



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**MODELOS MATEMÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA:
EXTRAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS E
SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

Mailson Batista de Vilhena

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo
José Antônio da Silva Souza

Belém - PA

Julho de 2024



Universidade
Federal do Pará



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia



MODELOS MATEMÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA: EXTRAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS E SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Mailson Batista de Vilhena

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(Coorientador – PRODERNA/UFPA)

Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
(Membro – PRODERNA/UFPA)

Prof. Dr. Bruno Marques Viegas
(Membro – PPGBIOTEC/UFPA)

Prof. Dr. Kleber Bittencourt Oliveira
(Membro – FEQ/UFPA)

Prof. Dr. Péricles Crisiron Pontes
(Membro Externo – IEA/UNIFESSPA)

Prof. Dr. Helcio Rangel Barreto Orlange
(Membro Externo – COPPE/UFRJ)

Belém, PA - Brasil
Julho de 2024

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- V711m Vilhena, Mailson Batista de.
Modelos matemáticos de transferência de calor e massa :
extração de metais por membranas poliméricas e sinterização de
materiais cerâmicos / Mailson Batista de Vilhena. — 2024.
xv, 142 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientador(a): Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.
1. Membrana de Inclusão de Polímeros. 2. Resíduo de
Bauxita. 3. Agregados Sintéticos. 4. Modelagem e Simulação.
5. Modelo de Transferência de Calor e Massa. I. Título.

CDD 660.28423

Dedico este trabalho a minha família e a duas pessoas muito especiais, que mesmo diante de todas as dificuldades que passamos, me proporcionaram a oportunidade de estudar e ter chegado até aqui. Com muito amor, deixo registrado minha eterna gratidão ao meu avô Manoel Dias Batista (in memoriam) e à minha avó Maria do Livramento Macedo Batista (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda a proteção e por ter me dado sabedoria e forças para concluir este trabalho. Acima de tudo por ter colocado pessoas boas na minha vida durante esse período de qualificação profissional.

Aos meus avós Manoel Dias Batista (in memoriam) e Maria do Livramento Macedo Batista (in memoriam) por todo carinho e gotas de suor derramada durante suas jornadas de trabalho para que nunca faltasse alimento em nossa mesa. Além disso, agradeço do fundo do coração a criação e educação que me foi dada dentro de casa.

A minha família por todo carinho, respeito e incentivo dado para eu chegar até aqui.

A minha amada companheira Luane Ferreira por todo carinho, por acreditar em meu sonho estando ao meu lado durante essa jornada, com altos e baixos, mas sempre segurando em minhas mãos e me dando forças para continuar.

Aos meus orientadores Emanuel Negrão Macêdo e José Antônio da Silva Souza por todos os ensinamentos, pelo carinho, pela amizade construída e confiança em meu trabalho. Sinto muito orgulho de tê-los como orientadores. Saibam que aprendi muito com cada um de vocês não só do ponto de vista da pesquisa, mas também como se posicionar e lidar com determinadas situações. Podem ter certeza de que vocês não só formaram um profissional, mas me ensinaram também a ser uma pessoa com bons princípios e valores. Muito obrigado por tudo.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite e pelas contribuições e sugestões que foram muito importantes para a melhoria deste trabalho.

Aos Professores e amigos Bruno Viegas, Diego Estumano, Edinaldo Cunha, João Nazareno, Emerson Rodrigues, Josiel Lobato, Edilson Magalhães, Helder Miyagawa e Marcos Vinícius pelos ensinamentos, por toda ajuda nos momentos que precisei e pela amizade construída. A uma pessoa não menos importante que me acolheu lá na graduação e tem me incentivado a continuar minha jornada como pesquisador acadêmico, professora Ana Áurea, não poderia esquecer de você.

Aos amigos e companheiros de trabalho Berilo Junior, Carlos Henrique, Camila Dias, Augusto Jardim e Diego Lopes pelo companheirismo, pela amizade, pela ajuda nos momentos que precisei e por todos os momentos de descontração durante nossas pesquisas no MATCAM.

Aos amigos e equipe de projeto Rodrigo Marinho, Carlos Eduardo, Rodolfo, Léo, Tiago, Larissa e Hugo pelo respeito, dedicação e principalmente pela amizade de vocês.

Ao professor e amigo Raul Oliveira pela ajuda na realização das análises e interpretação de DRX não só deste trabalho, mas de outros anteriores.

A Raimunda Maia pela ajuda na realização das análises de MEV dos agregados.

Aos professores e técnicos do Laboratório de Eng. Química (LEQ) pela disponibilidade de equipamentos e espaço para que eu pudesse realizar minhas pesquisas.

Aos demais professores, técnicos e alunos que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Gostaria de finalizar meus agradecimentos mencionando a Universidade Federal do Pará e a CAPES pela oportunidade de me profissionalizar e custear minhas despesas. A bolsa foi fundamental para que eu pudesse me manter durante o período do doutorado.

Resumo do projeto de Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (Dr. Eng.)

**MODELOS MATEMÁTICOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA:
EXTRAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS E
SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

Mailson Batista de Vilhena

Julho/2024

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo
José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais
Linha de Pesquisa: Modelagem e Simulação de Processos

O objetivo geral deste trabalho foi apresentar um estudo matemático da transferência de massa multicomponente em uma célula de extração de íons metálicos através de uma membrana polimérica plana e realizar um estudo experimental e cinético voltado para a produção de agregado sintético a partir de resíduos de bauxita. Na primeira parte do trabalho, desenvolveu-se um modelo de transferência de massa para a recuperação de íons metálicos utilizando membranas poliméricas planas. Diferentemente da maioria dos modelos existentes, que se limitam ao estudo de um único componente e não consideram a seletividade e os efeitos de múltiplos componentes na cinética de reação, propõe-se um modelo capaz de simular a extração simultânea de vários metais. Este modelo é baseado na equação de conservação de massa e foi resolvido utilizando a Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA), sendo validado com medições experimentais e simulações anteriores. Na segunda parte, foi realizado um estudo experimental e teórico utilizando um modelo cinético para a produção de agregados graúdos sintéticos a partir de resíduos de bauxita, sílica e argila. O estudo experimental incluiu a produção e caracterização dos agregados em diferentes composições. Para analisar o processo de sinterização de uma pelota em tamanho real, foi construído um pequeno forno elétrico com uma balança acoplada, permitindo o monitoramento das medidas de perda de massa em função da temperatura e do tempo. Além disso, foi realizado um estudo cinético utilizando modelos matemáticos para avaliar as principais reações de estado sólido e suas transformações de fase durante o processo de sinterização, utilizando dados experimentais de análise térmica.

Palavras-Chave: Membrana de Inclusão de Polímeros, Resíduo de Bauxita, Agregados Sintéticos, Sinterização, Modelagem e Simulação, Modelo de Transferência de Calor e Massa.

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA / UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering (D. Eng.)

**MATHEMATICAL MODELS OF HEAT AND MASS TRANSFER:
EXTRACTION OF METALS BY POLYMERIC MEMBRANES AND
SINTERING OF CERAMIC MATERIALS**

Mailson Batista de Vilhena

July/2024

Advisor: Emanuel Negrão Macêdo
José Antônio da Silva Souza

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources
Line of Research: Process Modeling and Simulation

The overall objective of this work was to present a mathematical study of multicomponent mass transfer in a metal ion extraction cell through a flat polymeric membrane and to conduct an experimental and kinetic study focused on the production of synthetic aggregate from bauxite residue. In the first part of the work, a mass transfer model for the recovery of metal ions using flat polymeric membranes was developed. Unlike most existing models, which are limited to studying a single component and do not consider the selectivity and effects of multiple components on reaction kinetics, a model capable of simulating the simultaneous extraction of various metals is proposed. This model is based on the mass conservation equation and was solved using the Coupled Integral Equations Approach (CIEA), and validated with experimental measurements and previous simulations. In the second part, an experimental and theoretical study was conducted using a kinetic model for the production of coarse synthetic aggregates from bauxite residue, silica, and clay. The experimental study included the production and characterization of the aggregates in different compositions. To analyze the sintering process of a full-sized pellet, a small electric furnace with an attached balance was built, allowing the monitoring of mass loss measurements as a function of temperature and time. Additionally, a kinetic study was carried out using mathematical models to evaluate the

main solid-state reactions and their phase transformations during the sintering process, using experimental data from thermal analysis.

Keywords: Polymer Inclusion Membrane, Bauxite Residue, Synthetic Aggregates, Sintering, Modeling and Simulation, Heat and Mass Transfer Model.

SUMÁRIO

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	16
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
CAPÍTULO 2 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A EXTRAÇÃO MULTICOMPONENTE DE ÍONS METÁLICOS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS PLANAS	22
2.1 – INTRODUÇÃO.....	22
2.2 – MOTIVAÇÃO.....	23
2.3 - OBJETIVOS	25
2.3.1 – Objetivo geral	25
2.3.2 – Objetivos específicos	26
2.4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.4.1 - Membranas de inclusão de polímeros (PIM)	27
2.4.1.1 - <i>Polímeros base</i>	27
2.4.1.2 - <i>Plastificantes</i>	29
2.4.1.3 - <i>Extrator (transportador)</i>	30
2.5 - TRANSPORTE DE ÍONS METÁLICOS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS	32
2.5.1 - Separação e pré-concentração por difusão passiva	32
2.6 - MODELO MATEMÁTICO.....	32
2.6.1 - Modelo genérico	32
2.6.2 - Modelo físico conceitual	34
2.6.2.1 - <i>Modelagem matemática</i>	35
2.6.3 - Taxas de reações de superfície	36
2.6.4 - Balanço das espécies na membrana	37
2.6.5 - Grupos adimensionais	38
2.7 – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO	41
2.7.1 – Aproximações de Hermite	42
2.7.1.1 - <i>Aproximação $H_{0,0}/H_{0,0}$</i>	43
2.7.1.2 – <i>Aproximação $H_{1,1}/H_{0,0}$</i>	44
2.7.2 – Coeficiente de Sensibilidade	46
2.8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	47

2.8.1 - Simulação de um componente	48
<i>2.8.1.1 - Análise da influência dos componentes na extração</i>	50
2.8.2 - Simulação multicomponente	51
<i>2.8.2.1 – Análise dos coeficientes sensibilidade</i>	59
2.9 - CONCLUSÃO	67
2.10 – NOMENCLATURA	69
2.11 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
2.12 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
CAPÍTULO 3 - ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO NA SINTERIZAÇÃO DE AGREGADOS SINTÉTICOS GRAÚDOS	77
3.1 – INTRODUÇÃO	77
3.2 – MOTIVAÇÃO	78
3.3 - OBJETIVOS	79
3.3.1 – Objetivo geral	79
3.3.2 - Objetivos específicos	79
3.4 - REFERENCIAL TEÓRICO	80
3.4.1 - Processo Bayer	80
3.4.2 - Resíduo de bauxita (RB)	81
3.4.3 - Argilominerais	82
<i>3.4.3.1 - Sinterização em cerâmicos</i>	83
<i>3.4.3.2 – Modelo de sinterização</i>	84
3.4.4 – Agregados	85
3.4.5 - Argila Expandida	86
3.4.6 - Agregados sintéticos com RB	87
3.5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	88
3.5.1 - Materiais	88
3.5.2 – Metodologia das análises	88
3.5.3 - Difração de raios X (DRX)	90
3.5.4 – Fluorescência de raios X (FRX)	90
3.5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	90
3.5.6 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC) ..	90
<i>3.5.6.1 - Método de Análise Cinética</i>	91
3.5.7 - Propriedades cerâmicas	94
3.5.8 – Montagem do aparato experimental	95

3.6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
3.6.1 - Difração de raios X (DRX)	98
3.6.2 – Fluorescência de raios X (FRX)	100
3.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	101
3.6.4 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC)	102
<i>3.6.4.1 – Análise dos modelos cinéticos</i>	103
3.6.5 - Propriedades cerâmicas	109
3.6.6 – Resultado do aparato experimental	110
3.7 - CONCLUSÃO	112
3.8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
3.9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	120
4.1 - CONCLUSÕES GERAIS	120
APÊNDICE I – PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO PARA O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO	121
APÊNDICE II – MODELO MATEMÁTICO PARA EXPANSÃO DO AGREGADO	140
APÊNDICE III – COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE REDUZIDO	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Artigos da base Scopus retirado de Keskin et al. [15].	24
Figura 2.2 - Estruturas dos principais polímeros base extraído de Keskin et al. [15]. ...	28
Figura 2.3 - Exemplos dos tipos de analitos extraídos por cada tipo de extrator [5].	31
Figura 2.4 – Esquema de uma separação baseada em PIM.	32
Figura 2.5 - Diagrama de transferência de massa por PIM: a) Modelo físico conceitual para extração multicomponente, b) Mecanismo de transporte para modelagem matemática.....	34
Figura 2.6 – Modelo multicomponente em sua forma adimensionalizada.....	41
Figura 2.7 - Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o modelo de Cardoso et al. [18] e as medidas experimentais de Argiropoulos et al. [53] (a) com 30% de Aliquat 336; (b) 40% de Aliquat e (c) 50% de Aliquat 336.	48
Figura 2.8 - Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o modelo de Cardoso et al. [18] e as medidas experimentais de Kolev et al. [52] (a) com 30% de Aliquat 336; (b) 40% de Aliquat e (c) 50% de Aliquat 336.....	49
Figura 2.9 - Comparação entre os resultados considerando uma extração de apenas um íon e considerando uma extração simultânea de dois íons: Au^{+3} com (a) 30%; (b) 40%; (c) 50% de Aliquat 336; Pd^{+2} com (d) 30%; (e) 40% e (f) 50% de Aliquat 336.....	50
Figura 2.10 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Duan et al. [55] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.	54
Figura 2.11 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Zeng et al. [12] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.	56
Figura 2.12 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Bhatluri et al. [54] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.	57
Figura 2.13 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Monroy-Barret et al. [56] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.	58
Figura 2.14 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1}	60

Figura 2.15 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1}	62
Figura 2.16 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1}	64
Figura 2.17 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1}	66
Figura 3.1 - Esquema do processo Bayer para produção de alumina.....	81
Figura 3.2 - Formação de pescoço entre partículas durante o processo de sinterização [23].	83
Figura 3.3 – Ilustração dos estágios de sinterização [23].	85
Figura 3.4- Matérias-primas (a) areia, (b) resíduo de bauxita e (c) argila.....	88
Figura 3.5 – Fluxograma de produção dos agregados sintéticos.	89
Figura 3.6 – Aparato para medida de massa imersa.	94
Figura 3.7 – (a) Esquema do aparato experimental e (b) fluxograma da montagem para a medida de perda de massa dos agregados.	96
Figura 3.8 – Padrões de medidas de massa.	97
Figura 3.9 – Difração de raios X do Resíduo de Bauxita.	98
Figura 3.10 - Difração de raios X da argila.	99
Figura 3.11 – Difração de raios X dos agregados S5, S10 e S15 sinterizados a 1200 °C.	99
Figura 3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura de: a) S25, b) S15 e c) S5 após a sinterização à 1200°C.	101
Figura 3.13 – (a) Análise de TG e DSC e (b) DTG do Resíduo de Bauxita e das composições S5, S15 e S25.	103
Figura 3.14 – Curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas (Modelo Tipo 1) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.....	104
Figura 3.15 - Curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas (Modelo Tipo 2) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.....	106
Figura 3.16 - Curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas (Modelo Tipo 3) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.....	108
Figura 3.17 – Pelotas de agregados utilizadas para os ensaios experimentais: (a) 0,4; (b) 1,8 e (c) 2,5 cm de diâmetro.	110

Figura 3.18 – Resultado do estudo experimental da perda de massa em função da temperatura: (a) amostra S25, (b) amostra S15 e (c) amostra S5.....	111
Figura 3.19 – Análise da influência da variação do diâmetro da pelota.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Exemplos de diferentes tipos de extratores.	30
Tabela 2.2 - Reações e taxas de reações na superfície da membrana.....	36
Tabela 2.3 - Balanço de massa dos íons metálicos na célula.	36
Tabela 2.4 - Balanço de massa dos íons metálicos nos compartimentos de exaustão e enriquecimento na forma adimensionalizada.	39
Tabela 2.5 - Parâmetros experimentais dos casos multicomponentes.....	52
Tabela 2.6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais de cada caso estudado.....	53
Tabela 2.7 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.	61
Tabela 2.8 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.	63
Tabela 2.9 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.	65
Tabela 2.10 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.	67
Tabela 3.1- Proporção de cada matéria-prima para produção de agregados.	89
Tabela 3.2 – Composição química do RB e da argila.	101
Tabela 3.3 – Parâmetros de ajuste com A e E_a constantes.....	105
Tabela 3.4 - Parâmetros de ajuste com $A(\alpha)$ e $E_a(\alpha)$	107
Tabela 3.5 - Parâmetros de ajuste do modelo misto.	109
Tabela 3.6 – Resultados de massa específica aparente e absorção de água das amostras S5, S15 e S25.....	110

ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capítulo 1 apresenta uma introdução geral abordando sobre aplicações de modelagem matemática em fenômenos de transferência de calor e massa. Além disso, é enfatizado a importância da simulação computacional como aliada ao desenvolvimento de equipamentos e aperfeiçoamento de tecnologias mais avançadas. Com isso, é possível obter melhorias e previsões de resultados trazendo uma melhor compreensão no que diz respeito ao mecanismo de transporte de massa nos diferentes meios. O capítulo então finaliza falando sobre a proposta de um modelo matemáticos voltado para o estudo de transferência de massa em sistemas de extração e recuperação de íons metálico e o estudo experimental e teórico do processo de sinterização de agregados sintéticos.

O capítulo 2 apresenta a introdução, a motivação e os objetivos geral e específico que levaram à realização de um estudo sobre a proposta de um modelo matemático multicomponente voltado para recuperação de íons metálicos utilizando membranas poliméricas planas. Em seguida, é apresentado um referencial teórico a respeito das membranas de inclusão de polímeros (PIM), situando os fundamentos relacionados ao processo de extração utilizando membranas, os principais componentes que formam a membrana, bem como as principais aplicações. O capítulo também aborda o processo de modelagem e suas hipóteses considerando um sistema de três componentes. Além disso, é apresentado uma metodologia de solução pela Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA). Em seguida, são apresentados os resultados obtidos comparados a dados experimentais e numéricos de outros pesquisadores. Por fim, o capítulo é finalizado com uma conclusão e sugestões para pesquisas futuras.

No capítulo 3 é apresentado a introdução, motivação e objetivos geral e específico de um segundo estudo experimental e teórico a respeito do uso de resíduo de bauxita para a produção de agregados sintéticos. Além disso, é apresentado um referencial teórico sobre a geração do resíduo de bauxita a partir do processo Bayer, a reciclagem desse resíduo na produção de agregados sintéticos apresentando alguns estudos voltados para o uso de resíduos de mineração na produção de agregados. Posteriormente, é apresentado um estudo experimental contendo uma metodologia de processamento e produção de agregados sintéticos utilizando resíduo de bauxita, sílica e argila. Além da metodologia, é realizado algumas caracterizações nas matérias-primas e nos agregados produzidos. O capítulo também apresenta um estudo teórico a respeito do processo de sinterização de uma pelota de agregado. Neste estudo é realizado através de modelos cinéticos, a avaliação de

parâmetros cinéticos médio das principais transformações de estado sólido que ocorrem durante a queima do material. Além disso, foi construído uma unidade experimental (forno elétrico) para realização do estudo de perda de massa do material com o aumento da temperatura.

O Capítulo 4 finaliza mencionando as principais conclusões obtidas nas pesquisas realizadas e suas contribuições.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia computacional, a aplicação da transferência de calor e massa tem ganhado crescente popularidade na simulação de fenômenos complexos de fluxo. Estas metodologias solucionam equações de processos fornecendo informações abrangentes sobre fluxo, temperatura e concentração no domínio computacional. Dessa forma, a obtenção de dados detalhados desses parâmetros por meio de simulações torna-se bastante acessível e conveniente, facilitando a análise do comportamento do fluxo, assim como dos mecanismos de transferência de calor e massa. Em comparação com pesquisas experimentais, os estudos de simulação oferecem economia significativa de tempo e custos, além da flexibilidade para ajustar a configuração do domínio físico virtual e as condições operacionais, permitindo investigações mais abrangentes [1].

Recentemente, houve um foco substancial de estudos sobre os fluxos de transferência de calor e massa, dada sua importância em segmentos industriais e de engenharia [2]. Esses estudos apresentam inúmeras aplicações práticas, desde sistemas de refrigeração e aquecimento até processos industriais complexos. A compreensão desses fenômenos permite o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes e a otimização de processos, contribuindo para a economia de energia e a redução de custos operacionais.

Estudos envolvendo a modelagem e simulação de fenômenos de difusão mássica podem trazer grandes benefícios, demonstrando possíveis melhorias e previsões de resultados, além de rotas mais eficientes de processamento. Entre os inúmeros exemplos, destacam-se duas áreas relevantes que têm ganhado notoriedade. A primeira diz respeito à demanda por métodos ecológicos e econômicos para remover íons metálicos tóxicos de águas contaminadas e recuperar íons valiosos de metais preciosos de resíduos. A segunda área envolve o reaproveitamento de resíduos da mineração para a produção de novos materiais cerâmicos.

Do ponto de vista ecológico, a sustentabilidade tem se tornado um tema central nas discussões sobre o futuro do planeta, e o reaproveitamento de resíduos industriais desempenha um papel crucial nesse contexto. A indústria, sendo uma das maiores produtoras de resíduos, tem a responsabilidade e a oportunidade de transformar esses subprodutos em recursos valiosos, minimizando assim seu impacto ambiental e promovendo um ciclo de produção mais sustentável.

A reutilização de resíduos evita que substâncias tóxicas por exemplo, sejam descartadas de maneira inadequada, reduzindo a poluição do solo, da água e do ar. Além

disso, o reaproveitamento de materiais reduz a necessidade de extração de recursos naturais, que muitas das vezes envolve processos destrutivos e de alto consumo energético. Em termos econômicos, o reaproveitamento de resíduos traz benefícios significativos pois sua transformação em novos produtos pode abrir novas oportunidades de negócios e mercados.

Empresas que investem em tecnologias e processos para o reaproveitamento de resíduos frequentemente se destacam pela inovação e ganham vantagem competitiva. Além disso, essas práticas sustentáveis podem melhorar a imagem corporativa e atrair consumidores e investidores. Com isso, muitos exemplos de tecnologias têm sido desenvolvidos na recuperação de materiais residuais, buscando formas mais eficiente de processamento.

