



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

SIMONE DE AVIZ CARDOSO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANA DIFUSIVA POLIMÉRICA PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS**

**BELÉM – PARÁ – BRASIL
2007**

SIMONE DE AVIZ CARDOSO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANA DIFUSIVA POLIMÉRICA PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. João Nazareno Nonato Quaresma

**BELÉM – PARÁ – BRASIL
2007**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

Cardoso, Simone de Aviz

Modelagem e simulação do processo de separação por membrana difusiva polimérica para a extração de metais / Simone de Aviz Cardoso; orientador, João Nazareno Nonato Quaresma. - 2007

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007

1. Membranas (Tecnologia) 2. Separação por membranas 3. Metais- extração 4. Diferenças finitas I. Título


CDD 22 ed. 660.28424


**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR
MEMBRANA DIFUSIVA POLIMÉRICA PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS**

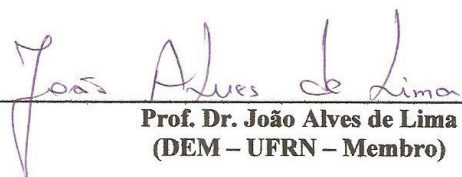
SIMONE DE AVIZ CARDOSO

BANCA EXAMINADORA


Prof. D.Sc. João Nazareno Nonato Quaresma
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)


Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)


Prof. D.Sc. Emanuel Negrão Macêdo
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)


Prof. Dr. João Alves de Lima
(DEM – UFRN – Membro)

DEDICATÓRIA

É com grandes préstimos e carinho que dedico esse estudo:

Primeiramente a Deus, “porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna”. (S. JOÃO, 3:16).

A minha família pela excelente criação que recebi, refletida hoje nesse momento.

A todos os meus amigos que de alguma forma, mesmo que não tenham percebido, contribuíram com este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João Nazareno Nonato Quaresma pelos ensinamentos que a mim foram dados para com este trabalho, e por sua dedicação ao me orientar mais uma vez nessa outra etapa acadêmica.

À Capes pelo incentivo financeiro.

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Simulação de Processos SIMULAB do DEQAL/UFGA por terem estado presentes nos momentos alegres e difíceis no decorrer do meu mestrado.

RESUMO

O processo de extração de metais em membrana polimérica é analisado empregando o método das Linhas-Gear nas equações diferenciais resultantes da modelagem matemática do problema físico. O estudo tem a finalidade de averiguar o comportamento das curvas de extração de metal extraído e a influência dos parâmetros físicos da membrana no processo de extração por membrana, e também analisar, a partir de um estudo paramétrico, a influência dos parâmetros mais importantes do processo, verificando-se assim se o processo de extração se encontra sob controle cinético ou difusivo. A modelagem do problema é realizada assumindo-se a extração dos metais cádmio, Cd (II), ouro, Au (III), e Paládio, Pd (II) sobre a membrana difusiva polimérica Aliquat 336/PVC. Os resultados são então comparados com dados obtidos em trabalhos previamente reportados na literatura, concluindo-se que os mesmos são satisfatórios.

Palavras-chave: Aliquat 336/PVC, cádmio, ouro, paládio, extração, membrana polimérica, Método das Linhas-Gear

ABSTRACT

Metal extraction process using polymeric membranes is analyzed by using the lines-Gear method in the solution of the related equations of specie conservations. The mathematical modeling of the physical problem is done by considering the diffusion process of metals in polymeric membranes in order to extract metals, such as Cd (II), Au (III) and Pd (II) from acid solutions. Therefore, the behavior of concentration profiles of metals to be extracted from the feeding phase is discussed in the light of the influence of relevant parameters in the extraction process, such as, composition and thickness of the membrane, diffusion coefficient and constant extraction. Comparisons with previously reported results in the literature for typical situations are also performed. The obtained results were very satisfactory when they were compared with other found results in the literature.

Keywords: Aliquat 336/PVC, cadmium, gold, palladium, polymeric membrane extraction, lines-Gear method.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.2. SÍNTESE DO TRABALHO	3
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. FUNDAMENTOS SOBRE MEMBRANAS LÍQUIDAS	4
2.1.1. História	4
2.1.2. Definição de membranas	5
2.2. TÓPICOS RELEVANTES	5
2.2.1. Materiais utilizados em membranas (Extratantes)	6
2.2.2. Classificação dos processos de separação por membranas	9
2.2.3. Estrutura das membranas	9
2.2.4. Módulos de membranas comerciais	11
2.2.5. Teoria do transporte em membranas	12
2.3. MEMBRANAS LÍQUIDAS	14
2.3.1. Princípios de separação/Mecanismo de extração	14
2.3.2. Fatores de influência no transporte em membranas líquidas	14
2.3.3. Uso de membranas líquidas na hidrometalurgia	15
2.3.4. Tipos comuns de membranas líquidas	15
2.4. APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA EXTRAÇÃO DE METAIS	16
2.5. EXTRATANTE ALIQUAT 336	17
2.6. ASPECTOS EXPERIMENTAIS	18
2.6.1. Materiais	18
2.6.2. Preparação da membrana	19
2.6.3. Esquema da célula de extração	19
2.6.4. Ensaios	20
2.7. ASPECTOS NUMÉRICOS.....	20
2.7.1 Método das linhas	20
2.7.1.1 Séries de Taylor	21
2.7.1.2 Discretizações	22
2.7.2. O método de Gear: Subrotina DIVPAG da biblioteca IMSL	23
CAPÍTULO 3	25
FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	25
3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	25
3.1. Problema físico de separação de metais	25
3.2. Formulação matemática: Cádmio e Ouro	26
3.3. Formulação matemática: Paládio	35
3.4. Metodologia de solução	36
3.4.1. Discretização para o cádmio e para o ouro	37
3.4.1. Discretização para o paládio	39
CAPÍTULO 4	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. CINÉTICA DE ORDEM $m=1$: CÁDMIO E OURO	42
4.1.1. Cádmio	42
4.1.1.1. Análise de convergência de malha	42
4.1.1.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o cádmio	43

4.1.1.3. Efeito da composição da membrana.....	43
4.1.1.4. Efeito da espessura da membrana.....	44
4.1.1.5. Estudo paramétrico para o cádmio	45
4.1.2. Ouro	50
4.1.2.1. Análise de convergência de malha	50
4.1.2.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o ouro	51
4.1.2.3. Efeito da composição da membrana.....	51
4.1.2.5. Estudo paramétrico para o ouro.....	53
4.2. CINÉTICA DE ORDEM m= 2 (PALÁDIO)	58
4.2.1. Paládio	58
4.2.1.1. Análise de convergência de malha	58
4.2.1.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o paládio.....	59
4.2.1.3. Influência da massa da membrana.....	60
4.2.1.4. Influência da concentração da membrana	61
4.2.1.5. Estudo paramétrico para o paládio	62
CAPÍTULO 5	68
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	68
5.1. CONCLUSÕES	68
5.2. SUGESTÕES	70
REFERÊNCIAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Esquema de um processo de separação por membrana.	5
Figura 2. 2 Estrutura de plastificadores comumente empregados em membranas.	8
Figura 2. 3 Esquema de estrutura de membranas. (a) Membrana porosa; (b) Membrana não-porosa; (c) Membrana carregada.	10
Figura 2. 4 Módulos comerciais comuns de membranas: (a) De pratos; (b) Espiral de quatro folhas; (c) Fibra oca; (d) Tubular; (e) Monolítico.	11
Figura 2. 5 Formatos comuns de membranas: (a) Folha plana assimétrica ou folha fina compósita; (b) Fibra oca tubular; (c) Monolítica.....	12
Figura 2. 6 Esquema experimental da membrana.	19
Figura 3. 1 Esquema de uma célula de extração por membrana. (1) Fase de alimentação, (2) Fase de coleta, (3) Banho termostático, (4) Membrana e (5) Agitadores.....	25
Figura 3. 2 Esquema da metade de uma célula de extração por membrana.	26
Figura 3. 3 Difusão do filme para a membrana.	28
Figura 3. 4. Espécies químicas e suas cinéticas de extração e difusão na membrana.	28
Figura 3. 5. Esquema de difusão na superfície $x = 0$ da membrana.	31
Figura 3. 6. Esquema de difusão na superfície $x = \delta$ da membrana.	32
Figura 3. 7 Esquema de discretização no domínio espacial.	36
Figura 4. 1 Efeito da composição de Aliquat 336 na membrana para a extração de Cd (II)...	44
Figura 4. 2 Efeito da espessura da membrana para a extração de Cd (II).	45
Figura 4. 3 Concentração de cádmio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1}	46
Figura 4. 4 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.	47
Figura 4. 5 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	48
Figura 4. 6 Concentração de cádmio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.	48
Figura 4. 7 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.....	49
Figura 4. 8 Concentração de cádmio como função da difusividade α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	50
Figura 4. 9 Efeito da composição de Aliquat 336 na membrana para a extração de Au (III). 52	

Figura 4. 10 Comportamento da extração de Au (III) em presença de Cu (II).	53
Figura 4. 11 Concentração de ouro como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1}	54
Figura 4. 12 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.	55
Figura 4. 13 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	56
Figura 4. 14 Concentração de ouro como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.....	57
Figura 4. 15 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.	57
Figura 4. 16 Concentração de ouro como função da difusividade α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	58
Figura 4. 17 Influência da massa de membrana sobre a extração de Pd (II).....	61
Figura 4. 18 Influência da concentração da membrana sobre a extração de Pd (II).....	62
Figura 4. 19 Concentração de paládio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1}	63
Figura 4. 20 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.....	64
Figura 4. 21 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	65
Figura 4. 22 Concentração de paládio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.	66
Figura 4. 23 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.....	66
Figura 4. 24 Concentração de paládio como função da difusividade D_A para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Alguns solventes comerciais usados como diluentes no beneficiamento de metais.	7
Tabela 2. 2 Exemplos de alguns extratantes metálicos comuns.	7
Tabela 2. 3 Nome comercial e nomenclatura IUPAC de alguns extratantes utilizados na indústria para recuperação de metais.	8
Tabela 4. 1 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o cádmio.	42
Tabela 4. 2 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do cádmio.	43
Tabela 4. 3 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Cd (II).	43
Tabela 4. 4 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica da extração de Cd (II). .	46
Tabela 4. 5 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o ouro.	50
Tabela 4. 6 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do ouro.	51
Tabela 4. 7 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Au (III).	51
Tabela 4. 8 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Au (III) em presença de Cu (II) em membrana com 50% em Aliquat 336 e diferente concentração ácida.	53
Tabela 4. 9 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica na extração de Au (III). .	54
Tabela 4. 10 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o paládio.	58
Tabela 4. 11 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do paládio.	59
Tabela 4. 12 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).	59
Tabela 4. 13 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica na extração de Pd (II). .	62

NOMENCLATURA

A	Referente ao Aliquat 336
aq	Referente a fase aquosa
AB	Referente ao par iônico
B	Referente ao íon metal-complexo
C	Concentração mol.m ⁻³
C_A	Concentração de A, mol.m ⁻³
C_{AB}	Concentração de AB, mol.m ⁻³
C_B	Concentração de B, mol.m ⁻³
D	Coefficiente de Difusão, m ² .s ⁻¹
D_A	Coefficiente de Difusão de A, m ² .s ⁻¹
D_{AB}	Coefficiente de Difusão de AB, m ² .s ⁻¹
K_{b1}	Constante cinética da reação inversa, m.s ⁻¹ , na posição x = 0
K_{b2}	Constante cinética da reação inversa, m.s ⁻¹ , na posição x = δ
K_{f1}	Constante cinética da reação direta, m.s ⁻¹ , na posição x = 0
K_{f2}	Constante cinética da reação direta, m.s ⁻¹ , na posição x = δ
K_{ex1}	Constante de extração, adimensional, na posição x = 0
K_{ex2}	Constante de extração, adimensional, na posição x = δ
L	Comprimento da célula de extração, m
M	Referente ao metal
m	Ordem da reação reversível elementar
me	Referente à membrana
N_A	Fluxo molar de A, mol. m ² .s ⁻¹
N_{AB}	Fluxo molar de AB, mol. m ² .s ⁻¹
r	Taxa de reação química, mol. m ³ .s ⁻¹
S	Área da superfície da membrana em contato com a solução, m ² .
t	tempo, s
V	Volume da célula de extração, m ³ .

Símbolos gregos

α₁	Termo relacionado com a difusão de A, Adimensional, na posição x = 0
α₂	Termo relacionado com a difusão de A, Adimensional, na posição x = δ
β₁	Termo relacionado com a cinética química, Adimensional, na posição x = 0
β₂	Termo relacionado com a cinética química, Adimensional, na posição x = δ
γ₁	Termo relacionado com a difusão de A, Adimensional, na posição x = 0
γ₂	Termo relacionado com a difusão de A, Adimensional, na posição x = δ
δ	Espessura da membrana, m
η	Comprimento adimensional
ξ	Relação entre D _A e D _{AB} , adimensional.
τ	Tempo adimensional

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O presente capítulo aborda as principais motivações que levaram ao estudo da extração de metais pelo processo de separação em membrana, com a aplicação do método numérico das linhas juntamente com o método de Gear na solução das equações de conservação de espécies, resultantes da modelagem matemática do processo de extração desses metais. Os objetivos pretendidos no presente trabalho e uma síntese dos mesmos são também abordados.

1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Conforme Porter (1990), as técnicas de separação por membranas têm passado de uma simples ferramenta laboratorial para processos em escala industrial com considerável impacto técnico e comercial. Atualmente, membranas vêm sendo empregadas em grande escala para produzir água potável a partir de água do mar por osmose reversa, para tratar efluentes industriais e recuperar constituintes de valor por eletrodialise, remover uréias e outras toxinas da corrente sanguínea por diálise em rins artificiais, e liberar drogas a uma taxa pré-determinada em tratamento médico.

A extração por membrana vem apresentando vantagens importantes sobre o processo de extração por solvente tradicional, devido à não formação de emulsão e neblina. A neblina é um risco direto à saúde, e, dependendo da escala de extração, pode causar considerável poluição ambiental (KOLEV et al., 1997).

Atualmente, sistemas de separação por membranas líquidas têm mostrado ser uma técnica de extração alternativa para metais em soluções diluídas, por apresentar vantagens sobre o processo de extração por solvente convencional, tais como o emprego de quantidade mínima de solvente e o baixo custo de capital (WANG et al., 2000).

Desde os anos 70, quando membranas líquidas foram introduzidas por Li e Shrier (1972), a recuperação e separação de metais por esta técnica alternativa vêm sendo

investigadas por pesquisadores, com uma grande variedade de compostos portadores incorporados na membrana (VALENZUELA et al., 2002).

Segundo Domic (2001), a exploração mineral compreende todas as atividades relacionadas com a extração e sua retirada, desde seu lugar de origem na mina, até seu processamento metalúrgico. Esse processamento usualmente se inicia com uma ou várias etapas de transformação física, como as etapas de cominuição (britagem e moagem) e continua com as etapas de concentração (flotação, gravitacional e magnética), antes de se iniciar os processos químicos próprios da metalurgia extrativa.

Portanto, o conjunto de atividades minerais acima mencionadas altera a configuração geológica natural, aumentando o grau de interação entre o subsolo da crosta terrestre (litosfera) e a biosfera, criando-se então uma grande superfície de contato, que acelera as possíveis interações entre minerais, água, ar e microorganismos. Em consequência desse processo de interação, podem surgir águas ácidas de mina, resíduos sólidos particulados grossos, resíduos líquidos com teor de reativos, gases e partículas em suspensão.

Por essas razões e outras, que se vê o processo de extração por membrana como um processo de extração de metal alternativo e promissor para o Estado do Pará, devido à vasta aplicabilidade que poderá ser dada para contribuir com os problemas, seja de questão ambiental ou não, relacionados com a exploração mineral no estado.

Assim, esse trabalho tem o objetivo de adquirir conhecimentos acerca desse processo.

Para alcançar este conhecimento torna-se necessário determinar parâmetros físico-químicos deste processo e investigar a influência desses sobre o mesmo. Para isso faz-se necessário realizar um estudo da modelagem matemática do problema físico de separação de metais em membrana difusiva polimérica. E assim determinar o comportamento das curvas de concentração dos metais a serem extraídos na fase de alimentação e a influência dos parâmetros relevantes na extração, tais como, composição da membrana, espessura da membrana, coeficiente de difusão e constante de extração.

Neste contexto, o presente trabalho também objetiva-se principalmente apresentar a implementação de um código computacional genérico capaz de solucionar o sistema de equações diferenciais, provenientes da conservação de espécies, aplicadas à modelagem matemática do processo de extração de metais em membranas difusivas poliméricas, utilizando-se o Método Numérico das linhas na variável espacial juntamente com o Método de Gear na variável temporal.

1.2. SÍNTESE DO TRABALHO

O presente capítulo apresenta as motivações e os objetivos do estudo do processo de extração de metais por membrana.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, onde são abordados os aspectos gerais a respeito do processo de extração por membrana, assim como, as contribuições realizadas sobre a extração de metais por este processo. Também é apresentada uma abordagem sucinta sobre a membrana Aliquat 336; os aspectos experimentais para o processo de separação por membranas; uma apresentação básica da formulação matemática do processo de extração, e por fim, mostra uma abordagem resumida do método das linhas, bem como do Método de Gear.

O Capítulo 3 enfatiza a modelagem matemática do problema, onde se apresenta a formulação matemática do problema, as hipóteses adotadas e a metodologia de solução.

As análises dos resultados e suas discussões são apresentadas no Capítulo 4.

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do presente trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica, na qual serão abordados os aspectos gerais a respeito do processo de extração em membrana líquida, assim como as contribuições realizadas sobre a extração de metais por este processo. Posteriormente, apresenta-se uma abordagem sobre a membrana Aliquat 336; os aspectos experimentais para o processo de separação em membranas; uma apresentação sucinta da formulação matemática do processo de extração em questão e, finalmente, uma abordagem sobre o Método das linhas e o Método de Gear.

2.1. FUNDAMENTOS SOBRE MEMBRANAS LÍQUIDAS

2.1.1. História

Segundo Lonsdale (1982), se tem conhecimento do uso de membranas como processo de separação há mais de 100 anos. Aplicações em larga escala apareceram somente nos últimos 50 anos (SEADER e HANLEY, 1998).

Atualmente, a separação por membrana vem sendo uma emergente e promissora operação unitária em substituição ao processo de separação por extração por solvente.

Entretanto, este trabalho focará sua atenção no estudo de membranas líquidas na extração de metais. O processo de separação de misturas usando membranas semipermeáveis tem sido um objeto de estudo contínuo (ROUSSEAU, 1987).

Li (1968) inventou membranas líquidas e patenteou-as. Deve-se a esse autor a conquista desta responsabilidade pela sintetização de uma membrana com necessária área superficial sem a necessidade de um mecanismo de suporte no mecanismo de separação por membrana.

Por volta de 1963, a **Indústria Mills Chemicals** patenteou a primeira resina orgânica líquida capaz de extrair cobre na forma comercial. Foi então a partir do termo em inglês “**Liquid Ion Exchange**” e do ano de sua apresentação comercial que passou a se chamar de

LIX63 (DOMIC, 2001). E daí então muitos outros extratantes para o cobre foram desenvolvidos a partir do **LIX 63** com formulações melhoradas.

2.1.2. Definição de membranas

Segundo Seader e Henley (1998), um processo de separação por membrana é definido como uma alimentação que consiste de uma mistura de dois ou mais componentes parcialmente separados por uma barreira semipermeável (membrana) através da qual uma ou mais espécies se movimenta mais rápida que uma ou outra espécie.

Porter (1990) define membrana como uma estrutura sintética semelhante a uma barreira, a qual separa duas fases, e assim, restringe o transporte de muitas espécies químicas de forma específica e transporta através da mesma de forma seletiva para outras espécies químicas.

Portanto, as membranas têm essa capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente e retendo outros, sendo então uma barreira permeável e seletiva. A Figura 2.1 mostra um esquema da separação por membrana.

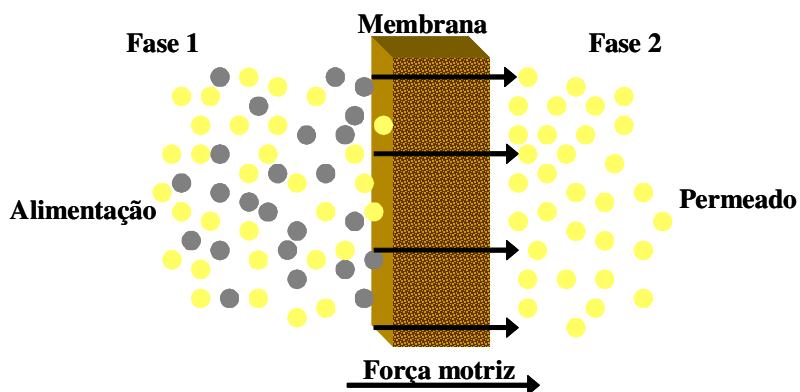


Figura 2. 1 Esquema de um processo de separação por membrana.

2.2. TÓPICOS RELEVANTES

Com o propósito de se ter um conhecimento acerca da separação por membranas, este tópico discutirá os tipos, classificação, estrutura e materiais de membranas, modelos e a teoria do transporte em membranas. Uma ênfase maior será dada à separação por membrana líquida polimérica para a extração de metais.

2.2.1. Materiais utilizados em membranas (Extratantes)

Conforme Seader e Hanley (1998), todos os processos de sintetização industrial de membranas são feitos a partir de polímeros sintéticos ou naturais. Os polímeros naturais são derivados a partir de borracha, celulose e outros; enquanto uma variedade de polímeros sintéticos é desenvolvida e comercializada desde 1930.

Durante a extração de um íon metálico de interesse de uma solução aquosa por um solvente orgânico a reação química de extração é seguida da formação de uma espécie solúvel na fase orgânica (íon complexado), já que o sal do metal na fase aquosa é insolúvel no reagente orgânico, portanto este processo de separação requer a introdução de um reagente, muitas vezes chamado de extratante. Entretanto, em muitos casos, uma espécie orgânica inerte, chamada de diluente, é adicionada aos extratantes com o propósito de conferir uma viscosidade mais baixa, já que os mesmos apresentam elevadas viscosidades. A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de diluentes no processo de extração de metais. Outros compostos orgânicos, chamados modificadores, também são empregados com o objetivo de prevenir a formação de fase orgânica muito viscosa ou sólida.

Estes compostos adicionais aos extratantes podem modificar a cinética de extração como também o equilíbrio, reduzir a solubilidade aquosa do extratante, e permitir flexibilidade na razão de contato entre fases no contato com o equipamento no caso da extração por solventes (ROUSSEAU, 1987). A estrutura química de alguns extratantes comuns é mostrada na Tabela 2.2.

Características essenciais dos extratantes orgânicos para fins hidrometalúrgicos são:

- Seletividade máxima possível em extrair o metal de interesse;
- Apresentar fácil regeneração em suas características físico-químicas para uma possível reutilização;
- Ser o mais imiscível possível nas soluções aquosas que contêm o metal de interesse;
- Ser quimicamente estável frente ao ataque de ambientes ácidos ou alcalinos;
- Não ser tóxico, inflamável, cancerígeno, volátil nem ser agente contaminante;
- Não ser capaz de transferir espécies nocivas além do metal de interesse;
- Deve ter um custo econômico aceitável.

Tabela 2. 1 Alguns solventes comerciais usados como diluentes no beneficiamento de metais.

Solvente	Composição (%)			
	Parafínica	Outra	Naftênica	Aromática
Solvente de troca iônica Chevron	52,3		33,3	14,4
CycloSol 63		1,5		98,5
Escaid 100		80		20
Escaid 110		99,7		0,3
Shell 140	45		49	6
Shellsol R		17,5		82,5

FONTE: (ROUSSEAU, 1987).

Tabela 2. 2 Exemplos de alguns extratantes metálicos comuns.

Extratante	Nome tradicional	Estrutura química	Peso molecular (g/mol)
Tri-butil-fosfato	TPB	$\begin{array}{c} \text{R O} \\ \diagdown \\ \text{R O} \text{---} \text{P} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R O} \end{array}$ $\text{R[=]CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{---}$	266
Tri-octil-Oxido de fosfina	TOPO	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R} \text{---} \text{P} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R[=]CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{---}$	386
Ácido 2-Di-etil-Hexil-fosfórico	DEHPA	$\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R-O} \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{R[=]CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2\text{---}$	322
Cloreto de tri-octil-metil amônia	Adogen 464 ^c Aliquat 36 ^b	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R} \text{---} \text{N} \text{---} \text{RCl} \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R[=]CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{---}$	353
Hidroxina	LIX 63 ^b	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CHCH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HON} \quad \text{OH} \end{array}$	257

^b Corporação Henkel. ^c Corporação Sherex.

FONTE: (ROUSSEAU, 1987).

Há outra classe de reagentes que são adicionados aos extratantes: são os plastificadores, que são usados freqüentemente para aumentar o fluxo, a flexibilidade e a sensibilidade do metal na membrana. Os plastificadores têm a função de penetrar entre as moléculas poliméricas e neutralizar os grupos polares dos polímeros com seus próprios grupos polares ou somente aumentar a distância entre as moléculas poliméricas e conseqüentemente reduzir as forças intermoleculares (SEARS e DARBY, 1982). A Figura 2.2 apresenta a estrutura de alguns plastificadores utilizados em membranas.

