determinou-se o pH correspondente ao ponto de viragem, através da figura A5.

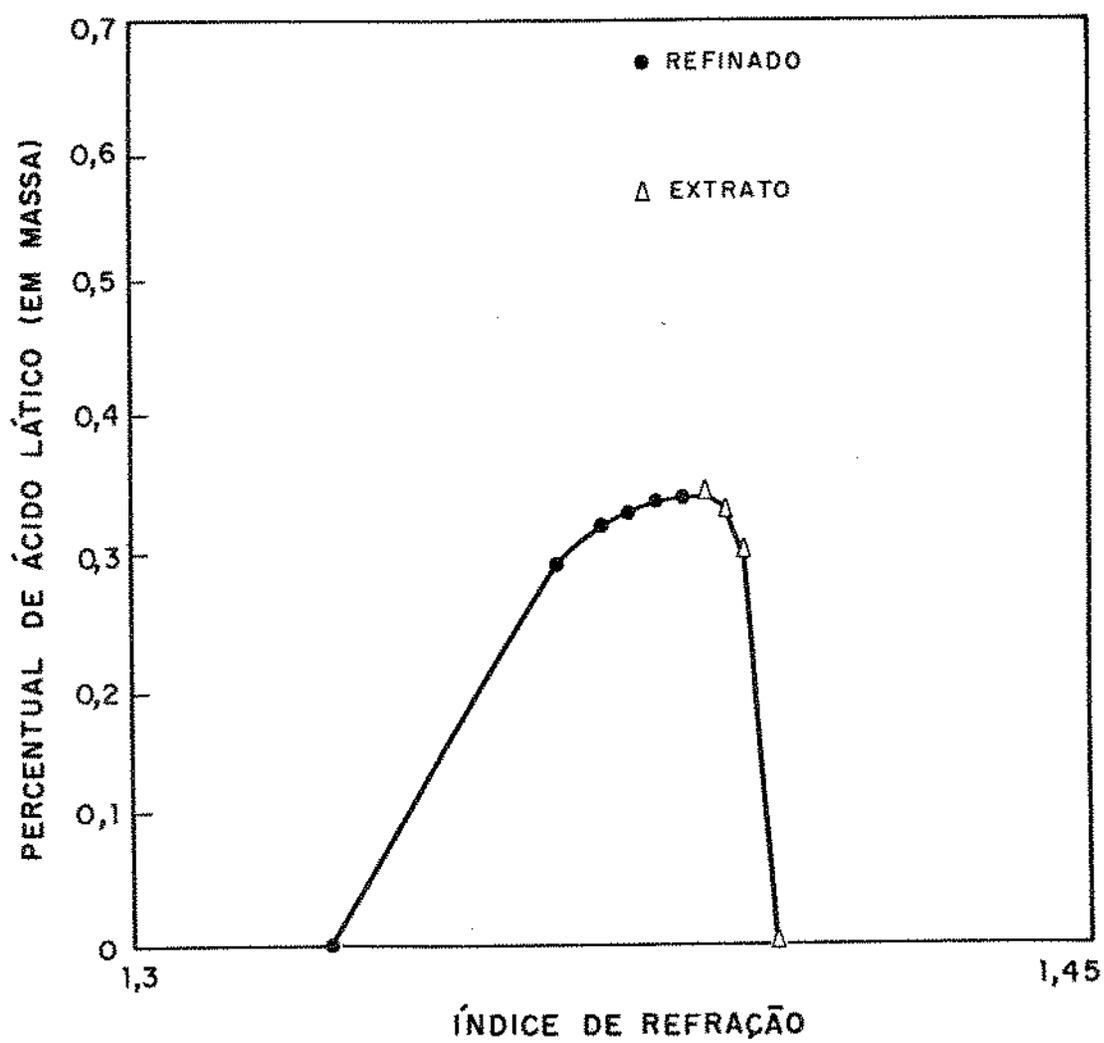


Figura A1 - Curva de calibração para o índice de refração.