No contexto do tratamento de águas contaminadas, novas membranas estão sendo produzidas para melhorar aspectos como seletividade e eficiência do processo, os quais dependem de vários fatores, incluindo a composição da membrana e da solução aquosa de alimentação [3]. Essas melhorias promovem a futura aplicação industrial dessa tecnologia no tratamento de águas residuais [4] e possibilitam o uso de membranas como sensores em eletrodos seletivos de íons e optodos [5,6]. Com isso, estudos voltados para elaboração e aperfeiçoamento de modelos matemáticos que reproduzam o processo físico de transporte de massa em células de extração torna-se indispensáveis para o desenvolvimento de novas tecnologias voltadas para a separação seletiva de íons metálicos.

Paralelamente, no campo dos materiais cerâmicos, produzidos a partir de argilas úmidas, é essencial o processo de secagem para obter maior resistência e evitar o surgimento de trincas durante a etapa de queima [7]. O controle do processo de transferência simultânea de calor e massa durante a secagem e a sinterização em meios porosos é, portanto, um tema de grande relevância nas termociências, com amplas aplicações tecnológicas. Assim, a integração do estudo de fenômenos de difusão mássica e os avanços na tecnologia de membranas e materiais cerâmicos não só promove melhorias significativas em processos industriais, como também oferece soluções inovadoras e sustentáveis para desafios ambientais e de produção.

No que diz respeito ao processo de transporte de massa em membranas poliméricas, este ocorre basicamente pela difusão, que se dá no interior da membrana devido ao gradiente formado pela diferença de concentração entre os dois compartimentos da célula de extração. Já o processo de sinterização de agregados sintéticos fundamenta-se no transporte de calor e massa em um resíduo cerâmico, onde ocorrem reações de estado sólido devido à transferência de calor durante a etapa de tratamento térmico do material cerâmico. Assim, o

objetivo geral deste trabalho é apresentar uma análise teórica da transferência de massa multicomponente aplicado em uma célula de extração de íons metálicos através de uma membrana polimérica plana e um segundo estudo experimental e cinético voltado para a produção de agregado sintético de resíduo de bauxita. Neste segundo, foi utilizado um modelo matemático para análise cinética e avaliação dos parâmetros do processo de sinterização utilizando dados experimentais de termogravimetria.

1.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Wen, L. Lu, Y. Luo, Review on the fundamentals and investigations of falling film dehumidification/absorption refrigeration based on CFD technology, *Int. J. Heat Mass Transf.* 171 (2021) 121042. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121042>.
- [2] A.M. Galal, F.M. Alharbi, M. Arshad, M.M. Alam, T. Abdeljawad, Q.M. Al-Mdallal, Numerical investigation of heat and mass transfer in three-dimensional MHD nanoliquid flow with inclined magnetization, *Sci. Rep.* 14 (2024) 1207. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51195-4>.
- [3] M. Baczyńska, Ż. Słomka, M. Rzelewska, M. Waszak, M. Nowicki, M. Regel-Rosocka, Characterization of polymer inclusion membranes (PIM) containing phosphonium ionic liquids and their application for separation of Zn(II) from Fe(III), *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 1767–1777. <https://doi.org/10.1002/jctb.5552>.
- [4] M.A. Kaczorowska, The Use of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions—The Latest Achievements and Potential Industrial Applications: A Review, *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 1135. <https://doi.org/10.3390/membranes12111135>.
- [5] B. Hoque, M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, T.G. Gopakumar, S.D. Kolev, Improving the extraction performance of polymer inclusion membranes by cross-linking their polymeric backbone, *React. Funct. Polym.* 160 (2021) 104813. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104813>.
- [6] H. Govindappa, G. Abdi, U.T. Uthappa, G. Sriram, S.S. Han, M. Kurkuri, Efficient separation of arsenic species of oxyanion As (III) and As (V) by using effective

polymer inclusion membranes (PIM), *Chemosphere*. 316 (2023) 137851.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137851>.

- [7] E.N.M. H.D.C. Araújo, P.A.M. Santos, G.B.S. Maia, C.A.G. Souza, Simulação do processo de secagem de materiais cerâmicos: aplicação da técnica das integrais acopladas, XVI Congr. Bras. Eng. Química, COBEQ. (2006).

CAPÍTULO 2 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A EXTRAÇÃO MULTICOMPONENTE DE ÍONS METÁLICOS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS PLANAS

2.1 – INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda na produção de metais, pesquisas têm sido voltadas para o uso de métodos eficientes e econômicos para a separação e recuperação de íons metálicos [1,2]. Várias tecnologias são utilizadas na remoção seletiva de metais, como precipitação, extração por solvente, troca iônica etc.[1].

A extensa aplicação industrial de metais pesados resulta em sua descarga no solo, na água e no ar, sendo necessárias tecnologias de limpeza eficientes para esses metais em efluentes industriais [3]. A poluição da água por exemplo, é um problema global considerado crítico principalmente devido a liberação de substâncias perigosas, como matéria orgânica, metais pesados, corantes, plásticos e pesticidas nocivos aos seres humanos e animais. Algumas delas como o Cobre (II), Zinco (II), o Chumbo (II), Estrôncio (II), Cádmio (II), Cromo, Cafeína, Nicotina e corante catiônico, são liberados em corpos d'água sem pré-tratamento causando sérios problemas não apenas ao meio ambiente, como também aos seres humanos e animais [4].

Os íons metálicos são considerados um dos contaminantes mais comuns em águas doces com efeitos indesejáveis no ecossistema e nos seres humanos. Isso ocorre devido eles não serem biodegradáveis, e conseqüentemente acabam acumulando em organismos vivos ao longo do tempo. Isso gera uma certa preocupação, pois a maioria deles são cancerígenos ou tóxicos. Mesma em baixas concentrações, podem induzir danos a vários órgãos com rim, fígado, próstata, pulmões, esôfago existindo também a possibilidade de causar distúrbios e doenças neurodegenerativas. Tais efeitos, bem como os potenciais impactos ecológicos dos íons metálicos, requerem o desenvolvimento de tecnologias que possibilite o monitoramento de forma eficiente em sistemas aquáticos. As membranas de inclusão de polímeros (PIMs) têm sido uma saída, devido sua versatilidade, na separação e amostragem passiva de íons metálicos em águas ambientais [5].

Os PIMs pertencem a categoria de Membranas Líquidas Suportadas (SLM) sendo essas últimas geralmente construídas utilizando matrizes plásticas, como poli(cloreto de vinila), polipropileno, poliamidas e celulose modificada. Um dos principais desafios da

tecnologia SLM é a questão da estabilidade, que envolve tanto a estabilidade química do veículo quanto a resistência mecânica do substrato poroso. Para superar esses desafios e melhorar a estabilidade, estão sendo desenvolvidos sistemas mais avançados. Por exemplo, os PIMs são produzidos despejando uma solução que resulta da mistura de um polímero, uma fase orgânica (transportador) e um plastificante. O plastificante é adicionado para reduzir a dureza e resistência da membrana, aumentando sua flexibilidade ao mesmo tempo [6].

Os (PIMs) são considerados uma alternativa atraente por apresentar uma maior estabilidade devido ao aprisionamento da fase líquida da membrana. O desempenho dos PIMs pode ser alterado pelo uso de diferentes polímeros ou uma combinação deles e têm sido usados em uma variedade de aplicações, incluindo a extração e transporte de espécies orgânicas e inorgânicas, análise química e síntese de nanopartículas [7]. Os componentes do PIM desempenham um importante papel na eficiência de separação, embora a eficácia dependa significativamente do uso de um transportador apropriado, é importante levar em consideração a natureza dos outros componentes da membrana, pois eles podem afetar as características físicas e químicas do PIM [8]. Além disso, outros fatores, incluindo a solução de alimentação, bem como a natureza dos íons metálicos removidos, são parâmetros importantes na qualidade do processo. Por isso, novas membranas são constantemente projetadas para aprimorar essa metodologia [9].

Melhorar a seletividade é de grande importância para qualquer processo de separação, haja vista que em licores, como na lixiviação de minérios ou resíduos sólidos, geralmente possuem muitos íons metálicos quimicamente semelhantes que precisam ser separados seletivamente. Estudos observaram que os PIMs têm elevada seletividade [10–12] para separação de íons metálicos e que essa eficiência dependerá do tipo de extrator utilizado [13,14], morfologia, composição da alimentação e das membranas [15].

2.2 – MOTIVAÇÃO

Pesquisas voltadas para o uso de membranas poliméricas que focam no transporte de metais utilizando diferentes tipos de transportador, plastificante e polímero base têm aumentado rapidamente como pode ser observado em um estudo realizado por Keskin *et al.*[16] representado pela Figura 2.1.

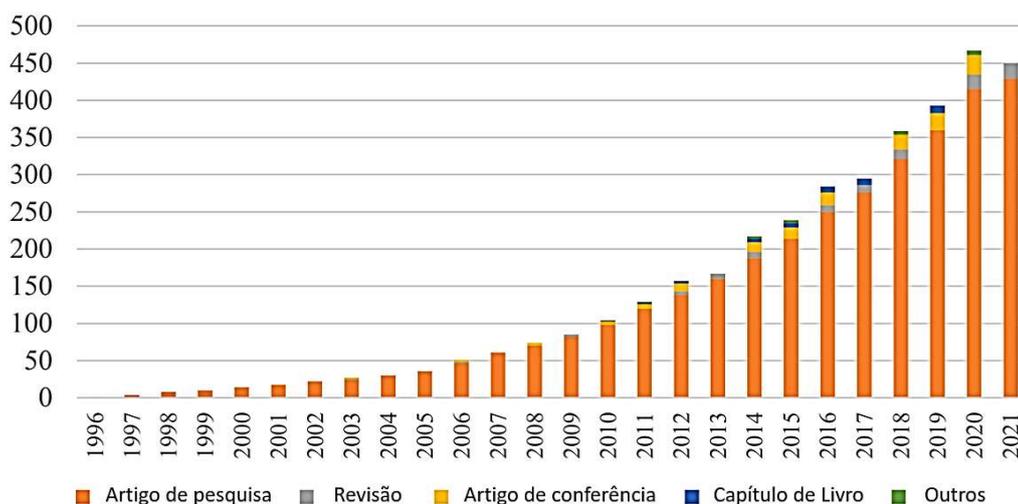


Figura 2.1 - Artigos da base Scopus retirado de Keskin et al. [15].

O número crescente de pesquisas publicadas nas últimas duas décadas apresentados na Figura 2.1 demonstram a relevância que as pesquisas relacionadas aos PIMs vêm apresentando com o decorrer do tempo. Isso porque, o uso de membranas de inclusão polimérica é um processo considerado promissor na remoção de metais e apresenta vantagens tanto em suas propriedades físicas quanto químicas, comparadas a outros processos [16,17].

Aliada ao estudo experimental, a modelagem matemática desempenha um papel fundamental no auxílio à tomada de decisão e na redução de gastos em diversos setores. Ao traduzir situações complexas para representações matemáticas, é possível analisar cenários de forma objetiva e quantitativa, permitindo uma compreensão mais profunda dos fatores envolvidos. Modelos bem elaborados podem oferecer a capacidade de simular diferentes cenários, identificar relações de causa e efeito e antecipar possíveis resultados, auxiliando na tomada de decisão.

Alguns modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para a extração de metais utilizando a membrana polimérica. Cardoso *et al.* [18] propuseram um modelo misto concentrado-diferencial para analisar a extração de Au (III), Pd (II) e Zn (II) através do comportamento dos perfis de concentração de metais e a influência de parâmetros relevantes de processo, como a composição, espessura de membrana, concentração de extrator e outros. No trabalho de Khalid *et al.* [2] foi realizado um estudo experimental e utilizado um modelo cinético para representar o transporte de íons zinco (Zn^{2+}) pela membrana de inclusão polimérica. A modelagem cinética para descrever a natureza do processo foi realizada por meio de uma análise de regressão não linear de mínimos quadrados, cujos modelos de

pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram propostos para serem ajustados aos dados experimentais.

Wang *et al.* [19] realizaram um estudo para a separação simultânea de íons de Cu(II), Zn(II) e Mg(II) via membrana polimérica. Além do experimento, foi estabelecido um modelo de transporte para estudar o mecanismo de separação dos íons metálicos. O modelo estabelecido foi descrito com base na segunda lei de difusão de Fick no qual o processo de transporte dos metais é representado por uma cinética de primeira ordem. Nele é considerado um transporte de massa por difusão com formação de complexos nas interfaces da membrana. No trabalho de Zeng *et al.* [12] foi analisado o efeito da adição de um retardador de complexação na seletividade de uma solução contendo íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} . Foram investigados os efeitos da concentração do retardante, pH inicial da solução de alimentação, espessura da membrana, dosagens do extrator e do plastificante no sistema PIM. Além do experimento, foi proposto um modelo matemático, baseado no mecanismo de transferência de massa da membrana polimérica, para representar as medidas experimentais. Nesse modelo, considerou-se as reações de extração na interface entre a solução de alimentação e a membrana, a difusão através da membrana e a reação de remoção na interface entre a solução de separação e a membrana. A transferência de massa foi descrita como difusão molecular baseada na lei de Fick.

Com isso, a proposta desta primeira parte da tese foi o desenvolvimento de um modelo matemático multicomponente utilizando a equação de conservação de massa que represente a extração de íons metálicos considerando o efeito de alguns parâmetros físico-químicos e condições na qual seja levada em conta a presença de outros metais no mecanismo de transferência de massa. Em outras palavras, a extração de íons metálicos geralmente envolve a presença de outros íons, que durante o processo poderão interferir na cinética e no resultado da extração.

2.3 - OBJETIVOS

2.3.1 – Objetivo geral

- Desenvolver uma análise teórica do processo de transferência de massa multicomponente na extração de metais utilizando membranas poliméricas planas.

2.3.2 – Objetivos específicos

- Apresentar o desenvolvimento do modelo considerando a extração de dois íons metálicos e um extrator;
- Implementar a Abordagem das Equações Integrais Acopladas (CIEA) na resolução do modelo proposto;
- Desenvolver um código computacional para resolução e ajuste do modelo a dados experimentais da literatura;
- Realizar a verificação e validação do modelo proposto através resultados experimentais, disponíveis na literatura, e de outros modelos apresentados em pesquisas anteriores e analisar a influência de alguns parâmetros físico-químicos bem como a dinâmica de transporte no interior da membrana.

2.4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.4.1 - Membranas de inclusão de polímeros (PIM)

A separação envolvendo membranas líquidas é uma alternativa atraente na extração convencional com solvente, pois minimiza e até elimina o uso de solventes, reduz os custos de separação ao diminuir drasticamente as quantidades de extratores utilizados e integra os processos de extração e retroextração em uma única etapa, conduzindo os dois processos simultaneamente nos lados correspondentes da membrana. As membranas líquidas mais utilizadas são as membranas líquidas suportadas (SLMs). Os (PIMs) são um tipo de membrana líquida que se assemelham visualmente às SLMs e combinam suas vantagens com estabilidade aprimorada a longo prazo [20].

As membranas de inclusão de polímeros são usadas na remoção de espécies metálicas e não metálicas de soluções aquosas. Elas são compostas de um polímero base e uma fase líquida de membrana. A fase líquida consiste em um extrator presente entre as cadeias emaranhadas do polímero, usado para ligar um ou mais íons de interesse. Embora muitos extratores tenham propriedades plastificantes, a adição de um plastificante ou um modificador é feita com frequência para aumentar a flexibilidade da membrana. Comumente, os PIMs são preparados pela dissolução dos componentes (polímero base, extrator com ou sem plastificante) em um pequeno volume de um solvente volátil, como tetrahidrofurano ou diclorometano, seguido de fundição. Após a evaporação do solvente, que ocorre de forma lenta, há a formação de um PIM homogêneo e transparente que pode ter formato plano ou cilíndrico. O sistema utilizado para extração geralmente é composto pelo PIM, usado para separar as duas soluções aquosas, uma contendo os íons de interesse e a outra contendo uma solução receptora contendo um reagente de separação [21].

2.4.1.1 - Polímeros base

A base polimérica tem grande influência na estabilidade dos PIMs, pois fica exposta em ambientes extremamente ácidos e básicos durante o uso [22]. Vários polímeros estão disponíveis, mas sua escolha depende de características adequadas para a aplicação pretendida. Dentre elas, o de suportar as condições de limpeza, ser compatível com a tecnologia selecionada de fabricação de membrana, ser um formador de membrana apropriado em termos de rigidez e interações de cadeia etc. [23].

Os polímeros bases mais comuns são o poli(cloreto de vinila) (PVC), o triacetato de celulose (CTA) e o poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) [24]. O CTA e o PVC têm sido os mais amplamente utilizados [22,25], pois podem produzir membranas com um procedimento relativamente simples. Além disso, os polímeros base desempenham um papel vital no fornecimento de resistência mecânica aos PIMs. O CTA é altamente cristalino e esta fase leva a excelente resistência mecânica, enquanto o PVC é um polímero amorfo com pequeno grau de cristalinidade [26]. A Figura 2.2 apresenta alguns exemplos de polímeros mais comumente usados na produção de PIMs.

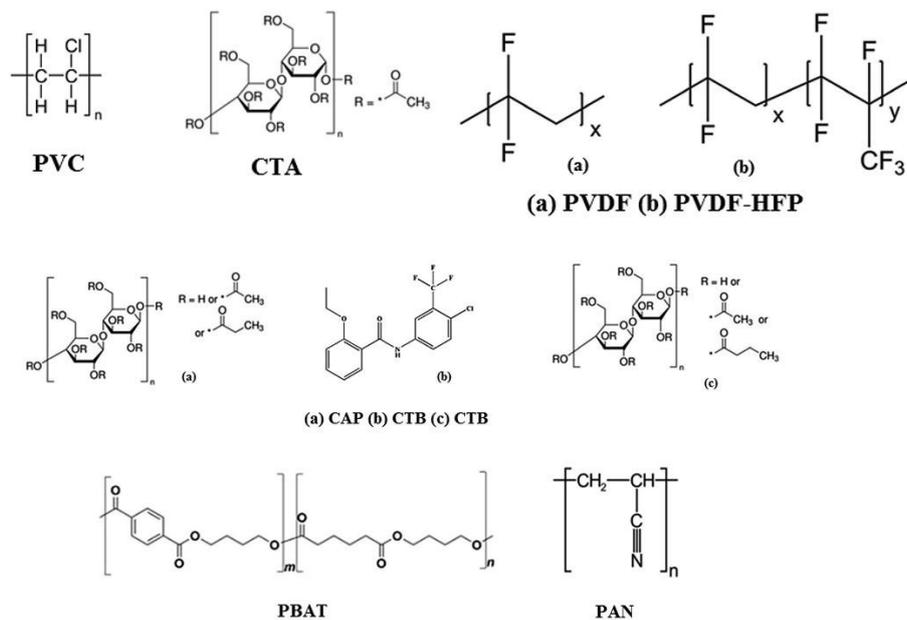


Figura 2.2 - Estruturas dos principais polímeros base extraído de KESKIN et al. [15].

Além dos polímeros citados anteriormente, a Figura 2.2 apresenta alguns outros como o acetato propionato de celulose (CAP), buritil e tributirato de celulose (CTB) e o acetato buritato de celulose (CAB) [27]. Além também do poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) [10] que é um polímero biodegradável e o poli(acrilonitrila) (PAN) que é conhecido por apresentar boa resistência química, alta estabilidade térmica, baixa inflamabilidade e boas propriedades térmicas [28].

Os PIMs são normalmente preparados pelo método de fundição de solvente, onde o polímero e o extratante são adequadamente dissolvidos em um solvente volátil apropriado, e posteriormente deixado evaporar para formar um filme polimérico fino e estável. Apesar da simplicidade, esse procedimento apresenta desvantagens que exigem a utilização de solventes orgânicos nocivos quando são usados por exemplo os polímeros CTA e PVC, que

necessitam de solventes como clorofórmio ou diclorometano e tetrahidrofurano. No entanto, pesquisas estão sendo desenvolvidas sobre o uso de solventes menos tóxicos e até mesmo atóxicos utilizados para a preparação de membranas polimérica [29].

2.4.1.2 - Plastificantes

A maioria das membranas de inclusão polimérica faz uso de plastificantes, os quais desempenham um papel fundamental em aprimorar a maleabilidade e a flexibilidade da estrutura das membranas. Os plastificantes necessitam ser substâncias quimicamente estáveis, não passíveis de lixiviação das membranas durante suas operações. Em outras palavras, eles não devem se infiltrar nas fases de alimentação ou recepção. Esta característica ganha relevância especial quando os PIMs são empregados para a remoção de íons metálicos de águas residuais industriais, que frequentemente exibem elevados níveis de acidez ou alcalinidade. Como resultado da presença do plastificante, a membrana resultante deve apresentar uma textura e flexibilidade adequadas, de modo a possibilitar eficazmente o transporte dos íons metálicos desejados [9].

O 2-NPOE é o plastificante mais comumente usado devido à natureza físico-química que é a alta constante dielétrica, baixa viscosidade e seu baixo custo. Estes são fatores importantes que governam a estabilidade dos complexos de íons metálicos formados na fase de membrana. Os pares de íons se separam eficientemente em meios de alta constante dielétrica e influenciam o equilíbrio entre as eficiências de associação e dissociação do complexo de íons metálicos da fase de alimentação para a fase receptora. No entanto, o plastificante 2-NPPE apresenta melhor eficiência por possuir a menor viscosidade e alta constante dielétrica em comparação ao 2-NPOE [25].

Apesar do plastificante ter forte influência na estrutura do PIM e de sua ampla utilização na sua formulação, pesquisas ainda estão sendo realizadas para determinar parâmetros físicos e químicos que afetam o desempenho desses componentes em membranas com composição específica destinada ao transporte/separação de íons metálicos específicos. Compreender essas relações é importante para o desenvolvimento de técnicas de membrana e suas aplicações industriais mais amplas [9].

2.4.1.3 - Extrator (transportador)

O extrator, conhecido também como extratante ou carreador, é essencialmente um trocador de íons ou um agente complexante [30], que se liga às espécies de interesse, transportando-as através do PIM. O gradiente de concentração do complexo espécie/carreador ou pares de íons formados dentro da membrana é o responsável pelo transporte das espécies através da membrana [31].

O extrator é um componente importante que fornece seletividade da membrana na remoção de espécies-alvo (íons de interesse). Existem muitos tipos de extratores podendo ser básicos, ácidos e quelantes, neutros e solvatantes, macrocíclicos e macromoleculares. Vale destacar que para que ocorra o transporte de íons metálicos é indispensável a presença de um extrator [25]. Por essa razão, o transportador é considerado o principal componente de um PIM [4]. Há muitos compostos que podem atuar como transportadores em PIMs sendo a escolha do transportador adequado irá depender das características do analito a ser transportado [32]. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns exemplos de extratores.