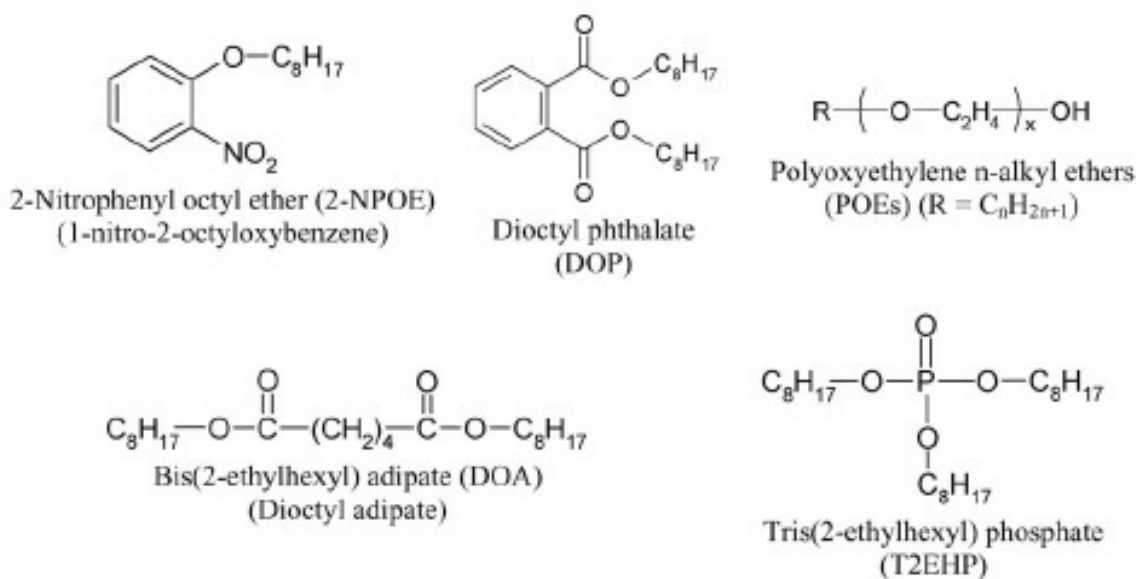


Figura 2. 2 Estrutura de plastificadores comumente empregados em membranas.
FONTE: (NGHIEM et al., 2006).

A Tabela 2.3 mostra alguns extratantes comerciais na recuperação de metais utilizados pelas indústrias de beneficiamento de metais.

Tabela 2. 3 Nome comercial e nomenclatura IUPAC de alguns extratantes utilizados na indústria para recuperação de metais.

Nome comercial	Nomenclatura IUPAC
Alamine 336	Tricapriplamina
Cyanex 272	Ácido di-2,4,4-trimetil-pentil-fosfínico
LIX 70	Oxina de 2-hidroxi-3-cloro-5-nonil-benzofenona
MIBK	Metil-isso-butyl-cetona
TOPO	Óxido de tri-n-octilfosfina

FONTE: (DOMIC, 2001)

2.2.2. Classificação dos processos de separação por membranas

Geankoplis (2003) classificou os processos de separação por membranas da seguinte forma:

- i. **Difusão gasosa em sólido poroso.** Neste tipo uma fase gasosa está presente nos dois lados da membrana, os quais são separados por uma barreira (membrana porosa sólida). A taxa de difusão molecular referente ao movimento das várias moléculas gasosas depende do tamanho dos poros e do peso molecular dos gases.
- ii. **Permeação líquida ou diálise.** Neste caso, pequenas quantidades de soluto na fase aquosa se difundem facilmente devido ao gradiente de pressão entre a membrana porosa e a segunda fase líquida ou gasosa.
- iii. **Permeação gasosa em membrana.** A membrana neste tipo de processo é usualmente um polímero. O soluto gasoso primeiramente se dissolve na membrana e então difunde no sólido para a outra fase gasosa.
- iv. **Osmose reversa.** Uma membrana, a qual impede a passagem de um soluto de peso molecular baixo, é colocada entre a solução soluto-solvente e um solvente puro. O solvente se difunde na solução por osmose imposta por um gradiente de pressão.
- v. **Ultrafiltração.** Para este caso, a pressão é utilizada para se alcançar uma separação de moléculas por meio de uma membrana polimérica semipermeável.
- vi. **Microfiltração.** Na microfiltração, a pressão aplicada através da membrana é empregada para separar micropartículas do fluido, as quais são usualmente maiores que aquelas da ultrafiltração.
- vii. **Cromatografia de permeação em gel.** Os poros do gel retardam a difusão de solutos que apresentam elevados pesos moleculares.

2.2.3. Estrutura das membranas

A estrutura das membranas consiste de três tipos básicos:

- i. **Membrana Porosa.** São membranas que apresentam poros geralmente com 0,1 a 10 μm em tamanho, os quais são determinantes na etapa de separação. Uma membrana

microporosa é aquela que apresenta poros com tamanhos na faixa de 50 a 500 angstroms.

- ii. **Membranas Não Porosas.** São aquelas que não possuem poros macroscópicos em sua estrutura. O transporte de espécies através da mesma é determinado pelo mecanismo de difusão provocado por uma força motriz (diferença de concentração, pressão, solubilidade ou difusividade).
- iii. **Membrana Carregada.** A separação se faz por meio de uma molécula carregadora que transporta o componente desejado através da membrana. Isso se deve ao fato de que a molécula carregadora apresenta uma seletividade específica a um componente desejado ou um grupo de componentes presentes na fase de alimentação.

A Figura 2.3 a seguir representa um esquema com os três tipos básico de estruturas de membranas:

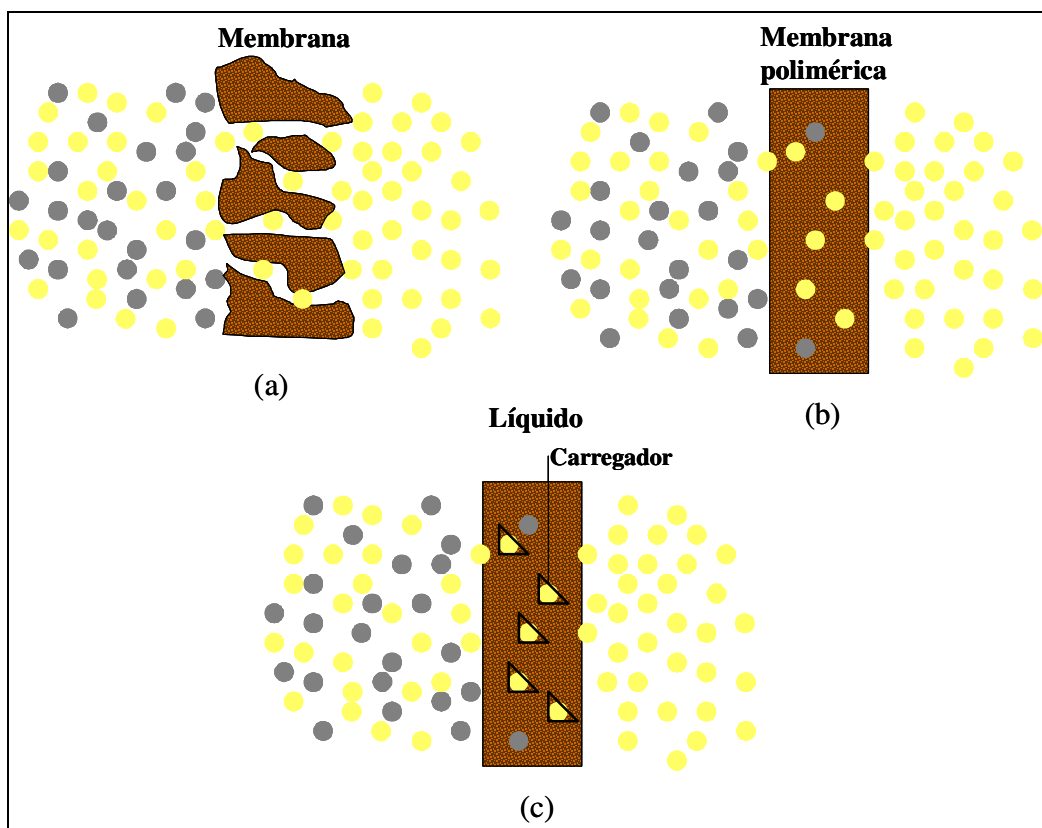


Figura 2. 3 Esquema de estrutura de membranas. (a) Membrana porosa; (b) Membrana não-porosa; (c) Membrana carregada.

2.2.4. Módulos de membranas comerciais

Os formatos de membranas são mostrados nas Figuras 2.4 e 2.5, os quais podem ser incorporados em módulos de cartuchos ou em compactos comerciais.

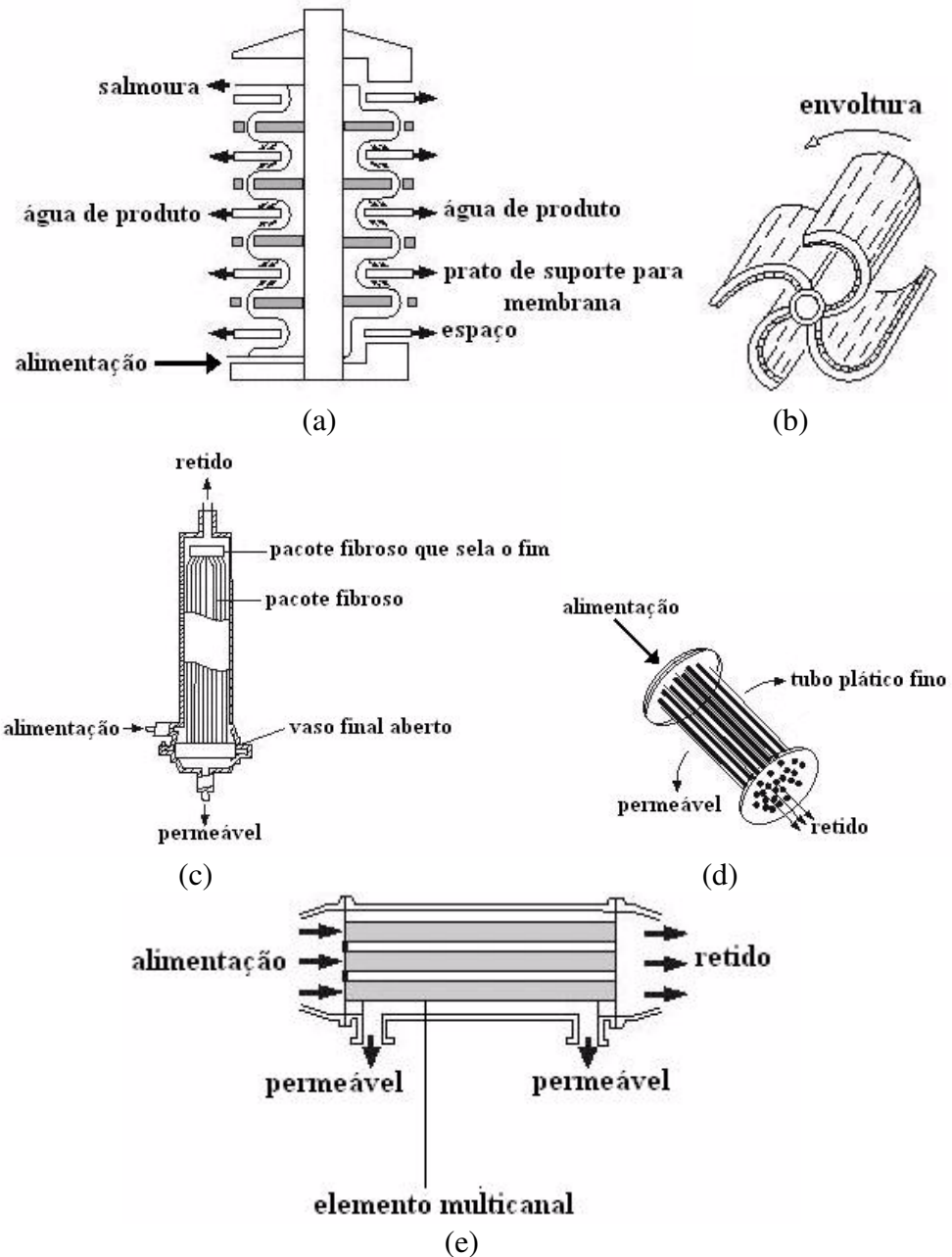


Figura 2. 4 Módulos comerciais comuns de membranas: (a) De pratos; (b) Espiral de quatro folhas; (c) Fibra oca; (d) Tubular; (e) Monolítico.

FONTE: (SEADER e HENLEY, 1998).

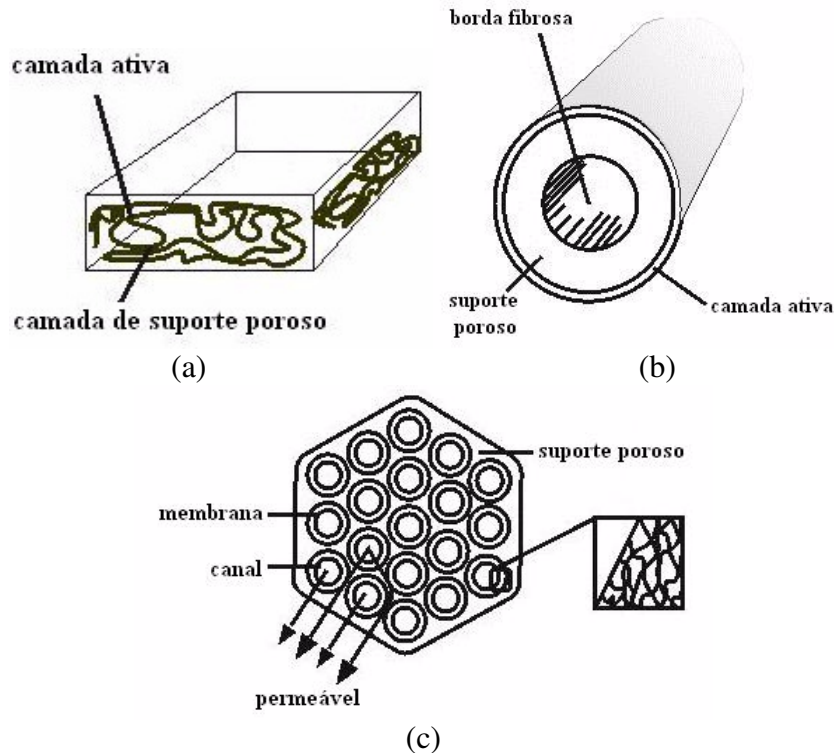


Figura 2. 5 Formatos comuns de membranas: (a) Folha plana assimétrica ou folha fina compósita; (b) Fibra oca tubular; (c) Monolítica.

FONTE: (SEADER e HENLEY, 1998).

2.2.5. Teoria do transporte em membranas

Dependendo da aplicação que se pretende dar a um dado tipo ou modelo de membrana, o cálculo da área necessária e da permeabilidade obtida é baseado em dados de laboratório que a partir daí então se poderá conduzir a seleção da membrana apropriada, por isso é tão importante conhecer a natureza do transporte na membrana.

Com a atenção voltada para membranas líquidas, atualmente vem se alcançando continuamente progressos na modelagem matemática do transporte de massa em membranas. Tais estudos são importantes para o entendimento dos parâmetros que controlam a taxa e a capacidade de extração dessas membranas. A seguir são enfatizados alguns destes estudos.

Ho et al. (1982) e Stroeve e Varanasi (1982) desenvolveram uma modelagem matemática sofisticada em transporte de membrana fluida. Tais modelos são de grande interesse teórico e forneceram importantes idéias sobre muitos parâmetros de transporte que afetam o processo, como a taxa e a eficiência do processo de separação por membrana.

Vincent e Guidal (2001) estudaram a extração de Cr (VI) empregando o extratante Aliquat 336 em membrana de módulo fibroso feita de quitosana. O pH da solução foi o

parâmetro chave para o estudo da eficiência de extração. A cinética química e o equilíbrio foram controlados pela concentração de diluente empregado.

Subba Rao et al. (2002) estudaram o efeito da concentração de Aliquat 336 no transporte em meio clorídrico através de membrana líquida suportada (SLM). Foram realizados os estudos sobre a influência da concentração de íons portadores, comportamento da concentração de ácido clorídrico com e sem modificador de fase.

Yang et al. (2002) conduziram um estudo sobre a separação de zircônio e háfnio empregando um sistema de membrana líquida suportada em módulos de fibra-oca. Os portadores usados foram tri-n-octil-amina e tri-octil-metil-amônio. Os autores fizeram um levantamento sobre a influência da concentração de HCl (ácido clorídrico), comprimento da fibra e taxa de escoamento aquoso.

Kejun et al. (2004) estudaram a extração de ouro presente em soluções de tiosulfato empregando o extratante tri-octil-metil-amônio-cloreto (TOMAC) sem e com o ajuste do pH e outros parâmetros, dentre eles, as concentrações de ouro, de tiosulfato, de íons cúricos, de extratante, de diluente e do tempo de retenção. Assim, avaliaram a capacidade e a seletividade de enriquecimento do extratante para o ouro.

Fontàs et al. (2005) conduziram um estudo sobre o transporte de platina (IV) em membranas SLM e PPM (membrana polimérica plastificada) empregando em ambas o íon portador Aliquat 336. Os estudos realizados foram: a influência do volume de plastificador, concentração do íon portador, espessura da membrana e o efeito da temperatura sobre o fluxo metálico.

Wang e Shen (2005) fizeram uma análise da estabilidade física e química da membrana polimérica Aliquat 336/PVC em processos de extração por membrana de cádmio e cobre presentes em soluções de HCl. Neste estudo, se mostrou a capacidade de extração, a estabilidade física e química antes e após a extração, ou seja, foi feito um levantamento sobre a deteriorização da membrana.

Kozłowski e Walkowiak (2005) descreveram a aplicabilidade de membranas líquidas suportadas (SLM) e membranas de inclusão polimérica (PIM) no transporte de Cr (VI), presentes em soluções clorídricas e também em solução de NaOH, utilizando aminas como íons portadores (sais de aminas terciárias e quaternárias). Estudaram os valores do coeficiente de permeabilidade do Cr (VI) nestas membranas.

2.3. MEMBRANAS LÍQUIDAS

O processo de separação por membranas empregando membranas semipermeáveis atualmente vem sendo objeto de estudo, entretanto não se tem encontrado muito sucesso a respeito de aplicações industriais, sugerindo o interesse prático na aplicação de métodos analíticos de análise química, pois as membranas poliméricas de uso industrial mais comum têm mostrado baixos fluxos e seletividades. Como alternativa, vem se fazendo uso de membranas em filmes líquidos, as quais apresentam altas seletividades e, portanto são bem mais seletivas que as membranas poliméricas semipermeáveis. A seguir é feita uma breve descrição das características destes tipos de membranas.

2.3.1. Princípios de separação/Mecanismo de extração

Há uma variedade de mecanismos que descrevem o transporte em membranas conforme o tipo de extratante utilizado na membrana e o tipo de membrana.

2.3.2. Fatores de influência no transporte em membranas líquidas

- Solubilidade do soluto na fase orgânica;
- Viscosidade da emulsão;
- Tempo de contato com a membrana;
- Estabilidade da membrana;
- Tamanho das microgotículas da emulsão;
- Tipo de membranas;
- Concentração e tipo de surfactantes;
- Força iônica do meio;
- Condições de operação do processo, como por exemplo, a temperatura do meio.

2.3.3. Uso de membranas líquidas na hidrometalurgia

Rousseau (1987) mencionou que a utilização da separação por membrana em hidrometalurgia advém à substituição do processo de extração por solventes no beneficiamento de metais por apresentar muitas vantagens sobre este último conforme:

- i. Extração simultânea e esgotamento numa operação simples; isso evita habituais limitações de equilíbrios da extração por solvente;
- ii. Bom carregamento da fase de enriquecimento; isto se deve como conseqüência da extração simultânea e sem problemas de equilíbrios de extração;
- iii. Em conseqüência do bom carregamento da fase de enriquecimento, uma menor quantidade de reagentes é necessária;
- iv. Dependência sobre a temperatura de reação reduzida, em razão da extração simultânea sem habituais limitações de equilíbrio de extração.

Os princípios da química da extração por solventes podem ser aplicados na química da separação por membrana, entretanto a química da separação por membrana supera facilmente a da extração por solventes conforme acima citado.

2.3.4. Tipos comuns de membranas líquidas

Os sistemas de membrana líquida consistem de uma barreira líquida entre a fase de alimentação e a fase de recolhimento. É relativamente fácil formar uma camada de filme fluido pra esse tipo de membrana, entretanto, é difícil manter, controlar este filme e as propriedades durante o processo de transferência de massa (PORTER, 1990).

Conforme Porter (1990), os tipos mais importantes de membranas líquidas são conforme:

Membrana líquida suportada - Neste tipo de membrana, a barreira material líquida seletiva é estabilizada como um filme fino com um surfactante numa mistura tipo emulsão. Tem preparação extremamente simples.

Membrana líquida sem suporte - Neste caso, uma barreira bem fina sem suporte pode ser obtida, quando o material seletivo da membrana é estabilizado por um surfactante apropriado numa emulsão aquosa.

2.4. APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA EXTRAÇÃO DE METAIS

Breembroek et al. (1998), Juang et al. (2004) e Argiropoulos et al. (1998) investigaram a possibilidade da aplicação de membranas líquidas suportadas na extração de metais como cádmio, zinco e cobre em soluções ácidas.

Kolev et al. (2000) e Wang et al. (2000) estudaram a eficiência de extração de paládio (II), cobre (II) e cádmio (II) em solução de ácido clorídrico utilizando membranas líquidas poliméricas.

Kolev et al. (2000), ao estudar um modelo de extração de paládio em solução de ácido clorídrico empregando a membrana polimérica Aliquat 336/PVC, ajustaram seu modelo aos dados experimentais da extração com a finalidade de obter os valores das constantes físico-químicas (coeficiente de difusão e constantes cinéticas).

Wang et al. (2000), preocupando-se em descrever a influência de determinada membrana polimérica na extração de cobre e cádmio, aplicaram um modelo em que o mecanismo de extração era governado pela cinética química nas extremidades da membrana e pela difusão na membrana. Os resultados alcançados foram ajustados aos valores experimentais para fornecer os valores dos coeficientes de difusão e as constantes cinéticas da reação de complexação entre a espécie extratante (Aliquat 336) e o metal extraído.

Kolev et al. (2000) desenvolveram um estudo teórico e experimental da extração de paládio (II) em soluções ácidas clorídricas através de membrana polimérica de Aliquat 336/PVC. O modelo foi ajustado com os dados obtidos na extração experimental através de um modelo matemático que determina os valores dos parâmetros do processo.

Juang et al. (2004) discutiram sobre a análise da extração de Zn (II) e Cd (II) presente em meio clorídrico através de uma membrana líquida suportada (SLM) com Aliquat 336, baseando-se em modelos de equilíbrio termodinâmico. Foram discutidos os fatores de separação de Cd (II) sobre Zn (II) em estados de equilíbrio e não-equilíbrio.

Alonso e Pantelides (1996) fizeram uma modelagem e simulação computacional de processos com membranas porosas integradas para o enriquecimento de Cr (VI) com Aliquat

336. A modelagem e simulação de uma planta para a remoção e enriquecimento do Cr (VI) foram feitas em módulo de membrana fibrosa.

Juang e Huang (2000) descreveram a extração de Cu (II) presente em solução aquosa ácida de etileno-di-amina-tetra-acético (EDTA) com Aliquat 3336 através de membrana fibrosa oca. O modelo matemático proposto considerou a difusão na camada aquosa, a difusão na membrana e a difusão na camada orgânica.

Asai et al. (2006) descreveram a preparação de Aliquat 336 em membrana porosa impregnada. O estudo foi feito com cloreto de paládio dissolvido em ácido clorídrico que então foi forçado a permear através dos poros da membrana de Aliquat 336 e assim efetuar os estudos de adsorção e impregnação na membrana.

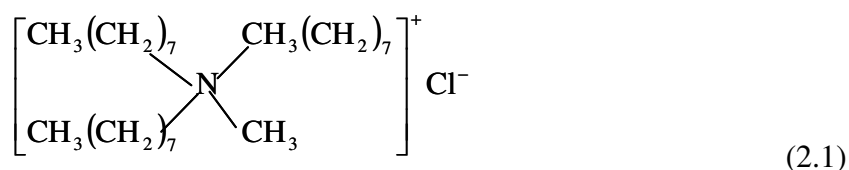
2.5. EXTRATANTE ALIQUAT 336

Aliquat 336, também conhecido como metil-tri-octil-amônio clorídrico é um sal de amônia quaternária insolúvel em água feito pela metilação da mistura tri octil/decil amina, o qual é capaz de formar óleos de sais solúveis de espécies aniônicas e neutras ou pH levemente alcalino.

É um líquido viscoso laranja que causa fraqueza muscular e respiratória, depressão e diarreia, se não for manuseado corretamente, porém é um excelente agente complexante de metais pesados em solução.

O Aliquat 336 é bastante utilizado na preparação de membranas líquidas. Neste caso é formada uma variedade de associações complexas aniônicas, empregando-o como um íon de amônio quaternário. É também muito útil como ferramenta analítica em atividades orgânicas e bioquímicas.