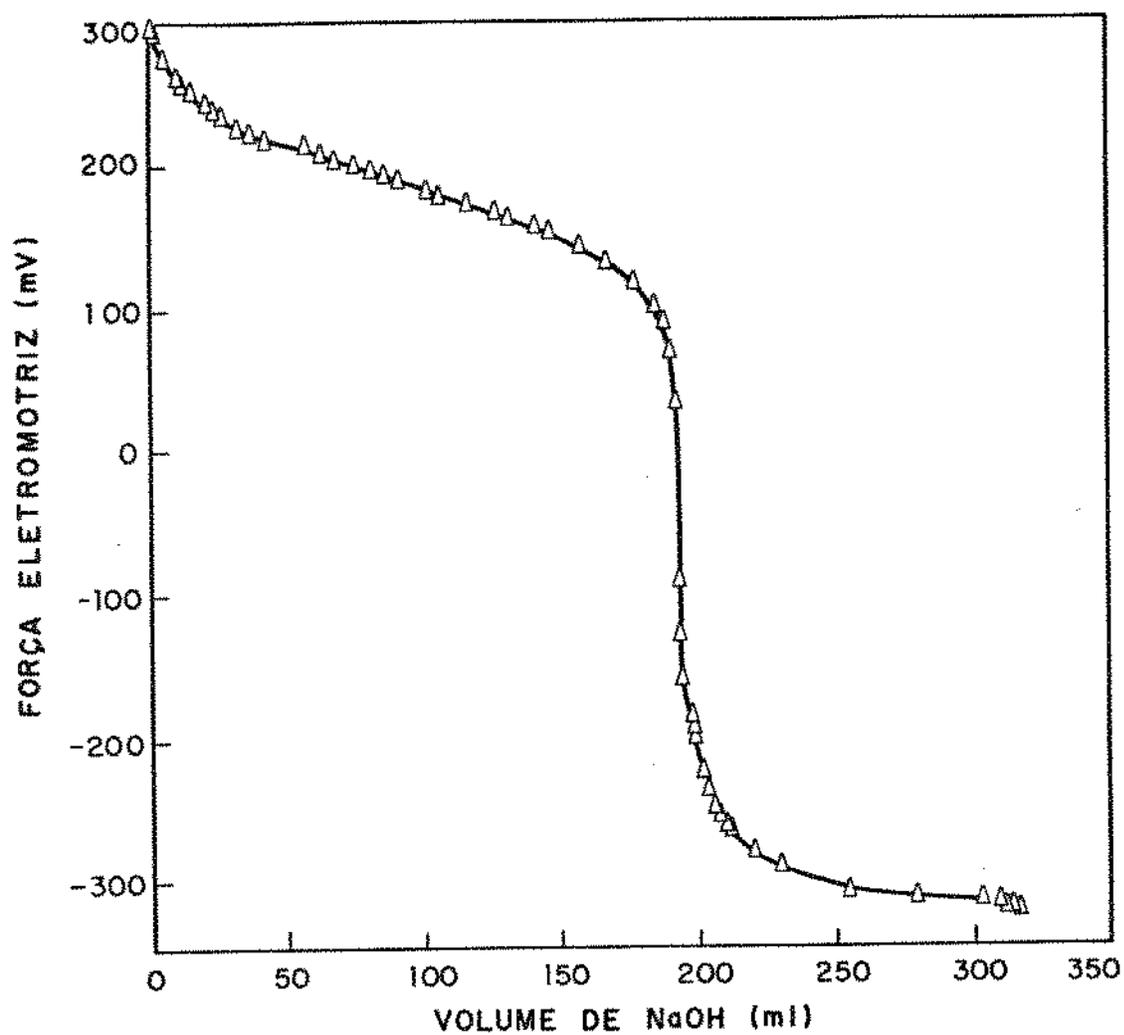


Figura A2 - Curva de titulação força eletromotriz-volume de NaOH, 1N, adicionado.