Tabela 2.1 – Exemplos de diferentes tipos de extratores.

Tipos de extratores	Exemplos
Básico	Aliquat 336 TIOA
Ácido e quelante	D2EHPA LIX 841 β -Dicetona (acetilacetona 3-propil-acetilacetona e 3-benzil-acetilacetona)
Neutro e solvatantes	Cifos IL 101 TODGA C4DGA T2EHDGA
Macrocíclico e macromolecular	5,17,Di-terc-butil-11,23-bis[(1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]decanil)metil]-25,26,27,28-tetra- hidroxí cálix[4]areno

Fonte: Adaptado de Zulkefeli, Weng E Halim [25].

Como pode ser observado na Tabela 2.1 os extratores são classificados como básicos, ácidos ou quelantes, neutros e solventes, macrocíclicos e macromoleculares. O mecanismo de transporte de extratores básicos é formar um par iônico com ânion na fase de alimentação e ser usado como trocador iônico. Os transportadores ácidos são os mais comuns usados em

muitas aplicações hidrometalúrgicas. Os neutros e solvatantes são carregadores à base de fósforo que apresentam alta seletividade, principalmente contra actínídeos e lantanídeos. Os macrocíclicos e macromoleculares também apresentam elevada seletividade e baixa solubilidade nas suas soluções aquosas. No entanto, sua síntese é bastante dispendiosa, não sendo produzida comercialmente [16]. Na Figura 2.3 são apresentadas algumas aplicações para os diferentes tipos de extratores.

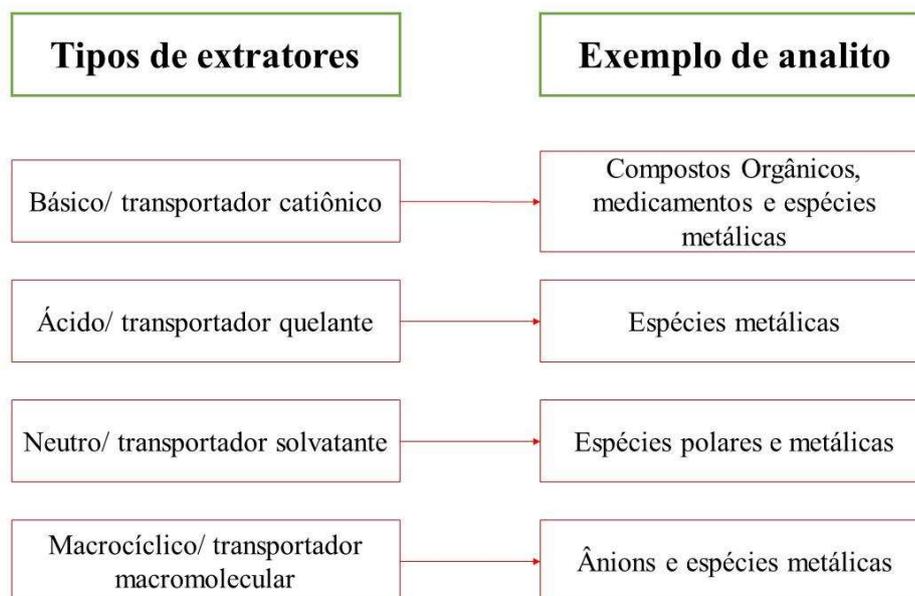


Figura 2.3 - Exemplos dos tipos de analitos extraídos por cada tipo de extrator [5].

Alguns extratores também possuem a capacidade plastificante e formam membranas flexíveis e estáveis sem a necessidade da adição de qualquer outro componente, como é o caso dos líquidos Iônicos (LIs) [8]. Dentre os diferentes tipos de membranas, as que incorporam líquidos iônicos estão em destaque devido às propriedades satisfatórias desses compostos. Os líquidos iônicos são sais fundidos (líquidos à temperatura ambiente e abaixo de 100 °C) [33] formados por um cátion orgânico (por exemplo, diaquilimidazólio, tetraalquilamônio, triparilmetilamônio, entre outros) e um ânion orgânico ou inorgânico. Os LIs apresentam características como pressão de vapor insignificante, alta condutividade iônica, baixa volatilidade, não inflamabilidade, alto potencial de reciclagem, alta capacidade de solvatação e alta viscosidade. O cloreto de trioctilmetilamônio (Aliquat 336) é amplamente utilizado na produção de membranas devido sua versatilidade e preço acessível. Sua capacidade de extrair espécies aniônicas tem sido explorada em vários estudos relativos a compostos orgânicos e inorgânicos [29].

2.5 - TRANSPORTE DE ÍONS METÁLICOS POR MEMBRANAS POLIMÉRICAS

2.5.1 - Separação e pré-concentração por difusão passiva

Conforme mencionado anteriormente, um PIM contém um extrator encapsulado em sua estrutura polimérica que é responsável por se ligar ao analito alvo na interface solução membrana e transportá-lo através da membrana por difusão. O analito é subsequentemente extraído de volta para a solução receptora, deixando o extratante livre para transportar outra espécie de analito. Este processo é conhecido como transporte facilitado e permite com que as espécies químicas de interesse sejam separadas de outras espécies químicas na solução. Esse transporte não envolve o uso de uma força externa, como um campo elétrico, e por esse motivo pode ser referido como transporte baseado em difusão passiva [34]. O exemplo da Figura 2.4 representa um processo de separação por PIM na qual a espécie química de interesse (representada pelo círculo preto) é extraída seletivamente da solução da fase de alimentação e transportado através da membrana pelo extrator (representado pelo losango vermelho) e simultaneamente reextraído na solução receptora por um reagente de separação adequado.

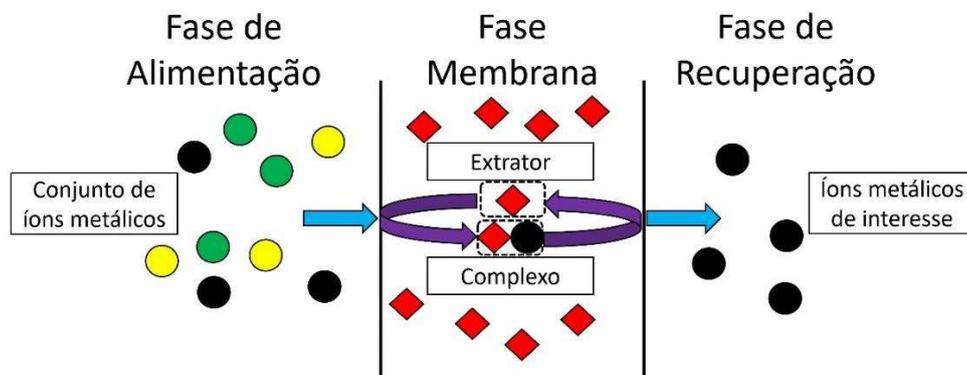


Figura 2.4 – Esquema de uma separação baseada em PIM.

2.6 - MODELO MATEMÁTICO

2.6.1 - Modelo genérico

O modelo genérico proposto foi representado partindo-se da equação da conservação de massa para espécies químicas [35–37] representada pela Eq. (2.1):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = r_i \quad (2.1)$$

Sendo $\partial C_i / \partial t$ a taxa de variação da concentração de massa da espécie i com o tempo, ∇N_i o gradiente do fluxo e r_i representa a taxa de reação. O gradiente do fluxo é representado pela Eq. (2.2):

$$\nabla N_i = \nabla(C_i v) + \nabla J_i \quad (2.2)$$

Em que $\nabla(C_i v)$ representa o gradiente do fluxo convectivo e ∇J_i o gradiente do fluxo difusivo.

Logo, substituindo a Eq. (2.2) em (2.1):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v) = -\nabla J_i + r_i \quad (2.3)$$

Considerando que as reações ocorram somente nas interfaces da membrana e que não haja parcela convectiva, a Eq. (2.3) pode ser simplificada como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad (2.4)$$

Considerando também o transporte apenas na coordenada x :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (2.5)$$

O fluxo de massa J_i pode ser determinado pela Lei de Fick generalizada que para a difusão simultânea de múltiplas espécies químicas, desprezando o transporte convectivo, pode ser representado da seguinte forma:

$$J_i = -\sum_{k=1}^n D_{ik} \nabla C_k \quad (2.6)$$

Onde D_{ik} é o coeficiente de difusão da espécie i em relação à espécie k e ∇C_k é o gradiente de concentração da espécie k . Considerando também o transporte apenas na coordenada x :

$$J_i = -\sum_{k=1}^n D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \quad (2.7)$$

2.6.2 - Modelo físico conceitual

O modelo físico conceitual, apresentado na Figura 2.5a, representa um processo de separação multicomponente, no qual assume-se dois compartimentos de comprimento L separados por uma membrana polimérica de espessura δ .

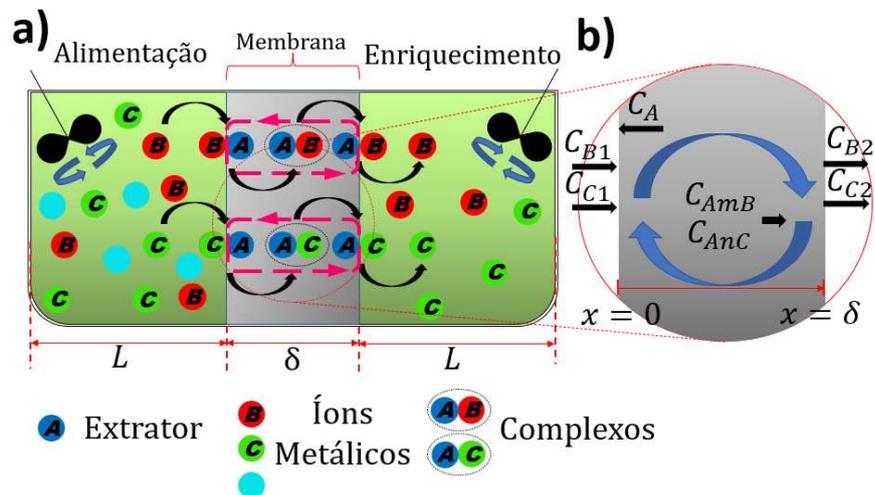


Figura 2.5 - Diagrama de transferência de massa por PIM: a) Modelo físico conceitual para extração multicomponente, b) Mecanismo de transporte para modelagem matemática.

Na Figura 2.5a é representado o modelo físico conceitual de transporte de dois íons metálicos de forma simultânea através de PIMs contendo o transportador, também chamado de extrator. Por se tratar de um transporte simultâneo, existe a possibilidade de competição entre os íons metálicos. A transferência de massa ocorre nas interfaces fase de alimentação/membrana e membrana/fase receptora, na qual um par iônico (complexo) entre o extrator e um íon metálico é formado na primeira interface e posteriormente se difunde através da membrana e então, ao chegar na interface da fase receptora, os íons metálicos são liberados e o extrator reinicia o processo de transporte. A célula de extração é composta de três partes: o primeiro compartimento (alimentação) é preenchido por uma solução ácida concentrada contendo os metais de interesse (B e C). No segundo compartimento

(enriquecimento) contém uma solução diluída com a presença dos metais extraídos. A membrana polimérica é composta por uma mistura de um polímero, com ou sem plastificante, e um extrator (representado por A) que promove a separação dos metais. Assume-se que ambos os compartimentos estejam sob agitação mecânica e aquecimento.

O processo difusivo da membrana ocorre conforme a Figura 2.5b na qual cada interface da membrana há uma solução sob agitação. Na interface $x = 0$, ocorre uma reação de complexação do íon metálico (B ou C) com o extratante da membrana. Neste momento forma-se um gradiente dos complexos formados (A_mB e A_nC) e do extratante (A). Os complexos se difundem em direção a interface $x = \delta$ e o extratante difunde-se em direção oposta. Nessa interface ocorre a reação inversa de descomplexação com a liberação do extratante na membrana e dos íons metálicos na fase de enriquecimento. Em cada compartimento da célula de extração ocorrem as mesmas reações reversíveis elementares de ordem m para o componente B e n para o C . Foram adotadas nomenclaturas para as concentrações dos íons B e C em cada compartimento, sendo C_{B1} e C_{C1} referentes ao compartimento 1 (exaustão ou fase de alimentação) e C_{B2} e C_{C2} ao compartimento 2 (enriquecimento ou fase de decapagem).

2.6.2.1 - Modelagem matemática

As seguintes hipóteses foram estabelecidas para o desenvolvimento do modelo matemático proposto: Difusão transiente unidimensional na membrana do extrator A e dos complexos A_mB e A_nC formados na interface da membrana; A velocidade de extração dos íons metálicos é influenciada pelas cinéticas das reações químicas que acontecem na superfície da membrana; A difusão na fase aquosa é desconsiderada, pois a transferência de massa ocorre de maneira rápida e por agitação mecânica; Na interface $x = 0$ ocorrem as reações de complexação e na interface $x = \delta$ as reações de descomplexação conforme Tabela 2.2; As taxas de reação são matematicamente descritas pela hipótese de uma cinética química reversível e elementar.

2.6.3 - Taxas de reações de superfície

A modelagem matemática do processo de extração foi desenvolvida através da equação de conservação de massa para as espécies químicas. Na Tabela 2.2 são apresentadas as cinéticas de extração das reações reversíveis para os componentes B e C .

Tabela 2.2 - Reações e taxas de reações na superfície da membrana.

Reações na superfície da membrana em $x = 0$	
	$r_{B_1}'' = K_{B,f0}C_A^m C_{B_1} - K_{B,b0}C_{A_m B} = f_2$ (2.12)
$mA + B_1 \xrightleftharpoons[K_{B,b0}]{K_{B,f0}} A_m B$ (2.8, 2.9)	$r_{C_1}'' = K_{C,f0}C_A^n C_{C_1} - K_{C,b0}C_{A_n C} = f_3$ (2.13)
$nA + C_1 \xrightleftharpoons[K_{C,b0}]{K_{C,f0}} A_n C$	$r_A'' = [K_{B,f0}C_A^m C_{B_1} - K_{B,b0}C_{A_m B}] +$ $[K_{C,f0}C_A^n C_{C_1} - K_{C,b0}C_{A_n C}] = f_1 = f_2 + f_3$ (2.14)
Reações na superfície da membrana em $x = \delta$	
	$r_{B_2}'' = K_{B,b1}C_{A_m B} - K_{B,f1}C_A^m C_{B_2} = f_5$ (2.15)
$A_m B \xrightleftharpoons[K_{B,f1}]{K_{B,b1}} mA + B_2$ (2.10, 2.11)	$r_{C_2}'' = K_{C,b1}C_{A_n C} - K_{C,f1}C_A^n C_{C_2} = f_6$ (2.15)
$A_n C \xrightleftharpoons[K_{C,f1}]{K_{C,b1}} nA + C_2$	$r_A'' = [K_{B,b1}C_{A_m B} - K_{B,f1}C_A^m C_{B_2}] +$ $[K_{C,b1}C_{A_n C} - K_{C,f1}C_A^n C_{C_2}] = f_4 = f_5 + f_6$ (2.17)

Na Tabela 2.2 as Eqs. (2.8, 2.9) representam as reações reversíveis de extração de troca iônica entre a solução de alimentação e a interface da membrana $x = 0$. As constantes de reação direta são representadas por $K_{B,f0}$ e $K_{C,f0}$ para a formação dos complexos $A_m B$ e $A_n C$, respectivamente. Assim como $K_{B,b0}$ e $K_{C,b0}$ representam suas respectivas constantes inversas. Da mesma forma, em $x = \delta$, as Eqs. (2.10, 2.11) representam as reações reversíveis entre a membrana e a fase de enriquecimento na qual $K_{B,b1}$, $K_{C,b1}$ representam as constantes diretas e $K_{B,f1}$, $K_{C,f1}$, as inversas. As Eqs. (2.12-2.17) representam as taxas de reações química f_i de cada componente nas interfaces da membrana, em que i varia de 1 a 6.

A Tabela 2.3 apresenta os mecanismos de reações nas fases de alimentação e enriquecimento, os quais ocorrem de acordo com as cinéticas de reações volumétricas de consumo e de formação dos metais de interesses.

Tabela 2.3 - Balanço de massa dos íons metálicos na célula.

Íons metálicos B e C	
Alimentação	Enriquecimento
$\begin{cases} V_1 \frac{dC_{B1}(t)}{dt} = -Sf_2 & (2.18) \\ C_{B1}(0) = C_{B1}^i \end{cases}$	$\begin{cases} V_2 \frac{dC_{B2}(t)}{dt} = Sf_5 & (2.20) \\ C_{B2}(\delta) = 0 \end{cases}$
$\begin{cases} V_1 \frac{dC_{C1}(t)}{dt} = -Sf_3 & (2.19) \\ C_{C1}(0) = C_{C1}^i \end{cases}$	$\begin{cases} V_2 \frac{dC_{C2}(t)}{dt} = Sf_6 & (2.21) \\ C_{C2}(\delta) = 0 \end{cases}$

Na Tabela 2.3 as Eqs. (2.18, 2.19) e Eqs. (2.20, 2.21) representam as cinéticas de reação de consumo dos metais nas interfaces $x = 0$ e $x = \delta$, respectivamente. Nas quais dC_{B1}/dt e dC_{C1}/dt são as velocidades de consumo dos metais B e C , respectivamente no primeiro compartimento da célula, V_i corresponde ao volume de cada compartimento da célula, S é a superfície de contato da membrana e C_{B1}^i e C_{C1}^i são as concentrações iniciais dos íons metálicos do primeiro compartimento da célula. Da mesma forma, dC_{B2}/dt e dC_{C2}/dt são as velocidades de formação dos metais B e C no segundo compartimento.

2.6.4 - Balanço das espécies na membrana

Utilizando a Eq. (2.5) e considerando três componentes (extrator A e os complexos B e C) no processo, as equações diferenciais não lineares para a difusão espacial e transiente das espécies na membrana são representadas nas Eqs. (2.22-2.24). Foram atribuídas nomenclaturas para as espécies, em que $A = 1$, $A_mB = 2$ e $A_nC = 3$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x}(J_1); & 0 < x < \delta; & t > 0 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x}(J_2); & 0 < x < \delta; & t > 0 \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x}(J_3); & 0 < x < \delta; & t > 0 \end{aligned} \quad (2.22-2.24)$$

Em que C_1 , C_2 e C_3 representam as concentrações de extrator (A), complexo (AmB) e complexo (AnC), respectivamente.

Utilizando a Eq. (2.7) e derivando os fluxos difusivos em relação a x :

$$\begin{aligned}
J_1 &= -\left(D_{11} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{12} \frac{\partial C_2}{\partial x} + D_{13} \frac{\partial C_3}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial J_1}{\partial x} = D_{11} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + D_{13} \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} \\
J_2 &= -\left(D_{21} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{22} \frac{\partial C_2}{\partial x} + D_{23} \frac{\partial C_3}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial J_2}{\partial x} = D_{21} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + D_{23} \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2} \\
J_3 &= -\left(D_{31} \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{32} \frac{\partial C_2}{\partial x} + D_{33} \frac{\partial C_3}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial J_3}{\partial x} = D_{31} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + D_{32} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + D_{33} \frac{\partial^2 C_3}{\partial x^2}
\end{aligned} \tag{2.25-2.30}$$

Considerando a hipótese de que em $t = 0$ haja somente extrator na membrana sem a formação de complexo, as seguintes condições iniciais das Eqs. (2.31-2.33) e de contorno representada pelas Eqs. (2.34-2.39) apresentam-se da seguinte forma:

$$C_1 = C_1^i; \quad C_2 = 0; \quad C_3 = 0 \quad \text{em } t = 0 \tag{2.31-2.33}$$

Em que C_1^i corresponde a concentração inicial de extrator.

$$-J_1 = f_1; \quad -J_2 = -f_2; \quad -J_3 = -f_3 \quad \text{em } x = 0 \tag{2.34-2.36}$$

$$-J_1 = f_4; \quad -J_2 = -f_5; \quad -J_3 = -f_6 \quad \text{em } x = \delta \tag{2.37-2.39}$$

2.6.5 - Grupos adimensionais

A Eq. (2.40) apresenta os grupos adimensionais e a Tabela 2.4 as equações cinéticas adimensionalizadas dos íons metálicos nos compartimentos de alimentação e enriquecimento.

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{x}{\delta}; \quad \tau = \frac{D_{11}t}{\delta^2}; \quad \theta_1 = \frac{C_1}{C_1^0}; \quad \theta_2 = \frac{C_2}{C_1^0}; \quad \theta_3 = \frac{C_3}{C_1^0}; \quad \theta_{B1} = \frac{C_{B1}}{C_{B1}^0}; \quad \theta_{B2} = \frac{C_{B2}}{C_{B1}^0}; \\
\theta_{C1} &= \frac{C_{C1}}{C_{C1}^0}; \quad \theta_{C2} = \frac{C_{C2}}{C_{C1}^0}; \quad \xi_{11} = 1; \quad \xi_{12} = \frac{D_{12}}{D_{11}}; \quad \xi_{21} = \frac{D_{21}}{D_{11}}; \quad \xi_{13} = \frac{D_{13}}{D_{11}}; \quad \xi_{31} = \frac{D_{31}}{D_{11}}; \\
\xi_{22} &= \frac{D_{22}}{D_{11}}; \quad \xi_{32} = \frac{D_{32}}{D_{11}}; \quad \xi_{23} = \frac{D_{23}}{D_{11}}; \quad \xi_{33} = \frac{D_{33}}{D_{11}}; \quad F_1 = F_2 + F_3 = \frac{\delta f_1}{C_1^0 D_{11}}; \quad F_2 = \frac{\delta f_2}{C_1^0 D_{11}}; \\
F_3 &= \frac{\delta f_3}{C_1^0 D_{11}}; \quad F_4 = F_5 + F_6 = \frac{\delta f_4}{C_1^0 D_{11}}; \quad F_5 = \frac{\delta f_5}{C_1^0 D_{11}}; \quad F_6 = \frac{\delta f_6}{C_1^0 D_{11}}; \quad \alpha_B = \frac{C_1^0 \delta}{C_{B1}^0 L}; \\
\alpha_C &= \frac{C_1^0 \delta}{C_{C1}^0 L}; \quad \gamma_{B0} = \frac{\delta K_{B,b0}}{D_{11}}; \quad \gamma_{C0} = \frac{\delta K_{C,b0}}{D_{11}}; \quad \gamma_{B1} = \frac{\delta K_{B,b1}}{D_{11}}; \quad \gamma_{C1} = \frac{\delta K_{C,b1}}{D_{11}}; \\
\beta_{B0} &= K_{exB0} [C_1^0]^{(m-1)} C_{B1}^0; \quad \beta_{C0} = K_{exC0} [C_1^0]^{(n-1)} C_{C1}^0; \quad \beta_{B1} = K_{exB1} [C_1^0]^{(m-1)} C_{B1}^0; \\
\beta_{C1} &= K_{exC1} [C_1^0]^{(n-1)} C_{C1}^0; \quad K_{exB0} = \frac{K_{B,f0}}{K_{B,b0}}; \quad K_{exC0} = \frac{K_{C,f0}}{K_{C,b0}}; \quad K_{exB1} = \frac{K_{B,f1}}{K_{B,b1}}; \\
K_{exC1} &= \frac{K_{C,f1}}{K_{C,b1}}; \quad \tilde{J}_1 = \frac{\delta J_1}{(C_1^0 D_{11})}; \quad \tilde{J}_2 = \frac{\delta J_2}{(C_1^0 D_{11})}; \quad \tilde{J}_3 = \frac{\delta J_3}{(C_1^0 D_{11})}
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Tabela 2.4 - Balanço de massa dos íons metálicos nos compartimentos de Alimentação e enriquecimento na forma adimensionalizada.