Quimicamente, o Aliquat 336 é composto de uma molécula catiônica orgânica grande associada com íon cloreto na forma:



Podem-se destacar algumas aplicações do Aliquat 336, quais sejam:

- i. Na extração por solventes, tem aplicação na recuperação ou purificação dos íons complexos de cádmio, cobalto, ouro, molibdênio, terrosos raros, tungstênio, urânio, vanádio e zinco, e também em purificações ácidas;
- ii. Promotor de adesão e superfície de apoio e cura para elastômeros de fluorocarbonos;
- iii. Descolorização e desodorização de caldos fermentativos;
- iv. Para o tratamento de água vem sendo empregado com sucesso para recuperar sais ácidos/ácidos ou para remover certos metais pesados de efluentes. Tem utilização também no controle de espumação durante o tratamento de efluentes que apresentam surfactantes aniônicos.

2.6. ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Em relação aos aspectos experimentais que possibilitam a realização de uma simulação do problema similar ao estudo do presente trabalho, é requerido o emprego das seguintes etapas para uma posterior realização prática, com o intuito de gerar dados de interesse experimental.

2.6.1. Materiais

- Extratante Aliquat 336;
- Mistura de cloreto de amônia quaternária;
- Octanol e decanol;
- Ácido clorídrico concentrado;
- Água destilada;
- Sais de cloreto dos metais de estudo;
- PVC;
- Tetra-hidrofurano (THF);
- Prato plano de vidro (diâmetro de 7 cm);
- Microscópio;
- 1 Termômetro;

- 1 cuba de vidro separada em dois compartimentos (410 ml) ;
- 1 cuba de vidro (1000 ml);
- 2 agitadores;
- Cronômetro;
- Paquímetro;
- Ph metro;
- Espectrometria de absorção atômica (AAS);
- Balança analítica.

2.6.2. Preparação da membrana

Dissolve-se uma quantidade conhecida de PVC e Aliquat 336 em tetra-hidrofurano, THF (10-20 ml), a solução obtida é colocada num prato de vidro plano. Então, espera-se que o THF evapore no intervalo de uma noite, ou seja, deve-se esperar uma mudança de coloração de branco para amarelo empaldecido, flexível e transparente. A membrana formada é então retirada do prato e colocada na célula de extração.

2.6.3. Esquema da célula de extração

Para a realização dos ensaios, o seguinte esquema experimental (Figura 2.6) a partir de componentes convencionais de laboratório é proposto:

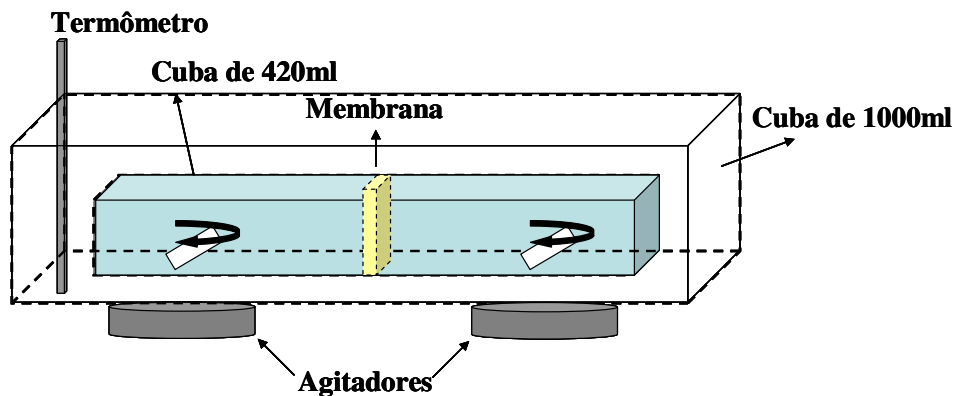


Figura 2. 6 Esquema experimental da membrana.

2.6.4. Ensaios

Uma solução aquosa do metal é colocada em cada compartimento da célula de extração, no primeiro compartimento uma solução aquosa concentrada do metal e no segundo uma solução diluída. A extração pode ser monitorada tomando alíquotas de 1 ml de cada compartimento em determinado intervalo de tempo, e esse volume de 1 ml retirado de cada meia célula é repostado com 1 ml de água deionizada. A determinação do metal presente na alíquota é feita empregando um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS). As alíquotas removidas são depois recolocadas em cada compartimento da célula.

2.7. ASPECTOS NUMÉRICOS

2.7.1 Método das linhas

Pinto e Lage (2001) definiram o método das linhas como a técnica numérica que consiste na discretização parcial de uma equação diferencial parcial, na qual todas as coordenadas, com exceção de uma, são discretizadas. Assim, a coordenada que não é discretizada deve aparecer apenas como uma derivada primeira, isto é, a equação diferencial parcial é de primeira ordem em relação a esta coordenada (PINTO e LAGE, 2001).

O método das linhas é simples de formular, em relação aos outros métodos de solução numérica, e pode ser estendido para problemas de duas ou três dimensões e requer pouco esforço computacional quando comparado com outros métodos de solução numérica.

Para se utilizar o método das linhas na solução de uma equação diferencial sujeita a um dado domínio, o domínio do problema é discretizado ao ponto que os valores das variáveis dependentes desconhecidas são considerados somente a um número finito de nós da região do domínio, como todo método numérico.

Neste trabalho as discretizações das derivadas parciais são feitas empregando expansões em séries de Taylor.

2.7.1.1 Séries de Taylor

O método das linhas discretizado em séries de Taylor remete a idéia de uma derivação que pode ser introduzida pela definição de derivada de uma função $F(x, y)$ em $x = x_0$ e $y = y_0$ como:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{F(x_0 + \Delta x, y_0) - F(x_0, y_0)}{\Delta x} \quad (2.2)$$

O uso das expansões em séries de Taylor é base padrão para o desenvolvimento das derivações discretizadas. Considerando uma expansão em série de Taylor de uma função $f(x)$ sobre um ponto x_0 progressivo e regressivo na direção do eixo x , tem-se:

$$\begin{aligned} f(x_0 + \Delta x) &= f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_0 \frac{\Delta x^2}{2!} + \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_0 \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \\ f(x_0 - \Delta x) &= f(x_0) - \left. \frac{df}{dx} \right|_0 \Delta x + \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_0 \frac{\Delta x^2}{2!} - \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_0 \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (2.3 \text{ a, b})$$

Estas duas expressões formam a base para o desenvolvimento do método das linhas para a primeira derivada df/dx . Rearranjando as equações acima, tem-se a aproximação progressiva e regressiva para a primeira derivada, respectivamente, como:

$$\begin{aligned} \left. \frac{df}{dx} \right|_0 &= \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x} + \vartheta(\Delta x) && \text{(aproximação progressiva)} \\ \left. \frac{df}{dx} \right|_0 &= \frac{f(x_0) - f(x_0 - \Delta x)}{\Delta x} + \vartheta(\Delta x) && \text{(aproximação regressiva)} \end{aligned} \quad (2.4 \text{ a, b})$$

onde $\vartheta(\Delta x)$ denota a ordem do erro de truncamento associado com a aproximação por discretização.

Subtraindo a aproximação progressiva da regressiva, tem-se a aproximação da diferença central que é definida como:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_0 = \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0 - \Delta x)}{2\Delta x} + \vartheta(\Delta x)^2 \quad \text{(aproximação central)} \quad (2.5)$$

Uma análise do erro de truncamento associado com a aproximação central revela que a aproximação é de segunda ordem em Δx , portanto é uma aproximação que apresenta mais acurácia do que as diferenças progressivas e regressivas.

2.7.1.2 Discretizações

A partir da expansão da série de Taylor, é apresentado um resumo da primeira e da segunda ordem das derivadas de $f(x)$ para as diferenças progressivas, regressivas e centrais que são empregadas no presente trabalho para se fazer a discretização no domínio do espaço do problema em questão, considerando uma malha unidimensional em que os pontos estão uniformemente espaçados de $x_i - x_{i-1} = \Delta x$. Então se tem:

1. Aproximações de primeira ordem

- Adiantadas

$$\begin{aligned}\frac{df}{dx}\Big|_i &= \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x) \\ \frac{d^2f}{dx^2}\Big|_i &= \frac{-f_i + 2f_{i+1} + f_{i+2}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x) \\ \frac{d^3f}{dx^3}\Big|_i &= \frac{-f_i + 3f_{i+1} - 3f_{i+2} + f_{i+3}}{(\Delta x)^3} + \mathcal{O}(\Delta x)\end{aligned}\tag{2.6 a-c}$$

- Atrasadas

$$\begin{aligned}\frac{df}{dx}\Big|_i &= \frac{-f_{i-1} + f_i}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x) \\ \frac{d^2f}{dx^2}\Big|_i &= \frac{f_i - 2f_{i-1} + f_{i-2}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x) \\ \frac{d^3f}{dx^3}\Big|_i &= \frac{f_i - 3f_{i-1} + 3f_{i-2} - f_{i-3}}{(\Delta x)^3} + \mathcal{O}(\Delta x)\end{aligned}\tag{2.7 a-c}$$

2. Aproximações de segunda ordem

- Adiantadas

$$\begin{aligned}\left. \frac{df}{dx} \right|_i &= \frac{-3f_i + 4f_{i+1} - f_{i+2}}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i &= \frac{-2f_i - 5f_{i+1} + 4f_{i+2} - f_{i+3}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_i &= \frac{-5f_i + 18f_{i+1} - 24f_{i+2} + 14f_{i+3} - 3f_{i+4}}{2(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2\end{aligned}\quad (2.8 \text{ a-c})$$

- Atrasadas

$$\begin{aligned}\left. \frac{df}{dx} \right|_i &= \frac{3f_i - 4f_{i+1} + f_{i+2}}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i &= \frac{2f_i - 5f_{i-1} + 4f_{i-2} - f_{i-3}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_i &= \frac{5f_i - 18f_{i-1} + 24f_{i-2} - 14f_{i-3} + 3f_{i-4}}{2(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2\end{aligned}\quad (2.9 \text{ a-c})$$

- Centrais

$$\begin{aligned}\left. \frac{df}{dx} \right|_i &= \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_i &= \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x)^2 \\ \left. \frac{d^3f}{dx^3} \right|_i &= \frac{f_{i+2} - 2f_{i+1} + 2f_{i-1} - f_{i-2}}{2(\Delta x)^3} + \mathcal{O}(\Delta x)^2\end{aligned}\quad (2.10 \text{ a-c})$$

2.7.2. O método de Gear: Subrotina DIVPAG da biblioteca IMSL

É uma subrotina da biblioteca **IMSL** (1991) que soluciona um problema de valor inicial de equações diferenciais empregando o método Adams-Moulton ou o método BDF de Gear.

A sub-rotina DIVPAG soluciona um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem da forma $y' = f(t,y)$ ou $Ay' = f(t,y)$ com condições iniciais, onde A é uma matriz quadrada não-singular de ordem N . Duas classes de métodos lineares de múltiplos

passos implícitos são disponíveis. O primeiro é o método implícito de Adams-Moulton implícito (até ordem doze); enquanto o segundo emprega o método BDF (**backward differentiation formulas**) freqüentemente chamado de método de Gear para sistemas rígidos (até ordem cinco). Como em ambos os casos, as fórmulas são implícitas, um sistema de equações não-lineares deve ser resolvido em cada passo. A matriz de derivadas no sistema tem a forma $L = A+hJ$, onde h é um número pequeno computado pela DIVPAG e J é a matriz Jacobiana, que quando utilizada é computada pela sub-rotina FCNJ fornecida pelo usuário, ou então aproximada por diferenças divididas como um modo automático (**default**). Utilizando os modos automáticos, A é a matriz identidade. A estrutura de dados para a matriz L pode ser identificada como sendo real geral, real de bandas, simétrica positiva definida ou simétrica positiva definida de bandas. A estrutura automática para L é real geral.

A programação do problema de valor inicial empregando a rotina DIVPAG considerou os seguintes parâmetros de cálculo: O método preferido foi o método de GEAR, por ser mais apropriado para problemas rígidos, $METH = 2$; o modo de iteração preferido foi o Jacobiano numérico, $MITER = 2$; a matriz A não foi utilizada, $IATYPE = 0$; o número máximo de passos de integração, $MXSTEP = 50000$; e a tolerância de cálculo, $TOL = 10^{-8}$.

CAPÍTULO 3

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático que descreve o problema de separação de metais presentes em solução de ácido clorídrico em membrana polimérica, como também a aplicação da metodologia de solução empregada para o problema em questão.

3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

3.1. Problema físico de separação de metais

O presente trabalho apresenta a modelagem matemática na forma de um sistema de equações diferenciais resultantes do balanço de massa no processo de extração por membrana líquida polimérica que, através da implementação de um código computacional, fornecerá os parâmetros relevantes de tal processo.

Um processo típico com membrana polimérica é ilustrado na Figura 3.1, no qual é assumido que o primeiro compartimento da célula de extração apresenta uma solução ácida concentrada de ácido clorídrico (HCl) que contém metais pesados, no segundo compartimento há uma solução diluída de HCl. A composição da membrana polimérica consiste de uma mistura de Aliquat 336 e PVC.

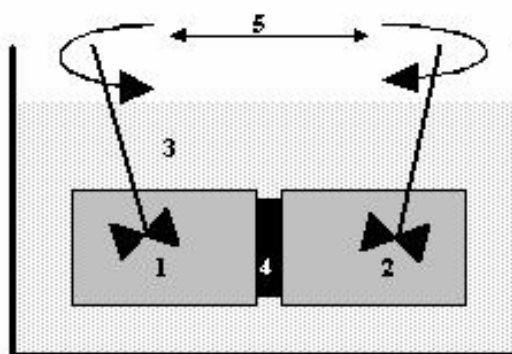
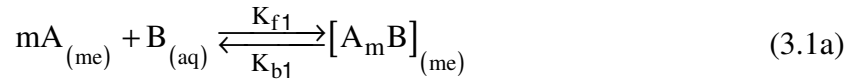


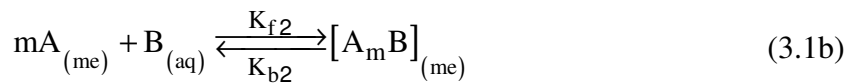
Figura 3. 1 Esquema de uma célula de extração por membrana. (1) Fase de alimentação, (2) Fase de coleta, (3) Banho termostático, (4) Membrana e (5) Agitadores.

3.2. Formulação matemática: Cádmi e Ouro

A modelagem matemática deste processo é obtida através das equações de conservação de massa para as espécies químicas na célula de extração numa dada temperatura T , volume V e agitação Ω em cada meia célula (ver Figura 3.2), considerando-se a cinética de extração como uma reação elementar reversível de pseudo-primeira ordem:



onde m é ordem da reação, $A_{(me)}$ representa o extratante na membrana, Aliquat 336, $B_{(aq)}$ representa o metal em solução, $[A_m B]_{(me)}$ o metal foi inserido na membrana na forma de complexo e será designado daqui pra frente somente como $AB_{(me)}$ e K_{f1} e K_{b1} são as constantes de velocidade da reação acima na posição $x = 0$ da membrana. Analogamente,



sendo K_{f2} e K_{b2} as constantes de velocidade da reação acima na posição $x = \delta$ da membrana.

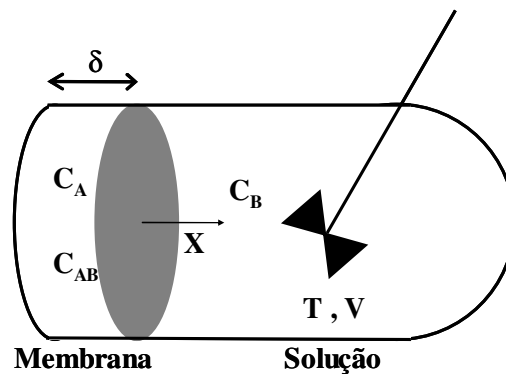
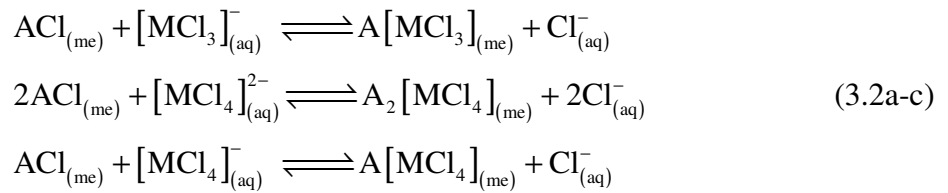


Figura 3. 2 Esquema da metade de uma célula de extração por membrana.

As principais hipóteses adotadas são:

- Ocorrência de reações de troca iônica na superfície da membrana (interface);
- A velocidade de extração do íon metálico é influenciada pela cinética de reação química que acontece na superfície da membrana;
- A difusão na fase aquosa é ignorada, pois o transporte de massa nesta fase é rápido e se dá por agitação mecânica;
- O transporte na membrana acontece por difusão;

- As supostas reações químicas que podem ocorrer na interface membrana/solução são:



onde **M** representa o metal, **ACl** o extratante Aliquat 336, **me** a membrana e **aq** é a fase aquosa.

- A taxa de troca iônica entre o cloreto de Aliquat 336 e o íon metal complexo na interface e a difusão do par iônico dentro da membrana são muito mais lentas que a difusão do íon metálico complexo na camada estagnada que separa a membrana e a solução idealmente misturada;
- A extração do metal pela membrana pode ser observada como uma reação interfacial, onde o extratante Aliquat 336 se difunde para a superfície da membrana, onde reage com o íon complexo para a formação do complexo metálico que por difusão transporta-se para a outra superfície da membrana;
- O processo de extração ocorre com excesso de íons cloreto, portanto pode-se assumir que a reação é pseudo-primeira ordem, como já citado acima.

A difusão na membrana se dá através de um filme fino que é esquematizada na Figura 3.3 a seguir. Em cada lado do filme há uma solução bem misturada de um soluto. Ambas as soluções são diluídas. O soluto se difunde através da membrana da solução mais concentrada, localizada, em $x \leq 0$ para a solução menos concentrada, localizada em $x \leq \delta$.

Em cada compartimento da célula de extração há a mesma reação de pseudo-primeira ordem, porém com parâmetros físico-químicos distintos em cada compartimento. Para a posição $x = 0$ tem-se o consumo do metal $B_{(\text{aq})}$ em solução pela reação com constantes cinéticas K_{f1} e K_{b1} , esse metal depois de consumido é transformado numa espécie complexa, que foi formada pela reação do metal $B_{(\text{aq})}$ em solução com o extratante Aliquat 336 presente na membrana numa dada concentração, então essa nova espécie se difunde até a outra extremidade da membrana, $x = \delta$. Nessa outra superfície, a espécie metálica então passa a ser consumida para a regeneração do metal no segundo compartimento da célula de extração com constantes cinéticas K_{f2} e K_{b2} . Isso acontece devido ao gradiente de concentração existente na célula de extração, que vem favorecer o transporte da espécie $AB_{(\text{me})}$ na membrana. Como há

um gradiente de concentração na célula de extração entre as extremidades da membrana, proporciona-se dessa maneira constantes cinéticas distintas em cada extremidade da membrana.

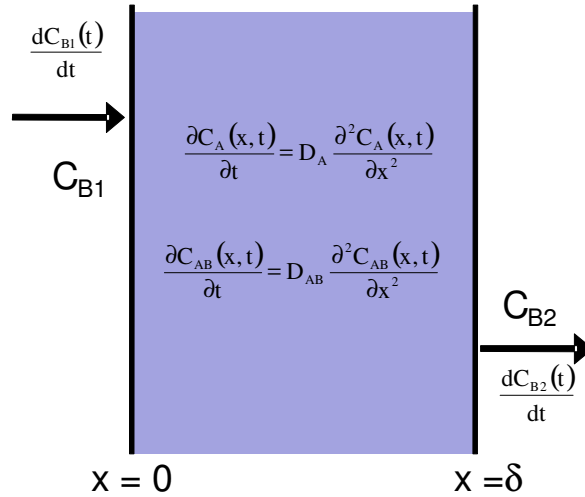


Figura 3. 3 Difusão do filme para a membrana.

A análise foi realizada sobre os contornos superficiais da membrana referente à espessura da mesma. Na Figura 3.4 é mostrado o esquema da cinética de extração e de difusão na membrana, onde $B_{(aq)}$ representa o metal em solução, $A_{(me)}$ é o extratante na membrana e $AB_{(me)}$ é metal na membrana.

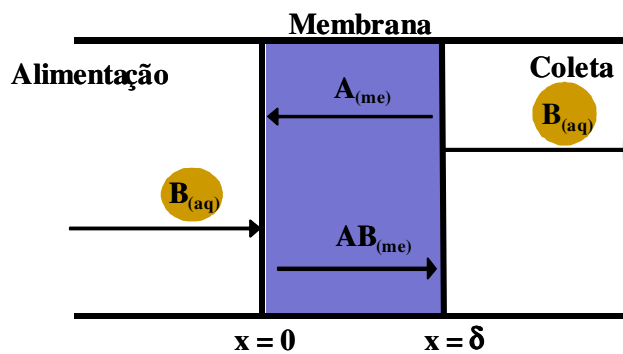


Figura 3. 4. Espécies químicas e suas cinéticas de extração e difusão na membrana.

Na superfície da membrana exposta à fase de alimentação na membrana, $x = 0$, ocorre a reação na superfície dada pela Eq. (3.1a).

Devido ao gradiente de concentração do metal de interesse entre os dois compartimentos da célula de extração, e como no referente à alimentação a concentração do

metal é maior que no da fase de coleta, o K_{f1} é maior que K_{b1} , favorecendo a formação de $AB_{(me)}$ que por difusão transporta-se ao subsequente.

Nessa posição na membrana, ocorre, conforme o mecanismo proposto, um consumo do metal de interesse de acordo com a cinética de reação volumétrica de consumo deste metal no primeiro compartimento da célula de extração. Então a massa consumida no primeiro compartimento da membrana é a massa do metal que reage com o Aliquat 336 presente na superfície S da membrana. A equação cinética nesta superfície é a seguinte:

$$\begin{aligned} -V \cdot \frac{dC_{B1}(t)}{dt} &= (-r_{B1}) \cdot S \\ C_{B1}(0) &= C_{B1}^0 \end{aligned} \quad (3.3a,b)$$

onde $dC_{B1}(t)/dt$ é a velocidade de consumo do metal no primeiro compartimento da célula, $(-r_{B1})$ é taxa de reação do metal com a membrana nesta superfície da mesma, S é a superfície de contato da membrana, $C_{B1}(t)$ e C_{B1}^0 são a concentração do metal no primeiro compartimento da célula de extração com o tempo e a concentração inicial do metal neste compartimento da membrana, respectivamente. Como

$$(-r_A) = (-r_B) = (-r_{AB}) = K_{f1} [C_A(0,t)]^m C_{B1}(t) - K_{b1} C_{AB}(0,t) \quad (3.4)$$

e $(-r_A)$ é a taxa de reação de Aliquat 336 na membrana, $(-r_{AB})$ é a taxa de reação do metal-Aliquat 336, $C_A(0,t)$ é a concentração de Aliquat 336 na membrana em $x = 0$, e $C_{AB}(0,t)$ é a concentração do metal-Aliquat 336 na membrana em $x = 0$. Então se tem:

$$\frac{dC_{B1}(t)}{dt} = -\frac{K_{f1}}{L} [C_A(0,t)]^m C_{B1}(t) + \frac{K_{b1}}{L} C_{AB}(0,t) \quad (3.5)$$

e L é o comprimento da célula de extração.

Enquanto na outra superfície da membrana referente à fase de coleta, $x = \delta$, tem-se a reação de acordo com a Eq. (3.1b), com K_{b2} maior que K_{f2} devido à concentração do metal na membrana ser maior que na fase de coleta.

Nessa posição na membrana ocorre, conforme o mecanismo proposto, um aparecimento do metal de interesse de acordo com a cinética de reação volumétrica de produção deste metal no segundo compartimento da célula de extração. Então a massa

formada no segundo compartimento da membrana é a massa do metal que reage com o Aliquat 336 presente na superfície S da membrana, também nessa posição. Portanto, a cinética de reação nessa superfície fica:

$$\begin{aligned} -V \cdot \frac{dC_{B2}(t)}{dt} &= (-r_{B2}) \cdot S \\ C_{B2}(0) &= 0 \end{aligned} \quad (3.6a,b)$$

onde $dC_{B2}(t)/dt$ é a velocidade de aparecimento do metal no primeiro compartimento da célula, $(-r_{B2})$ é taxa de reação do metal com a membrana nesta superfície da mesma, S é a superfície de contato da membrana, $C_{B2}(t)$ e C_{B2}^0 são a concentração do metal no segundo compartimento da célula de extração com o tempo e a concentração inicial do metal neste compartimento da membrana, respectivamente. Como

$$(-r_A) = (-r_B) = (-r_{AB}) = K_{f2} [C_A(\delta, t)]^m C_{B2}(t) - K_{b2} C_{AB}(\delta, t) \quad (3.7)$$

e $C_A(\delta, t)$ é a concentração de Aliquat 336 na membrana em $x = \delta$, e $C_{AB}(\delta, t)$ é a concentração do metal-Aliquat 336 na membrana em $x = \delta$. Então se tem:

$$\frac{dC_{B2}(t)}{dt} = -\frac{K_{f2}}{L} [C_A(\delta, t)]^m C_{B2}(t) + \frac{K_{b2}}{L} C_{AB}(\delta, t) \quad (3.8)$$

Onde

$$S/V = 1/L \quad (3.9)$$

As equações de difusão na membrana e suas condições iniciais são:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial t} &= D_A \frac{\partial^2 C_A(x, t)}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < \delta \quad ; \quad t > 0 \\ \frac{\partial C_{AB}(x, t)}{\partial t} &= D_{AB} \frac{\partial^2 C_{AB}(x, t)}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < \delta \quad ; \quad t > 0 \\ C_A(x, 0) &= C_A^0 \quad \text{e} \quad C_{AB}(x, 0) = 0 \end{aligned} \quad (3.10a-d)$$

As condições de contorno são obtidas a partir de um balanço de massa nas superfícies da membrana.