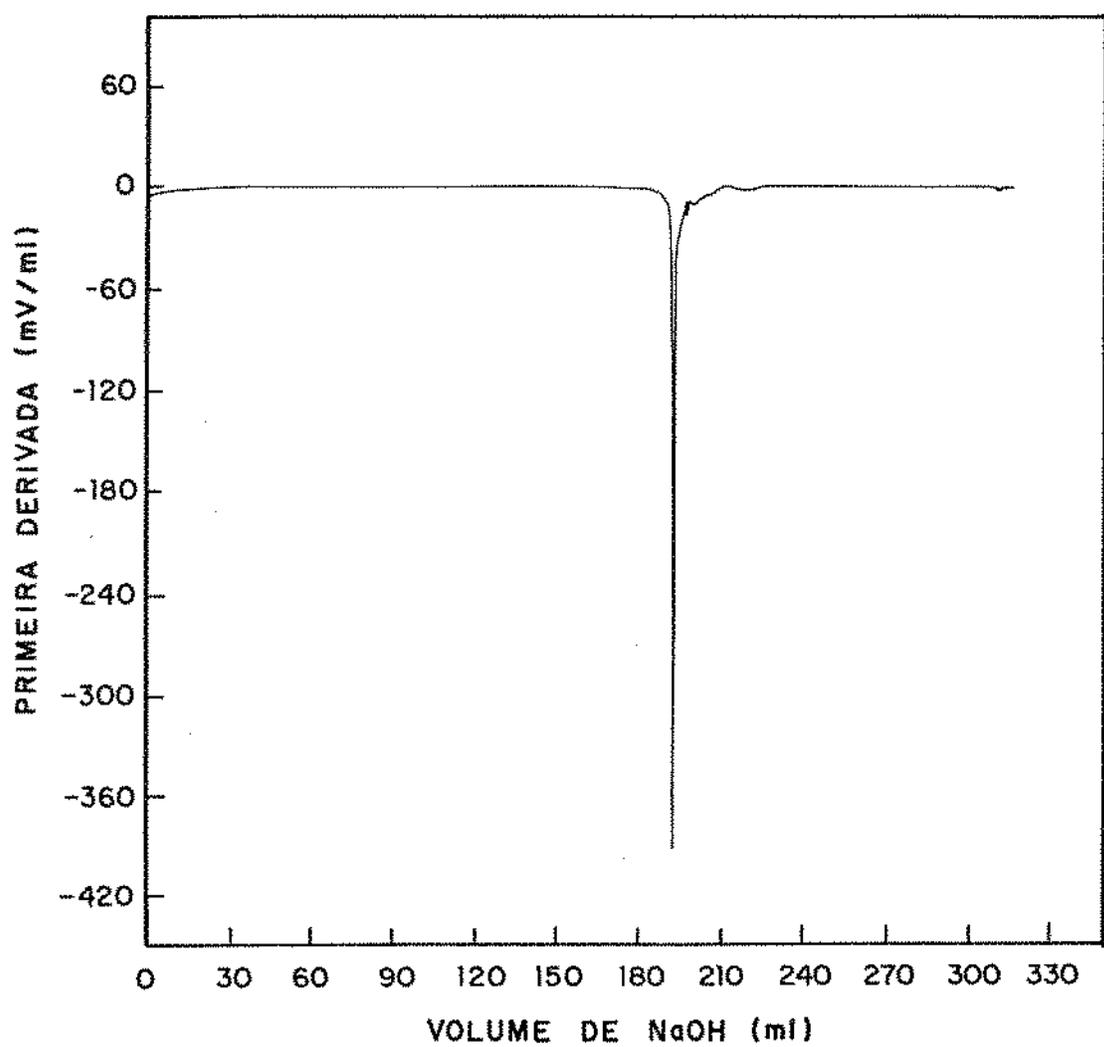


Figura A3 - Curva da primeira derivada para a determinação do ponto final da titulação do ácido láctico.