Íons metálicos B e C	
Alimentação	Enriquecimento
$\begin{cases} \frac{d\theta_{B1}}{d\tau} = -\alpha_B F_2 \\ \theta_{B1}(0) = 1 \end{cases} \tag{2.41}$	$\begin{cases} \frac{d\theta_{B2}}{d\tau} = \alpha_B F_5 \\ \theta_{B2}(\delta) = 0 \end{cases} \tag{2.43}$
$\begin{cases} \frac{d\theta_{C1}}{d\tau} = -\alpha_C F_3 \\ \theta_{C1}(0) = 1 \end{cases} \tag{2.42}$	$\begin{cases} \frac{d\theta_{C2}}{d\tau} = \alpha_C F_6 \\ \theta_{C2}(\delta) = 0 \end{cases} \tag{2.44}$

O sistema de equações na forma adimensionalizada para o balanço de massa das espécies na membrana são apresentadas conforme as Eqs. (2.45-2.47).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} &= -\frac{\partial}{\partial \eta} (\tilde{J}_1); & 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \\
\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} &= -\frac{\partial}{\partial \eta} (\tilde{J}_2); & 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \\
\frac{\partial \theta_3}{\partial \tau} &= -\frac{\partial}{\partial \eta} (\tilde{J}_3); & 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0
\end{aligned} \tag{2.45-2.47}$$

Os fluxos difusivos e suas derivadas estão apresentados nas Eqs. (2.48-2.53):

$$\begin{aligned}\tilde{J}_1 &= -\left(\xi_{11} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{12} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{13} \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta}\right), \quad \frac{\partial \tilde{J}_1}{\partial \eta} = -\left(\xi_{11} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{12} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{13} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2}\right) \\ \tilde{J}_2 &= -\left(\xi_{21} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{22} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{23} \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta}\right), \quad \frac{\partial \tilde{J}_2}{\partial \eta} = -\left(\xi_{21} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{22} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{23} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2}\right) \\ \tilde{J}_3 &= -\left(\xi_{31} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{32} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{33} \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta}\right), \quad \frac{\partial \tilde{J}_3}{\partial \eta} = -\left(\xi_{31} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{32} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{33} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2}\right)\end{aligned}\quad (2.48-2.53)$$

$$\theta_{10} = 1; \quad \theta_{20} = 0; \quad \theta_{30} = 0 \quad \text{em} \quad \tau = 0 \quad (2.54-2.56)$$

$$-\tilde{J}_1 = F_1; \quad -\tilde{J}_2 = -F_2; \quad -\tilde{J}_3 = -F_3 \quad \text{em} \quad \eta = 0 \quad (2.57-2.59)$$

$$-\tilde{J}_1 = F_4; \quad -\tilde{J}_2 = -F_5; \quad -\tilde{J}_3 = -F_6 \quad \text{em} \quad \eta = 1 \quad (2.60-2.62)$$

Em $\eta = 0$:

$$\begin{aligned}F_1 &= F_2 + F_3 = \gamma_{B0} \cdot [\beta_{B0} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B1} - \theta_2] + \gamma_{C0} \cdot [\beta_{C0} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C1} - \theta_3] \\ F_2 &= \gamma_{B0} \cdot [\beta_{B0} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B1} - \theta_2] \\ F_3 &= \gamma_{C0} \cdot [\beta_{C0} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C1} - \theta_3]\end{aligned}\quad (2.63-2.65)$$

Em $\eta = 1$:

$$\begin{aligned}F_4 &= F_5 + F_6 = \gamma_{B1} \cdot [\theta_2 - \beta_{B1} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B2}] + \gamma_{C1} \cdot [\theta_3 - \beta_{C1} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C2}] \\ F_5 &= \gamma_{B1} \cdot [\theta_2 - \beta_{B1} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B2}] \\ F_6 &= \gamma_{C1} \cdot [\theta_3 - \beta_{C1} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C2}]\end{aligned}\quad (2.66-2.68)$$

Com isso, o modelo geral multicomponente é apresentado pela Figura 2.6 em sua forma adimensionalizadas em cada região da célula de extração.

$$\begin{cases} \frac{d\theta_{B1}}{d\tau} = -\alpha_B F_2 \\ \theta_{B1}(0) = 1 \end{cases}
\quad
\begin{cases} \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \left(\xi_{11} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{12} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{13} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right) \\ \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \left(\xi_{21} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{22} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{23} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right) \\ \frac{\partial \theta_3}{\partial \tau} = \left(\xi_{31} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{32} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{33} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right) \end{cases} \text{ em } 0 < \eta < 1; \tau > 0
\quad
\begin{cases} \frac{d\theta_{B2}}{d\tau} = \alpha_B F_5 \\ \theta_{B2}(\delta) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{d\theta_{C1}}{d\tau} = -\alpha_C F_3 \\ \theta_{C1}(0) = 1 \end{cases}
\quad
\begin{cases} \theta_{10} = 1; \theta_{20} = 0; \theta_{30} = 0 \text{ em } \tau = 0 \\ -\tilde{J}_1 = F_1; \quad -\tilde{J}_2 = -F_2; \quad -\tilde{J}_3 = -F_3 \text{ em } \eta = 0 \\ -\tilde{J}_1 = F_4; \quad -\tilde{J}_2 = -F_5; \quad -\tilde{J}_3 = -F_6 \text{ em } \eta = 1 \end{cases}
\quad
\begin{cases} \frac{d\theta_{C2}}{d\tau} = \alpha_C F_6 \\ \theta_{C2}(\delta) = 0 \end{cases}$$

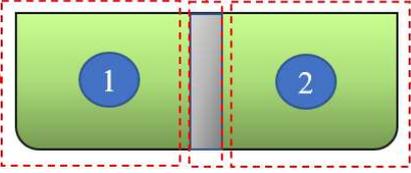
$$\begin{aligned} F_1 &= F_2 + F_3 = \gamma_{B0} \cdot [\beta_{B0} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B1} - \theta_2] + \gamma_{C0} \cdot [\beta_{C0} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C1} - \theta_3] \\ F_2 &= \gamma_{B0} \cdot [\beta_{B0} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B1} - \theta_2] \\ F_3 &= \gamma_{C0} \cdot [\beta_{C0} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C1} - \theta_3] \\ F_4 &= F_5 + F_6 = \gamma_{B1} \cdot [\theta_2 - \beta_{B1} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B2}] + \gamma_{C1} \cdot [\theta_3 - \beta_{C1} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C2}] \\ F_5 &= \gamma_{B1} \cdot [\theta_2 - \beta_{B1} \cdot \theta_1^m \cdot \theta_{B2}] \\ F_6 &= \gamma_{C1} \cdot [\theta_3 - \beta_{C1} \cdot \theta_1^n \cdot \theta_{C2}] \end{aligned}$$


Figura 2.6 – Modelo multicomponente em sua forma adimensionalizada.

2.7 – METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Para simplificar o sistema de equações diferenciais parciais (PDEs) foi utilizado a Abordagem de Equações Integrais Acopladas (CIEA) [38] com intuito de se eliminar a dependência das variáveis espaciais e, conseqüentemente, o custo computacional da simulação.

Com isso os potenciais médios do extrator (A) e dos complexos (AmB e AnC) podem ser definidos como:

$$\tilde{\theta}_1(\tau) = \int_0^1 \theta_1(\eta, \tau) d\eta; \quad \tilde{\theta}_2(\tau) = \int_0^1 \theta_2(\eta, \tau) d\eta; \quad \tilde{\theta}_3(\tau) = \int_0^1 \theta_3(\eta, \tau) d\eta \quad (2.69-2.71)$$

Dessa forma o sistema de EDPs podem ser simplificados através da eliminação da dependência da variável espacial pela integração no domínio $0 < \eta < 1$ e a partir das Eqs. (2.69-2.71), obtém-se um sistema de equações diferenciais ordinário para o balanço de massa na fase membrana.

2.7.1 – Aproximações de Hermite

HERMITE [39] desenvolveu um método de aproximações integrais e de suas derivações no limite de integração, conforme apresenta a Eq. (2.72).

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx \cong \sum_{v=0}^{\alpha} C_v y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} D_v y_i^{(v)} \quad (2.72)$$

em que $y(x)$ e sua derivada $y^{(v)}(x)$ são definidas para todo $x \in (x_{i-1}, x_i)$, assumindo que o valor numérico de $y^{(v)}(x_{i-1}) = y_{i-1}^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, \dots, \alpha$ e $y^{(v)}(x) = y_i^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, \dots, \beta$ são disponíveis nos pontos finais do intervalo. Do mesmo modo, a integral $y(x)$ é expressa como uma combinação linear de y_{i-1}, y_i e suas derivadas $y_{i-1}^{(v)}$ até a ordem $v = \alpha$ e $y_i^{(v)}(x_i)$ até a ordem $v = \beta$, conhecido como $H_{\alpha, \beta}$ [18,40–46] e representado pela Eq. (2.73):

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx = \sum_{v=0}^{\alpha} C_v(\alpha, \beta) h_i^{v+1} y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} C_v(\beta, \alpha) h_i^{v+1} y_i^{(v)} \quad (2.73)$$

Com:

$$h_i = x_i - x_{i-1} \quad (2.74)$$

$$C_v(\alpha, \beta) = \frac{(\alpha + \beta)! (\alpha + \beta + 1 - v)!}{(v + 1)! (\alpha - v)! (\alpha + \beta + 2)!} \quad (2.75)$$

Duas aproximações de Hermite foram selecionadas para a resolução do problema proposto:

$$H_{0,0} = \int_0^h y(x) dx \cong \frac{h}{2} [y(0) + y(h)] \text{ (Regra do Trapézio)} \quad (2.76)$$

$$H_{1,1} = \int_0^h y(x) dx \cong \frac{h}{2} [y(0) + y(h)] + \frac{h^2}{12} [y'(0) - y'(h)] \text{ (Regra do Trapézio Corrigida)} \quad (2.77)$$

Uma formulação simplificada para as equações diferenciais pode ser desenvolvida através da eliminação da dependência espacial, resultando assim num sistema de EDOs para os potenciais médios $\tilde{\theta}_1(\tau)$, $\tilde{\theta}_2(\tau)$ e $\tilde{\theta}_3(\tau)$.

2.7.1.1 - Aproximação $H_{0,0}/H_{0,0}$

Aplicando a aproximação $H_{0,0}$ nos potenciais médios:

$$\tilde{\theta}_1(\tau) = \int_0^1 \theta_1(\eta, \tau) d\eta \cong [\theta_1(0, \tau) + \theta_1(1, \tau)]/2 \cong [\theta_{10}(\tau) + \theta_{11}(\tau)]/2 \quad (2.78)$$

$$\tilde{\theta}_2(\tau) = \int_0^1 \theta_2(\eta, \tau) d\eta \cong [\theta_2(0, \tau) + \theta_2(1, \tau)]/2 \cong [\theta_{20}(\tau) + \theta_{21}(\tau)]/2 \quad (2.79)$$

$$\tilde{\theta}_3(\tau) = \int_0^1 \theta_3(\eta, \tau) d\eta \cong [\theta_3(0, \tau) + \theta_3(1, \tau)]/2 \cong [\theta_{30}(\tau) + \theta_{31}(\tau)]/2 \quad (2.80)$$

Aplicando a aproximação $H_{0,0}$ nos fluxos:

$$\int_0^1 \left\{ \xi_{11} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{12} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{13} \cdot \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right\} d\eta = \frac{1}{2} [F_1 + F_4] \quad (2.81)$$

$$\int_0^1 \left\{ \xi_{21} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{22} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{23} \cdot \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right\} d\eta = -\frac{1}{2} [F_2 + F_5] \quad (2.82)$$

$$\int_0^1 \left\{ \xi_{31} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{32} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{33} \cdot \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right\} d\eta = -\frac{1}{2} [F_3 + F_6] \quad (2.83)$$

Para o sistema de EDPs integrou-se a Eq. (2.45) e substituiu-se pelas condições de contorno representadas nas Eqs. (2.57, 2.60):

$$\int_0^1 \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} d\eta = \int_0^1 \left\{ \xi_{11} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{12} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{13} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right\} d\eta = \left(\xi_{11} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{12} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{13} \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right) \Big|_1 - \left(\xi_{11} \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} + \xi_{12} \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} + \xi_{13} \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right) \Big|_0 = (-\tilde{J}_1) \Big|_1 - (-\tilde{J}_1) \Big|_0 = F_4 - F_1 \quad (2.84)$$

Por analogia, as Eqs. (2.46, 2.47) ficam da seguinte forma:

$$\int_0^1 \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} d\eta = \int_0^1 \left\{ \xi_{21} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{22} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{23} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right\} d\eta = -F_5 + F_2 \quad (2.85)$$

$$\int_0^1 \frac{\partial \theta_3}{\partial \tau} d\eta = \int_0^1 \left\{ \xi_{31} \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \eta^2} + \xi_{32} \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \eta^2} + \xi_{33} \frac{\partial^2 \theta_3}{\partial \eta^2} \right\} d\eta = -F_6 + F_3 \quad (2.86)$$

Resolvendo as integrais e rearranjando as equações, obtém-se o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias com as respectivas condições iniciais:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\theta}_1}{d\tau} &= F_4 - F_1; & \frac{d\tilde{\theta}_2}{d\tau} &= -F_5 + F_2; & \frac{d\tilde{\theta}_3}{d\tau} &= -F_6 + F_3; & \frac{d\theta_{B1}}{d\tau} &= -\alpha_B F_2 \\ \frac{d\theta_{B2}}{d\tau} &= \alpha_B F_5; & \frac{d\theta_{C1}}{d\tau} &= -\alpha_C F_3; & \frac{d\theta_{C2}}{d\tau} &= \alpha_C F_6 \\ \theta_{10} + \theta_{11} &= 2\tilde{\theta}_1; & \theta_{20} + \theta_{21} &= 2\tilde{\theta}_2; & \theta_{30} + \theta_{31} &= 2\tilde{\theta}_3 \\ \xi_{11} [\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{12} [\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{13} [\theta_{31} - \theta_{30}] &= \frac{1}{2} [F_1 + F_4] \\ \xi_{21} [\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{22} [\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{23} [\theta_{31} - \theta_{30}] &= -\frac{1}{2} [F_2 + F_5] \\ \xi_{31} [\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{32} [\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{33} [\theta_{31} - \theta_{30}] &= -\frac{1}{2} [F_3 + F_6] \end{aligned} \quad (2.87-2.99)$$

Com:

$$\theta_{10} \equiv \theta_1(\tau, \eta = 0); \quad \theta_{20} \equiv \theta_2(\tau, \eta = 0); \quad \theta_{30} \equiv \theta_3(\tau, \eta = 0) \quad (2.100-2.102)$$

$$\theta_{11} \equiv \theta_1(\tau, \eta = 1); \quad \theta_{21} \equiv \theta_2(\tau, \eta = 1); \quad \theta_{31} \equiv \theta_3(\tau, \eta = 1) \quad (2.103-2.105)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\theta}_1 &= 1; \quad \tilde{\theta}_2 = 0; \quad \tilde{\theta}_3 = 0; \quad \theta_{B1} = 1; \quad \theta_{B2} = 0; \quad \theta_{C1} = 1; \quad \theta_{C2} = 0; \\ \theta_{10} &= 1; \quad \theta_{11} = 1; \quad \theta_{20} = 0; \quad \theta_{21} = 0; \quad \theta_{30} = 0; \quad \theta_{31} = 0 \quad \text{em } \tau = 0 \end{aligned} \quad (2.106-2.118)$$

2.7.1.2 – Aproximação $H_{1,1}/H_{0,0}$

Aplicando a aproximação $H_{1,1}$ nos potenciais médios:

$$\tilde{\theta}_1(\tau) = \int_0^1 \theta_1(\eta, \tau) d\eta \cong \frac{1}{2} [\theta_{10}(\tau) + \theta_{11}(\tau)] + \frac{1}{12} \left[\frac{\partial \theta_{10}(\tau)}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{11}(\tau)}{\partial \eta} \right] \quad (2.119)$$

$$\tilde{\theta}_2(\tau) = \int_0^1 \theta_2(\eta, \tau) d\eta \cong \frac{1}{2} [\theta_{20}(\tau) + \theta_{21}(\tau)] + \frac{1}{12} \left[\frac{\partial \theta_{20}(\tau)}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{21}(\tau)}{\partial \eta} \right] \quad (2.120)$$

$$\tilde{\theta}_3(\tau) = \int_0^1 \theta_3(\eta, \tau) d\eta \cong \frac{1}{2} [\theta_{30}(\tau) + \theta_{31}(\tau)] + \frac{1}{12} \left[\frac{\partial \theta_{30}(\tau)}{\partial \eta} - \frac{\partial \theta_{31}(\tau)}{\partial \eta} \right] \quad (2.121)$$

Após rearranjar as equações e utilizar a aproximação $H_{0,0}$ nos fluxos, obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\theta}_1}{d\tau} &= F_4 - F_1; & \frac{d\tilde{\theta}_2}{d\tau} &= -F_5 + F_2; & \frac{d\tilde{\theta}_3}{d\tau} &= -F_6 + F_3; & \frac{d\theta_{B1}}{d\tau} &= -\alpha_B F_2 \\ \frac{d\theta_{B2}}{d\tau} &= \alpha_B F_5; & \frac{d\theta_{C1}}{d\tau} &= -\alpha_C F_3; & \frac{d\theta_{C2}}{d\tau} &= \alpha_C F_6 \\ 6[\theta_{10} + \theta_{11}] + [P_0 - P_1] &= 12\tilde{\theta}_1; & 6[\theta_{20} + \theta_{21}] + [Q_0 - Q_1] &= 12\tilde{\theta}_2 \\ 6[\theta_{30} + \theta_{31}] + [R_0 - R_1] &= 12\tilde{\theta}_3, & & & & & & (2.122-2.134) \\ \xi_{11}[\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{12}[\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{13}[\theta_{31} - \theta_{30}] &= \frac{1}{2}[F_1 + F_4] \\ \xi_{21}[\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{22}[\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{23}[\theta_{31} - \theta_{30}] &= -\frac{1}{2}[F_2 + F_5] \\ \xi_{31}[\theta_{11} - \theta_{10}] + \xi_{32}[\theta_{21} - \theta_{20}] + \xi_{33}[\theta_{31} - \theta_{30}] &= -\frac{1}{2}[F_3 + F_6] \end{aligned}$$

Com:

$$P_0 \equiv \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} \right|_0; \quad P_1 \equiv \left. \frac{\partial \theta_1}{\partial \eta} \right|_1; \quad Q_0 \equiv \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} \right|_0; \quad Q_1 \equiv \left. \frac{\partial \theta_2}{\partial \eta} \right|_1; \quad R_0 \equiv \left. \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right|_0; \quad R_1 \equiv \left. \frac{\partial \theta_3}{\partial \eta} \right|_1 \quad (1.135-1.140)$$

De modo a eliminar as derivadas espaciais e facilitar a resolução do problema, foram utilizadas as condições de contorno representada pelas Eqs. (2.57-2.62). Esse sistema de equações foi resolvido de modo que P_0, P_1, Q_0, Q_1, R_0 e R_1 fossem isolados e substituídos nas Eqs. (2.122-2.134), transformando-as em um sistema de EDOs acoplado a um sistema algébrico.

$$\begin{aligned} \xi_{11}P_0 + \xi_{12}Q_0 + \xi_{13}R_0 &= F_1; & \xi_{11}P_1 + \xi_{12}Q_1 + \xi_{13}R_1 &= F_4; & \xi_{21}P_0 + \xi_{22}Q_0 + \xi_{23}R_0 &= -F_2 \\ \xi_{21}P_1 + \xi_{22}Q_1 + \xi_{23}R_1 &= -F_5; & \xi_{31}P_0 + \xi_{32}Q_0 + \xi_{33}R_0 &= -F_3; & \xi_{31}P_1 + \xi_{32}Q_1 + \xi_{33}R_1 &= -F_6 \end{aligned} \quad (2.141-2.146)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\theta}_1 &= 1; & \tilde{\theta}_2 &= 0; & \tilde{\theta}_3 &= 0; & \theta_{B1} &= 1; & \theta_{B2} &= 0; & \theta_{C1} &= 1; & \theta_{C2} &= 0; \\ \theta_{10} &= 1; & \theta_{11} &= 1; & \theta_{20} &= 0; & \theta_{21} &= 0; & \theta_{30} &= 0; & \theta_{31} &= 0 & \text{em } \tau = 0 \end{aligned} \quad (2.147-2.159)$$

As aproximações $H_{0,0}/H_{0,0}$ e $H_{1,1}/H_{0,0}$ foram resolvidas utilizando a rotina ODE15s do Matlab. A ODE15s é uma rotina para problemas Stiff baseada nas fórmulas de diferenciação numérica de ordens de 1 a 5. Opcionalmente, pode-se usar as fórmulas de diferenciação reversa [47,48]. O sistema algébrico não linear foi resolvido simultaneamente ao sistema de EDO para ambas as aproximações.

Os coeficientes de difusão e as cinéticas de reação para os casos multicomponente foram estimados pelo método de ajuste não linear Eq. (2.160) em termos da Função Objetivo (FO), cujos resultados das estimativas foram comparados às medidas experimentais.

$$FO = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (approx - exp)^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ [(B1_{aprox} - B1_{exp})^2 + (C1_{aprox} - C1_{exp})^2] + \right. \quad (2.160)$$

$$\left. + [(B2_{aprox} - B2_{exp})^2 + (C2_{aprox} - C2_{exp})^2] \right\}$$

Em que $B1_{aprox}$ e $B1_{exp}$ representam os pontos calculados e experimentais para o metal B , $C1_{aprox}$ e $C1_{exp}$ para o metal C , ambos no primeiro compartimento da célula. Do mesmo modo, $B2_{aprox}$ e $B2_{exp}$ representam os pontos calculados e experimentais para o metal B , $C2_{aprox}$ e $C2_{exp}$ para o metal C , no segundo compartimento. A função objetivo foi resolvida utilizando a função *fminsearch* do Matlab que é utilizada em problemas de minimização de várias variáveis. Esta função usa o algoritmo de Nelder-Mead conforme descrito por Lagarias [49].