Para o problema apresentado neste trabalho, apesar das características simétricas da membrana, a condição de contorno adotada por razões lógicas não é uma condição de

contorno de simetria, em razão de que entre as superfícies de contorno da membrana existem diferentes concentrações de metais, dessa forma, estabelecendo-se um fluxo mássico entre tais superfícies, o que não resulta em fluxo nulo na metade da espessura da membrana (condição de simetria); o que vem a contradizer o modelo adotado por Argiropoulos et al. (1998), Wang et al. (2000) e Kolev et al. (2000), os quais adotaram em seus modelos matemáticos uma condição de contorno de simetria para o problema de transferência mássica em membrana difusiva na superfície $x = \delta/2$ ($x = 0$ para os referidos autores).

Na superfície $x = 0$ a transferência mássica se dá pela formação de espécie $AB_{(me)}$ na membrana, a partir da espécie $B_{(aq)}$ presente no primeiro compartimento da célula de extração, enquanto na superfície $x = \delta$, a transferência mássica se dá pela formação da espécie $B_{(aq)}$ a partir da espécie $AB_{(me)}$ formada na superfície $x = 0$.

Em $x = 0$, conforme a Figura 3.5, tem-se o seguinte balanço de massa difusivo para a espécie $A_{(me)}$:

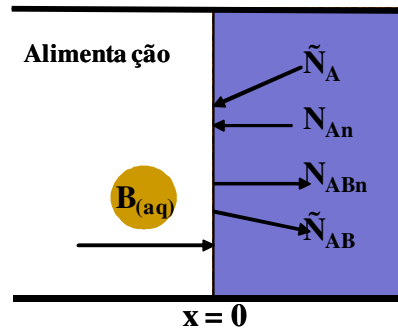


Figura 3. 5. Esquema de difusão na superfície $x = 0$ da membrana.

como o Aliquat 336, espécie $A_{(me)}$, está chegando na posição $x = 0$ por difusão e sendo consumida também nesta posição por uma reação desta espécie com o metal de interesse, tem-se:

$$S \cdot N_{An} - r_A \cdot S = 0 \quad (3.11a)$$

e conforme a lei de Fick da Difusão:

$$N_{An} = \tilde{N}_A \cdot \tilde{n} = -N_{Ax} = D_A \frac{\partial C_A(0, t)}{\partial x} \quad (3.11b)$$

onde D_A é o coeficiente de difusão da espécie $A_{(me)}$ na membrana. Substituindo as Eqs. (3.4) e (3.11b) na Eq. (3.11a), obtém-se:

$$D_A \frac{\partial C_A(0,t)}{\partial x} - K_{f1} C_{B1}(t) [C_A(0,t)]^m = -K_{b1} C_{AB}(0,t) \quad (3.12)$$

Enquanto para a espécie $AB_{(me)}$ (conforme Figura 3.5) como o metal-Aliquat 336, espécie $AB_{(me)}$, está saindo da posição $x = 0$ por difusão e sendo formada também nesta posição por uma reação de formação desta espécie entre o metal de interesse e o Aliquat 336, tem-se:

$$-S \cdot N_{ABn} + r_{AB} \cdot S = 0 \quad (3.13a)$$

como

$$N_{ABn} = \tilde{N}_{AB} \cdot \tilde{n} = N_{ABx} = -D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(0,t)}{\partial x} \quad (3.13b)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão da espécie $AB_{(me)}$ na membrana.

Então, substituindo as equações para a espécie AB, Eqs. (3.4) e (3.13b), na Eq. (3.13a), tem-se:

$$D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(0,t)}{\partial x} - K_{b1} C_{AB}(0,t) = -K_{f1} C_{B1}(t) [C_A(0,t)]^m \quad (3.14)$$

Agora, em $x = \delta$, conforme a Figura 3.6, tem-se o seguinte balanço de massa difusivo para a espécie $A_{(me)}$:

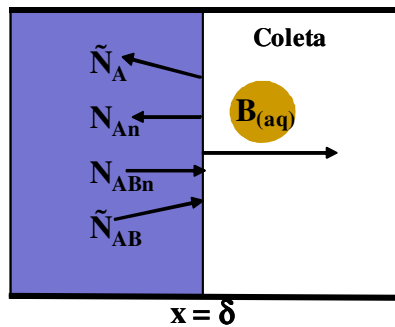


Figura 3. 6. Esquema de difusão na superfície $x = \delta$ da membrana.

como o Aliquat 336, espécie $A_{(me)}$, está saindo da posição $x = \delta$ por difusão e sendo formada também nesta posição por uma reação de formação desta espécie a partir da espécie metal-Aliquat 336, tem-se:

$$-S.N_{An} + r_A.S = 0 \quad (3.15a)$$

como

$$N_{An} = \tilde{N}_A.\tilde{n} = -N_{Ax} = D_A \frac{\partial C_A(\delta, t)}{\partial x} \quad (3.15b)$$

e substituindo as Eqs. (3.7) e (3.15b) na Eq. (3.15a), encontra-se:

$$D_A \frac{\partial C_A(\delta, t)}{\partial x} + K_{f2}C_{B2}(t)[C_A(\delta, t)]^m = K_{b2}C_{AB}(\delta, t) \quad (3.16)$$

Enquanto para a espécie $AB_{(me)}$ (conforme a Figura 3.6) como o metal-Aliquat 336, espécie $AB_{(me)}$, está chegando na posição $x = \delta$ por difusão e sendo consumida também nesta posição por uma reação de esta espécie para a formação do metal e Aliquat 336:

$$S.N_{ABn} - r_{AB}.S = 0 \quad (3.17a)$$

sabendo-se que:

$$N_{ABn} = \tilde{N}_{AB}.\tilde{n} = N_{ABx} = -D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(\delta, t)}{\partial x} \quad (3.17b)$$

Então, substituindo as Eqs. (3.7) e (3.17b) para a espécie $AB_{(me)}$ na Eq. (3.17a) tem-se:

$$D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(\delta, t)}{\partial x} + K_{b2}C_{AB}(\delta, t) = K_{f2}C_{B2}(t)[C_A(\delta, t)]^m \quad (3.18)$$

Para a adimensionalização das equações de difusão, as condições iniciais e as condições de contorno para as espécies $A_{(me)}$ e $AB_{(me)}$ utiliza-se os seguintes grupos adimensionais:

$$\eta = \frac{x}{\delta}, \quad \tau = \frac{D_A}{\delta^2} t, \quad \theta_A = \frac{C_A}{C_A^0}, \quad \theta_{AB} = \frac{C_{AB}}{C_A^0}, \quad \theta_{B1} = \frac{C_{B1}}{C_{B1}^0}, \quad \theta_{B2} = \frac{C_{B2}}{C_{B1}^0},$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{b1} \cdot \delta^2 C_A^0}{D_A \cdot LC_{B1}^0}, \quad \gamma_1 = \frac{K_{b1} \cdot \delta}{D_A}, \quad \xi = \frac{D_{AB}}{D_A} \quad (3.19a-m)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{b2} \cdot \delta^2 C_A^0}{D_A \cdot LC_{B1}^0}, \quad \gamma_2 = \frac{K_{b2} \cdot \delta}{D_A}, \quad \beta_1 = K_{ex1} \cdot C_{B1}^0, \quad \beta_2 = K_{ex2} \cdot C_{B1}^0$$

Onde K_{ex1} e K_{ex2} , representados abaixo, são parâmetros com unidade m^3/mol :

$$K_{ex1} = \frac{K_{f1}}{K_{b1}}, \quad K_{ex2} = \frac{K_{f2}}{K_{b2}} \quad (3.19n,o)$$

Introduzindo-se estes grupos adimensionais, resulta no seguinte sistema de equações adimensionalizadas:

$$\frac{\partial \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0$$

$$\frac{\partial \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \xi \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \quad (3.20a-d)$$

$$\theta_A(\eta, 0) = 1; \quad \theta_{AB}(\eta, 0) = 0$$

- em $\eta = 0$:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} - \beta_1 \gamma_1 \theta_{B1} [\theta_A]^m = -\gamma_1 \theta_{AB} \quad (3.21a,b)$$

$$\frac{\partial \theta_{AB}}{\partial \eta} - \frac{\gamma_1}{\xi} \theta_{AB} = -\frac{\gamma_1}{\xi} \beta_1 \theta_{B1} [\theta_A]^m$$

- em $\eta = 1$:

$$\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} + \beta_2 \gamma_2 \theta_{B2} [\theta_A]^m = \gamma_2 \theta_{AB} \quad (3.22a,b)$$

$$\frac{\partial \theta_{AB}}{\partial \eta} + \frac{\gamma_2}{\xi} \theta_{AB} = \frac{\gamma_2}{\xi} \beta_2 \theta_{B2} [\theta_A]^m$$

Resultando também nas seguintes equações cinéticas adimensionalizadas para o metal B_m :

- em $\eta = 0$:

$$\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_1 \beta_1 [\theta_A(0, \tau)]^m \theta_{B1}(\tau) + \alpha_1 \theta_{AB}(0, \tau) \quad (3.23)$$

$$\theta_{B1}(0) = 1 \quad (3.24)$$

- em $\eta = 1$:

$$\frac{d\theta_{B_2}(\tau)}{d\tau} = \alpha_2 \theta_{AB}(1, \tau) - \alpha_2 \beta_2 [\theta_A(1, \tau)]^m \theta_{B_2}(\tau) \quad (3.25)$$

$$\theta_{B_2}(0) = 0 \quad (3.26)$$

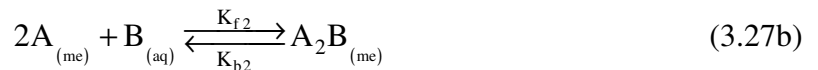
3.3. Formulação matemática: Paládio

Segundo Kolev et al. (2000), a cinética de extração de paládio com Aliquat 336 em meio clorídrico segue um mecanismo de extração de segunda ordem na direção direta ($m = 2$) e pseudo-primeira ordem na direção reversa, devido à consideração de que os íons cloreto do meio reacional estarem em excesso. Para este caso, a reação de complexação pode ser esquematizada pela seguinte equação estequiométrica:

- para $\eta = 0$:



- para $\eta = 1$:



onde $A_2B_{(me)}$ será designado somente por $AB_{(me)}$.

Seguindo o mesmo formalismo dado para o cádmio e o ouro, tem-se as seguintes equações para o caso da extração do paládio:

- para o intervalo $0 < \eta < 1$ e $\tau > 0$:

$$\frac{\partial \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} \quad (3.28a,b)$$

$$\frac{\partial \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \xi \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}$$

com as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} \theta_A(\eta, 0) &= 1 \\ \theta_{AB}(\eta, 0) &= 0 \end{aligned} \quad (3.29a,b)$$

- para o contorno em $\eta = 0$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} - \beta_1 \gamma_1 \theta_{B1} \theta_A^2 &= -\gamma_1 \theta_{AB} \\ \frac{\partial \theta_{AB}}{\partial \eta} - \frac{\gamma_1}{\xi} \theta_{AB} &= -\frac{\beta_1 \gamma_1}{\xi} \theta_{B1} \theta_A^2\end{aligned}\quad (3.30a,b)$$

- para o contorno em $\eta = 1$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} + \beta_2 \gamma_2 \theta_{B2} \theta_A^2 &= \gamma_2 \theta_{AB} \\ \frac{\partial \theta_{AB}}{\partial \eta} + \frac{\gamma_2}{\xi} \theta_{AB} &= \frac{\beta_2 \gamma_2}{\xi} \theta_{B2} \theta_A^2\end{aligned}\quad (3.31a,b)$$

As equações cinéticas são:

$$\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_1 \beta_1 \theta_A^2(\eta, \tau) \theta_{B1}(\tau) + \alpha_1 \theta_{AB}(\eta, \tau)\quad (3.32a,b)$$

$$\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_2 \beta_2 \theta_A^2(\eta, \tau) \theta_{B2}(\tau) + \alpha_2 \theta_{AB}(\eta, \tau)$$

$$\theta_{B1}(0) = 1; \quad \theta_{B2}(0) = 0\quad (3.33a,b)$$

Os grupos adimensionais adotados para o Paládio foram os mesmos do Cádmio e do Ouro, com exceção do grupo β que é dado da seguinte forma para este metal:

$$\beta_1 = Kex_1 \cdot C_{B1}^0 C_A^0; \quad \beta_2 = Kex_2 \cdot C_{B1}^0 C_A^0\quad (3.34a,b)$$

3.4. Metodologia de solução

Para a solução das EDPs do problema em questão foi empregado o método numérico das linhas. Esse método foi utilizado para discretizar o domínio no espaço, no caso em x , das EDPs. Feita a discretização empregando séries de Taylor, fez-se a substituição das derivadas presentes no sistema de EDPs.

As discretizações no domínio espacial foram feitas por aproximações de séries de Taylor de segunda ordem, em M intervalos, conforme o esquema a seguir:

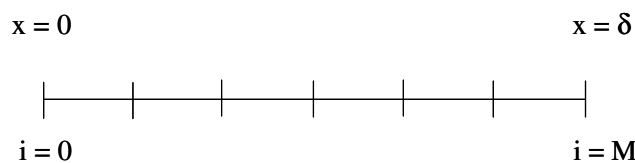


Figura 3. 7 Esquema de discretização no domínio espacial.

3.4.1. Discretização para o cádmio e para o ouro

A aplicação da diferença central dada pela Eq. (2.10b), para o intervalo $1 < i < M-1$, nas Eqs. (3.20a) e (3.20b), resulta

- para θ_A :

$$\begin{aligned}\delta_{Ai} &= (\theta_{Ai+1} - 2\theta_{Ai} + \theta_{Ai-1}) / \Delta\eta^2 \\ \frac{d\theta_{Ai}}{d\tau} &= \delta_{Ai} \\ \theta_{Ai}(0) &= 1\end{aligned}\tag{3.35a-c}$$

- para θ_{AB} :

$$\begin{aligned}\delta_{ABi} &= (\theta_{ABi+1} - 2\theta_{ABi} + \theta_{ABi-1}) / \Delta\eta^2 \\ \frac{d\theta_{ABi}}{d\tau} &= \delta_{ABi} \\ \theta_{ABi}(0) &= 0\end{aligned}\tag{3.36a-c}$$

A aplicação da diferença adiantada dada pela Eq. (2.8a), para $i = 0$, nas Eqs. (3.21a) e (3.21b), leva a

$$\frac{-3\theta_{A0} + 4\theta_{A1} - \theta_{A2}}{2\Delta\eta} - \beta_1\gamma_1\theta_{B1}\theta_{A0} = \gamma_1\theta_{AB0}\tag{3.37}$$

$$\frac{-3\theta_{AB0} + 4\theta_{AB1} - \theta_{AB2}}{2\Delta\eta} - \frac{\gamma_1}{\xi}\theta_{AB0} = -\frac{\beta_1\gamma_1}{\xi}\theta_{B1}\theta_{A0}\tag{3.38}$$

multiplicando-a por $2\Delta\eta$ e isolando θ_{A0} e θ_{AB0} , resulta

$$-(3 + 2\beta_1\gamma_1\Delta\eta\theta_{B1})\theta_{A0} + 2\gamma_1\Delta\eta\theta_{AB0} = \theta_{A2} - 4\theta_{A1}\tag{3.39}$$

$$\frac{2\beta_1\gamma_1\Delta\eta}{\xi}\theta_{B1}\theta_{A0} - \left(3 + \frac{2\gamma_1\Delta\eta}{\xi}\right)\theta_{AB0} = \theta_{AB2} - 4\theta_{AB1}\tag{3.40}$$

Então, simplificando-se:

$$C_1\theta_{A0} + C_2\theta_{AB0} = d_1; \quad C_3\theta_{A0} + C_4\theta_{AB0} = d_2\tag{3.41a,b}$$

sendo,

$$\theta_{A0} = \frac{\Delta_1}{\Delta}; \quad \theta_{AB0} = \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad (3.42a,b)$$

onde,

$$C_1 = -(3 + 2\beta_1\gamma_1\Delta\eta\theta_{B1}); \quad C_2 = 2\gamma_1\Delta\eta; \quad C_3 = \frac{2\beta_1\gamma_1\Delta\eta\theta_{B1}}{\xi}; \quad C_4 = -\left(3 + \frac{2\gamma_1\Delta\eta}{\xi}\right);$$

$$d_1 = \theta_{A2} - 4\theta_{A1}; \quad d_2 = \theta_{AB2} - 4\theta_{AB1};$$

$$\Delta = C_1C_4 - C_2C_3; \quad \Delta_1 = d_1C_4 - d_2C_2; \quad \Delta_2 = d_2C_1 - d_1C_3 \quad (3.43a-i)$$

A aplicação da diferença atrasada dada pela Eq. (2.9a), para $i = M$, nas Eqs. (3.22a) e (3.22b), leva a

$$\frac{3\theta_{AM} - 4\theta_{AM-1} + \theta_{AM-2}}{2\Delta\eta} + \beta_2\gamma_2\theta_{B2}\theta_{AM} = \gamma_2\theta_{ABM} \quad (3.44)$$

$$\frac{3\theta_{ABM} - 4\theta_{ABM-1} + \theta_{ABM-2}}{2\Delta\eta} + \frac{\gamma_2}{\xi}\theta_{ABM} = \frac{\beta_2\gamma_2}{\xi}\theta_{B2}\theta_{AM} \quad (3.45)$$

multiplicando-a por $2\Delta\eta$ e isolando θ_{AM} e θ_{ABM} , resulta:

$$(3 + 2\beta_2\gamma_2\Delta\eta\theta_{B2})\theta_{AM} + 2\gamma_2\Delta\eta\theta_{ABM} = 4\theta_{AM-1} - \theta_{AM-2} \quad (3.46)$$

$$-\frac{2\beta_2\gamma_2\cdot\Delta\eta}{\xi}\theta_{B2}\theta_{AM} + \left(3 + \frac{2\gamma_2\Delta\eta}{\xi}\right)\theta_{ABM} = 4\theta_{ABM-1} - \theta_{ABM-2} \quad (3.47)$$

Então, obtém-se:

$$C'_1\theta_{AM} + C'_2\theta_{ABM} = d'_1; \quad C'_3\theta_{AM} + C'_4\theta_{ABM} = d'_2 \quad (3.48a,b)$$

sendo,

$$\theta_{AM} = \frac{\Delta'_1}{\Delta}; \quad \theta_{ABM} = \frac{\Delta'_2}{\Delta} \quad (3.49a,b)$$

onde,

$$C'_1 = (3 + 2\beta_2\gamma_2\Delta\eta\theta_{B2}); \quad C'_2 = 2\gamma_2\Delta\eta; \quad C'_3 = -\frac{2\beta_2\gamma_2\Delta\eta\theta_{B2}}{\xi}; \quad C'_4 = \left(3 + \frac{2\gamma_2\Delta\eta}{\xi}\right)$$

$$\begin{aligned}
d_1' &= 4\theta_{AM-1} - \theta_{AM-2}; \quad d_2' = 4\theta_{ABM-1} - \theta_{ABM-2} \\
\Delta_1' &= C_1' C_4' - C_2' C_3'; \quad \Delta_1' = d_1' C_4' - d_2' C_2'; \quad \Delta_2' = d_2' C_1' - d_1' C_3'
\end{aligned} \tag{3.50a-i}$$

3.4.1. Discretização para o paládio

Similarmente ao processo de discretização para o cádmio e ouro, a aplicação da diferença central dada pela Eq. (2.10b), para o intervalo $1 < i < M-1$, nas Eqs. (3.28a) e (3.28b), resulta

- para θ_A :

$$\begin{aligned}
\delta_{Ai} &= (\theta_{Ai+1} - 2\theta_{Ai} + \theta_{Ai-1}) / \Delta\eta^2 \\
\frac{d\theta_{Ai}}{d\tau} &= \delta_{Ai} \\
\theta_{Ai}(0) &= 1
\end{aligned} \tag{3.51a-c}$$

- para θ_{AB} :

$$\begin{aligned}
\delta_{ABi} &= (\theta_{ABi+1} - 2\theta_{ABi} + \theta_{ABi-1}) / \Delta\eta^2 \\
\frac{d\theta_{ABi}}{d\tau} &= \delta_{ABi} \\
\theta_{ABi}(0) &= 0
\end{aligned} \tag{3.52a-c}$$

A aplicação da diferença adiantada dada pela Eq. (2.8a), para $i = 0$, nas Eqs. (3.30a) e (3.30b), e multiplicando o resultado por $2\Delta\eta$ e isolando θ_{A0} e θ_{AB0} , resulta

$$\begin{aligned}
\frac{-3\theta_{A0} + 4\theta_{A1} - \theta_{A2}}{2\Delta\eta} - \beta_1 \gamma_1 \theta_{B1} \theta_{A0}^2 &= \gamma_1 \theta_{AB0} \\
-(3\theta_{A0} + \beta_1 \gamma_1 2\Delta\eta \theta_{B1} \theta_{A0}^2) - \gamma_1 2\Delta\eta \theta_{AB0} &= \theta_{A2} - 4\theta_{A1}
\end{aligned} \tag{3.53a,b}$$

$$\begin{aligned}
\frac{-3\theta_{AB0} + 4\theta_{AB1} - \theta_{AB2}}{2\Delta\eta} - \frac{\gamma_1}{\xi} \theta_{AB0} &= -\frac{\beta_1 \gamma_1}{\xi} \theta_{B1} \theta_{A0}^2 \\
\frac{\beta_1 \gamma_1}{\xi} \theta_{B1} 2\Delta\eta \theta_{A0}^2 - \left(3 + \frac{\gamma_1}{\xi} 2\Delta\eta\right) \theta_{AB0} &= \theta_{AB2} - 4\theta_{AB1}
\end{aligned} \tag{3.54a,b}$$

Então, obtém-se:

$$-(3\theta_{A0} + \beta_1 \gamma_1 2\Delta\eta \theta_{B1} \theta_{A0}^2) - \gamma_1 2\Delta\eta \theta_{AB0} = \theta_{A2} - 4\theta_{A1} \tag{3.55}$$

$$\frac{\beta_1 \gamma_1}{\xi} \theta_{B1} 2\Delta\eta \theta_{A0}^2 - \left(3 + \frac{\gamma_1}{\xi} 2\Delta\eta \right) \theta_{AB0} = \theta_{AB2} - 4\theta_{AB1} \quad (3.56)$$

ou,

$$C_1 \theta_{A0} + B \theta_{A0}^2 + C_2 \theta_{AB0} = d_1; \quad C_3 \theta_{A0}^2 + C_4 \theta_{AB0} = d_2 \quad (3.57a,b)$$

Resolvendo o sistema acima, obtém-se:

$$\theta_{A0} = \frac{-C_1 C_4 + \sqrt{C_1 C_4 + 4(BC_4 - C_3 C_2)(d_1 C_4 - C_2 d_2)}}{2(BC_4 - C_3 C_2)}; \quad \theta_{AB0} = \frac{d_2 - C_3 \theta_{A0}^2}{C_4} \quad (3.58a,b)$$

onde,

$$B = -2\beta_1 \gamma_1 \Delta\eta \theta_{B1}; \quad C_1 = -3; \quad C_2 = -2\gamma_1 \Delta\eta; \quad C_3 = \frac{2\beta_1 \gamma_1 \Delta\eta \theta_{B1}}{\xi}; \quad C_4 = -\left(3 + \frac{2\gamma_1 \Delta\eta}{\xi} \right) \\ d_1 = \theta_{A2} - 4\theta_{A1}; \quad d_2 = \theta_{AB2} - 4\theta_{AB1} \quad (3.59a-g)$$

A aplicação da diferença atrasada dada pela Eq. (2.9a), para $i = M$, nas Eqs. (3.31a) e (3.31b), e multiplicando o resultado por $2\Delta\eta$ e isolando θ_{AM} e θ_{ABM} , resulta

$$\frac{3\theta_{AM} - 4\theta_{AM-1} + \theta_{AM-2}}{2\Delta\eta} + \beta_2 \gamma_2 \theta_{B2} \theta_{AM}^2 = \gamma_2 \theta_{ABM} \quad (3.60a,b)$$

$$(3\theta_{AM} + \beta_2 \gamma_2 2\Delta\eta \theta_{B2} \theta_{AM}^2) - \gamma_2 2\Delta\eta \theta_{ABM} = 4\theta_{AM-1} - \theta_{AM-2}$$

$$\frac{3\theta_{ABM} - 4\theta_{ABM-1} + \theta_{ABM-2}}{2\Delta\eta} + \frac{\gamma_2}{\xi} \theta_{ABM} = \frac{\beta_2 \gamma_2}{\xi} \theta_{B2} \theta_{AM}^2 \quad (3.61a,b)$$

$$-\frac{\beta_2 \gamma_2}{\xi} \theta_{B2} 2\Delta\eta \theta_{AM}^2 + \left(3 + \frac{\gamma_2}{\xi} 2\Delta\eta \right) \theta_{ABM} = 4\theta_{ABM-1} - \theta_{ABM-2}$$

Então, obtém-se:

$$(3\theta_{AM} + \beta_2 \gamma_2 2\Delta\eta \theta_{B2} \theta_{AM}^2) - \gamma_2 2\Delta\eta \theta_{ABM} = 4\theta_{AM-1} - \theta_{AM-2} \quad (3.62)$$

$$-\frac{\beta_2 \gamma_2}{\xi} \theta_{B2} 2\Delta\eta \theta_{AM}^2 + \left(3 + \frac{\gamma_2}{\xi} 2\Delta\eta \right) \theta_{ABM} = 4\theta_{ABM-1} - \theta_{ABM-2} \quad (3.63)$$

ou,

$$C'_1\theta_{AM} + B'\theta_{AM}^2 + C'_2\theta_{ABM} = d'_1; C'_3\theta_{AM}^2 + C'_4\theta_{ABM} = d'_2 \quad (3.64a,b)$$

Resolvendo o sistema acima, obtém-se:

$$\theta_{AM} = \frac{-C'_1C'_4 + \sqrt{C'_1C'_4 + 4(B'C'_4 - C'_3C'_2)(d'_1C'_4 - C'_2d'_2)}}{2(B'C'_4 - C'_3C'_2)}; \theta_{ABM} = \frac{d'_2 - C'_3\theta_{AM}^2}{C'_4} \quad (3.65a,b)$$

onde,

$$B' = 2\beta_2\gamma_2\Delta\eta\theta_{B2}; C'_1 = 3; C'_2 = -2\gamma_2\Delta\eta; C'_3 = -\frac{2\beta_2\gamma_2\Delta\eta\theta_{B2}}{\xi}; C'_4 = \left(3 + \frac{2\gamma_2\Delta\eta}{\xi}\right) \\ d'_1 = 4\theta_{AM-1} - \theta_{AM-2}; d'_2 = 4\theta_{ABM-1} - \theta_{ABM-2} \quad (3.66a-g)$$

Para a obtenção dos resultados foi utilizada uma plataforma computacional PENTIUM IV-1.7GHz do Laboratório de Simulação de Processos do DEQAL/UFPA através de um algoritmo numérico para problemas de valor inicial empregando a sub-rotina DIVPAG da biblioteca **IMSL** (1991). Far-se-á uma análise da convergência de malha e um estudo paramétrico da influência da composição e espessura da membrana, difusão e cinética na extração de cádmio, ouro e paládio.