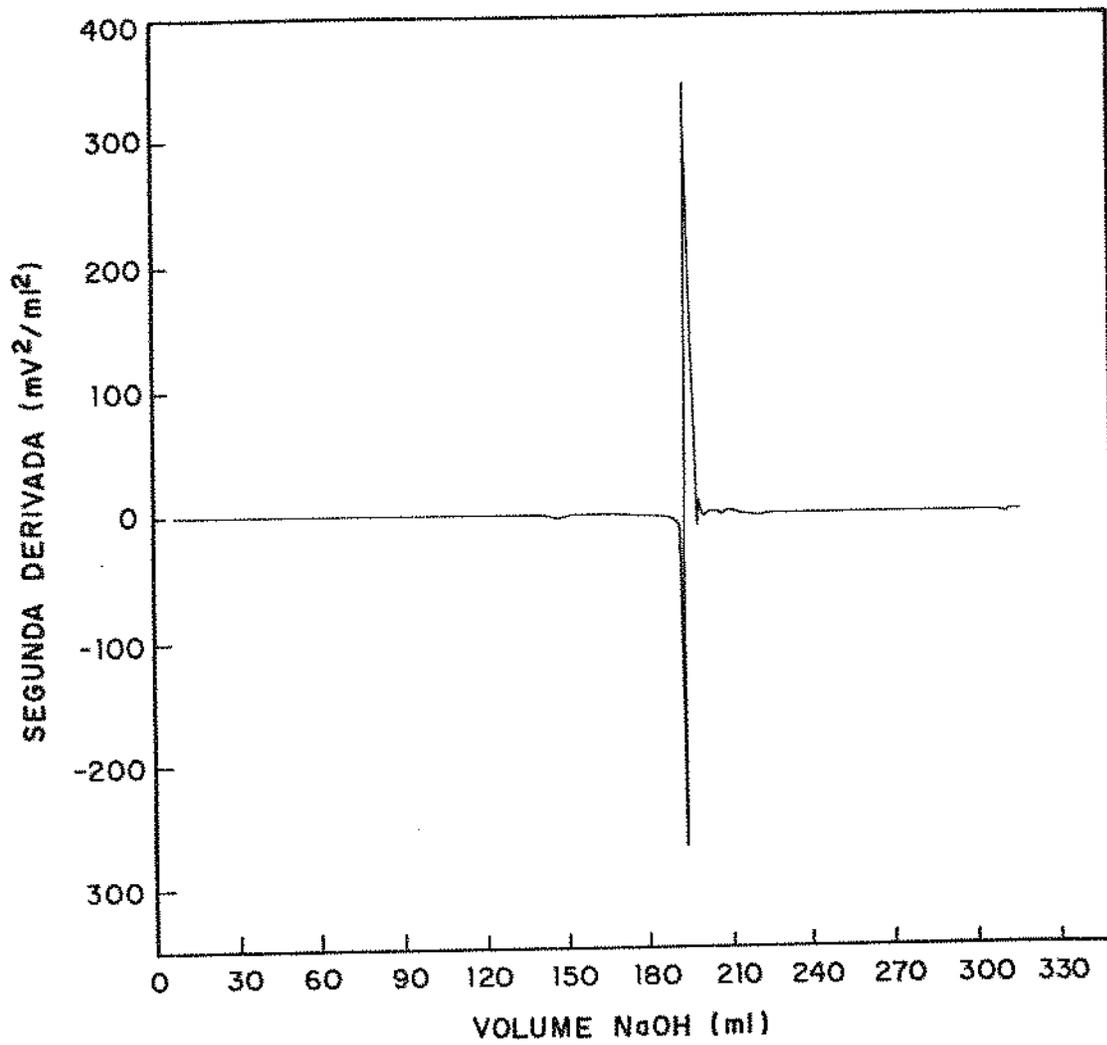


Figura A4 - Curva da segunda derivada para a determinação do ponto final da titulação do ácido láctico.