2.7.2 – Coeficiente de Sensibilidade

O coeficiente de sensibilidade J_{ij} , conforme definido na Eq. (2.161), quantifica a resposta da variável de estado Y_i às variações do parâmetro P_j . Quando os valores absolutos de J_{ij} são pequenos, isso indica que grandes mudanças em P_j resultam em pequenas alterações em Y_i . Nessas situações, a determinação dos parâmetros P_j pode ser complicada, pois um mesmo valor de Y_i pode corresponder a uma ampla gama de valores de P_j [50].

$$J_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial P_j} \quad (2.161)$$

Em problemas onde os parâmetros possuem diferentes ordens de magnitude, os coeficientes de sensibilidade em relação a esses parâmetros podem variar significativamente em termos de grandeza, o que complica a comparação e a identificação de dependência

linear. Esse problema pode ser mitigado através da análise dos coeficientes de sensibilidade reduzidos [50].

$$J_{ij} = P_j \frac{\partial Y_i}{\partial P_j} \quad (2.162)$$

A técnica de diferenças finitas pode ser utilizada para determinar os coeficientes de sensibilidade, aproximando as derivadas de primeira ordem presentes na definição dos coeficientes de sensibilidade, conforme a equação (2.164). Se for utilizada uma aproximação por diferença avançada, os coeficientes de sensibilidade serão aproximados conforme a equação (2.163). Caso a aproximação de primeira ordem não seja suficientemente precisa, pode-se utilizar a diferença centrada, conforme a equação (2.164), que foi a abordagem adotada neste trabalho para calcular os coeficientes de sensibilidade [51].

$$J_{ij} \approx \frac{Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar}) - Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j, \dots, P_{Npar})}{\varepsilon P_j} \quad (2.163)$$

$$J_{ij} \approx \frac{Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j + \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar}) - Y_i(P_1, P_2, \dots, P_j - \varepsilon P_j, \dots, P_{Npar})}{\varepsilon P_j} \quad (2.164)$$

2.8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo proposto foi testado em casos envolvendo a extração multicomponente e monocomponente. Para os casos envolvendo apenas um componente, o modelo proposto foi simplificado considerando a hipótese de que o componente C e os parâmetros relacionados a ele, sejam próximos de zero. As simulações envolvendo um componente foi comparada com as medidas experimentais de Kolev *et al.* [52], Argilopoulos *et al.* [53] e pelo modelo matemático monocomponente de Cardoso *et al.* [18], que prevê a extração de um só componente utilizando as técnicas de CIEA.

Foram estudados alguns casos monocomponentes de Cardoso *et al.* [18] a fim de testar o modelo proposto e analisar os resultados obtidos. Estes casos foram inicialmente tratados de forma independentes, ou seja, foi desprezada a presença de um segundo componente. Foram considerados os parâmetros obtidos por Cardoso *et al.* [18] utilizados na modelagem da extração dos íons de Au^{3+} e Pd^{2+} variando a concentração de Aliquat 336

(extrator) na membrana. O ouro foi considerado como sendo o componente B ($C_{B0} = C_{0Au^{3+}}$) representado por uma cinética de reação de primeira ordem ($m = 1$) e o componente C ($C_{C0} \rightarrow 0$) desprezível. A mesma hipótese foi utilizada para a simulação da extração do paládio que foi representado por uma cinética de segunda ordem ($m = 2$).

2.8.1 - Simulação de um componente

A Figura 2.7 apresenta os resultados para a extração de ouro com concentrações de 30%, 40% e 50% de Aliquat 336.

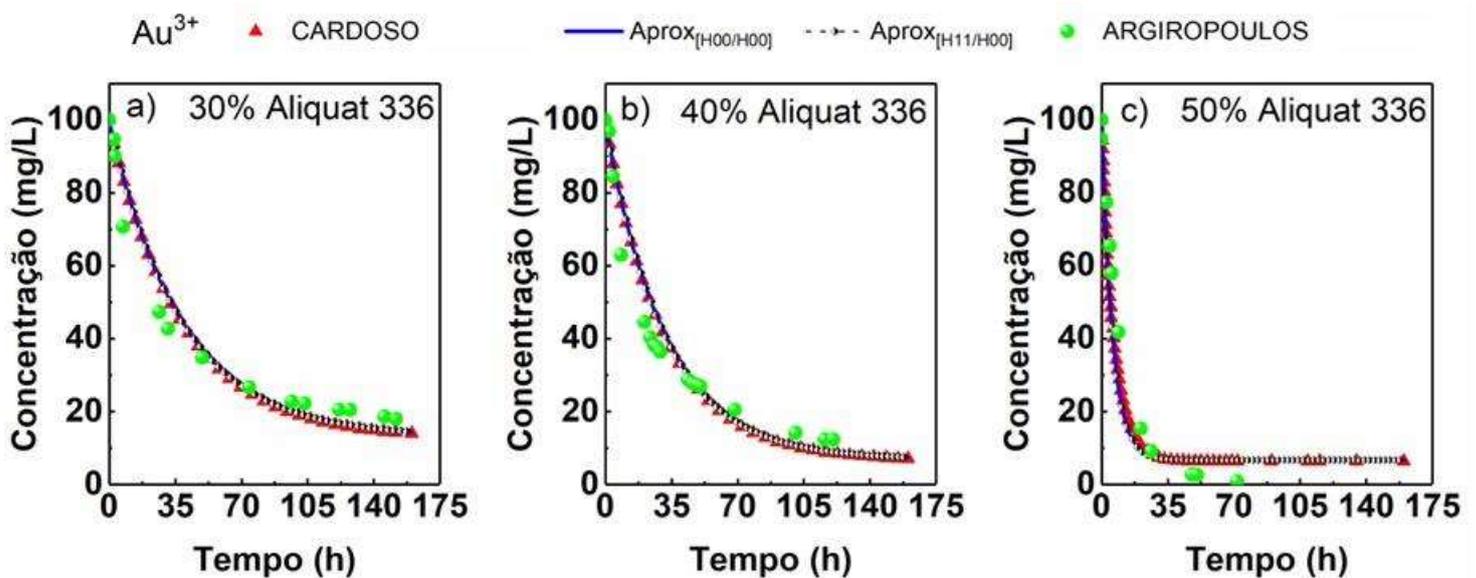


Figura 2.7 - Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o modelo de Cardoso et al. [18] e as medidas experimentais de Argiropoulos et al. [53] (a) com 30% de Aliquat 336; (b) 40% de Aliquat e (c) 50% de Aliquat 336.

Na Figura 2.7 Cardoso *et al.* [18] simularam a extração de íons de ouro baseado nos experimentos de Argiropoulos *et al.* [53]. Nele foi utilizado diferentes concentrações de extrator (Aliquat 336) para se verificar seu efeito na extração do metal. Na Figura 2.7a, observa-se que com 30% de Aliquat é extraído por volta de 80% de íons de ouro em um período de aproximadamente 160 h. Com o aumento de 10% na concentração de extrator (Figura 2.7b), ocorre um deslocamento no equilíbrio químico e o período de extração é reduzido para aproximadamente 123 h. Com o aumento de mais 10% na concentração de extrator os resultados de extração são mais expressivos como mostra a Figura 2.7c. Nele é possível observar que o deslocamento da curva mudou significativamente, reduzindo o

período de extração para aproximadamente 70 h e aumentando a quantidade para praticamente 100% de ouro extraído. Isso mostra que maiores concentrações de extrator proporcionaram maior eficiência na extração. Na simulação do processo obtida utilizando o modelo multicomponente proposto neste trabalho, observou-se boa concordância com os dados experimentais de Argiropoulos *et al.* [53] e o modelo monocomponente de Cardoso *et al.* [18], como também entre as duas técnicas de aproximações (Aprox[H₀₀/H₀₀] e Aprox[H₁₁/H₀₀]) aplicadas na resolução do problema.

A Figura 2.8 apresenta os resultados para a extração de paládio variando sua concentração e a de aliquat 336.

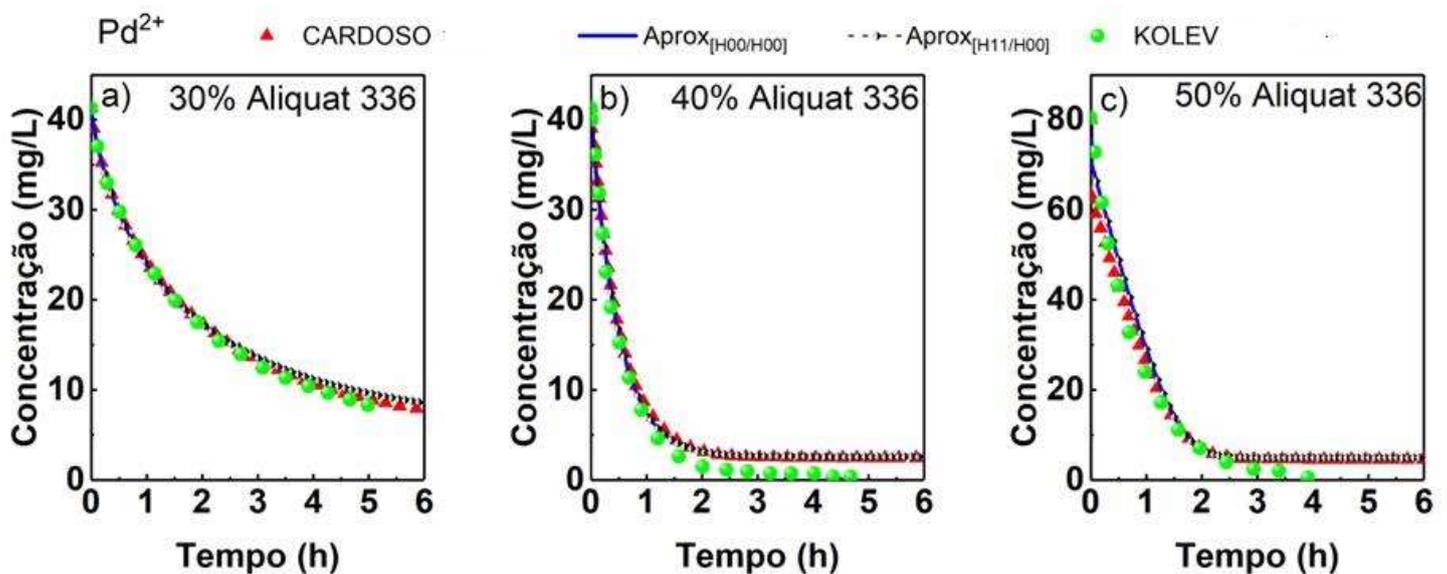


Figura 2.8 - Comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o modelo de Cardoso *et al.* [18] e as medidas experimentais de Kolev *et al.* [52] (a) com 30% de Aliquat 336; (b) 40% de Aliquat e (c) 50% de Aliquat 336.

Os resultados da Figura 2.8 mostra o processo de extração de paládio em diferentes concentrações de extrator obtidos experimentalmente por Kolev *et al.* [52]. Nota-se na Figura 2.8a que 30% de extrator (Aliquat 336) não foi o suficiente para uma extração completa no período de 6 h. No entanto, com 40% de extrator houve uma extração completa em aproximadamente 4 h de processo como pode ser observado na Figura 2.8b. Os resultados de extração do paládio apresentados na Figura 2.8c mostram que a adição de 10% de extrator com relação ao caso anterior, foi o suficiente para extrair por completo o dobro de concentração inicial de paládio em um período de 4 horas. Com relação ao estudo teórico, a simulação utilizando o modelo multicomponente representou de maneira

satisfatória os estudos experimentais de Kolev *et al.* [52], assim como, boa concordância com os resultados apresentados pelo modelo monocomponente de Cardoso *et al.* [18].

2.8.1.1 - Análise da influência dos componentes na extração

Para simular um caso multicomponente, representando a extração simultânea de dois íons metálicos, o modelo proposto foi resolvido considerando hipoteticamente as condições experimentais da extração do ouro e do paládio apresentadas anteriormente. A Figura 2.9 mostra uma comparação entre os resultados obtidos nas Figuras 2.7 e 2.8 com os resultados de uma extração simultânea entre eles.

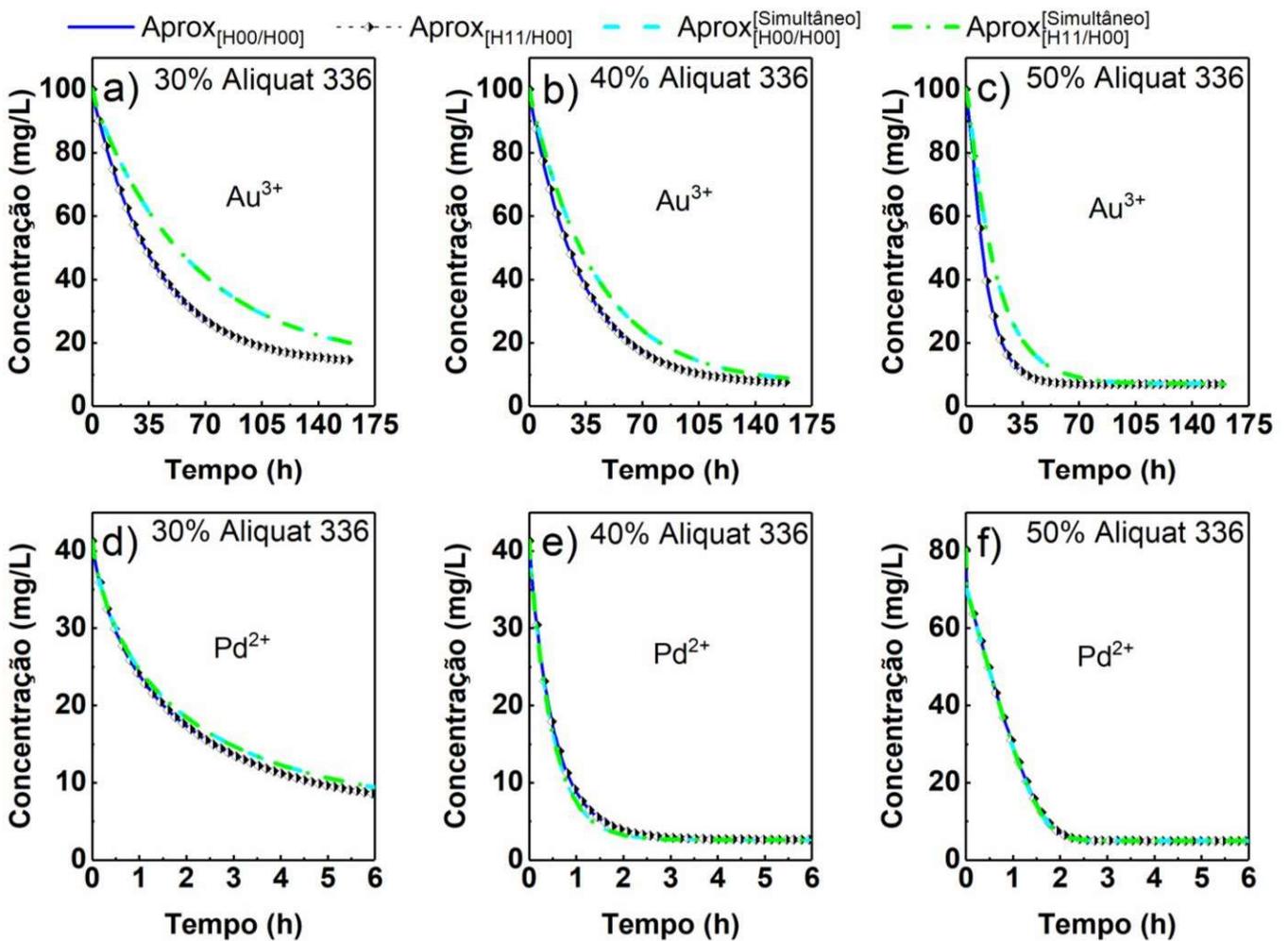


Figura 2.9 - Comparação entre os resultados considerando uma extração de apenas um íon e considerando uma extração simultânea de dois íons: Au^{+3} com (a) 30%; (b) 40%; (c) 50% de Aliquat 336; Pd^{+2} com (d) 30%; (e) 40% e (f) 50% de Aliquat 336.

Na Figura 2.9 as linhas contínuas azuis e os losangos pretos representam os casos simulados de forma simultânea e as linhas pontilhadas verde e ciano representam os resultados dos casos simulados do ouro e do paládio apresentados anteriormente nas Figuras 2.7 e 2.8. Nota-se uma mudança principalmente nas curvas que representam a extração do ouro, como pode ser observado na Fig. 2.9a-c. O deslocamento na curva de equilíbrio pode estar relacionado ao efeito de competitividade entre os íons e a seletividade do extrator. A variação pouco significativa na extração do paládio (Fig. 2.9d-f), principalmente nos casos com 40% e 50% de Aliquat 336, pode ser explicada pela ordem de reação ($m = 2$) em relação ao ouro ($n = 1$), o que representa uma maior velocidade de reação entre o paládio e o Aliquat 336. Logo, os resultados simulados apresentaram um comportamento físico coerente, pois sabe-se que em situações reais o extrator pode ser seletivo e apresentar mais afinidade com alguns íons em relação a outros. Além disso, outros parâmetros físicos como as constantes cinéticas e a difusividade poderão influenciar no processo de transporte, deslocando as curvas de extração. Esse comportamento da influência de um segundo metal no processo foi observado por Bhatluri *et al.* [54] em seu estudo experimental na extração de Pb(II) e Cd(II). Inicialmente seus experimentos foram conduzidos de forma individual para a recuperação de chumbo e cádmio separadamente. Porém ao realizar uma alimentação mista de Pb(II) e Cd(II) constatou-se que os resultados tanto para a extração quanto para recuperação foram encontrados ligeiramente menores, o que confirma o efeito de interferência no processo multicomponente em relação a um transporte individual.

2.8.2 - Simulação multicomponente

Na literatura são apresentadas algumas pesquisas envolvendo a extração simultânea considerando mais de um metal na fase de alimentação e a seletividade do extrator. As simulações apresentadas pelo modelo proposto nas Figuras 2.10-2.13 são compostas de três partes: a reação de extração na interface entre a solução de alimentação e a membrana; a difusão através da membrana que ainda é pouco explorado, em termos numéricos pela literatura; e a reação de remoção da interface entre a solução de separação e a membrana. A Tabela 2.5 apresenta os parâmetros experimentais utilizados no modelo para as simulações e os parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.5 - Parâmetros experimentais dos casos multicomponentes.

Duan <i>et al.</i> [55]					
Cu²⁺ (g/m³)	Ni²⁺ (g/m³)	Extrator (M5640) (%)	Espessura da Membrana (m)	L (m)	Tempo (h)
100	100	20	1,25E-04	0,135	12
Zeng <i>et al.</i> [12]					
Cu²⁺ (g/m³)	Zn²⁺ (g/m³)	Extrator (P507) (%)	Espessura da Membrana (m)	L (m)	Tempo (h)
50	50	1.21	0,42E-04	0,111	50
Bhatluri <i>et al.</i> [54]					
Cd²⁺ (g/m³)	Pb²⁺ (g/m³)	Extrator (D2EHPA) (%)	Espessura da Membrana (m)	L (m)	Tempo (h)
5	5	4	1,27E-04	0,05	10
Monroy-Barret <i>et al.</i> [56]					
Pd²⁺ (mol/m³)	Au³⁺ (mol/m³)	Extrator (CIANEX 471X) (%)	Espessura da Membrana (m)	L (m)	Tempo (min)
0,18	0,18	1	1,50E-05	0,05	300

A Tabela 2.5 apresenta os parâmetros experimentais utilizados no modelo proposto em cada caso estudado. Nela contém as concentrações iniciais dos íons metálicos estudados, a concentração do extrator, a espessura da membrana L , referente ao comprimento de cada compartimento da célula de extração, obtido através da relação entre o volume (de cada compartimento) e a área superficial da membrana e o período de extração.

Na Tabela 2.6 são apresentados os parâmetros de ajuste obtidos para cada caso estudado utilizando a rotina *fminsearch* do Matlab. Os dados de entradas (chutes) para as estimativas dos parâmetros de difusão e para as constantes cinéticas foram baseadas nos valores de parâmetros da simulação de extração de alguns íons metálicos obtidos por Cardoso *et al.* [18]. Para efeito de simetria, as difusividades cruzadas foram consideradas iguais.

Tabela 2.6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais de cada caso estudado.

Parâmetros	Cu ²⁺ - Ni ²⁺	Cu ²⁺ - Zi ²⁺	Pb ²⁺ - Cd ²⁺	Au ³⁺ - Pd ²⁺
$D_{11}.10^{12}$ (m ² /s)	4,34	140	4,73	3,80
$D_{12}.10^{13}$ (m ² /s)	1,06	109	1,48	2,37
$D_{13}.10^{13}$ (m ² /s)	1,33	319	10,8	2,85
$D_{23}.10^{13}$ (m ² /s)	1,33	289	1,48	2,79
$D_{22}.10^{12}$ (m ² /s)	1,53	1,53	23	4,69
$D_{33}.10^{12}$ (m ² /s)	2,82	312	96,4	0,219
D_{21} (m ² /s)	D ₁₂	D ₁₂	D ₁₂	D ₁₂
D_{31} (m ² /s)	D ₁₃	D ₁₃	D ₁₃	D ₁₃
D_{32} (m ² /s)	D ₂₃	D ₂₃	D ₂₃	D ₂₃
$K_{B,\theta}.10^9$ (m ⁴ /mol.s)	0,0274	81,40	310	95
$K_{B,b\theta}.10^{10}$ (m/s)	0,00025	21,5	120	250
$K_{C,\theta}.10^9$ (m ⁴ /mol.s)	0,00502	18,7	21,5	65
$K_{C,b\theta}.10^{11}$ (m/s)	0,00999	363	851	7,99
$K_{B,\theta}.10^6$ (m ⁴ /mol.s)	0,00462	10,7	44,9	462
$K_{B,b\theta}.10^4$ (m/s)	12	16	0,154	110
$K_{C,\theta}.10^7$ (m ⁴ /mol.s)	0,0123	184	56,9	3130
$K_{C,b\theta}.10^4$ (m/s)	63,3	24,5	0,0122	63,3

Na Figura 2.10 são apresentados os resultados simulados em comparação com as medidas experimentais de Duan *et al.* [55] para o transporte de íons de cobre e níquel nas fases de alimentação, de membrana e de decapagem (ou recuperação). Para obter melhores informações do processo e da formação dos complexos no interior da membrana, foram analisados os resultados da simulação geradas pelo modelo proposto dos potenciais médios que representam o extrator (A) e os complexos A-Cu²⁺ e A-Ni²⁺.