A sub-rotina DIVPAG da biblioteca do **IMSL** (1991) do FORTRAN 90/95 foi utilizada para solucionar o problema de valor inicial dados pelas equações diferenciais ordinárias presentes no problema, que no caso são as equações cinéticas, Eqs. (3.23), (3.25) e (3.32), com suas respectivas condições iniciais juntamente com as EDPs discretizadas dadas pelas Eqs. (3.35), (3.36), (3.51) e (3.52). A sub-rotina DIVPAG é apropriada para a solução de problemas de valor inicial como é o caso do problema em questão. Os sistemas de EDOs foram solucionados empregando-se uma tolerância de 10^{-8} .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados alcançados pela metodologia de solução empregada, bem como sua discussão, para a extração dos metais em membrana difusiva polimérica: cádmio, ouro e paládio.

4.1. CINÉTICA DE ORDEM $m=1$: CÁDMIO E OURO

4.1.1. Cádmio

4.1.1.1. Análise de convergência de malha

Para este estudo, é necessário o conhecimento das propriedades da membrana. Para esse propósito, o cálculo da composição e da espessura da membrana foi baseado no estudo de Argiropoulos et al. (1998), pelo ajuste dos dados experimentais destes autores. Com relação aos dados físico-químicos e de transporte, tais como as velocidades de reação química e difusividades, utilizou-se os dados experimentais de Wang et al. (2000) para se fazer os ajustes destes parâmetros.

A Tabela 4.1 mostra os resultados dos ajustes dos parâmetros para a análise da convergência de malha.

Tabela 4. 1 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o cádmio.

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
$38,5 \times 10^{-12}$	$1 \times D_A$	15×10^{-8}	$1 \times K_{b1}$	1×10^{-8}	$1 \times K_{f1}$	133	0,1	50%	100

A Tabela 4.2 a seguir apresenta os resultados para a concentração de $B_{(aq)}$ (adimensional) na fase de alimentação, $\theta_{B1}(\tau)$. Pode se verificar que houve uma convergência com seis algarismos significativos com o uso de uma malha de 100 pontos. Dessa forma, utilizou-se este número de pontos para se verificar a influência dos parâmetros do modelo nas simulações computacionais.

Tabela 4. 2 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do cádmio.

Número de pontos na malha (M)	$\theta_{B1}(\tau)$		
	t = 10 h	t = 50 h	t = 100 h
10	0,4899970	0,4743613	0,4743613
50	0,4899981	0,4743613	0,4743613
100	0,4899982	0,4743613	0,4743613
150	0,4899982	0,4743613	0,4743613
200	0,4899982	0,4743613	0,4743613
250	0,4899982	0,4743613	0,4743613
300	0,4899982	0,4743613	0,4743613

4.1.1.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o cádmio

Os parâmetros ajustados para a simulação da extração de Cd (II) são apresentados na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4. 3 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Cd (II).

D_A (m ² /s)	D_{AB} (m ² /s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} (m ⁴ /mol.s)	K_{f2} (m ⁴ /mol.s)	δ (μ m)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
1×10^{-12}	$1 \times D_A$	5×10^{-7}	$10^{-4} \times K_{b1}$	$0,23 \times 10^{-6}$	$1 \times K_{f1}$	81,7	0,1	30%	120
$0,33 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	$2,4799 \times 10^{-9}$	$40 \times K_{b1}$	$0,699 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{f1}$	279	0,1	30%	100
$8,2 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	5×10^{-7}	$10^{-4} \times K_{b1}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$0,1 \times K_{f1}$	138	0,1	40%	100
$3,85 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$1,5 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{b1}$	1×10^{-8}	$1 \times K_{f1}$	133	0,1	50%	100

4.1.1.3. Efeito da composição da membrana

Os resultados do comportamento teórico da extração de Cd (II) sob efeito da composição da membrana em Aliquat 336 são mostrados na Figura 4.1 abaixo. É evidente nesta figura que a extração de Cd (II) é maior conforme o aumento na composição da membrana em termos de Aliquat 336. Os resultados teóricos alcançados são condizentes com os experimentais obtidos por Wang et al. (2000) para concentrações de 30 e 50% de g/g concentração de Aliquat 336 na membrana. No caso de 50% de Aliquat 336 na membrana, mais de 50% de Cd (II) é extraído depois de 20 horas de tempo de contato.

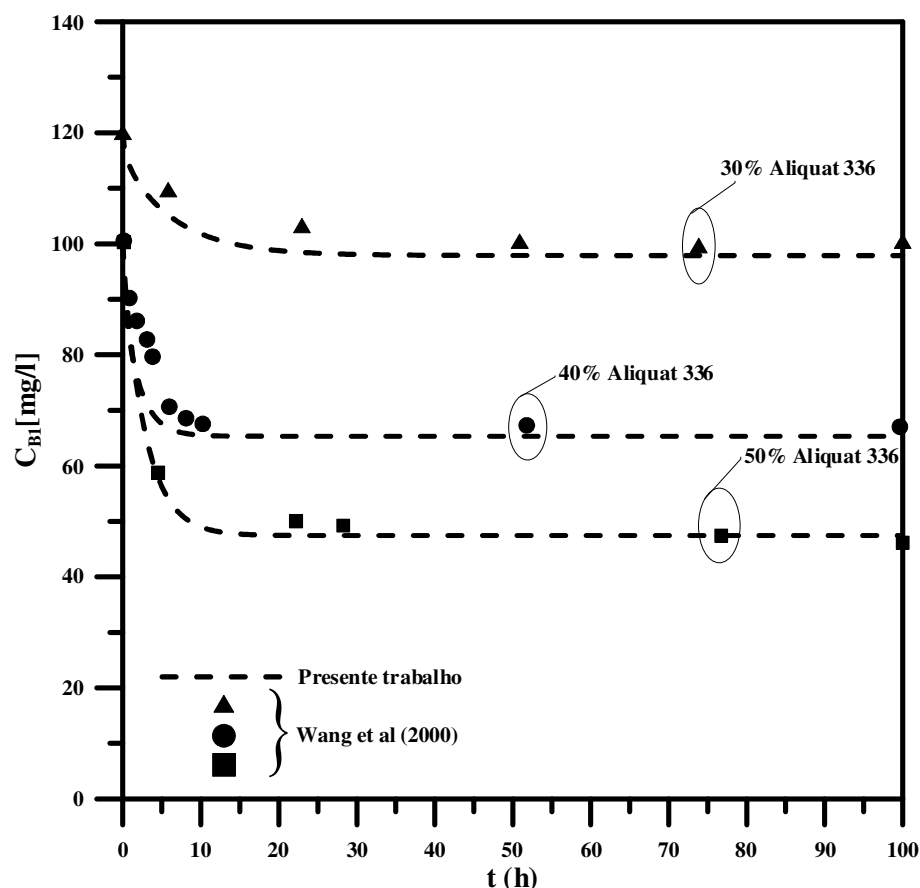


Figura 4. 1 Efeito da composição de Aliquat 336 na membrana para a extração de Cd (II).

4.1.1.4. Efeito da espessura da membrana

Os resultados da presente simulação obtidos para o comportamento da extração de Cd (II) em relação à espessura da membrana são ilustrados na Figura 4.2, a qual evidencia que o comportamento simulado se adequou aos resultados experimentais obtidos por Wang et al. (2000). As curvas teóricas simuladas foram ajustadas utilizando membrana com 30% de Aliquat 336 na composição e espessuras de 81,7 e 279 μm . Como se pode observar, os resultados simulados também mostram que a membrana com maior espessura (279 μm) foi a que se mostrou mais eficiente na extração de Cd (II). Esse comportamento se explica devido ao fato que a espessura da fase orgânica (membrana), em que ocorrerá a difusão do par iônico, influenciará na velocidade de transferência do íon metal-complexo formado pela reação reversível de troca iônica, para a fase de coleta. Ou seja, influenciará na difusividade da membrana, D_A e D_{AB} . Essa influência na difusividade pode ser observada na tabela 4.3.

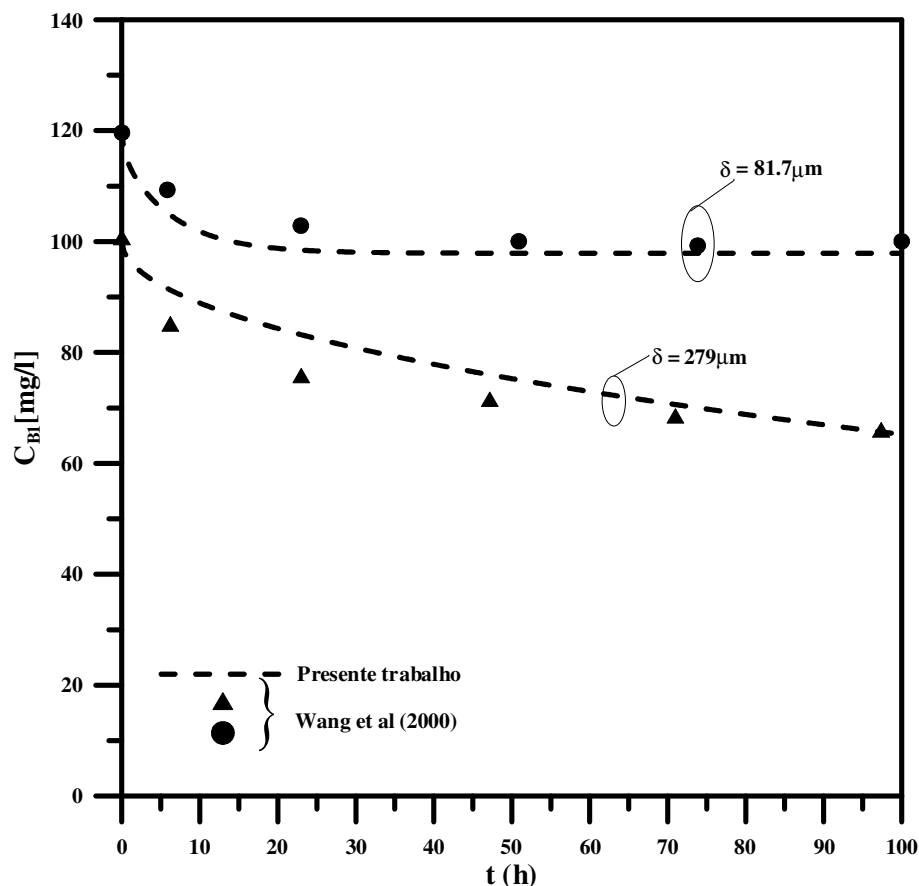


Figura 4. 2 Efeito da espessura da membrana para a extração de Cd (II).

4.1.1.5. Estudo paramétrico para o cádmio

Para o estudo dos parâmetros mais importantes sobre a extração em termos de variáveis adimensionais, o processo de extração foi caracterizado por dois grupos adimensionais, α_1 e β_1 , na posição $x = 0$ da membrana, definidos nas Eqs. (3.19g,l), os quais determinam a influência relativa da difusão e da cinética química. Na definição de β_1 aparece a constante K_{ex} que é a constante de equilíbrio da extração. Esses dois grupos adimensionais são usados como uma indicação se o processo de extração está sob controle difusivo ou cinético, ou seja, a sensibilidade do processo quanto às variações de D_A para a difusividade, e K_{f1} e K_{b1} para o controle cinético.

Neste estudo, para o caso do Cd (II) foram utilizados os seguintes parâmetros citados na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica da extração de Cd (II).

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
$0,33 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	$2,4799 \times 10^{-9}$	$40 \times K_{b1}$	$6,999 \times 10^{-8}$	$1 \times K_{f1}$	279	0,1	30%	100

Para se fazer este estudo foi conveniente trabalhar com os valores de $\theta_{B1}(\tau)$ que são adimensionais. A Figura 4.3 mostra a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ a vários valores de K_{b1} e $\beta_1 = 5$ versus o tempo. Como se observa nesta figura, o comportamento da extração de Cd (II) é influenciado pela constante cinética K_{b1} , pois se verifica uma maior eficiência na extração com o aumento de K_{b1} .

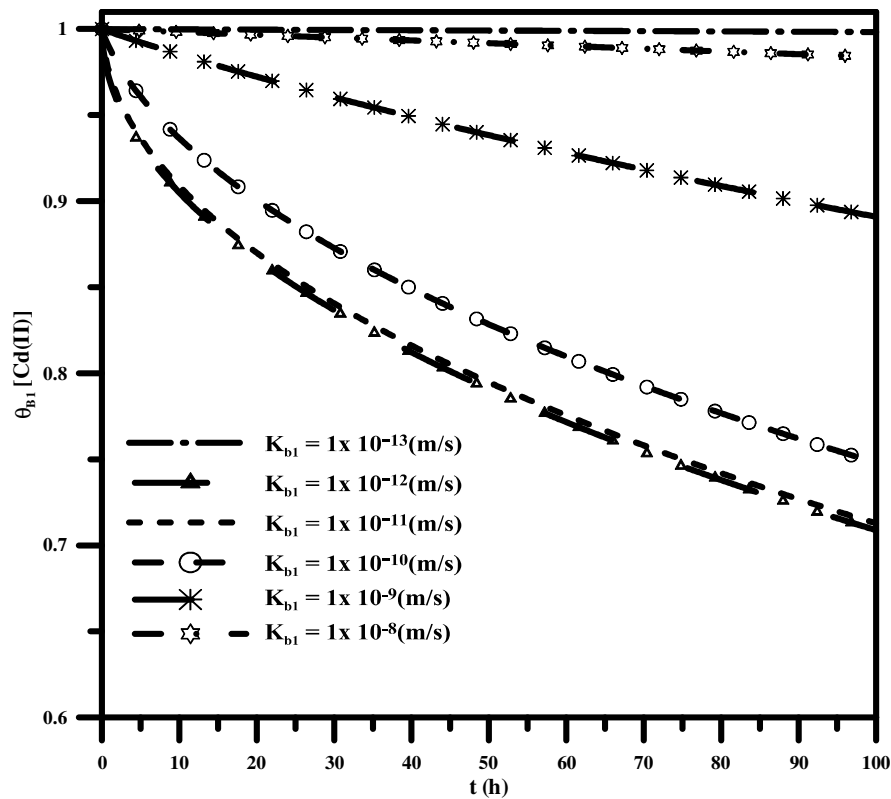


Figura 4. 3 Concentração de cádmio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1} .

A Figura 4.4 ilustra o efeito de K_{b1} e α_1 sobre $\theta_{B1}(\tau)$ em diferentes instantes de tempo e $\beta_1 = 5$ com D_A constante. A partir dela se observa que no intervalo entre 1 e 5 horas, a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ é menos sensível à variação de K_{b1} , ou seja, a reação de extração nesse período tem menor sensibilidade à cinética de reação em função da constante cinética K_{b1} .

A Figura 4.5 apresenta a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ como função do parâmetro α_1 , adotando-se diferentes valores de β_1 , e assim verificar como pode influenciar a extração de Cd (II). Como se observa, aumentando-se o valor de β_1 a influência da cinética química pode ser desprezada. A Taxa de extração de Cd (II) é acrescida, em consequência da constante cinética K_{f1} , que também vai aumentando para facilitar a extração.

A Figura 4.6 apresenta a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ para $\beta_1 = 5$ como função do tempo, a fim de se averiguar o efeito da difusão sobre a extração. Como se verifica, um aumento da difusividade, D_A , promove uma maior extração de Cd (II), mantendo-se K_{b1} constante. Assim, pode-se dizer que a extração está sob controle difusivo.

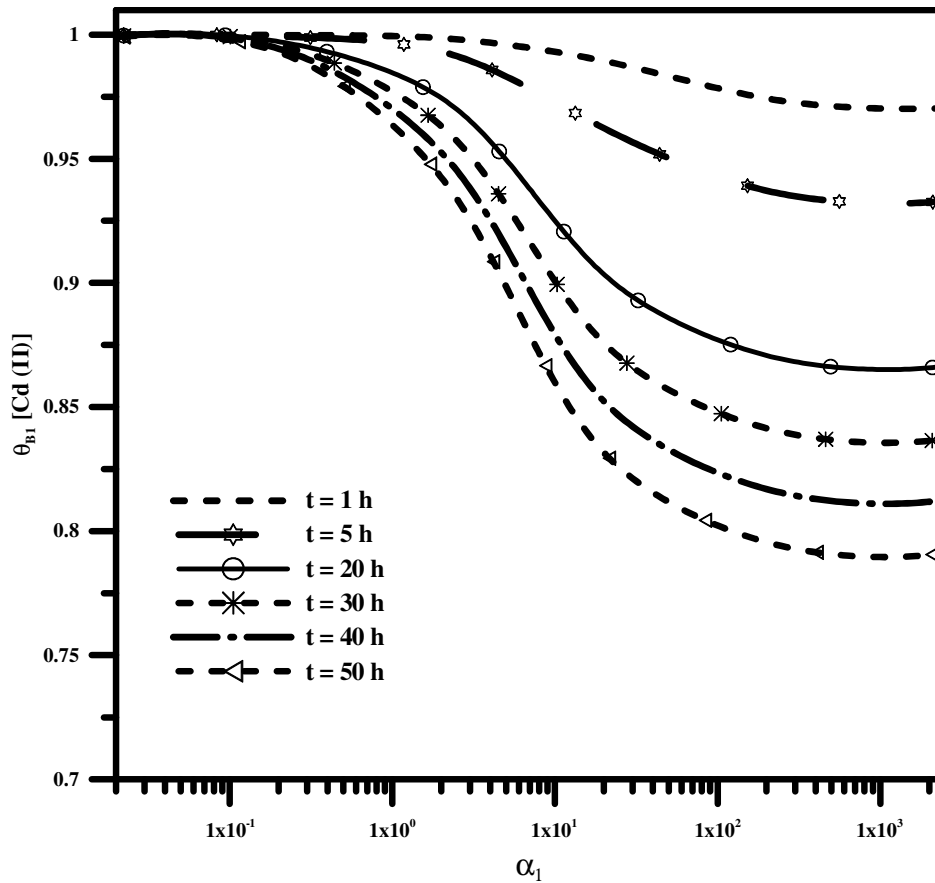


Figura 4. 4 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.

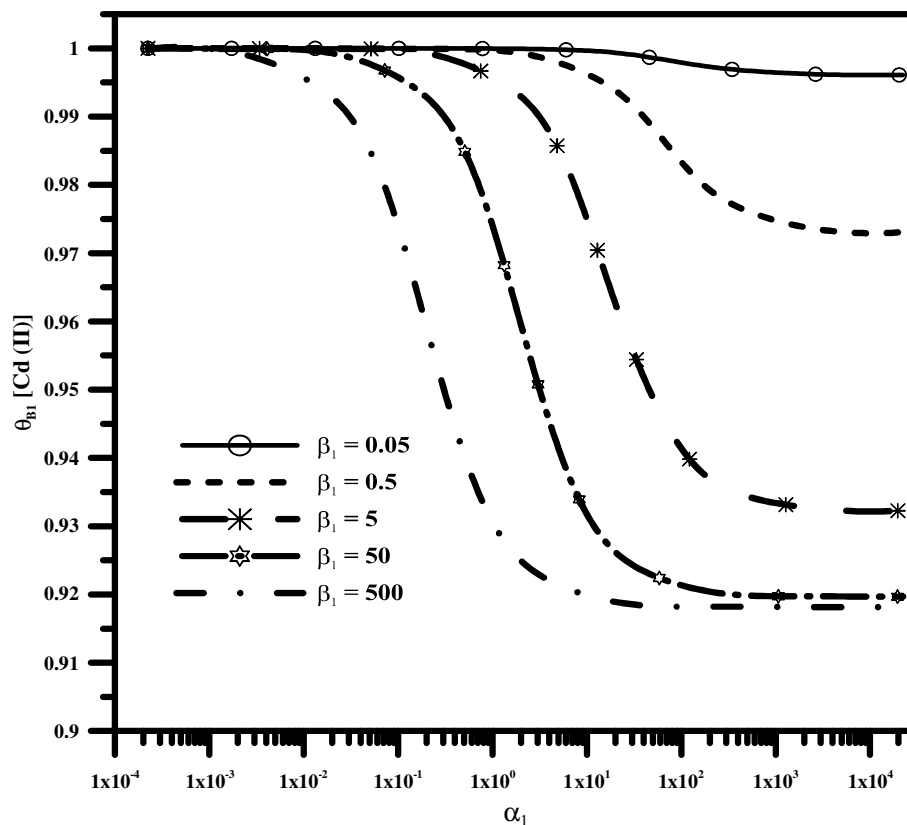


Figura 4. 5 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

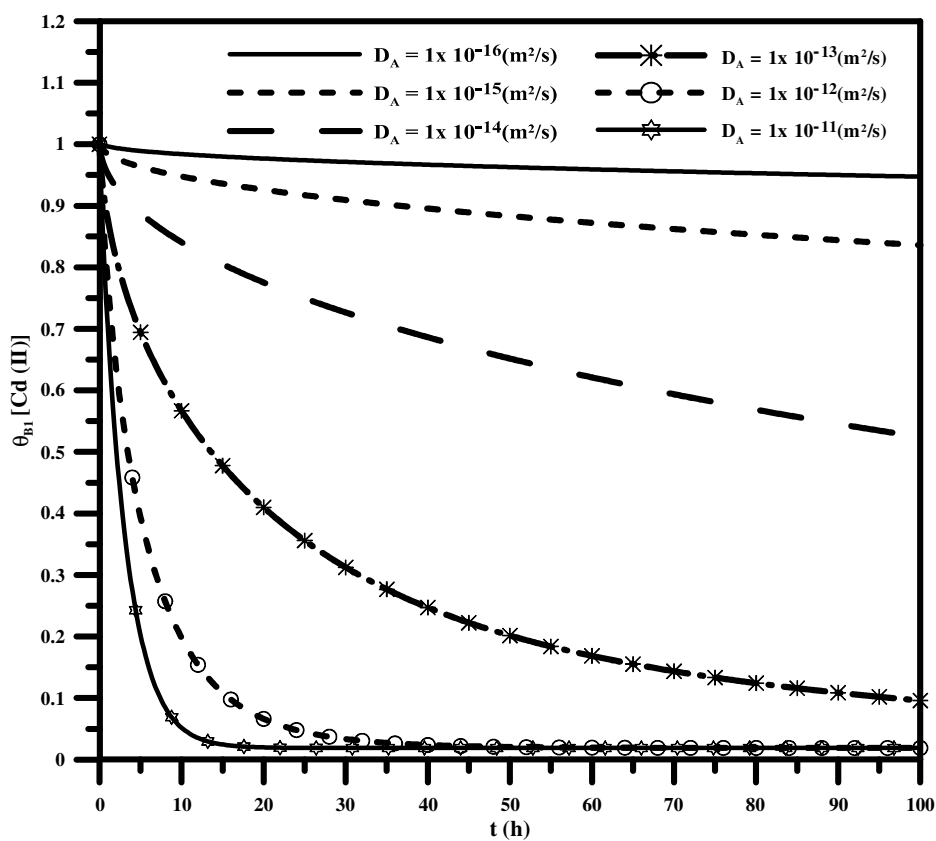


Figura 4. 6 Concentração de cádmio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.

Na Figura 4.7 é apresentado o comportamento da extração de Cd (II) sob influência da difusividade para $\beta_1 = 5$ e K_{b1} constante em diferentes instantes de extração. Como se observa nesta figura, que um aumento no período de extração do metal ocorre um acréscimo significativo na eficiência de extração, mantendo a constante cinética K_{b1} constante. Verifica-se também que o processo está sob controle difusivo.