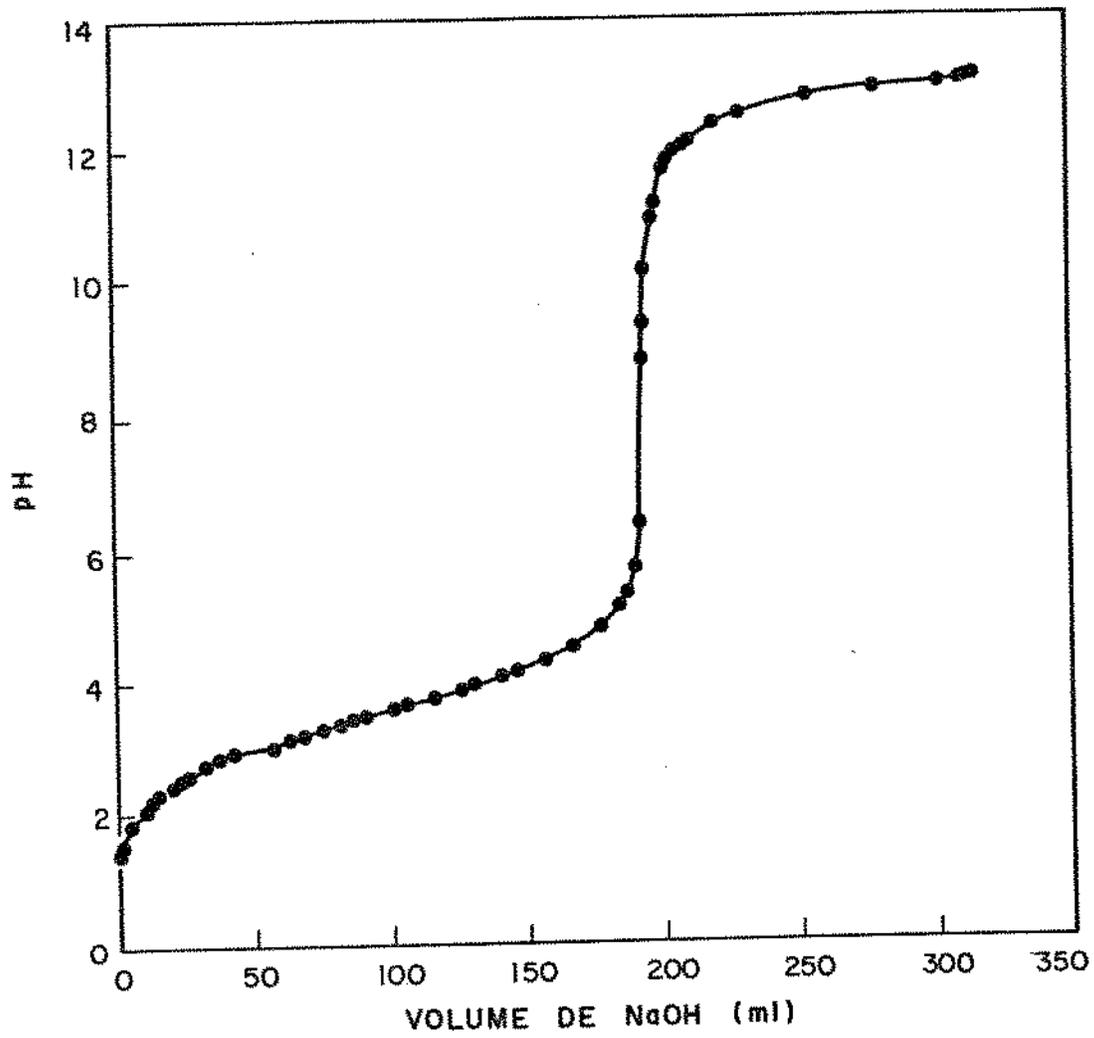


Figura A5 - Curva de neutralização do ácido láctico com NaOH, 1N.