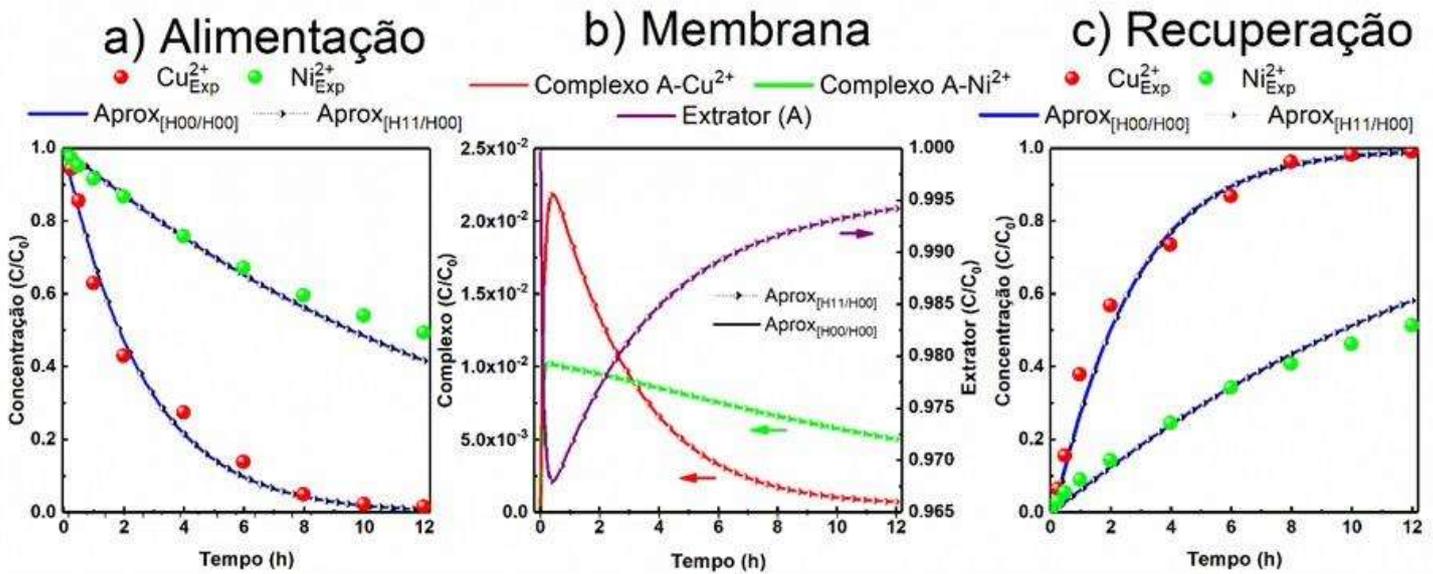


Figura 2.10 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Duan et al. [55] utilizando as aproximações [H₀₀/H₀₀] e [H₁₁/H₀₀] (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.

No estudo de Duan *et al.* [55] (Figura 2.10) é mostrado a separação simultânea de cobre e níquel de soluções amoniacais/cloreto de amônio em solução de H₂SO₄ utilizando membranas líquidas suportadas em extratores M5640 ou TRPO. A extração dos metais é representada por uma cinética de segunda ordem, cujas medidas experimentais referem-se aos íons metálicos extraídos utilizando somente o M5640 por um período de 12 horas. Na Figura 2.10a observam-se os perfis de concentração de Cu(II) e Ni(II), na qual o extrator foi mais seletivo para o cobre em relação ao níquel. No período de 12 h, aproximadamente 100% dos íons de cobre são consumidos enquanto que para o níquel esse percentual foi de 50%. As curvas simuladas pelo modelo proposto conseguiram representar o processo de maneira satisfatória ao longo do tempo.

A Figura 2.10b apresenta o comportamento simulado do processo durante o período de extração no interior da membrana. Nessa região, o extrator está sendo consumido para a formação dos complexos M5640-Cu(II) e M5640-Ni(II). Observa-se que nos períodos iniciais do processo, o consumo do extrator é mais intenso, atingindo um ponto mínimo e posteriormente aumenta de forma mais suave, tendendo a sua concentração inicial. Isso indica que inicialmente, na interface $x = 0$, o extrator reage com os íons para formar os complexos. Posteriormente, os complexos são transportados por difusão e na medida em que ocorre a descomplexação (em $x = \delta$), o metal é removido, há regeneração do extrator e consequentemente, o aumento de sua concentração novamente. Do mesmo modo, a

quantidade de complexo $A-Cu^{+2}$ aumenta no início, atinge um ponto máximo e em seguida diminui lentamente correspondendo ao progresso de descomplexação na fase strip da célula de extração. De forma semelhante, esse comportamento é observado para o complexo $A-Ni^{+2}$, porém com menor magnitude. O que faz sentido, pois corresponde ao processo de descomplexação que ocorre de forma mais lenta em relação ao íon de cobre. Esses resultados são consistentes e corroboram com o processo físico-químico, observado no primeiro compartimento da célula de extração, visto que há uma maior formação de complexo $A-Cu(II)$. Por outro lado, o comportamento do complexo $A-Ni(II)$ mostra uma baixa formação e um decréscimo menos expressivo, evidenciando uma menor afinidade com o extrator com relação ao $Cu(II)$.

Esse comportamento representado pelas simulações da Figura 2.10b foi observado nos estudos experimentais de Kavitha e Palanivelu [57], Kebiche-Senhadji *et al.* [58] e Tor *et al.* [59]. O processo geral de transporte é bastante semelhante ao comportamento teórico, uma vez que baseado nos perfis de concentrações experimentais da fase membrana em função do tempo de extração, nos períodos iniciais há um aumento na concentração do complexo até atingir um ponto máximo e posteriormente, forma-se um perfil de redução de acordo com o observado nas curvas simuladas.

Na Figura 2.10c é demonstrado o processo de formação dos íons no segundo compartimento da célula. Esse aumento na formação de $Cu(II)$ e $Ni(II)$ são proporcionais em relação ao consumo na solução de alimentação conforme o tempo de transferência progride. Como observado, os resultados simulados conseguiram representar de maneira satisfatória o processo estudado por Duan *et al.* [55]. Além disso, as aproximações apresentaram um bom ajuste e uma boa concordância com as medidas experimentais, apresentando um valor de ajuste de $FO = 2.15 \times 10^{-4}$ obtido pela função objetivo da Eq. (2.160).

A Figura 2.11 mostra as medidas experimentais para extração de $Zn(II)$ e $Cu(II)$ obtidas por Zeng *et al.* [12] e as medidas simuladas obtidas pelo modelo multicomponente.

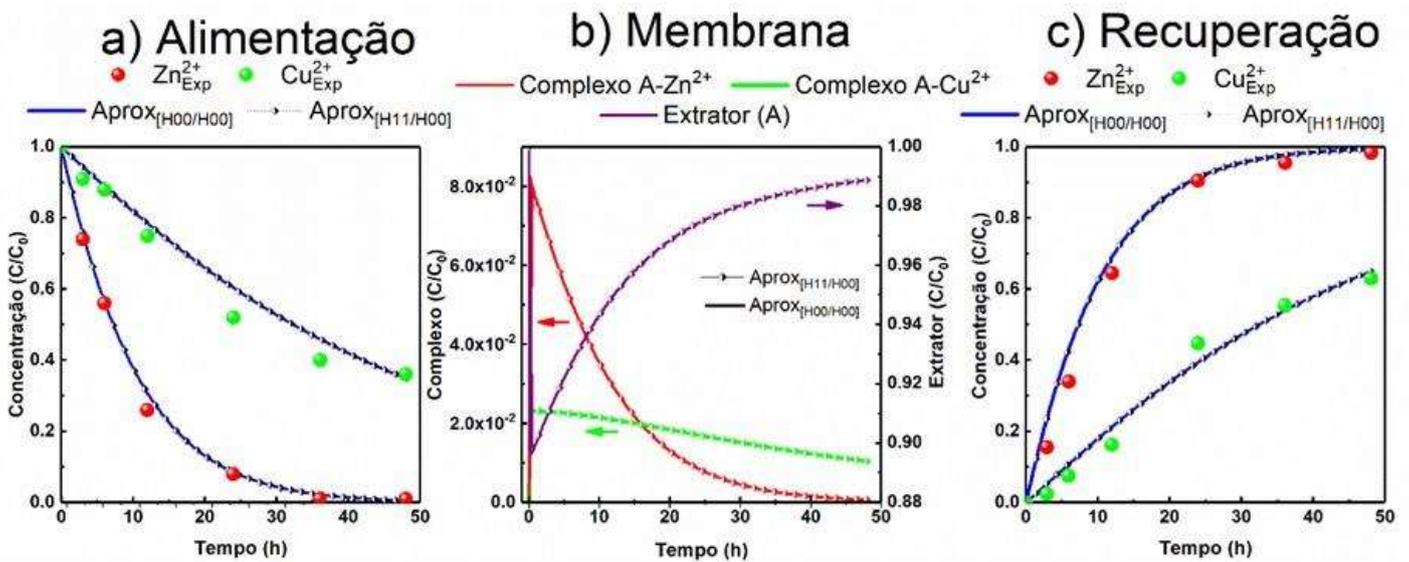


Figura 2.11 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Zeng et al. [12] utilizando as aproximações [H₀₀/H₀₀] e [H₁₁/H₀₀] (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.

Zeng *et al.* [12] (Figura 2.11) realizaram um estudo da extração simultânea de zinco e cobre em solução de H₂SO₄ por membranas de inclusão polimérica, utilizando o P507 como extrator e um retardante complexante. A Figura 2.11a mostra um maior consumo de Zn(II) em relação ao Cu(II) no período de 50 horas de processo. Nesse período, a curva que representa a extração do zinco entra em equilíbrio químico após o consumo total. Por outro lado, o consumo de zinco foi por volta de 60%. Esses resultados indicaram uma maior seletividade do P507 para o Zn(II) na formação de complexo em relação ao Cu(II), como é observado na simulação do processo representado na membrana (Figura 2.11b). Os resultados da formação de Zn(II) e Cu(II) (Figura 2.11c) apresentaram-se consistentes com os resultados do consumo. Com relação aos resultados simulados, verificou-se uma boa concordância ao representar o processo físico-químico como também um bom ajuste com os dados experimentais com um valor de ajuste de $FO = 2.13 \times 10^{-4}$.

A Figura 2.12 apresenta um estudo da remoção simultânea de dois metais pesados, Cd(II) e Pb(II), realizado por Bhatluri *et al.* [54] e as curvas de simulação do processo geradas pelo modelo proposto.

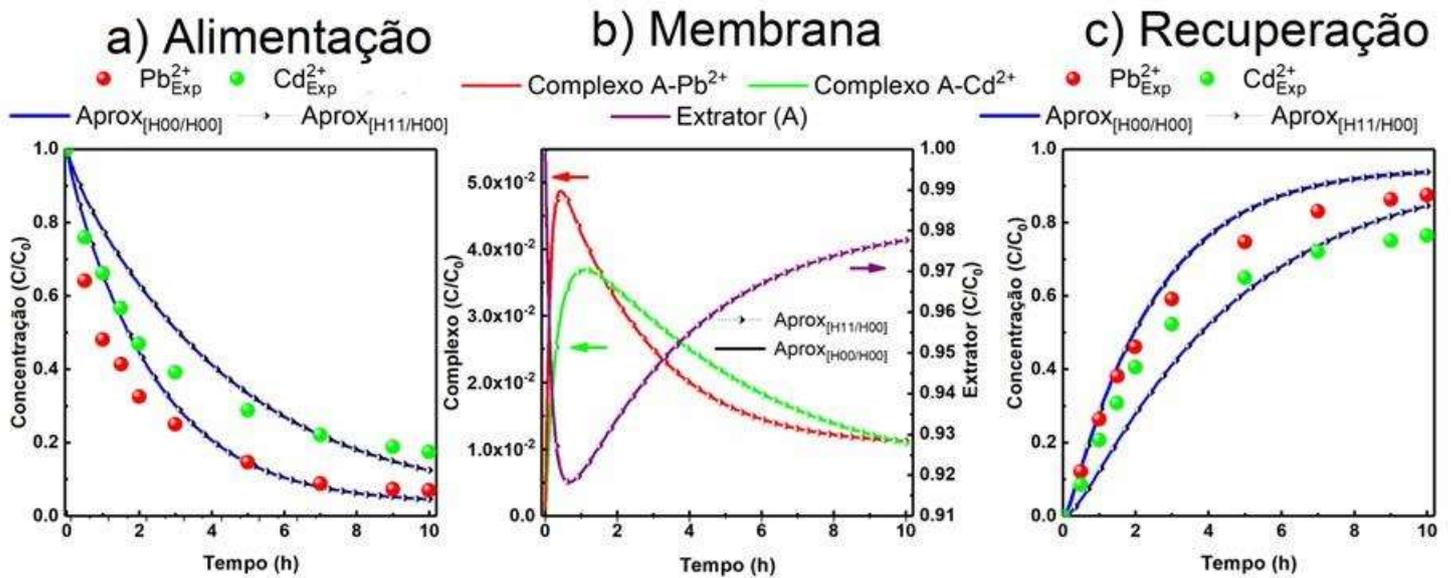


Figura 2.12 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Bhatluri et al. [54] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.

Nesse estudo, Bhathuri *et al.* [54] analisaram a extração simultânea com alimentação mista contendo Pb(II) e Cd(II) em solução de HCl utilizando o extrator D2EHPA em óleo de coco, por se tratar de um solvente considerado “verde”. Os resultados experimentais da Figura 2.12a revelam que a extração do Pb(II) e Cd(II) foram de, aproximadamente, 90% e 80%, respectivamente, o que indica uma boa afinidade do extrator para ambos metais. No entanto, o extrator apresentou uma maior afinidade na formação de complexo com os íons de Pb(II) como é observado na Figura 2.12b.

Resultados semelhantes podem ser observados na fase de recuperação (Figura 2.12c), na qual a formação segue a proporcionalidade do consumo na fase de alimentação. Os resultados experimentais mostram que o transporte tem uma preferência do extrator pelos íons Pd(II), porém a extração desse estudo foram consideradas seletivas baseadas nos resultados obtidos. Observa-se que as curvas simuladas conseguiram representar de maneira satisfatória o processo estudado, tanto na fase de alimentação quanto de decapagem, como também a simulação do processo de transporte para a complexação e descomplexação no interior da membrana. Nota-se que embora o modelo tenha apresentado curvas com a mesma tendência dos valores experimentais não houve um bom ajuste tanto para a fase de alimentação quanto para a fase de formação. É importante salientar que a falta de informações específicas como incertezas das medidas experimentais, assim como de outros parâmetros de processo tenham influenciado nos resultados obtidos. Com relação aos

resultados simulados das aproximações H_{00}/H_{00} e H_{11}/H_{00} , percebe-se que ambas apresentaram excelente concordância entre elas e o valor de ajuste da função objetivo foi de $FO = 1.8 \times 10^{-3}$.

A Figura 2.13 apresenta um estudo da extração de Pd(II) e Au(III) usando membranas poliméricas e os resultados simulados.

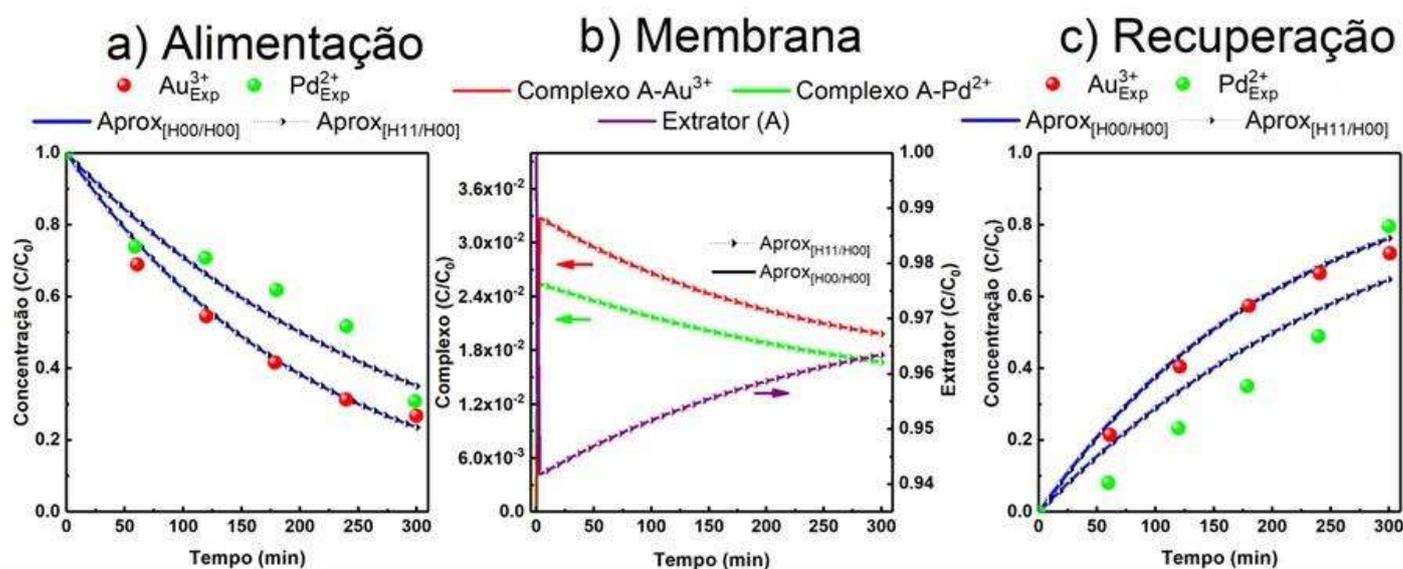


Figura 2.13 - Comparação entre os resultados simulados e as medidas experimentais de Monroy-Barret et al. [56] utilizando as aproximações $[H_{00}/H_{00}]$ e $[H_{11}/H_{00}]$ (a) fase de alimentação, (b) da membrana e (c) de recuperação.

No estudo realizado por Monroy-Barret *et al.* [56] foi analisada a extração e recuperação de Pd(II) de sucatas de conversores catalíticos automotivos. Foi também estudado a recuperação seletiva de Pd(II) em relação a presença de Au(III) (Figura 2.13) e de outros metais em sistemas bifásicos. Os experimentos foram realizados em solução de HCl utilizando o CYANEX 471X como agente de transporte (extrator). A Figura 2.13a mostra um consumo quase equivalente para ambos os componentes em um período de 300 min indicando baixa seletividade do extrator. Esse comportamento pode ser observado na Figura 2.13b na qual as curvas dos complexos simuladas apresentam-se muito próximas uma da outra. Esses resultados também foram refletidos na fase de decapagem (Figura 2.13c) durante a formação dos íons após a descomplexação. Assim como nos demais casos, os resultados simulados conseguiram representar o processo experimental, no entanto assim como no caso anterior, a falta de informações de processo e de incertezas das medidas experimentais podem ter contribuído para que os resultados simulados não apresentassem

bom ajuste as medidas experimentais, ainda que a função objetivo tenha apresentado um bom valor de ajuste de $FO = 8.38 \times 10^{-4}$.

2.8.2.1 – Análise dos coeficientes sensibilidade

Os coeficientes de sensibilidade foram determinados neste estudo por meio de diferenças finitas, aplicando a Eq. (2.161). Para isso, é necessário avaliar o valor apropriado da perturbação ε a ser utilizado nesse cálculo. Se ε for muito pequeno, tanto o numerador quanto o denominador da Eq. (2.161) se tornam extremamente reduzidos, o que pode introduzir erros numéricos ao calcular o coeficiente de sensibilidade. Por outro lado, se ε for muito grande, ocorrerão erros de aproximação na fórmula de diferenças finitas em relação às derivadas contínuas dos coeficientes de sensibilidade. Com isso, para os casos 1, 3 e 4 foi utilizada um valor de $\varepsilon = 10^{-4}$ e para o caso 2 um valor de $\varepsilon = 10^{-3}$. O modelo proposto é composto por 14 parâmetros e 7 variáveis de estados, no entanto para os quatro casos multicomponentes estudados foram apresentados apenas os parâmetros que obtiveram sensibilidade para as principais variáveis de estado. Devido a grande quantidade de parâmetros e variáveis de estado, bem com a quantidade de casos estudados, torna-se inviável a apresentação de todos os resultados. Desta forma, os gráficos com os resultados completos podem ser consultados no **Apêndice III**.

Caso 1 – Duan et al. [55]:

A Figura 2.14 apresenta algumas análises dos coeficientes dos coeficientes de sensibilidade reduzido para o transporte de íons de cobre e níquel.