Apresenta-se na Figura 4.8 o comportamento da extração de Cd (II) versus D_A sob interferência do grupo adimensional β_1 para um instante de extração de 5h. A partir desta figura, observa-se que um acréscimo no valor de β_1 conduz a um ganho na eficiência de extração de Cd (II), sob influência da constante cinética K_{f1} , que nesse caso é o parâmetro responsável por este comportamento do processo de extração.

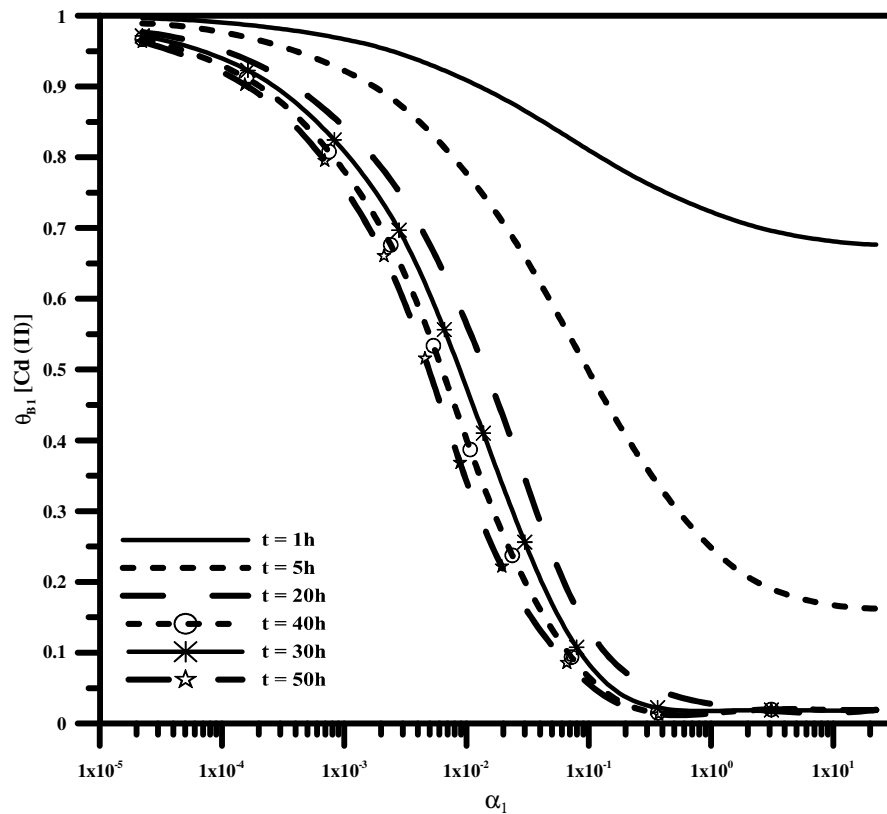


Figura 4. 7 Concentração de cádmio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.

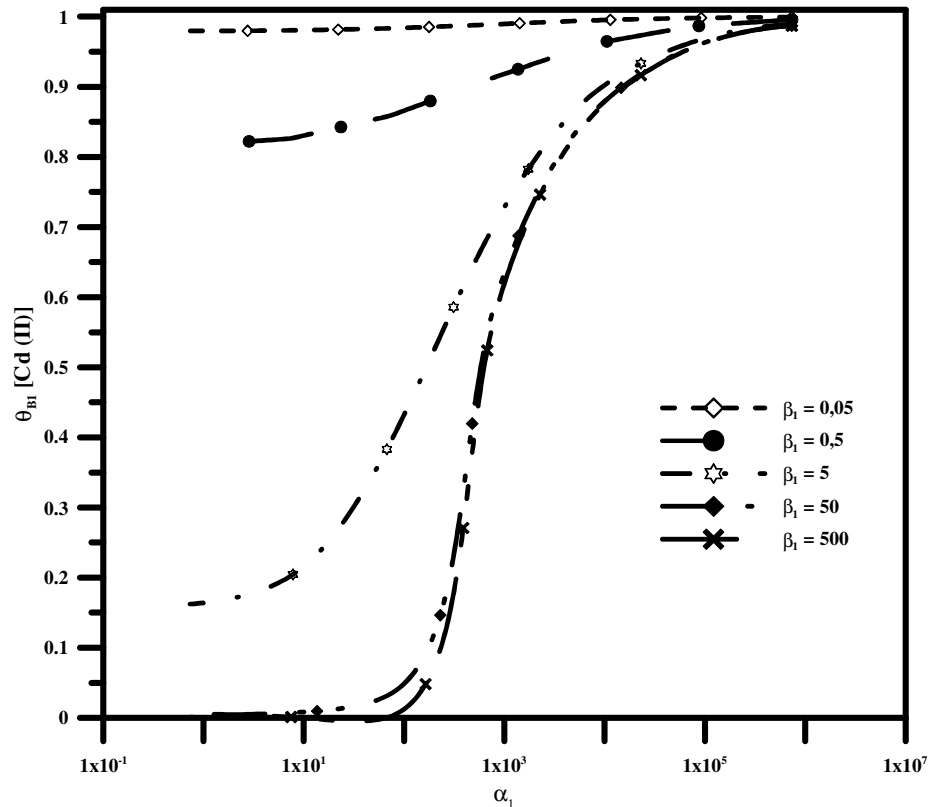


Figura 4. 8 Concentração de cádmio como função da difusividade α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

4.1.2. Ouro

4.1.2.1. Análise de convergência de malha

Similarmente ao estudo do cádmio, é necessário o conhecimento das propriedades da membrana. Neste caso também, utilizou-se o cálculo da composição e da espessura da membrana baseando-se nos ajustes dos dados experimentais de Argiropoulos et al. (1998). Da mesma forma, para os dados físico-químicos e de transporte, tais como as velocidades de reação química e difusividades, utilizou-se também os dados experimentais dos autores referidos acima para se fazer os ajustes destes parâmetros.

A Tabela 4.5 mostra os resultados dos ajustes dos parâmetros para a análise da convergência de malha para o ouro.

Tabela 4. 5 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o ouro.

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
$8,15 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	8×10^{-11}	$1 \times K_{b1}$	$1,7 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	13,5	0,1	40%	100

A seguir a Tabela 4.6 apresenta os resultados para a concentração de $B_{(aq)}$ (adimensional) na fase de alimentação $\theta_{B1}(\tau)$. Pode se verificar que houve uma convergência com seis algarismos significativos com o uso de uma malha de 100 pontos. Sendo, portanto, este número de pontos utilizados para verificar a influência dos parâmetros do modelo nas simulações computacionais subsequentes.

Tabela 4. 6 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do ouro.

Número de pontos na malha (M)	$\theta_{B1}(\tau)$			
	t = 10 h	t = 50 h	t = 100 h	t = 160 h
10	0,6957083	0,2422631	0,1091354	0,08301311
50	0,6957017	0,2422626	0,1091354	0,08301313
100	0,6957014	0,2422626	0,1091354	0,08301313
150	0,6957014	0,2422626	0,1091354	0,08301313
200	0,6957014	0,2422626	0,1091354	0,08301313
250	0,6957014	0,2422626	0,1091354	0,08301297
300	0,6957014	0,2422626	0,1091353	0,08301313

4.1.2.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o ouro

Os parâmetros ajustados para a simulação da extração de Au (III) são apresentados na Tabela 4.7 abaixo.

Tabela 4. 7 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Au (III).

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
$2,6 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	$8,5 \times 10^{-11}$	$10 \times K_{b1}$	$6,35 \times 10^{-10}$	$0,95 \times K_{f1}$	13	0,1	22%	130
$8,5 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	$2,7 \times 10^{-10}$	$6,4 \times K_{b1}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	14	0,1	30%	100
$4,5 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	$1,25 \times 10^{-10}$	$13 \times K_{b1}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	13,5	0,1	40%	100
$2,5 \times 10^{-10}$	$1 \times D_A$	$4,6 \times 10^{-10}$	$13 \times K_{b1}$	$5,0 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	16	0,1	50%	100

4.1.2.3. Efeito da composição da membrana

O efeito da composição da membrana sobre o comportamento teórico para a extração de Au (III) é mostrado na Figura 4.9 abaixo. Observa-se que nesta figura, a extração de Au (III) é muito mais rápida para o caso em que a membrana apresenta maior concentração em Aliquat 336 (50% em Aliquat 336). Estes resultados teóricos mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por Argiropoulos et al. (1998). Vale ressaltar que tais resultados foram obtidos para uma extração de Au (III) em 2,5 Molar de

solução de HCl. No caso de 50% de Aliquat 336 na membrana, o Au (III) é extraído quase que completamente depois de 50 horas de tempo de contato.

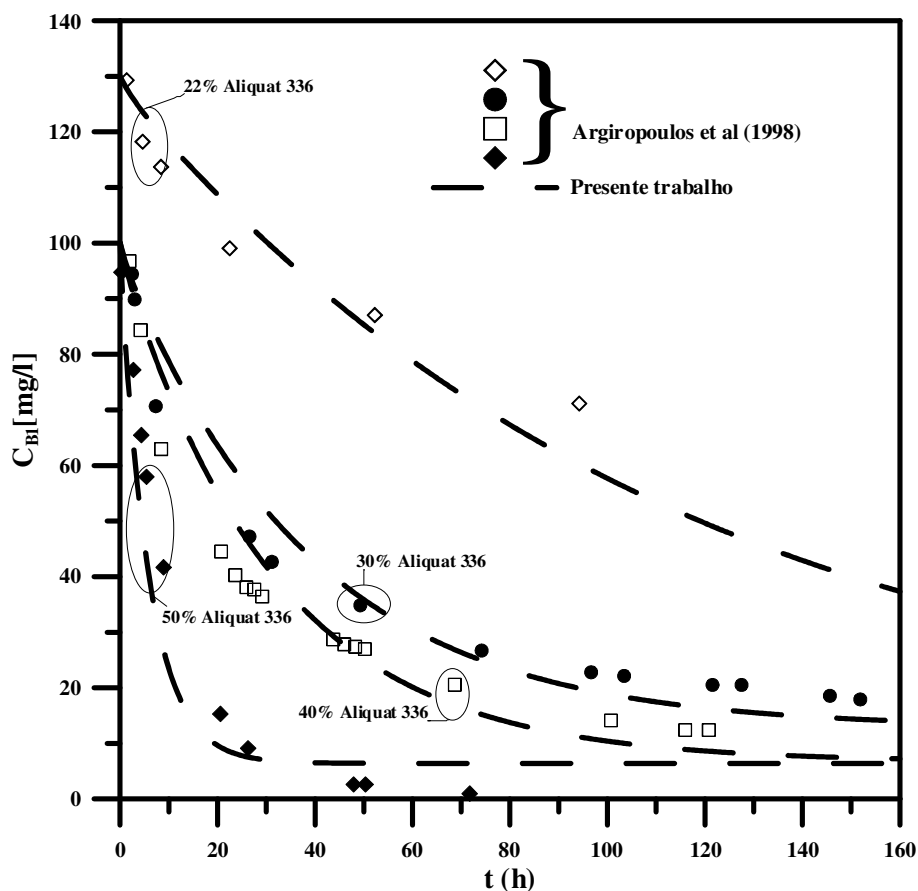


Figura 4. 9 Efeito da composição de Aliquat 336 na membrana para a extração de Au (III).
4.2.4. Seletividade da membrana

O estudo teórico da seletividade da membrana em relação à presença de outros metais foi investigado com uma grande quantidade de cobre. A solução utilizada neste estudo consistiu de 100 mg/L de Au (III) e 50 mg/L de Cu (II) em 0,5M de HCl com uma membrana de 50% de Aliquat 336. A Tabela 4.8 apresenta os parâmetros físico-químicos para esse caso. Os resultados foram ajustados e comparados com os obtidos por Argiropoulos et al. (1998) demonstrando uma concordância satisfatória. Como pode se observar na Figura 4.10 abaixo, que a taxa de extração de Au (III) é mais rápida quando se extrai com 2,5 Molar de solução de HCl, e que para essa concentração de ácido, sem a presença de cobre, a extração é maior que com a presença de cobre.

Tabela 4. 8 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Au (III) em presença de Cu (II) em membrana com 50% em Aliquat 336 e diferente concentração ácida.

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{B0} (mg/l)	HCl
$1,05 \times 10^{-15}$	$1 \times D_A$	$5,15 \times 10^{-13}$	$1 \times K_{b1}$	$0,5 \times 10^{-9}$	$85 \times 10^{-5} \times K_{f1}$	16	0,1	100	0,5
1×10^{-14}	$1 \times D_A$	$1,65 \times 10^{-8}$	$10,75 \times K_{b1}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1 \times K_{f1}$	16	0,1	100	2,5

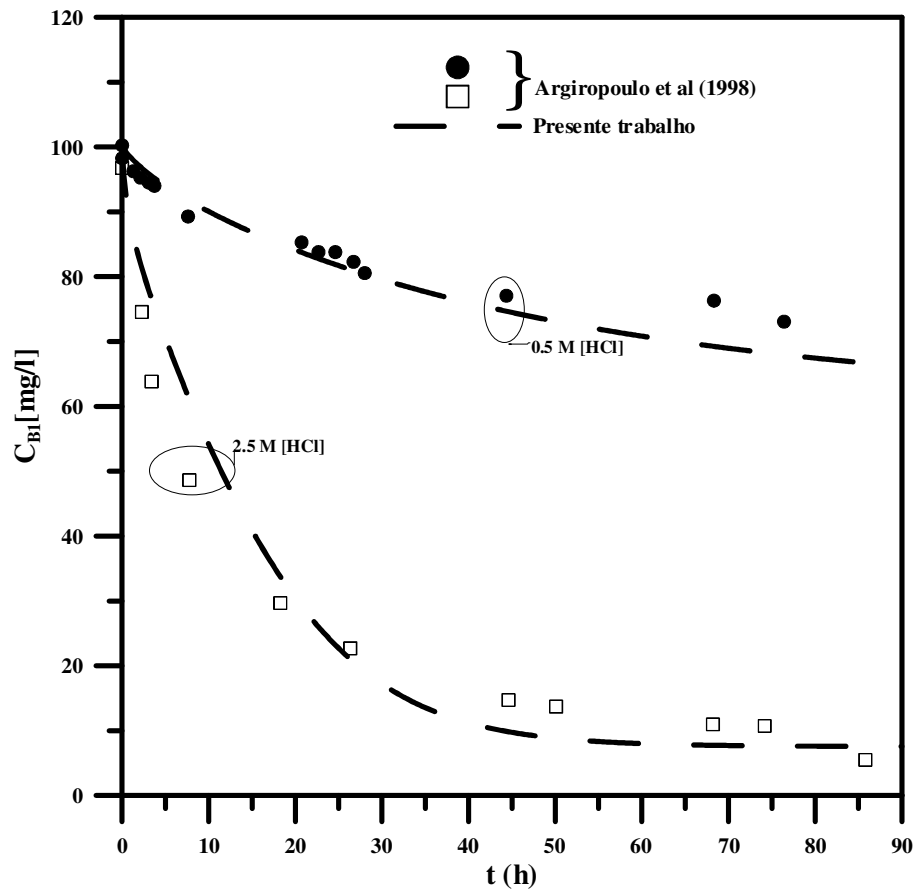


Figura 4. 10 Comportamento da extração de Au (III) em presença de Cu (II).

Se observa na Tabela 4.8 que com o aumento da concentração de HCl na solução de Au (II) em presença de Cu (II), ocorre um aumento nas constantes cinéticas K_{f1} e K_{b1} da reação, e uma diminuição do coeficiente de difusão D_A . Esse fato explica o fato então, que com o aumento da concentração ácida de HCl se conduz ao aumento da extração de Au (II).

4.1.2.5. Estudo paramétrico para o ouro

Seguindo a mesma análise que para a extração do metal Cd (II), apresentam-se os resultados alcançados para a extração do metal Au (III). Neste estudo foram utilizados os seguintes parâmetros citados na Tabela 4.9.

Tabela 4. 9 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica na extração de Au (III).

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
$45,0 \times 10^{-14}$	$1 \times D_A$	$1,25 \times 10^{-10}$	$13 \times K_{b1}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	13,5	0,1	40%	100

A Figura 4.11 mostra a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ a vários valores de K_{b1} e $\beta_1 = 5$ como função do tempo, com a constante cinética K_{b1} variando. Como se observa nesta figura, a influência da constante cinética sobre o comportamento da extração de Au (III) é mais sensível com o aumento deste parâmetro, pois vem a favorecer, nesse caso, a taxa de extração de Au (III), pode-se dizer que o processo está sob controle cinético.

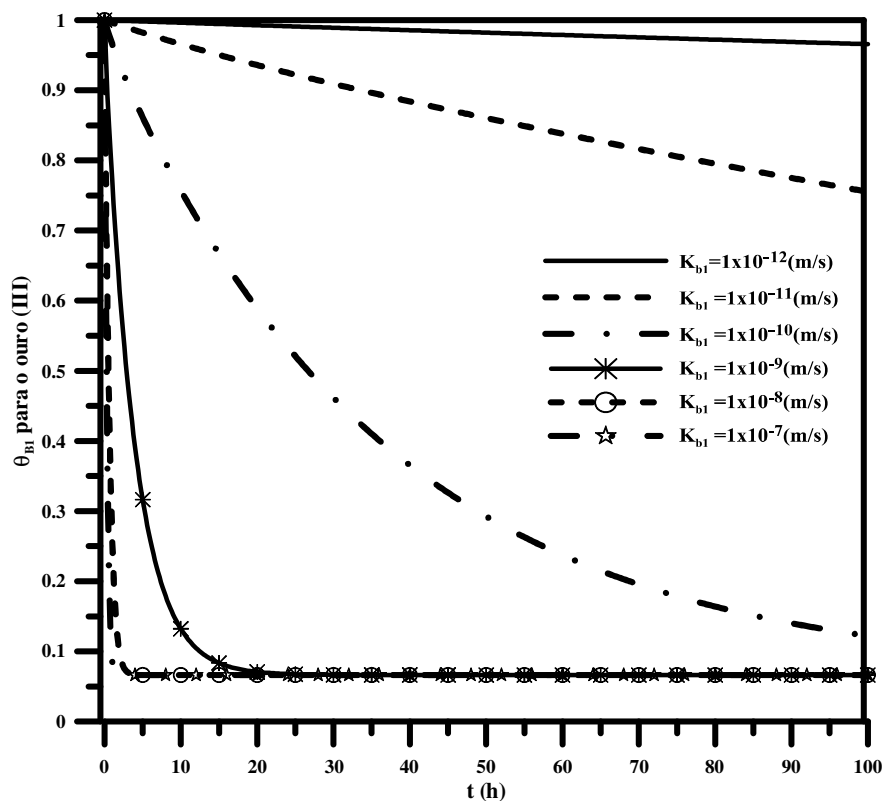


Figura 4. 11 Concentração de ouro como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1} .

A Figura 4.12 ilustra o efeito de K_{b1} e α_1 sobre $\theta_{B1}(\tau)$ em diferentes instantes de tempo e $\beta_1 = 5$ com D_A constante. A partir dela se observa que no intervalo entre 1 e 5 horas a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ é menos sensível à variação de K_{b1} , ou seja, a reação de extração nesse intervalo de tempo é menos influenciada pela cinética de reação em função da constante cinética K_{b1} ; enquanto para períodos de extração maiores que 5h já se observa um ganho na taxa de extração de Au (III), devido ao aumento do efeito que a constante cinética K_{b1} , a partir deste período, passa a ter sobre o processo.

A Figura 4.13 apresenta a influência dos valores de K_{b1} e α_1 sobre $\theta_{B1}(\tau)$ para diferentes valores de β_1 e como podem afetar o processo. Como se observa, aumentando o valor de β_1 , a influência da cinética química pode ser desprezada. A taxa de extração de Au (III) aumenta em consequência da constante cinética K_{f1} , que é acrescida para facilitar a extração.

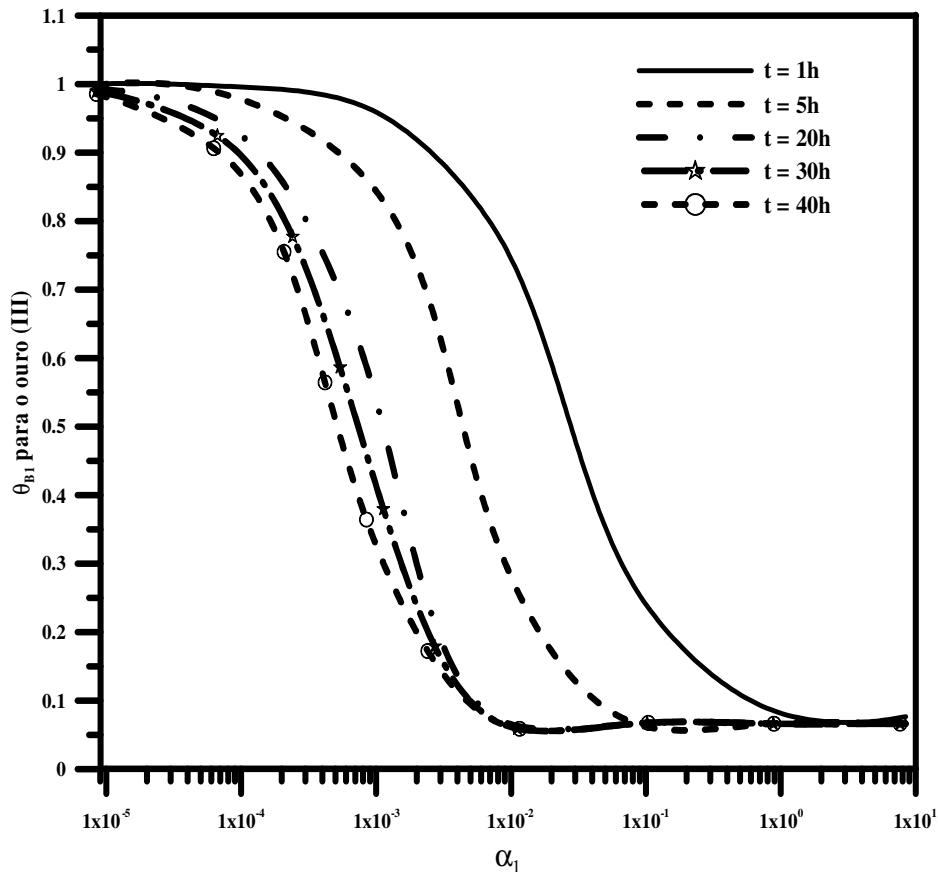


Figura 4. 12 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.

A Figura 4.14 apresenta a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ com $\beta_1 = 5$ em função do tempo de extração, a fim de se investigar o efeito da difusão sobre o processo. Como se observa, um aumento da difusividade promove uma maior extração de Au (III), mantendo-se K_{b1} constante. Pode-se então afirmar que o processo está sob controle difusivo.

Na Figura 4.15 é apresentado o comportamento da extração de Au (III) sob influência da difusividade em $\beta_1 = 5$ e K_{b1} constante para diferentes instantes de extração com o aumento de α_1 . Como se observa nesta figura, um aumento no período de extração do metal ocasiona um acréscimo significativo na eficiência de extração, mantendo a constante cinética

K_{b1} constante. Também neste caso, pode-se então afirmar que o processo está sob controle difusivo.

Apresenta-se na Figura 4.16 o comportamento da extração de Au (III) em função de D_A sob interferência do grupo adimensional β_1 a um período de extração de 5 h. Desta figura, observa-se que um acréscimo no valor de β_1 conduz a um ganho na eficiência de extração de Au (III), sob influência da constante cinética K_{f1} , que nesse caso é responsável por este comportamento da extração de Au (III).