## ANEXO B - Conjunto global dos resultados obtidos experimentalmente

Neste anexo encontram-se tabelados os resultados obtidos experimentalmente, em fração mássica, complementando aqueles apresentados na seção 4.2 do capítulo 4, onde as vazões correspondentes às relações solvente/alimentação empregadas foram:

- 60 ml/min para a alimentação (água-ácido láctico), fixa;
- 30 ml/min para o solvente com razão solvente/alimentação 0,5:1;
- 60 ml/min para o solvente com razão solvente/alimentação 1:1;
- 90 ml/min para o solvente com razão solvente/alimentação 1,5:1.

Tabela B1. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 5% de área livre, relação solvente/alimentação 0,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>*</sub>
65	0,1170	0,1061	0,0456
90	0,1001	0,0869	0,0414
140	0,1001	0,0853	0,0460
190	0,1000	0,0864	0,0447
250	0,1001	0,0824	0,0565

Tabela B2. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 5% de área livre, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1059	0,09176	0,0315
90	0,1059	0,0840	0,0379
140	0,1059	0,0818	0,0401
190	0,1059	0,0851	0,0399
250	0,1059	0,0772	0,0474

Tabela B3. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 5% de área livre, relação solvente/alimentação 1,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1016	0,0686	0,0386
90	0,1016	0,0743	0,0385
140	0,1000	0,0754	0,0293
190	0,1016	0,0631	0,0320
250	0,1000	0,0636	0,0401

Tabela B4. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 40% de área livre, relação solvente/alimentação 0,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentagem de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1017	0,0889	0,0393
90	0,1017	0,08652	0,0476
140	0,1017	0,08653	0,0461
190	0,1017	0,0872	0,0521
250	0,1017	0,0829	0,0577

Tabela B5. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 40% de área livre, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1017	0,0822	0,0361
90	0,1099	0,0905	0,0323
140	0,1099	0,0884	0,0413
190	0,1099	0,0838	0,0433
250	0,1099	0,0836	0,0501

Tabela B6. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 40% de área livre, relação solvente/alimentação 1,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1099	0,0812	0,0320
90	0,1099	0,0795	0,0345
140	0,1099	0,0803	0,0351
190	0,1099	0,0744	0,0389
250	0,1099	0,0739	0,0434

Tabela B7. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 60% de área livre, relação solvente/alimentação 0,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1150	0,0997	0,0398
90	0,1150	0,09612	0,0433
140	0,1150	0,0955	0,0480
190	0,1150	0,0925	0,0468
250	0,1150	0,0875	0,0542

Tabela B8. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 60% de área livre, relação solvente/alimentação 1:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1150	0,0874	0,0369
90	0,1150	0,0844	0,0345
140	0,1150	0,08356	0,0381
190	0,1150	0,08357	0,0414
250	0,1150	0,0805	0,0437

Tabela B9. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para seis discos, 60% de área livre, relação solvente/alimentação 1,5:1.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	X <sub>f</sub>	X <sub>r</sub>	Y <sub>e</sub>
65	0,1150	0,0765	0,0307
90	0,1092	0,0753	0,0270
140	0,1092	0,0788	0,0305
190	0,1046	0,0793	0,0374
250	0,1046	0,0732	0,0377

Tabela B10. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1 e área livre de 5%.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1065	0,0848	0,0348
90	0,1065	0,0844	0,0345
140	0,1065	0,0833	0,0349
190	0,1065	0,0791	0,0393
250	0,1065	0,0735	0,0508

Tabela B11. Resultados experimentais das concentrações de ácido láctico (% massa), para quatro discos, relação solvente/alimentação 1:1 e área livre de escoamento de 60%.

velocidade de agitação (rpm)	percentual de ácido láctico		
	$X_f$	$X_r$	$Y_e$
65	0,1045	0,0887	0,0369
90	0,1045	0,0901	0,0334
140	0,1045	0,0872	0,0357
190	0,1045	0,0808	0,0432
250	0,1045	0,0773	0,0420

ANEXO C - Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido  
lático-álcool isoamílico

Abaixo encontram-se os dados de equilíbrio para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico obtidos por Pereira (1988), a 25 C e percentagem em massa.

Tabela C1. Dados de equilíbrio para o sistema água-ácido lático-álcool isoamílico.