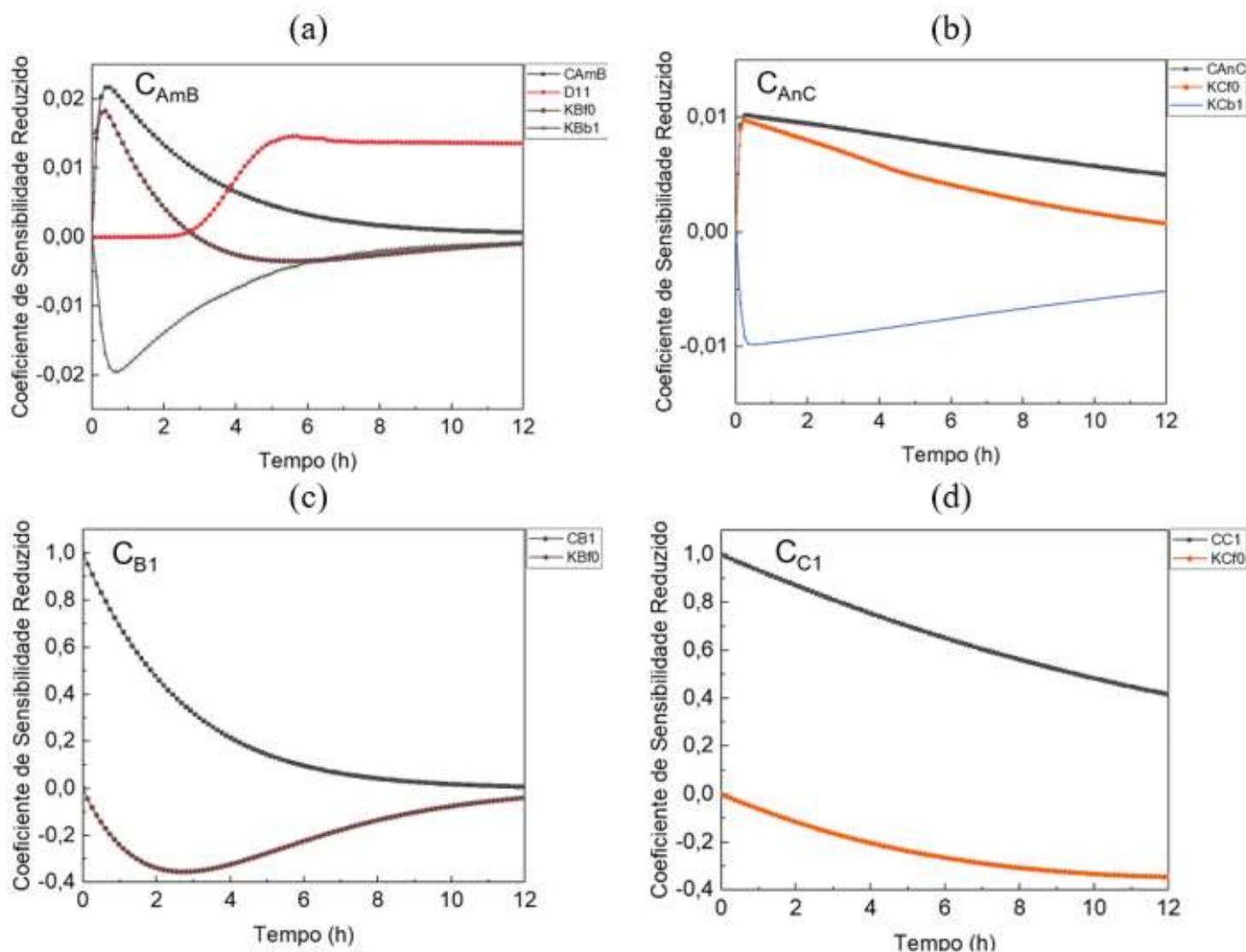


Figura 2.14 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1} .

É possível observar na Figura 2.14 a sensibilidade que alguns parâmetros que apresentaram em relação em algumas variáveis de estados envolvidas no processo de extração. Nota-se na Figura 2.14a que os parâmetros sensíveis para o complexo (C_{AmB}) foram a difusividade do extrator (D_{11}) e as constantes cinéticas (K_{Bf0} e K_{Bb1}) que apresentaram dependência linear entre si. Para o complexo (C_{AnC}) da Figura 2.14b verifica-se uma dependência linear entre as constantes cinéticas K_{Bf0} e K_{Bb1} . Para a variável C_{B1} apenas o parâmetro cinético K_{Bf0} apresentou sensibilidade e por fim, na Figura 2.14d para a variável C_{C1} , apenas o parâmetro K_{Cf0} apresentou sensibilidade.

Na Tabela 2.7 é mostrado a sensibilidade dos parâmetros em relação a cada variável de estado, no qual o sinal positivo (+) indica que houve sensibilidade do parâmetro em

relação a variável de estado. Os retângulos vermelho e amarelo representam os parâmetros que foram linearmente dependentes.

Tabela 2.7 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.

Variáveis de Estado	Parâmetros													
	D_{11}	D_{12}	D_{13}	D_{23}	D_{22}	D_{33}	K_{B0}	K_{Bb0}	K_{C0}	K_{Cb0}	K_{Bf1}	K_{Bb1}	K_{Cf1}	K_{Cb1}
C_A	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+
C_{AmB}	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
C_{AnC}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+
C_{B1}	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
C_{B2}	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
C_{C1}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
C_{C2}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-

Caso 2 – Zeng et al. [12]:

A Figura 2.15 apresenta algumas análise dos coeficientes sensibilidade para a extração de íons de cobre e zinco.

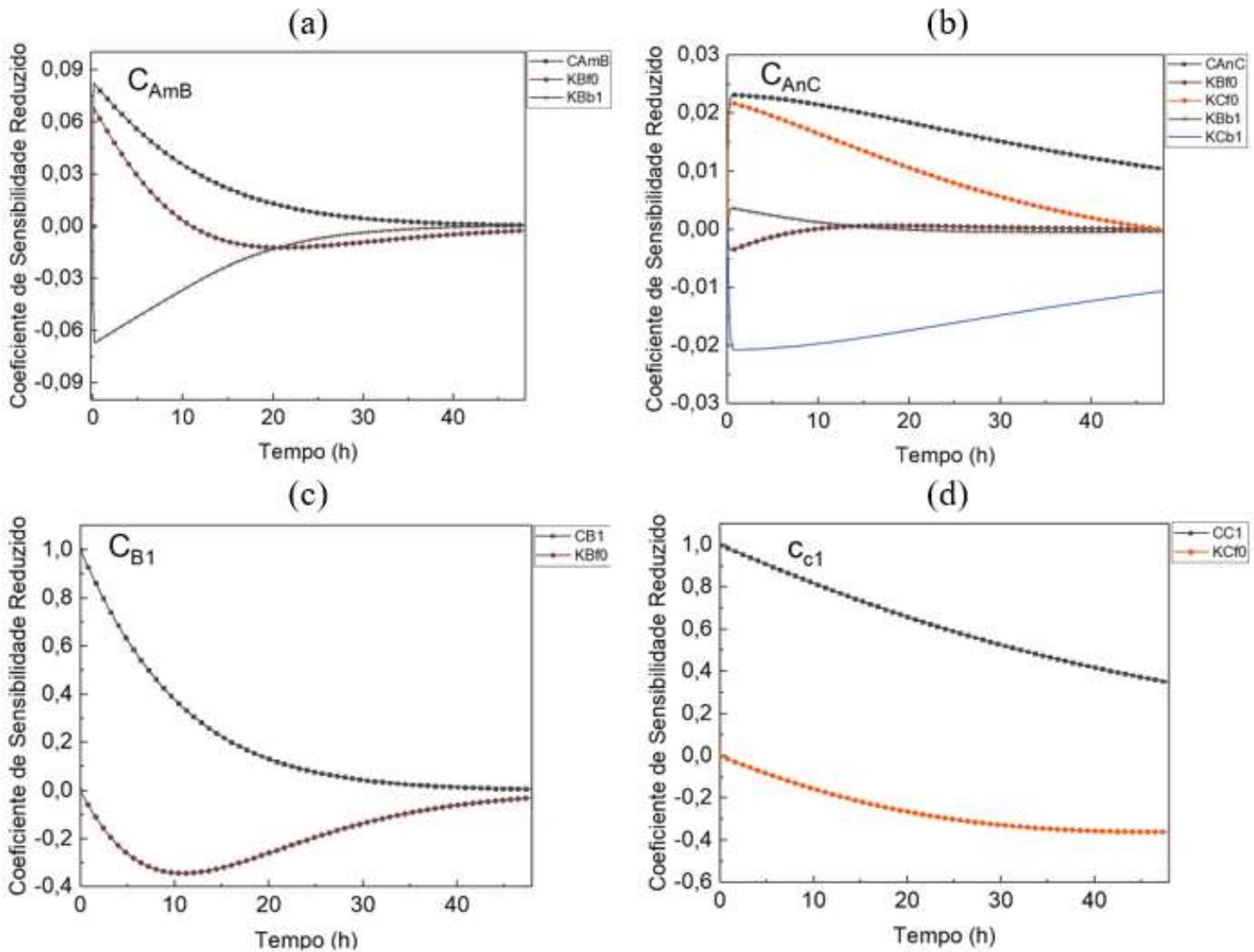


Figura 2.15 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1} .

Observa-se que para a variável de estado C_{AmB} (Figura 2.15a) os parâmetros K_{Bf0} e K_{Bb1} apresentaram sensibilidade, além de dependência linear entre eles. Para o complexo C_{AnC} (Figura 2.15b) os parâmetros K_{Bf0} , K_{Cf0} , K_{Bb1} e K_{Cb1} apresentaram sensibilidade. Nota-se também que os pares $(K_{Bf0} - K_{Cb1})$ e $(K_{Cf0} - K_{Bb1})$ são linearmente dependentes. Observa-se na Figura 2.15c que apenas o parâmetro K_{Bf0} apresentou sensibilidade em relação a variável de estado C_{B1} e na Figura 2.15d somente o parâmetro K_{Cf0} apresentou sensibilidade em relação a variável de estado C_{C1} .

Na Tabela 2.8 são apresentados todos os parâmetros que foram sensíveis com relação a cada variável de estado. Os retângulos vermelhos, amarelos e verde destacam a dependência linear apresentadas por alguns parâmetros.

Tabela 2.8 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.

Variáveis de Estado	Parâmetros													
	D ₁₁	D ₁₂	D ₁₃	D ₂₃	D ₂₂	D ₃₃	K _{Bf0}	K _{Bb0}	K _{Cf0}	K _{Cb0}	K _{Bf1}	K _{Bb1}	K _{Cf1}	K _{Cb1}
C _A	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+
C _{AmB}	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
C _{AnC}	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+
C _{B1}	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
C _{B2}	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
C _{C1}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
C _{C2}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-

Caso 3 – Bhatluri *et al.* [54]:

Na Figura 2.16 são mostrados os resultados as principais variáveis de estados e os parâmetros que apresentaram sensibilidade em cada uma delas. Esses resultados são referentes ao estudo da extração de chumbo e cadmio.

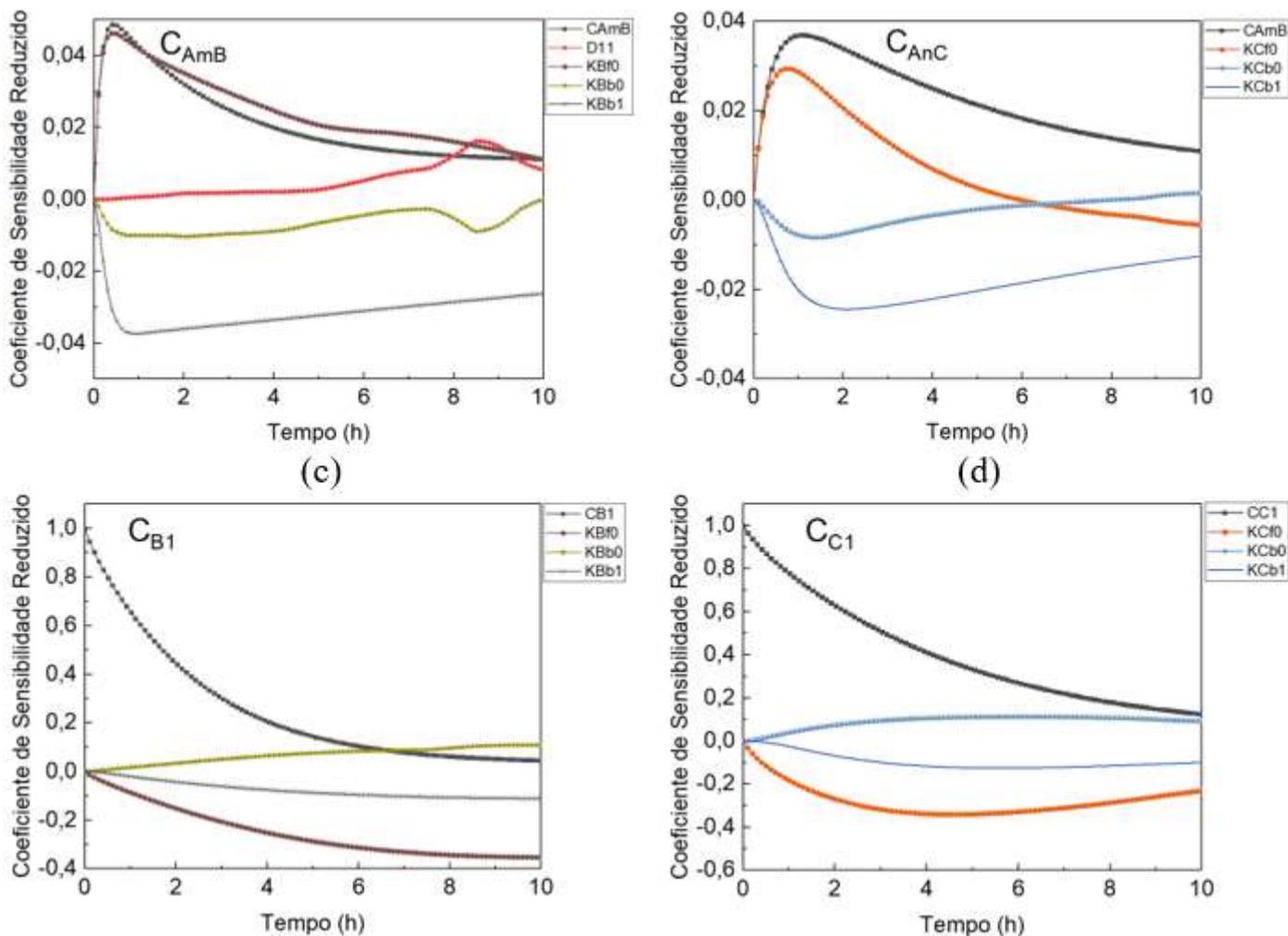


Figura 2.16 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1} .

Observa-se na Figura 2.16a que os parâmetros sensíveis em relação a variável de estado C_{AmB} foram D_{11} , K_{Bf0} , K_{Bb0} e K_{Bb1} , na qual também é observada a sensibilidade mais expressiva nas constantes K_{Bf0} e K_{Bb1} em relação as duas outras. Na Figura 2.16b os parâmetros K_{Cf0} , K_{Cb0} e K_{Cb1} apresentaram sensibilidade em relação a variável de estado (C_{AnC}). Para a Figura 2.16c, os parâmetros sensíveis a variável de estado C_{B1} foram K_{Bf0} , K_{Bb0} e K_{Bb1} . Já para a variável de estado C_{C1} (Figura 2.16d), os parâmetros sensíveis foram K_{Cf0} , K_{Cb0} e K_{Cb1} .

A análise da Tabela 2.9 indicam a sensibilidade dos parâmetros em relação a cada variável de estado para o caso 3. Os retângulos vermelhos, amarelos e verdes destacam os parâmetros que foram linearmente dependentes.

Tabela 2.9 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.

Variáveis de Estado	Parâmetros													
	D ₁₁	D ₁₂	D ₁₃	D ₂₃	D ₂₂	D ₃₃	K _{Bf0}	K _{Bb0}	K _{Cf0}	K _{Cb0}	K _{Bf1}	K _{Bb1}	K _{Cf1}	K _{Cb1}
C _A	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+
C _{AmB}	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
C _{AnC}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
C _{B1}	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-
C _{B2}	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-
C _{C1}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+
C _{C2}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+

Caso 4 – Monroy-Barret *et al.* [56]:

Na Figura 2.17 apresenta as análises dos coeficientes de sensibilidade reduzido para a extração do paládio e ouro.

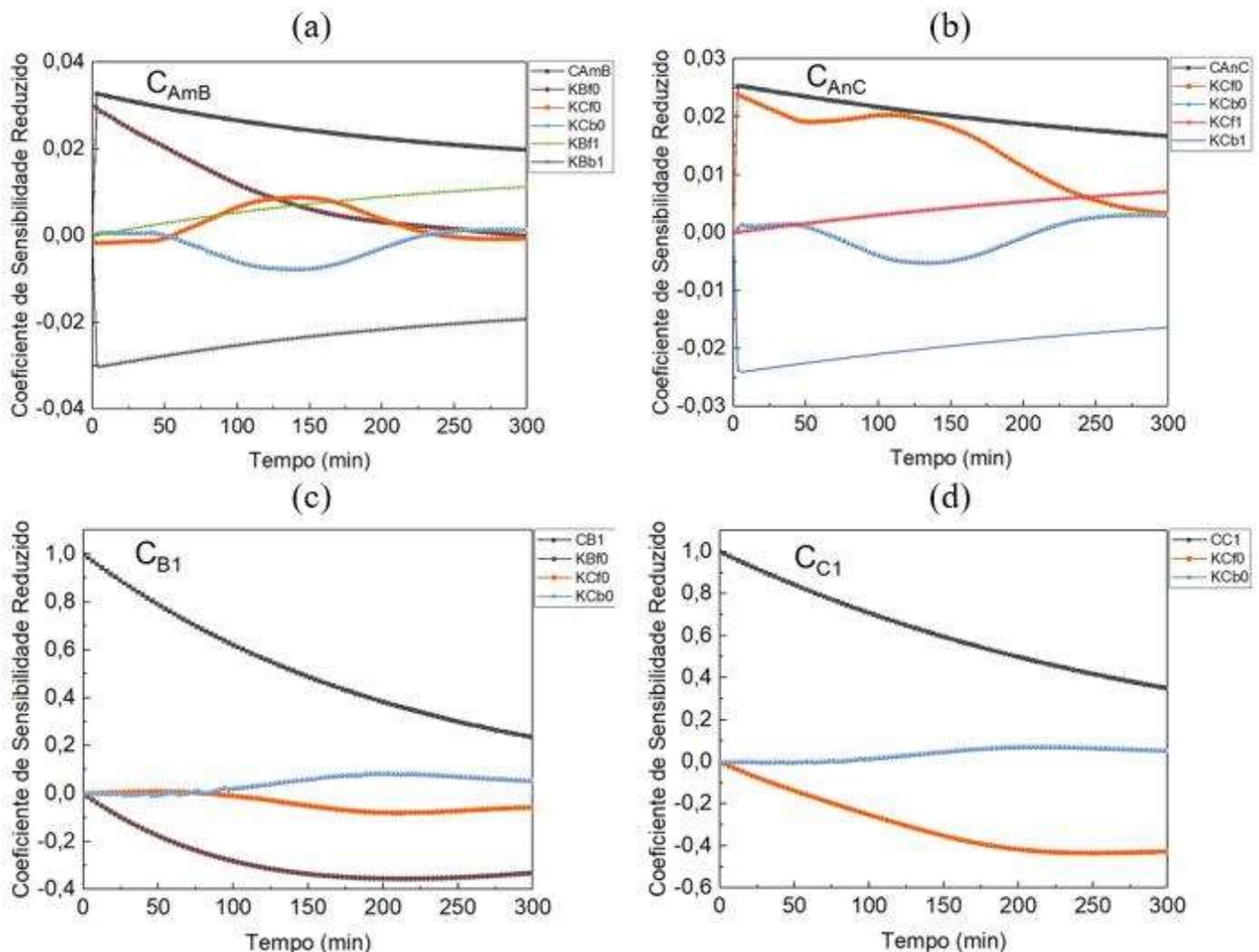


Figura 2.17 – Coeficiente de sensibilidade reduzido para as principais variáveis envolvidas no processo de extração: (a) C_{AmB} ; (b) C_{AnC} ; (c) C_{B1} ; (d) C_{C1} .

Os resultados apresentados pela Figura 2.17a mostram que os parâmetros K_{Bf0} , K_{Cf0} , K_{Cb0} , K_{Bf1} e K_{Bb1} apresentaram sensibilidade em relação a variável de estado C_{AmB} . Observa-se também uma dependência linear entre os pares K_{Bf0} - K_{Bb1} e K_{Cf0} e K_{Cb0} . Na Figura 2.17b os parâmetros K_{Cf0} , K_{Cb0} , K_{Cf1} e K_{Cb1} apresentaram sensibilidade em relação a variável de estado C_{AnC} . Para a variável de estado C_{B1} os parâmetros K_{Bf0} , K_{Cf0} e K_{Cb0} apresentaram sensibilidade e para a variável C_{C1} os parâmetros K_{Cf0} e K_{Cb0} , sendo a magnitude de K_{Cb0} pouco expressiva comparada a K_{Cf0} .

Assim como nos casos anteriores, a Tabela 2.10 apresenta os parâmetros que foram sensíveis em relação a cada variável de estado para o estudo do caso 4. Os parâmetros que foram linearmente dependentes foram destacados pelos retângulos assim como nos exemplos anteriores.

Tabela 2.10 – Sensibilidade do parâmetro em relação as variáveis de estado.

Variáveis de Estado	Parâmetros													
	D ₁₁	D ₁₂	D ₁₃	D ₂₃	D ₂₂	D ₃₃	K _{Bf0}	K _{Bb0}	K _{Cf0}	K _{Cb0}	K _{Bf1}	K _{Bb1}	K _{Cf1}	K _{Cb1}
C _A	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	+
C _{AmB}	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	-	-
C _{AnC}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
C _{B1}	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-
C _{B2}	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-
C _{C1}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
C _{C2}	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-

Os resultados de análise de sensibilidade apresentados nas Tabelas (2.7-2.10) mostraram que no geral, somente as constantes cinéticas tiveram sensibilidade em relação a algumas variáveis de estado com alguns casos de dependência linear entre algumas destas constantes. Por outro lado, nota-se que as difusividades cruzadas não apresentaram sensibilidade para os casos avaliados. Do ponto de vista numérico, e baseado em algumas análises variando o valor das difusões fora da diagonal principal, verificou-se que não houve mudanças no comportamento nas curvas simuladas, o que pode indicar que os efeitos das reações nas interfaces das membranas possam ser mais significativos.

2.9 - CONCLUSÃO

Foi proposto um modelo matemático multicomponente para obter a extração simultânea de dois ou mais íons metálicos usando membranas poliméricas planas. A abordagem das Equações Integrais Acopladas foi eficaz na solução do modelo, cujos resultados obtidos estão em concordância com os dados experimentais e simulados apresentados na literatura.

O modelo mostrou-se capaz de avaliar diversos problemas físicos associados ao processo de extração, considerando a influência de múltiplos parâmetros físico-químicos, como espessura da membrana, concentração de extrator, ordem de reação, difusividade, etc. Dentre suas vantagens está a precisão nas estimativas do processo de extração multicomponente, especialmente quando se deseja aumentar a escala do processo.

O modelo multicomponente foi inicialmente testado avaliando estudos experimentais considerando a extração de apenas um componente. Os resultados mostraram que as curvas simuladas conseguiram representar o processo experimental com excelente concordância em

relação aos dados experimentais e com um modelo da literatura. Para avaliar e comparar o comportamento das curvas das concentrações de Au(III) e Pd(II), foi realizado um cenário hipotético considerando uma extração simultânea entre os componentes com os mesmos parâmetros iniciais de cada um. Observou-se um deslocamento da curva em relação aos dados simulados da extração considerando apenas uma espécie química, principalmente do consumo de Au(III), indicando que os efeitos de uma extração considerando múltiplas espécies podem ser significativos.