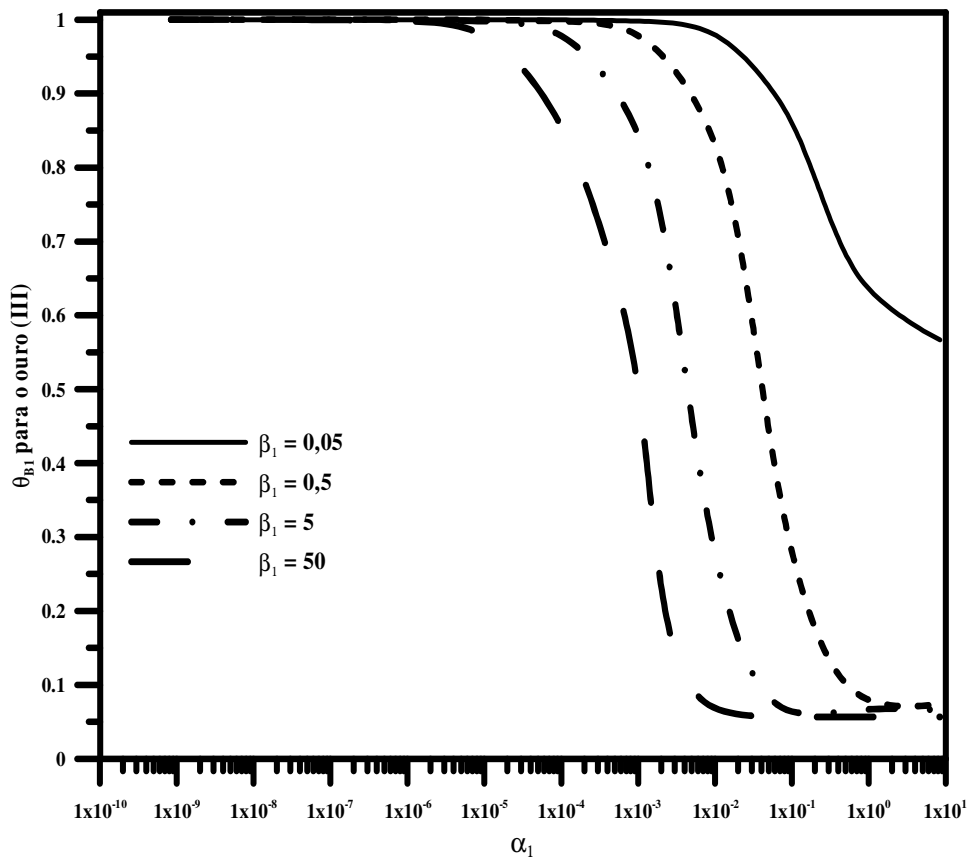


Figura 4. 13 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

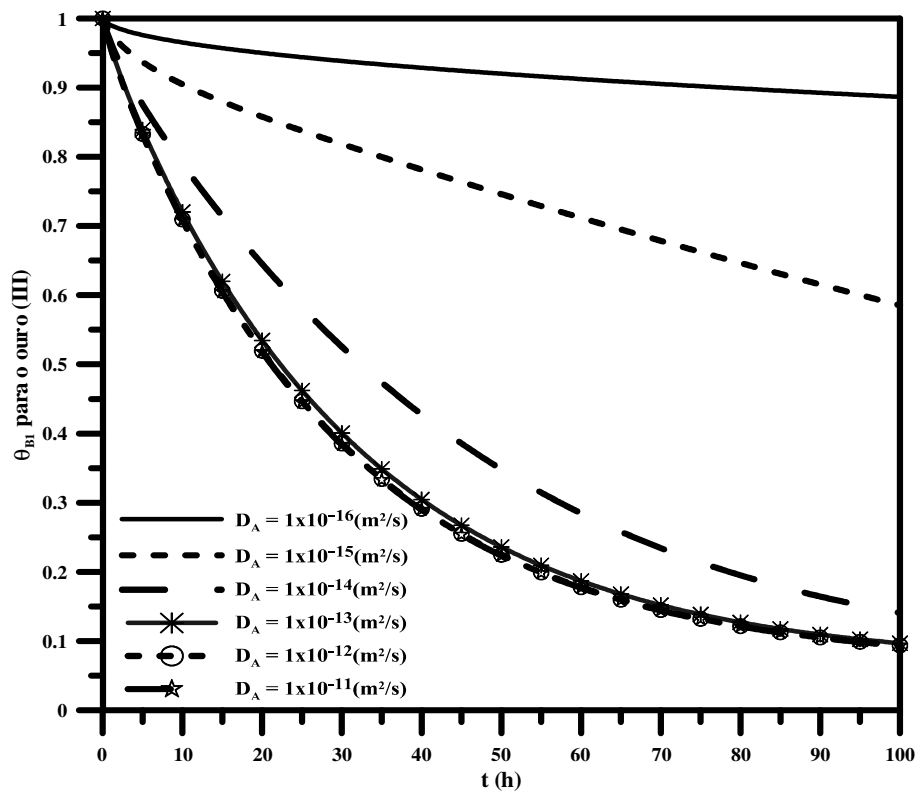


Figura 4. 14 Concentração de ouro como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.

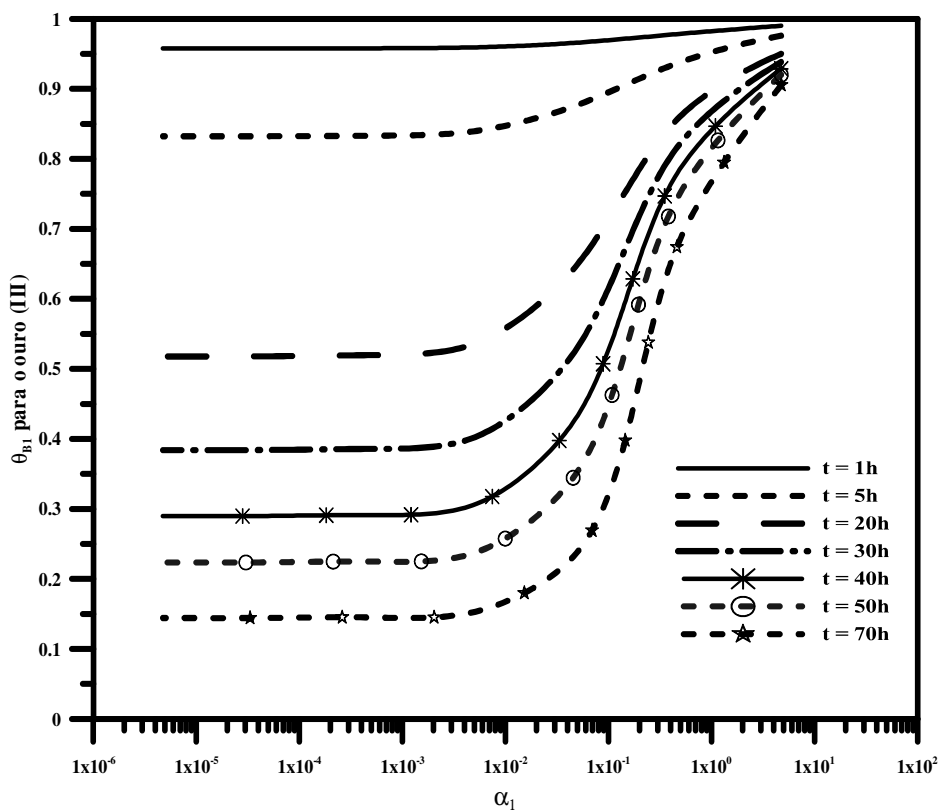


Figura 4. 15 Concentração de ouro como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.

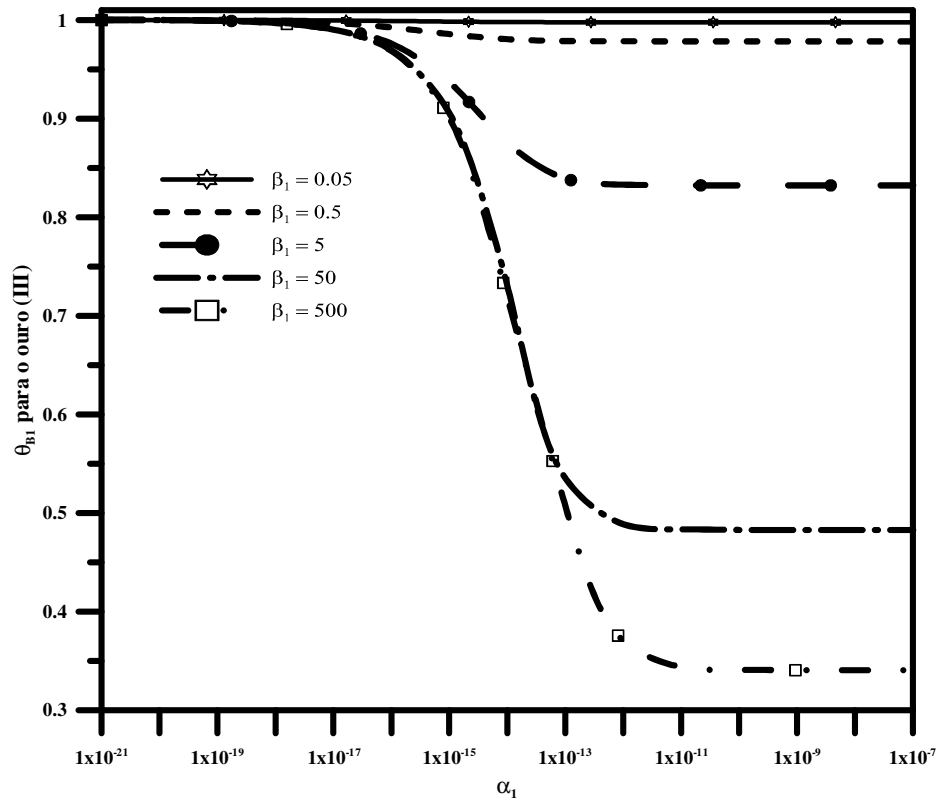


Figura 4. 16 Concentração de ouro como função da difusividade α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

4.2. CINÉTICA DE ORDEM $m=2$ (PALÁDIO)

4.2.1. Paládio

4.2.1.1. Análise de convergência de malha

Para a análise da convergência de malha utilizaram-se os seguintes parâmetros físicos com seus respectivos valores apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 Parâmetros utilizados na análise de convergência de malha para o paládio.

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
48×10^{-12}	$1 \times D_A$	$7,5 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$1,8 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	13,5	0,1	40%	78,8

A Tabela 4.11 apresenta os resultados para a concentração de $B_{(aq)}$ (adimensional) na fase de alimentação, $\theta_{B1}(\tau)$. Pode se verificar que houve uma convergência com quatro

algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos. Portanto foi este o número de pontos utilizados para verificar a influência dos parâmetros do modelo nas simulações computacionais.

Tabela 4. 11 Convergência da concentração do metal na fase de alimentação da célula de extração para o estudo do paládio.

Número de pontos na malha (M)	$\theta_{B1}(\tau)$		
	t = 6 h	t = 10 h	t = 15 h
5	0,04027995	0,04029270	0,04029390
10	0,04029240	0,04029224	0,04029224
15	0,04028827	0,04028665	0,04029864
20	0,04029081	0,04029135	0,04029020
25	0,04024642	0,04029259	0,04029207

4.2.1.2. Ajuste dos parâmetros do modelo para o paládio

O estudo do ajuste dos parâmetros físico-químicos do metal Pd (II) envolveu dois tipos de análise. Uma análise foi feita considerando três membranas com a mesma concentração de Aliquat 336, no caso 50% de Aliquat 336, e com iguais espessuras, nessa análise a membrana foi considerada a massa da membrana, assim foi feito o estudo com três massas distintas de membrana. A segunda análise considerou a variação da concentração da membrana sobre a extração de Pd (II), nesse estudo as concentrações de Aliquat 336 empregadas foram de 30 e 40% em Aliquat 336.

Os parâmetros ajustados para a simulação da extração de Pd (II) são apresentados na Tabela 4.12 a seguir:

Tabela 4. 12 Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).

m (g)	D_A (m ² /s)	D_{AB} (m ² /s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} (m ⁴ /mol.s)	K_{f2} (m ⁴ /mol.s)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
0,3876	$2,995 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$9,99 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$1,80 \times 10^{-9}$	$0,075 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	80,4
0,6134	$5,30 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$21,8 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$1,95 \times 10^{-9}$	$0,048 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	78,8
0,5628	$2,10 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$19,5 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$0,77 \times 10^{-9}$	$0,073 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	39,5
0,5440	$0,45 \times 10^{-12}$	$1 \times D_A$	$1,10 \times 10^{-9}$	$39 \times K_{b1}$	$0,75 \times 10^{-10}$	$7,565 \times K_{f1}$	18	0,1	30%	41,3
0,5596	$0,70 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$7,50 \times 10^{-9}$	$12 \times K_{b1}$	$0,93 \times 10^{-10}$	$0,850 \times K_{f1}$	18	0,1	40%	41,3

Os parâmetros ajustados para o estudo da extração de Pd (II) foram D_A , D_{AB} , K_{f1} , K_{f2} , K_{b1} e K_{b2} , que foram determinados como resultado do seu ajuste aos dados de extração experimental obtidos por Kolev et al. (2000).

A partir da Tabela 4.12 se constata que os parâmetros físico-químicos da extração de Pd (II) para a concentração de 50% em Aliquat 336 e mesma espessura, que tanto a difusividade quanto as constantes cinéticas para esse estudo têm seus valores alterados e não permanecem os mesmos conforme os obtidos por Kolev et al. (2000). Para a membrana de maior massa na concentração de 50% de Aliquat 336, para qual se alcançou melhor extração de Pd (II) se observa que ocorreu um acréscimo tanto na difusividade D_A e das constantes cinéticas K_{f1} e K_{b1} .

No estudo da variação da concentração que foi feito com as concentrações de 30 e 40% de Aliquat 336 na mesma espessura e membranas com massas próximas, se verifica que a melhor extração foi em 40% de Aliquat 336, que conduziu à acréscimos nas constantes cinéticas K_{f1} do processo, enquanto as difusividades e as constantes cinéticas K_{b1} se mantiveram constantes.

A partir da Tabela 4.12 se observa que os valores de D_A e D_{AB} aumentam com o acréscimo da concentração de Aliquat 336. Este comportamento está de acordo com o obtido por Kolev et al. (2000).

Em relação ao estudo referente aos valores da constante cinética K_{b1} , se constata que com o aumento da concentração de Aliquat 336, também acontece um acréscimo nos valores de K_{b1} , assim dessa maneira, mantém o comportamento obtido por Kolev et al. (2000) para este parâmetro físico-químico.

4.2.1.3. Influência da massa da membrana

A Figura 4.17 apresenta a influência da massa de membrana na mesma concentração, no caso 50% de Aliquat 336, e membrana com a mesma espessura, 15 μ m. Observa-se nesta figura que a maior extração de Pd (II) acontece com a membrana de maior massa, no caso 0,6134g de membrana, isso conduz a uma maior quantidade de extratante em 50% de Aliquat 336. Estes resultados teóricos mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por Kolev et al. (2000).

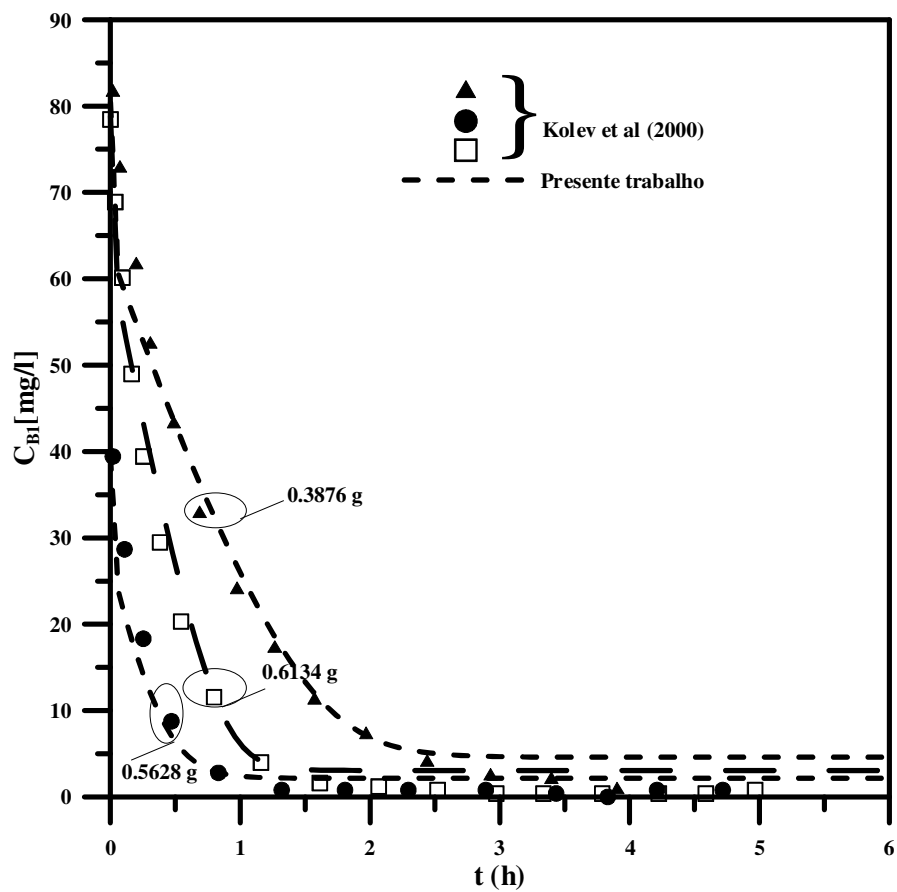


Figura 4. 17 Influência da massa de membrana sobre a extração de Pd (II).

4.2.1.4. Influência da concentração da membrana

A análise da influência da concentração da membrana na extração de Pd (II) foi feita com as concentrações de Aliquat 336 30 e 40% em m/m de Aliquat 336. A influência da concentração da membrana em Aliquat 336 evidencia que a extração de Pd (II) é mais eficiente na maior concentração de Aliquat 336, no caso 40% de Aliquat 336. Este comportamento também foi observado para os metais Cd (II) e Au (III). Este comportamento se deve a maior quantidade de extratante presente em maiores concentrações de Aliquat 336. Esse comportamento é observado na Figura 4.18. Estes resultados teóricos mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por Kolev et al. (2000).

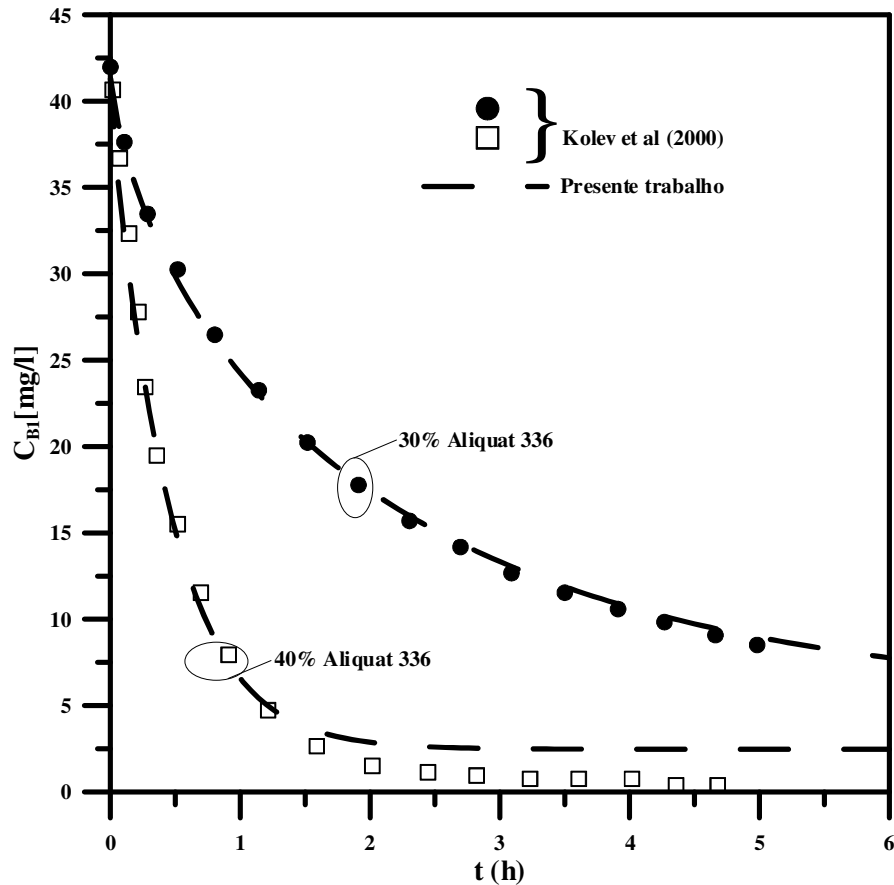


Figura 4. 18 Influência da concentração da membrana sobre a extração de Pd (II).

4.2.1.5. Estudo paramétrico para o paládio

Esse estudo seguiu o mesmo formalismo dado aos metais Cd (II) e Au (III). Os parâmetros para esse estudo estão listados na Tabela 4.13. Entretanto, para este caso, o número adimensional β_1 foi definido conforme a Eq. (3.34.a).

Tabela 4. 13 Parâmetros físicos utilizados na simulação paramétrica na extração de Pd (II).

D_A (m^2/s)	D_{AB} (m^2/s)	K_{b1} (m/s)	K_{b2} (m/s)	K_{f1} ($m^4/mol.s$)	K_{f2} ($m^4/mol.s$)	δ (μm)	L (m)	C_{A0} (g/g)	C_{B0} (mg/l)
1×10^{-12}	$1 \times D_A$	$7,5 \times 10^{-9}$	$6,38 \times 10^{-10}$	9×10^{-11}	$7,65 \times 10^{-12}$	18	0,1	30%	41,3

A Figura 4.19 mostra a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ a vários valores de K_{b1} e $\beta_1 = 5$ como função do tempo, com a constante cinética K_{b1} variando. Como se observa nesta figura, a influência da constante cinética sobre o comportamento da extração de Pd (II) é mais sensível com o aumento deste parâmetro, pois vem a favorecer, nesse caso, a taxa de extração de Pd

(II), mas em valores de K_{b1} entre 1×10^{-6} e 1×10^{-1} não é observada uma variação significativa na extração de Pd (II), mostrando que nesse intervalo não há uma influência desse parâmetro sobre o processo, e também no mesmo é onde acontece a maior taxa de extração de Pd (II). Pode-se dizer que o processo está sob controle cinético.

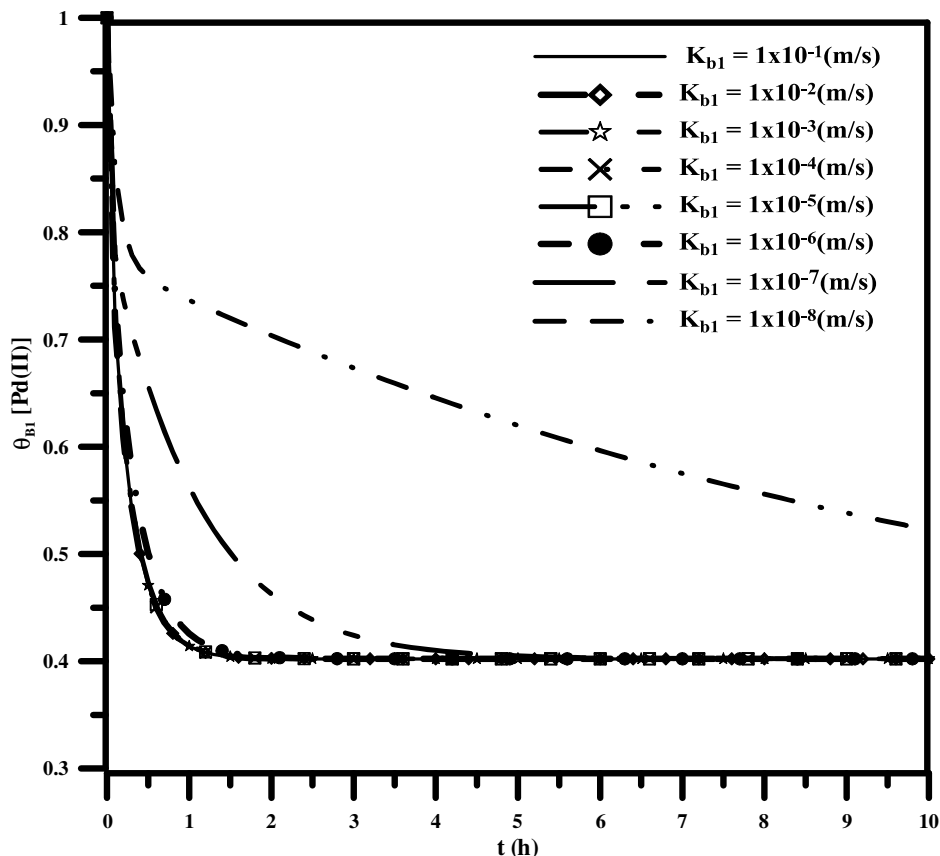


Figura 4. 19 Concentração de paládio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores de K_{b1} .

A Figura 4.20 ilustra o efeito de K_{b1} e α_1 sobre $\theta_{B1}(\tau)$ em diferentes instantes de tempo e $\beta_1 = 5$ com D_A constante. A partir dela se observa que no intervalo entre 1h e 6h a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ é menos sensível à variação de K_{b1} , ou seja, a reação de extração nesse intervalo de tempo sofre menos influência da cinética de reação em função da constante cinética K_{b1} ; enquanto para instantes de extração maiores que 6h já se observa um ganho na taxa de extração de Pd (II), devido ao aumento da constante cinética K_{b1} , que a partir desse período passa a ter influência sobre o processo até valores de α_1 próximos de 10.

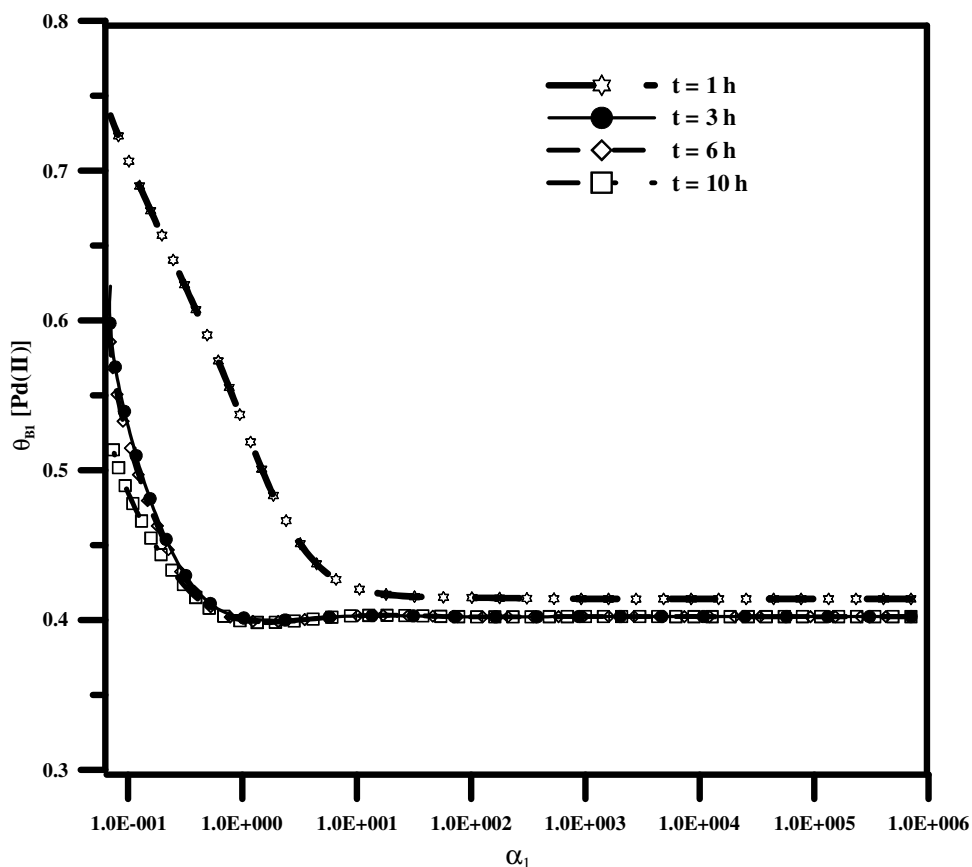


Figura 4. 20 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.