água		ácido lático		álcool isoamílico	
Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
97,50	9,51	0,00	0,00	2,50	90,49
86,24	12,15	10,91	6,23	2,85	88,97
80,89	13,61	16,00	9,75	3,11	76,64
74,65	16,23	21,77	16,02	3,58	67,75
67,55	19,98	27,60	20,32	4,85	59,70
58,33	25,01	30,61	25,01	11,06	49,98

A curva de regressão linear obtida para a concentração do refinado em equilíbrio com o extrato foi:

$$X_r^* = 1,654 Y_e + 0,161 \quad (ct)$$

onde:

$X_r^*$  é a concentração de refinado no equilíbrio, em massa;

$Y_e$  é a concentração do extrato obtida experimentalmente, em massa.

O coeficiente de correlação é igual a 0,9989 e a regressão foi feita até a concentração de 16% de ácido na fase refinado, a qual englobava toda a faixa de trabalho experimental.

## ANEXO D - Listagem do programa RLMULT.FOR

A listagem do programa computacional RIMULT.FOR é dada abaixo.

RLMULT.FOR foi desenvolvido a partir da análise de regressão linear multivariável para o cálculo das constantes da equação (32).

```

C     ESTE PROGRAMA PODE SER USADO PARA O CALCULO DAS CONSTANTES
C     DE UMA EQUACAO OBTIDA POR REGRESSAO LINEAR MULTIVARIAVEL,
C     A PARTIR DE NUMEROS ADIMENSIONAIS PREVIAMENTE DETERMINADOS
C
C     IMPLICIT REAL*8 (A-H, D-Z)
C     INTEGER V
C     REAL VIS, VR
C     DIMENSION ALIV(60), REY(60),WE(60),FR(60), RA(60), DDCNC(60)
C     DIMENSION EFI(60), DCNC(60), RSA(10), AL(10), VR(10), DN(10)
C     DIMENSION XM(60,10), PP(60), XXI(10),ERRO(60)
C     DIMENSION X(60), S(60), T(60), A(60,70), EEFI(60)
C     OPEN (UNIT = 6, FILE = 'JJJ.DAT', STATUS = 'OLD')
C     OPEN (UNIT = 9, FILE = 'EFIC.DAT', STATUS = 'NEW')
C
C     ENTRE COM A DENSIDADE (G/CM3), TENSAO INERFACIAL
C     (DINA/CM), VISCOSIDADE (G/CMS), COMPRIMENTO DO EXTRATOR (CM),
C     ACELERACAO GRAVIDADE (C/S2) E NUMERO DE VARIAVEIS INDEPENDENTES
C
C     READ (6,*) RO, SIG, VIS, CE, G, V
C
C     ENTRE COM O NUMERO DAS DIFERENTES CONFIGURACOES RELATIVAS
C     AO NUMERO DE DISCOS (NND), AO NUMERO DE RAZAO SOL/ALIM
C     (NRSA), NUMERO DE DIFERENTES AREAS LIVRES (NAL),AO NUMERO
C     DE VELOCIDADES DE ROTACAO TESTADAS (NVR)
C
C     READ (6,*) NND, NRSA, NAL, NVR
C
C     ENTRE COM OS VALORES DAS VELOCIDADES DE ROTACAO
C
C     READ (6,*) (VR(L), L = 1,NVR)
C     DO 1 I = 1,60
C       REY(I) = 0.0
C       WE(I) = 0.0
C       FR(I) = 0.0
C       RA(I) = 0.0

```

```

        ALIV(I) = 0.0
        DDCNC(I) = 0.0
        READ(6,*) EFI(I)
1      CONTINUE
        M = 0
        MN = 0
        DO 3 IJKL = 1, NND
C
C      ENTRE COM OS VALORES DAS RAZOES SOLV/ALIM
C
        READ (6,*) (RSA(JRS), JRS =1,NRSA)
C
C      ENTRE COM O NUMERO DE DISCOS
C
        READ (6,*) DN(IJKL)
        DCNC (IJKL) = DN(IJKL)/(DN(IJKL) + 1.0)
C
C      ENTRE COM AS AREAS LIVRES
C
        READ (6,*) (AL(KAL), KAL = 1,NAL)
        DO 5 J = 1,NRSA
            IF (RSA(J).EQ. 0.0) GOTO 5
            DO 8 K = 1,NAL
                IF (AL(K).EQ. 0.0) GOTO 8
                DO 10 L = 1,NVR
                    M = M + 1
                    IF (EFI(M) .EQ. 0.0) GO TO 10
                    MN = MN + 1
                    REY(MN) = VIS / (VR(L)*RO*CE*CE)
                    WE(MN) = SIG / (VR(L)*VR(L)*RO*(CE**3))
                    FR(MN) = G / (VR(L)*VR(L)*CE)
                    RA(MN) = RSA(J)
                    ALIV(MN) = AL(K)
                    DDCNC(MN) = DCNC(IJKL)
                    EEFI(MN) = EFI(M)

```

```

10     CONTINUE
8     CONTINUE
5     CONTINUE
3     CONTINUE
WRITE(*,*) 'MN=',MN
DO 20 I = 1,MN
    WRITE (*,*) 'REY(',I,')=',REY(I)
    WRITE (*,*) 'WE(',I,')=',WE(I)
    WRITE (*,*) 'FR(',I,')=',FR(I)
    WRITE (*,*) 'RA(',I,')=',RA(I)
    WRITE (*,*) 'ALIV(',I,')=',ALIV(I)
    WRITE (*,*) 'DDCNC(',I,')=',DDCNC(I)
    WRITE (*,*) 'EEFI(',I,')=',EEFI(I)
20    CONTINUE
DO 30 I = 1,MN
    XM(I,1) = LOG(REY(I))
    XM(I,2) = LOG(WE(I))
    XM(I,3) = LOG(FR(I))
    XM(I,4) = LOG(RA(I))
    XM(I,5) = LOG(ALIV(I))
    XM(I,6) = LOG(DDCNC(I))
30    CONTINUE
WRITE (*,*) 'REGRESSAO LINEAR MULTIVARIABEL'
N = MN
TN = N*1.0
X(1) = 1.0
DO 40 I = 1,N
    DO 50 J = 1,V
50     X(J+1) = XM(I,J)
        X(V+2) = LOG(EEFI(I))
        WRITE (*,*) 'XEF(',I,')=',X(V+2)
C
C     FREENCHIMENTO DA MATRIZ USADA NO CALCULO DA CURVA
C
DO 60 K = 1,(V+1)

```

```

        DO 70 L = 1, (V+2)
          A(K,L) = A(K,L) + X(K)*X(L)
          S(K) = A(K,V+2)
70      CONTINUE
60      CONTINUE
        S(V+2) = S(V+2) + X(V+2)**2.0
40      CONTINUE
C
C      CALCULO DA CURVA ATRAVES DA RESOLUCAO DO SISTEMA DE EQUACOES
C      LINEARES DA MATRIZ A(N,M)
C
        DO 80 I = 2, (V+1)
          T(I) = A(I,I)
80      CONTINUE
        DO 90 I = 1, (V+1)
          J=I
          WRITE (*,*) 'A(I,J)=',A(I,J)
110     IF (A(I,J).NE.0.0) GOTO 100
          J = J + 1
          WRITE (*,*) 'J=',J
          IF (J .LE. (V+1)) GOTO 110
          WRITE (*,*) 'SOLUCAO NAO UNICA'
          GOTO 400
100     DO 120 K = 1, (V+2)
          B = A(I,K)
          A(I,K) = A(J,K)
          A(J,K) = B
120     CONTINUE
          Z = 1.0/A(I,I)
          DO 130 K = 1, (V+2)
          A(I,K) = Z*A(I,K)
130     CONTINUE
          DO 140 J = 1, (V+1)
          IF (J. EQ. I) GOTO 140
          Z = (-1.0)*A(J,I)

```