A Figura 4.21 apresenta os valores de K_{b1} e α_1 sobre $\theta_{B1}(\tau)$ a diferentes valores de β_1 e também em diferentes instantes de tempo com D_A constante. Como se observa, aumentando o valor de β_1 em valores de α_1 , na qual a influência da cinética química pode ser desprezada. A taxa de extração de Pd (II) aumenta em consequência da constante cinética K_{f1} , que é acrescida para facilitar a extração.

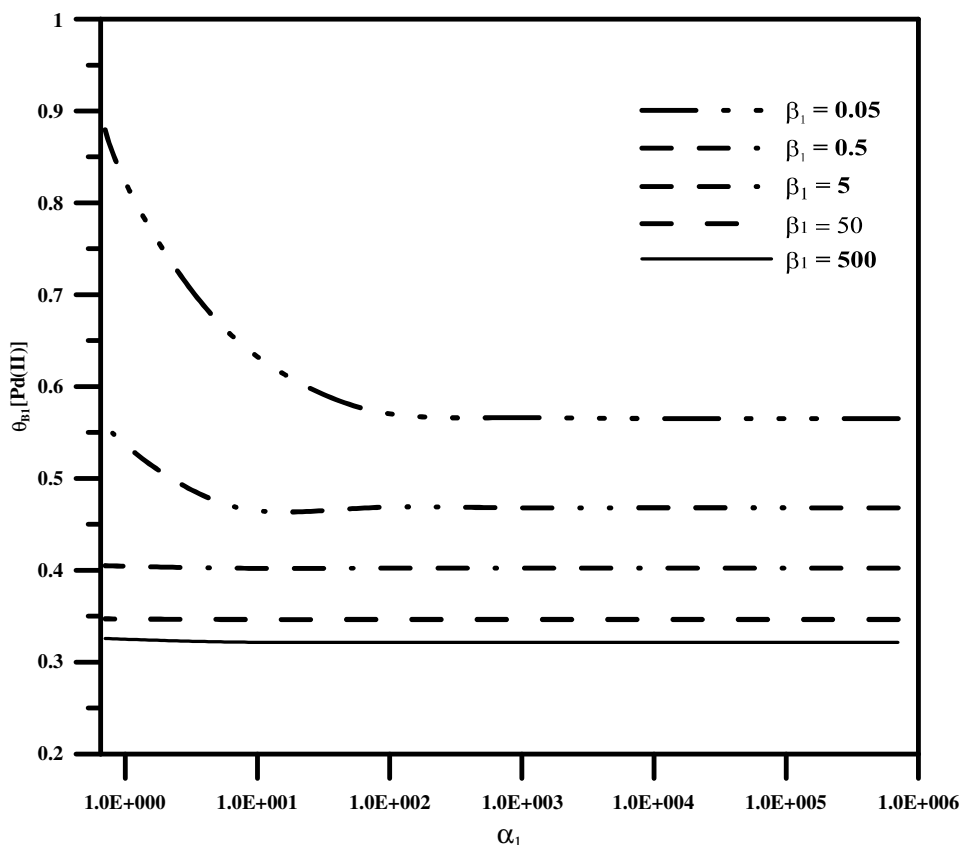


Figura 4. 21 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

A Figura 4.22 representa a variação de $\theta_{B1}(\tau)$ e $\beta_1 = 5$ com o tempo, para se averiguar o efeito da difusão sobre toda a extração. Como se observa, um aumento da difusividade promove uma maior extração de Pd (II), mantendo-se K_{b1} constante. Pode-se então afirmar que o processo está sob controle difusivo.

Na Figura 4.23 é apresentado o comportamento da extração de Pd (II) sob influência da difusividade em $\beta_1 = 5$ e K_{b1} constante em diferentes instantes de extração. Como se observa nesta figura, para um aumento no instante de extração do metal ocorre um acréscimo significativo na eficiência de extração mantendo a constante cinética K_{b1} constante. Também neste caso, pode-se então afirmar que o processo está sob controle difusivo.

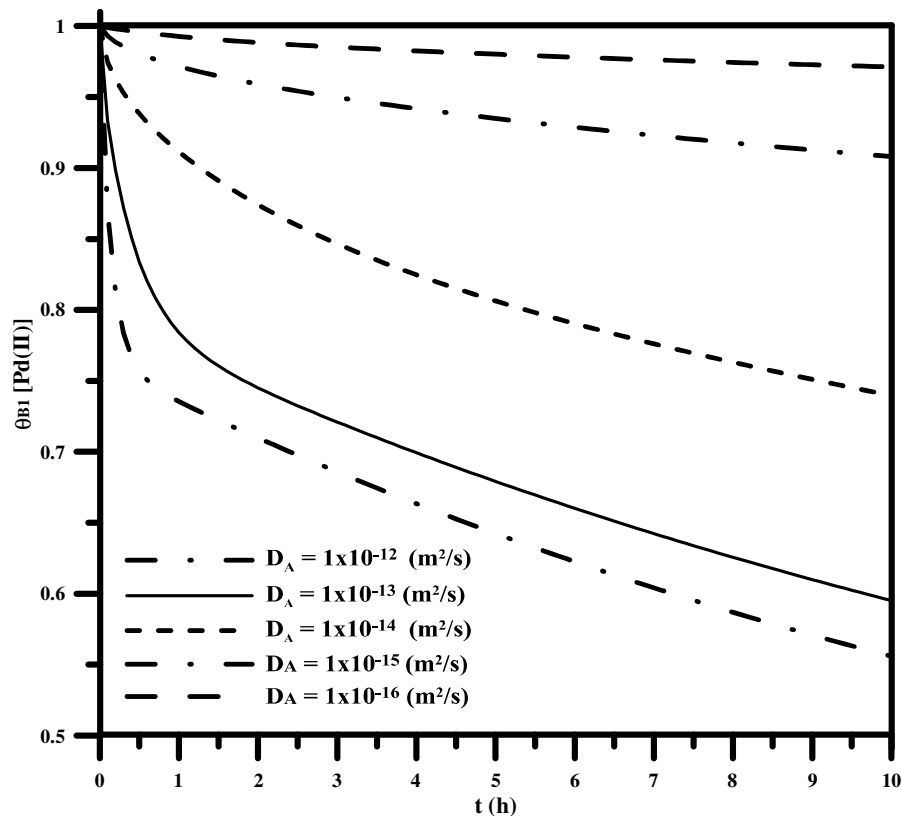


Figura 4. 22 Concentração de paládio como função do tempo para $\beta_1 = 5$ com diferentes valores da difusividade.

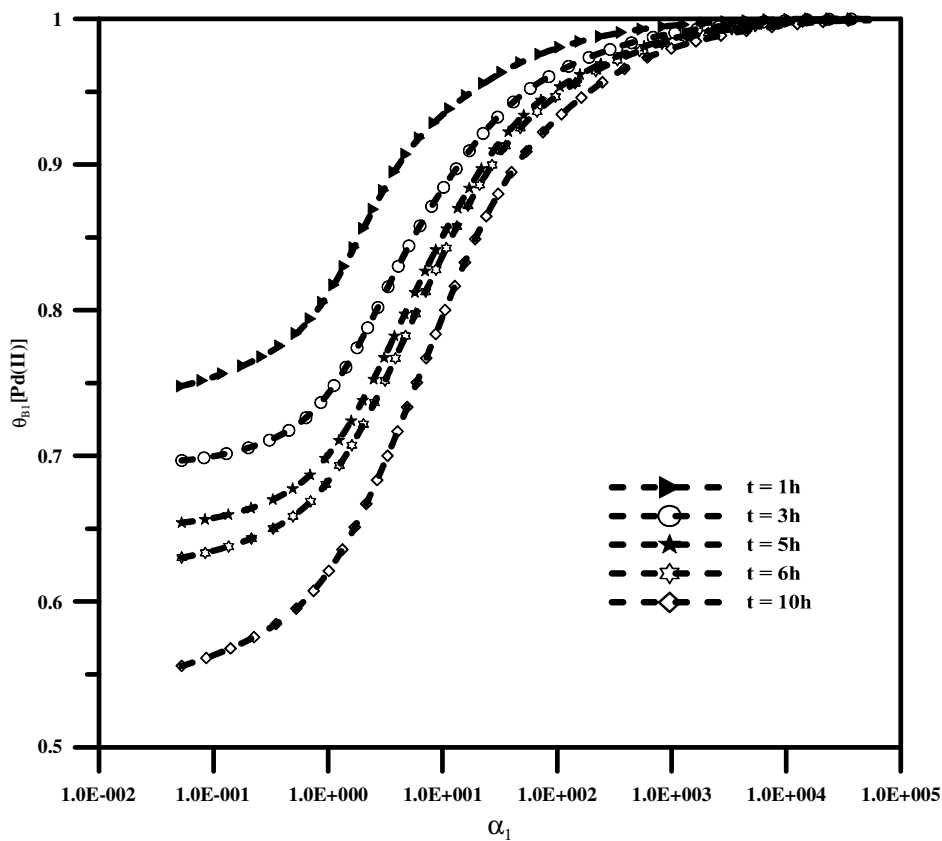


Figura 4. 23 Concentração de paládio como função do parâmetro α_1 para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.

Apresenta-se na Figura 4.24 o comportamento da extração de Pd (II) em função de D_A sob interferência do grupo adimensional β_1 a um período de extração de 5h. A partir desta figura, se observa que um acréscimo no valor de β_1 conduz a um ganho na eficiência de extração de Pd (II), sob influência da constante cinética K_{f1} , que nesse caso é responsável por este comportamento da extração de Pd (II).

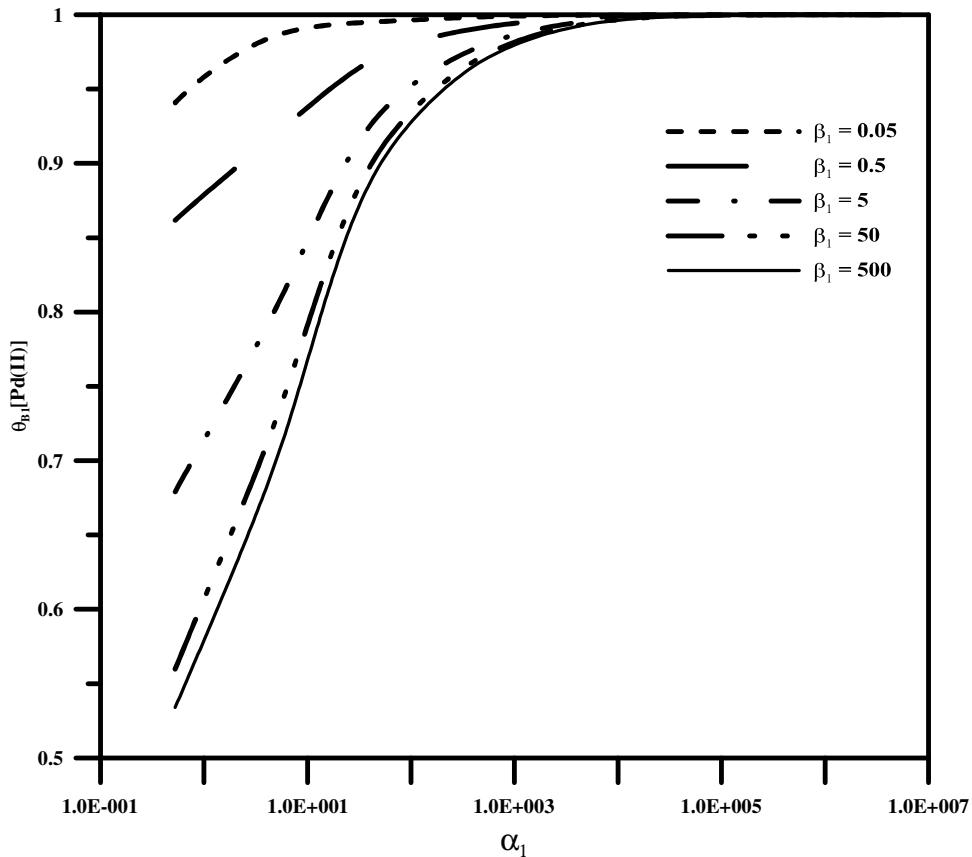


Figura 4. 24 Concentração de paládio como função da difusividade D_A para $t = 5h$ com diferentes valores de β_1 .

Com se observa na Figura 4.24, a partir de determinado valor de difusividade, D_A , a extração metálica começa a se tornar mais expressiva, e mais eficiente a extração se torna. Isso ocorre com o aumento da difusividade, D_A , que passa a ser responsável pelo aumento na eficiência de extração do Pd (II), por facilitar o transporte metálico na membrana.

Comparando-se as curvas paramétricas entre os metais Cd (II), Au (II) e Pd (II), se observa um comportamento semelhante entre as curvas dos metais Cd (II) e Au (II), tanto sob efeito cinético ou difusivo; enquanto para o metal Pd (II), a semelhança entre os comportamentos com os metais Cd (II) e Au (II) só aconteceu quando o processo se encontra sob efeito difusivo, isso se explica devido a equação da cinética de reação do paládio ser diferente dos metais cádmio e ouro.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi desenvolvido o estudo da extração dos metais (cádmio, ouro e paládio) através de membrana polimérica, onde foram obtidas soluções numéricas para as equações diferenciais parciais originadas do balanço de massa do problema físico, empregando o método de solução numérica das linhas na variável espacial e o método de Gear na variável temporal.

O objetivo foi analisar teoricamente o comportamento da extração destes metais na fase de alimentação, e a influência dos parâmetros físico-químicos relevantes ao processo de extração, tais como: composição da membrana, espessura da membrana, coeficiente de difusão e constante cinética de extração.

O método das diferenças finitas apresentou bons resultados quando comparados com os resultados experimentais presentes na literatura por Wang et al. (2000), Argiropoulos et al. (1998) e Kolev et al. (2000).

A influência dos parâmetros físico-químicos do processo é de bastante relevância. Em relação ao efeito da composição da membrana em Aliquat 336, houve um ganho na taxa de extração do metal devido ao aumento da composição da membrana. Para o metal Cd (II), a membrana com 50% em Aliquat 336 conduziu a pouco mais de 50% de extração do metal; para o Au (III) ocorreu que mais 90% do metal presente foi extraído; enquanto que para o Pd (II), em relação a concentração de Aliquat 336, a melhor extração aconteceu com 40% em Aliquat 336, e a taxa de extração obtida foi de mais de 90% de metal extraído, em relação a massa de membrana, que foi utilizando membrana com 50% de Aliquat 336 obteve-se mais de 90% de extração, entretanto com a maior massa da membrana, no caso 0,6134g de membrana, se obteve quase 100% de extração do metal Pd (II).

A influência da espessura da membrana sobre a extração do metal conduziu a um aumento na taxa de extração, associada ao acréscimo da espessura da membrana; também teve comportamento semelhante foi o aumento do coeficiente de difusão D_A e da constante cinética de extração K_{f1} e K_{b1} que conduziram ao mesmo comportamento da taxa de extração.

A simulação do modelo matemático proposto para os dados de extração de Cd (II), Pd (II) e Au (III), permitiu a determinação dos parâmetros físico-químicos mais relevantes do processo de extração.

A membrana que consistiu de Aliquat 336/PVC mostrou ser um método promissor para a extração de Cd (II), Pd (II) e Au (III) presentes em soluções clorídricas.

Como se observa, a taxa de extração de Pd (II) é maior que para os metais Cd (II) e Au (III) empregando a membrana Aliquat 336/PVC. Isso leva a concluir que esta membrana tem um grande potencial de aplicação para a determinação quantitativa de Pd (II), como também para o enriquecimento industrial desse metal a partir de soluções ácidas.

Essa mesma aplicação também se estende aos metais Cd (II) e Au (III), pois estes também apresentaram resultados satisfatórios empregando a membrana Aliquat 336/PVC.

Portanto, os valores ajustados para a determinação dos parâmetros físico-químicos dos metais cádmio, ouro e paládio conforme os valores obtidos experimentalmente por Wang et al. (2000), Argiropoulos et al. (1998) e Kolev et al. (2000), respectivamente, mostraram bom ajuste.

A análise paramétrica avaliou a influência dos parâmetros físico-químicos mais importantes do modelo sobre o processo de extração, que foram analisados através de uma simulação.

Os resultados obtidos serviram para determinar se, para um caso particular, o processo de extração está sob controle cinético ou difusivo. Estes resultados são muito relevantes para se obter os valores das constantes cinéticas e difusivas da extração a partir de dados experimentais.

O estudo paramétrico realizado com os metais Cd (II), Pd (II) e Au (III) foi importante para mostrar que a influência dos parâmetros mais importantes do modelo do processo de extração pode ser estudada por simulações. Nessas simulações podem-se determinar as condições na qual o sistema de extração está operando em relação aos controles cinéticos e difusivos. Esse estudo também mostrou que para um determinado caso de extração, variações nos valores do coeficiente de difusão e da constante cinética têm influência sobre o desempenho do processo de extração. Portanto, esse estudo pode ser utilizado para se obter um melhor entendimento do processo de extração e também para otimizar os parâmetros do processo.

5.2. SUGESTÕES

Para trabalhos futuros sugere-se a implementação desse estudo aplicando a Técnica Transformada Integral (GITT) (COTTA, 1993) que é uma Técnica matemática Híbrido-numérica para a solução do problema de extração em membrana difusiva. A solução por esta técnica pode ser analisada como um problema puramente analítico, e por fim se resolvido numericamente por um algoritmo computacional com uma melhor convergência numérica. E também uma simulação experimental da extração em membrana difusiva polimérica para contribuir ainda mais com a validação da metodologia da solução empregada, e assim produzir dados confiáveis para a posterior aplicação no modelo proposto de solução. Portanto, ter o objetivo de fazer a determinação de parâmetros físicos e químicos através de uma análise teórico-experimental com relação ao processo de separação de metais com módulos de membranas poliméricas.

Outra sugestão é aplicar a teoria do Inverse Heat Transfer Problems (IHTP) (ÖZISIK & ORLANDE, 2000) para a estimação dos parâmetros físico-químicos desse processo.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, A. I.; PANTELIDES, C. C. Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr (VI) with Aliquat 336, **Journal of Membrane Science**, v. 110, p. 151-167, 1996.
- ARGIROPOULOS, G. A.; CATTTRALL, R. W.; HAMILTON, I. C.; KOLEV, S. D.; PAIMIN, R. The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions. **Journal of Membrane Science**, v.138, p. 279, 1998.
- ASAI, S.; WATANABE, K.; SAITO, K.; SUGO, T. Preparation of Aliquat 336-impregnated porous membrane, **Journal of Membrane Science**, article in press, 2006.
- BREEMBROEK, G. R. M; VAN STRAALEN, A; WITKAMP, G. P; VAN ROSMALEN, G. M. Extraction of cadmium and copper using hollow fiber supported liquid membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 146,p. 185-195, 1998.
- COTTA, R. M. **Integral Transforms in Computational Heat and Fluid Flow**, CRC Press, Boca Raton, p.9-18, 1993.
- DOMIC, E. M. **Hidrometalurgia: Fundamentos, Processos y Aplicaciones**, 1ª ed., Santiago-Chile, p. 445-521, 2001.
- FONTÀS, C.; TAYEB, R.; TINGRY, S.; HIDALGO, M.; SETA, P. Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), **Journal of Membrane Science**, v. 263, p. 96-102, 2005.
- GEANKOPOLIS, C. J. **Transport processes and Separation Process Principles**, 4 th ed. Prentice Hall , United States of America, 2003.
- HO, W. S.; HATTON, T. A.; LIGHTFOOT, E. N.; LI, N. N. Batch Extraction with Liquid Surfactant Membranes - A Diffusion Controlled Model, **AIChE Journal**, v. 28, p.662-670, 1982.
- IMSL LIBRARY, MATH/LIB., Houston, TX, 1991.
- JUANG, R. S.; HUANG, I. P. Hollow-Fiber Membrane Extraction of Copper(II) from Aqueous Ethylenediaminetetraacetic Acid Solutions with Aliquat 336, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 1409-1415, 2000.
- JUANG, R. S.; KAO, H. C.; WU, W. H. Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn (II) and Cd (II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models, **Journal of Membrane Science**, v. 228, p. 169-177, 2004.
- KEJUN, L.; YEN, W. T.; SHIBAYAMA, A.; MIYAZAKI, T.; TOYOHISA, F. Gold extraction from thiosulfate solution using trioctylmethylammonium chloride, **Hydrometallurgy**, v. 73, p. 41-53, 2004.

KOLEV, S. D.; ARGIROPOULOS, G.; CATTRALL, R. W.; HAMILTON, I. C.; PAIMIN, R. Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions, **Journal of Membrane Science**, v. 137, p. 261, 1997.

KOLEV, S. D.; SAKAI, Y.; CATTRALL, R. W.; PAIMIM, R.; POTTER, I. D. Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction from hydrochloric acid solutions into aliquat 336/PVC membranes, **Analytica Chimica Acta**, v.413, p.241-246, 2000.

KOZLOWSKI, C. A.; WALKOWIAK, W. Applicability of liquid membranes in chromium (VI) transport with amines as ion carriers, **Journal of Membrane Science**, v. 266, p.143-150, 2005.

LI, N.N.; SHRIER, A.L. **Recent Development in Separation Science**, v. 1, CRC Press, Boca Raton, p. 163–174, 1972.

LI, N. N., U. S. Patent 3,410,794 ,1968.

LONSDALE, H. K. The growth of membrane technology, **Journal of Membrane Science**, v.10, p.81, 1982.

NGHIEM, L. D.; MORNANE, P.; POTTER, I. D.; PERERA, J. M. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), **Journal of Membrane Science**, v.281, p.7-41, 2006.

ÖZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. **Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications**, Taylor & Francis, 1st edition, p. 352, 2000.

PINTO, J. C. e LAGE, P. L. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**, e-papers, 1^a edição, p. 129, 2001.

ROUSSEAU, R. W. Handbook of Separation Process Technology. In: **Recent Advanced in Liquid Membrane Technology** por J. W. Frankenfeld and Norman N. Li. Jonh Wiley & Sons, United States of America, 1987.

ROUSSEAU, R. W. Handbook of Separation Process Technology. In: **Extraction-Metal Processing** por Thomas W. Chapman. Jonh Wiley & Sons, United States of America, 1987.

SEADER, J. D.; HANLEY, E. J. Separation Process Principles. In: **Membrane Separations**. Jonh Wiley & Sons, United States of America, 1998.

SEARS, J. K.; DARBY, J. R. Technology of Plasticizers, **John Wiley & Sons**, New York, p. 1174, 1982.

PORTER, M. C. Handbook of Industrial Membrane Technology In: **Synthetic Membranes and Their Preparation** por Strathmann. Cap. 1. Noyes Publications. New York. 1990.

STROEVE, P.; VARANASI, P. P. Transport Processes in Liquid Membranes - Double Emulsion Separation Systems, **Separation and Purification Methods**, v. 11, p.29-69, 1982.

SUBBA RAO, R. V.; SIVAKUMAR, P.; NATARAJAN, R.; VASUDEVA RAO, P. R. Effect of Aliquat 336 concentration on transportation of hydrochloric acid across supported liquid membrane, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 252, n^o. 1, p. 95-98, 2002.

VALENZUELA, F.; VEGA, M. A.; YAÑEZ, M. F.; BASUALTO, C. Application of a mathematical model for copper permeation from a Chilean mine water through a hollow fiber-type supported liquid membrane. **Journal of Membrane Science**. v. 204, p. 385-400, 2002.

VINCENT, T.; GUIDAL, E. Cr (VI) extraction using Aliquat 336 in a hollow fiber module made of Chitosan, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.40, p. 1406-1411, 2001.

WANG, L.; PAIMIN, R.; CATTRALL, R. W.; SHEN, W.; KOLEV, S. D. The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 176, p.105-111, 2000.

WANG, L.; SHEN, W. Chemical and morphological stability of Aliquat 336/PVC membranes in membrane extraction: A preliminary study, **Separation and Purification Technology**, v. 46, p. 51-62, 2005.

YANG, X. J.; FANE, A. G.; PIN, C. Separation of zirconium and hafnium using hollow fibers Part I. Supported liquid membranes, **Chemical Engineering Journal**, v. 88, p. 37-44, 2002.