O modelo também foi testado em casos envolvendo a extração simultânea entre pares de íons metálicos. Nesse segundo cenário, foram avaliados os comportamentos das curvas nas três regiões da célula de extração (fase de alimentação, fase da membrana e fase de formação). Os resultados do primeiro e segundo caso analisados apresentaram boa concordância com as curvas experimentais e fisicamente consistentes tanto na fase de alimentação quanto na fase de formação, com valores de ajustes de $2,15 \times 10^{-4}$ e $2,13 \times 10^{-4}$, mesmo com falta de informações de parâmetros para o processo de transporte no interior da membrana. Os resultados simulados na região da membrana mostraram-se fisicamente consistentes e em conformidade com resultados obtidos por alguns pesquisadores. Por outro lado, observou-se que, embora as curvas simuladas tenham apresentado boa concordância do ponto de vista físico com os valores experimentais nos casos 3 e 4, não houve um bom ajuste entre elas e as medidas experimentais. Isso pode ter ocorrido devido à falta de informações fornecidas (magnitude de parâmetros e incertezas das medidas experimentais), o que prejudica a análise e a otimização do modelo.

Os resultados das análises de sensibilidades dos parâmetros em relação às variáveis de estado mostraram que, no geral, somente as constantes cinéticas foram sensíveis e com dependência linear entre algumas delas. As difusividades cruzadas não apresentaram sensibilidade nos casos avaliados, o que pode ser justificado pela falta de informações desses parâmetros juntamente com a complexidade do modelo, pois sabe-se que informações de parâmetros de difusão fora da diagonal principal são difíceis de serem obtidas.

Com isso, o modelo matemático multicomponente proposto neste estudo foi validado de forma consistente e provou ser uma importante ferramenta para simular a extração simultânea de múltiplos íons metálicos. Sua capacidade de representar com precisão os dados experimentais, avaliar problemas físico-químicos complexos e estimar a eficiência de extração em diferentes cenários, sem a necessidade de novos experimentos, é uma contribuição significativa para o avanço e a aplicação prática desse processo de separação.

2.10 – NOMENCLATURA

A	extrator
A_mB	Complexo extrator-metal B
A_nC	Complexo extrator-metal C
B	Íon metálico B
C	Íon metálico C
C_A	Concentração do extrator (mol/m^3)
C_B	Concentração do íon B (mol/m^3)
C_C	Concentração do íon C (mol/m^3)
D	Difusividade (m^2/s)
$H_{i,j}$	Aproximação de Hermite
J_i	Fluxo difusivo do componente i
$K_{B,b0}$	Constante cinética da reação inversa de B na posição $x = 0$
$K_{B,b\delta}$	Constante cinética da reação direta de B na posição $x = \delta$
$K_{B,f0}$	Constante cinética da reação direta de B na posição $x = 0$
$K_{B,f\delta}$	Constante cinética da reação inversa de B na posição $x = \delta$
$K_{C,b0}$	Constante cinética da reação inversa de C na posição $x = 0$
$K_{C,b\delta}$	Constante cinética da reação direta de C na posição $x = \delta$
$K_{C,f0}$	Constante cinética da reação direta de C na posição $x = 0$
$K_{C,f\delta}$	Constante cinética da reação inversa de C na posição $x = \delta$
K_{exB0}	Constante de extração de equilíbrio de B na posição $x = 0$
$K_{exB\delta}$	Constante de extração de equilíbrio de B na posição $x = \delta$
K_{exC0}	Constante de extração de equilíbrio de C na posição $x = 0$
$K_{exC\delta}$	Constante de extração de equilíbrio de C na posição $x = \delta$
L	Comprimento da célula de extração (m)
m	Ordem da reação de B
n	Ordem da reação de C
r	Taxa de reação química ($\text{Kg}/\text{mol}^3 \cdot \text{s}$)
S	Área da superfície de contato da membrana com a solução, m^2
t	Tempo (s)
V_i	Volume do compartimento i da célula de extração
x	Variável espacial

Símbolos gregos

α	Termo adimensional relacionado à reação e à difusão de A
β	Termo adimensional para a razão de equilíbrio da reação química
γ	Termo adimensional para a constante de taxa cinética
δ	Espessura da membrana adimensional
η	Variável espacial adimensional
θ	Perfil de concentração adimensional
ξ	Taxa de difusão adimensional
τ	Variável temporal adimensional

2.11 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para continuação desta pesquisa são apresentadas a seguir:

- Realizar um estudo paramétrico no modelo e utilizar outras técnicas de estimativa de parâmetros.
- Aplicar outras técnicas de resolução para modelo geral e comparar os resultados.

2.12 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Pospiech, Application of Phosphonium Ionic Liquids as Ion Carriers in Polymer Inclusion Membranes (PIMs) for Separation of Cadmium(II) and Copper(II) from Aqueous Solutions, *J. Solution Chem.* 44 (2015) 2431–2447. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0413-2>.
- [2] N.A. Khalid, N.F. Shoparwe, A.H. Yusoff, A.Z. Sulaiman, A.L. Ahmad, N.A. Azmi, Fabrication and Characterisation of MWCNT/Polyvinyl (PVC) Polymer Inclusion Membrane for Zinc (II) Ion Removal from Aqueous Solution, *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 1020. <https://doi.org/10.3390/membranes12101020>.
- [3] S. Bahrami, M.R. Yaftian, P. Najvak, L. Dolatyari, H. Shayani-Jam, S.D. Kolev, PVDF-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos® IL 101 and Aliquat® 336 for the removal of Cr(VI) from sulfate solutions, *Sep. Purif. Technol.* 250 (2020) 117251. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117251>.
- [4] H. Govindappa, M.P. Bhat, U.T. Uthappa, G. Sriram, T. Altalhi, S. Prasanna Kumar,

- M. Kurkuri, Fabrication of a novel polymer inclusion membrane from recycled polyvinyl chloride for the real-time extraction of arsenic (V) from water samples in a continuous process, *Chem. Eng. Res. Des.* 182 (2022) 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.052>.
- [5] K. Maiphethlo, L. Chimuka, H. Tutu, H. Richards, Technical design and optimisation of polymer inclusion membranes (PIMs) for sample pre-treatment and passive sampling – A review, *Sci. Total Environ.* 799 (2021) 149483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149483>.
- [6] M.A. Kaczorowska, D. Bożejewicz, K. Witt, The Application of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Emerging Contaminants and Synthetic Dyes from Aqueous Solutions—A Mini Review, *Membranes (Basel)*. 13 (2023) 132. <https://doi.org/10.3390/membranes13020132>.
- [7] D. Kazemi, M.R. Yafian, S.D. Kolev, Selective extraction of Bi(III) from sulfate solutions by a poly(vinyl chloride) based polymer inclusion membrane incorporating bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid as the extractant, *React. Funct. Polym.* 164 (2021) 104935. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104935>.
- [8] M.I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics, *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.072>.
- [9] M.A. Kaczorowska, The Use of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions—The Latest Achievements and Potential Industrial Applications: A Review, *Membranes (Basel)*. 12 (2022) 1135. <https://doi.org/10.3390/membranes12111135>.
- [10] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadjji, S. Marais, N. Couvrat, K. Fatyeyeva, Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity, *React. Funct. Polym.* 139 (2019) 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.014>.
- [11] X. Meng, X. Jiang, Y. Long, J. Chen, L. Wang, Y. Zhang, Optical sensing membrane for determination of trace cadmium(II), zinc(II) and copper(II) based on immobilization of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on polymer inclusion membrane, *Microchem. J.* 162 (2021) 105767. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105767>.
- [12] L. Zeng, Q. Yi, X. Peng, Z. Huang, B. Van der Bruggen, Y. Zhang, Y. Kuang, Y. Ma, K. Tang, Modelling and optimization of a new complexing retardant-enhanced

- polymer inclusion membrane system for highly selective separation of Zn²⁺ and Cu²⁺, *Sep. Purif. Technol.* 292 (2022) 121056. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121056>.
- [13] E. Anticó, C. Fontàs, R. Vera, G. Mostazo, V. Salvadó, H. Guasch, A novel Cyphos IL 104-based polymer inclusion membrane (PIM) probe to mimic biofilm zinc accumulation, *Sci. Total Environ.* 715 (2020) 136938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136938>.
- [14] R. Jha, M. Agrawal, K.K. Singh, Synthesis and Characterisation of PVC-based non-plasticised polymer inclusion membranes for selective metal extraction, *Can. Metall. Q.* (2023) 1–11. <https://doi.org/10.1080/00084433.2023.2175302>.
- [15] M. Baczyńska, Ż. Słomka, M. Rzelewska, M. Waszak, M. Nowicki, M. Regel-Rosocka, Characterization of polymer inclusion membranes (PIM) containing phosphonium ionic liquids and their application for separation of Zn(II) from Fe(III), *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93 (2018) 1767–1777. <https://doi.org/10.1002/jctb.5552>.
- [16] B. Keskin, B. Zeytuncu-Gökoğlu, I. Koyuncu, Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review, *Chemosphere.* 279 (2021) 130604. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130604>.
- [17] F. Nitti, O.T.E. Selan, B. Hoque, D. Tambaru, M.C. Djunaidi, Improving the Performance of Polymer Inclusion Membranes in Separation Process Using Alternative Base Polymers: A Review, *Indones. J. Chem.* 22 (2021) 284. <https://doi.org/10.22146/ijc.68311>.
- [18] S. de A. Cardoso, E.N. Macêdo, J.N.N. Quaresma, Improved lumped solutions for mass transfer analysis in membrane separation process of metals, *Int. J. Heat Mass Transf.* 68 (2014) 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.09.066>.
- [19] D. Wang, J. Hu, D. Liu, Q. Chen, J. Li, Selective transport and simultaneous separation of Cu(II), Zn(II) and Mg(II) using a dual polymer inclusion membrane system, *J. Memb. Sci.* 524 (2017) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.027>.
- [20] X. Xiong, M.I.G.S. Almeida, S. Simeonova, T.G. Spassov, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, The potential of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock copolymer as a base-polymer of polymer inclusion membranes (PIMs), *Sep. Purif. Technol.* 229 (2019) 115800. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115800>.
- [21] B. Kuswandi, F. Nitti, M.I.G.S. Almeida, S.D. Kolev, Water monitoring using

- polymer inclusion membranes: a review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 129–150. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00930-9>.
- [22] H. Dahdah, F. Sellami, S. Dekkouche, M. Benamor, O. Senhadji-Kebiche, Stability study of polymer inclusion membranes (PIMs) based on acidic (D2EHPA), basic (Aliquat 336) and neutral (TOPO) carriers: effect of membrane composition and aqueous solution, *Polym. Bull.* 80 (2023) 6495–6525. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04362-4>.
- [23] Y. Sedkaoui, N. Abdellaoui, O. Arous, H. Lounici, N. Nasrallah, A. Szymczyk, Elaboration and characterization of multilayer polymeric membranes: effect of the chemical nature of polymers, *J. Polym. Eng.* 41 (2021) 127–136. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0165>.
- [24] C.A. Carner, C.F. Croft, S.D. Kolev, M.I.G.S. Almeida, Green solvents for the fabrication of polymer inclusion membranes (PIMs), *Sep. Purif. Technol.* 239 (2020) 116486. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116486>.
- [25] N.S.W. Zulkefeli, S.K. Weng, N.S. Abdul Halim, Removal of Heavy Metals by Polymer Inclusion Membranes, *Curr. Pollut. Reports.* 4 (2018) 84–92. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0091-y>.
- [26] C. Cai, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Bai, W. Guo, P. Chen, Y. Zhang, H. Zhang, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *J. Memb. Sci.* 579 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.046>.
- [27] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci.* 229 (2004) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.017>.
- [28] M.H. Morcali, B. Zeytuncu, Investigation of adsorption parameters for platinum and palladium onto a modified polyacrylonitrile-based sorbent, *Int. J. Miner. Process.* 137 (2015) 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.011>.
- [29] R. Vera, E. Anticó, J.I. Eguiazábal, N. Aranburu, C. Fontàs, First Report on a Solvent-Free Preparation of Polymer Inclusion Membranes with an Ionic Liquid, *Molecules.* 24 (2019) 1845. <https://doi.org/10.3390/molecules24101845>.
- [30] K. Maiphethlo, N. Shumbula, N. Motsoane, L. Chimuka, H. Richards, Evaluation of silver nanocomposite polymer inclusion membranes (PIMs) for trace metal transports: Selectivity and stability studies, *J. Water Process Eng.* 37 (2020) 101527. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101527>.

- [31] R.-H. Cristina, M.-V. María Jesús, F.-T. Rut, B.-L. Miguel Ángel, Use of Polymer Inclusion Membranes (PIMs) as support for electromembrane extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and highly polar acidic drugs, *Talanta*. 179 (2018) 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.066>.
- [32] B. Alcalde, E. Anticó, C. Fontàs, Fluoride removal from natural waters by polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci.* 644 (2022) 120161. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120161>.
- [33] F. Sellami, O. Kebiche-Senhadj, S. Marais, L. Colasse, K. Fatyeyeva, Enhanced removal of Cr(VI) by polymer inclusion membrane based on poly(vinylidene fluoride) and Aliquat 336, *Sep. Purif. Technol.* 248 (2020) 117038. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117038>.
- [34] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Anal. Chim. Acta.* 987 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.032>.
- [35] M.A. Cremasco, *Difusão mássica*, São Paulo, 2019.
- [36] E.L. CUSSLER, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 3rd Editio, 2009.
- [37] I. Tosun, *Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications*, 1st editio, 2019.
- [38] E.T. Cabral, M.J.R. Souza, E.N. Macêdo, B.M. Viegas, J.N.N. Quaresma, Coupled Integral Equations Approach in the Solution of Luikov Equations with Microwave Effect, *J. Heat Mass Transf. Res.* 7 (2020) 65–77.
- [39] M.C. Hermite, M. Borchardt, Sur la formule d'interpolation de Lagrange, *J. Für Die Reine Und Angew. Math. (Crelles Journal)*. 1878 (1878) 70–79. <https://doi.org/10.1515/crelle-1878-18788405>.
- [40] J. Mennig, T. Auerbach, W. Hälg, Two point hermite approximations for the solution of linear initial value and boundary value problems, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 39 (1983) 199–224. [https://doi.org/10.1016/0045-7825\(83\)90021-X](https://doi.org/10.1016/0045-7825(83)90021-X).
- [41] E.J. Corrêa, R.M. Cotta, Enhanced lumped-differential formulations of diffusion problems, *Appl. Math. Model.* 22 (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0307-904X\(98\)00005-5](https://doi.org/10.1016/S0307-904X(98)00005-5).
- [42] M.C.L. Reis, E.N. Macêdo, J.N.N. Quaresma, Improved lumped-differential formulations in hyperbolic heat conduction, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 27 (2000) 965–974. [https://doi.org/10.1016/S0735-1933\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0735-1933(00)00176-7).
- [43] E.N.M. H.D.C. Araújo, P.A.M. Santos, G.B.S. Maia, C.A.G. Souza, *Simulação do*

processo de secagem de materiais cerâmicos: aplicação da técnica das integrais acopladas, XVI Congr. Bras. Eng. Química, COBEQ. (2006).

- [44] L.B. Dantas, H.R.B. Orlande, R.M. Cotta, Improved lumped-differential formulations and hybrid solution methods for drying in porous media, *Int. J. Therm. Sci.* 46 (2007) 878–889. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.11.019>.
- [45] C.P. Naveira, M. Lachi, R.M. Cotta, J. Padet, Hybrid formulation and solution for transient conjugated conduction–external convection, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.05.034>.
- [46] J.A. da S.S. W.S. Rodrigues, J.J.G. da Silva, E.M. Magalhães, C. da S. Batista, E. N. Mâcedo, Solução de um modelo de extração de gibsita e caulinita usando a técnica das equações integrais acopladas, VI Congr. Nac. Eng. Mecânica, CONEM. (2010). <https://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-2172.pdf>.
- [47] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, The MATLAB ODE Suite, *SIAM J. Sci. Comput.* 18 (1997) 1–22. <https://doi.org/10.1137/S1064827594276424>.
- [48] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, J.A. Kierzenka, Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink, *SIAM Rev.* 41 (1999) 538–552. <https://doi.org/10.1137/S003614459933425X>.
- [49] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence Properties of the Nelder–Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM J. Optim.* 9 (1998) 112–147. <https://doi.org/10.1137/S1052623496303470>.
- [50] J. V. Beck, B. Blackwell, C.R. Clair, *Inverse Heat Conduction: ILL-Posed Problems*, Wiley Interscience, New York, NY, 1985.
- [51] H.R.. ÖZISIK, M.N.; ORLANDE, *Inverse Heat Transfer*, Taylor Fr. (2000) 58–63.
- [52] S.D. Kolev, Y. Sakai, R.W. Catrall, R. Paimin, I.D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000) 241–246. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00811-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00811-4).
- [53] G. Argiropoulos, R.W. Catrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Memb. Sci.* 138 (1998) 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00235-4).
- [54] K.K. Bhatluri, M.S. Manna, A.K. Ghoshal, P. Saha, Supported liquid membrane based removal of lead(II) and cadmium(II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation, *J. Hazard. Mater.* 299 (2015) 504–512. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.030>.

- [55] H. Duan, S. Wang, X. Yang, X. Yuan, Q. Zhang, Z. Huang, H. Guo, Simultaneous separation of copper from nickel in ammoniacal solutions using supported liquid membrane containing synergistic mixture of M5640 and TRPO, *Chem. Eng. Res. Des.* 117 (2017) 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.003>.
- [56] M. Monroy-Barreto, A.N. Bautista-Flores, N.M. Munguia Acevedo, E.R. de San Miguel, J. de Gyves, Selective Palladium(II) Recovery Using a Polymer Inclusion Membrane with Tris(2-ethylhexyl) Phosphate (TEHP). *Experimental and Theoretical Study*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 3385–3396. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05074>.
- [57] N. Kavitha, K. Palanivelu, Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste, *J. Memb. Sci.* 415–416 (2012) 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.047>.
- [58] O. Kebiche-Senhadji, L. Mansouri, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, Facilitated Cd(II) transport across CTA polymer inclusion membrane using anion (Aliquat 336) and cation (D2EHPA) metal carriers, *J. Memb. Sci.* 310 (2008) 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.015>.
- [59] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktas, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA), *J. Memb. Sci.* 329 (2009) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.032>.

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO NA SINTERIZAÇÃO DE AGREGADOS SINTÉTICOS GRAÚDOS

3.1 – INTRODUÇÃO

A redução de impactos na produção vem despertando o interesse em se encontrar novas maneiras de reutilizar materiais residuais [1], porém o reaproveitamento de resíduos deve ser visto não apenas do ponto de vista ambiental, mas também em termos de viabilidade econômica, em que a necessidade de se incorporar um maior benefício aos produtos obtidos ganhará evidência e importância [2].

O rápido desenvolvimento da indústria de construção civil levou a uma grande escassez de matérias-primas para a produção de concreto, incluindo agregados naturais. Atualmente, as principais fontes de agregados finos na construção incluem areia fluvial, marinha, desértica e manufaturada. Sendo assim, há uma necessidade de desenvolver agregados alternativos, sustentáveis e eficazes para substituir os recursos atuais na preparação do concreto [3].

A maior parte dos agregados sintéticos graúdos são produzidos a partir de materiais naturais, como argila, xisto e ardósia, como também de subprodutos como cinzas volantes, escórias e lodo, utilizando processo térmico. Os processos de fabricação desses agregados são semelhantes, no qual a matéria-prima é submetida à altas temperaturas, seguida de resfriamento sendo suas propriedades físicas influenciadas tanto pelo tipo de materiais quanto pelo processo utilizado [4].

O Resíduo de Bauxita (RB) é um resíduo sólido industrial gerado durante a produção de alumina pelo refino da bauxita. Geralmente, o processo Bayer, o processo de combinação Bayer-sinterização e o processo de sinterização são aplicados, onde o processo Bayer é utilizado em 95% da produção de alumina devido a simplicidade do processo e o baixo consumo energético [5].

O resíduo gerado durante o processo de produção é na proporção de uma parte de alumínio para 0,8 a 1,5 de RB [6]. Estima-se que a produção global total de RB exceda 4 bilhões de toneladas. Devido à grande quantidade de álcali forte adicionado ao processo produtivo, o valor de seu pH gira em torno de 10 a 12, podendo variar de fábrica para fábrica. Sua composição é formada por muitos óxidos e metais pesados que sem as devidas atenções, podem penetrar no solo ou nos rios causando graves contaminações [7].

Desde a década de 1950, pesquisas têm sido dedicadas a utilização de RB considerando a abundância de componentes valiosos, incluindo Fe, Al, Ti e elementos de terras raras que embora muitos trabalhos e pesquisas tenham sido feitos na recuperação e utilização desta por meio de métodos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos, suas propriedades físicas e químicas impedem a utilização em larga escala. Mesmo com a busca de seu uso em larga escala, a maioria dos processos se restringe pelo alto custo e consumo de energia. Sendo atualmente utilizado em pequena escala na fabricação de adsorventes cerâmicos, tijolos, aditivos para concreto de alto desempenho e materiais de base para estradas [5].

De modo geral, na produção de agregados se valoriza o reaproveitamento de resíduos diversos. O processamento de resíduos industriais é um tema importante tanto para a redução da poluição perigosa, como também por conta da potencialidade do reaproveitamento [8].

3.2 – MOTIVAÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de alumina e só em 2021 produziu 11 milhões de toneladas. Desse total, 89% foram destinados às exportações e os 11% restantes foram utilizados na transformação de alumínio primário e outros processos industriais [9]. Com base nestes resultados foi gerado mais que o dobro de resíduo que provavelmente será armazenado nas grandes bacias de estocagem de resíduos.

Neste contexto, configurado pela grande disponibilidade de RB e elevados custos na extração de agregados naturais (custos econômicos e ambientais), surge a oportunidade de se produzir agregados sintéticos graúdos com características pré-definidas para quem sabe num futuro próximo, a produção possa ser expandida do nível de laboratório para uma escala piloto. No entanto, se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas para estabelecer as variáveis importantes para o processo em escala industrial.

Para o uso do resíduo de bauxita na produção de agregados sintéticos, frequentemente são necessários tratamentos ou ativações térmicas. Por isso, é importante compreender as composições químicas e mineralógicas, as propriedades térmicas e a cinética de decomposição a altas temperaturas. Segundo Bojan Janković *et al.* [10] diversos estudos na literatura têm investigado o RB proveniente de diferentes fontes utilizando análise térmica e outras técnicas e esses estudos concordam que este resíduo possui um comportamento complexo.

Com isso, o presente trabalho tem como o objetivo a produção de agregados sintéticos graúdos utilizando resíduo de bauxita, argila e sílica. Com os resultados das caracterizações realizadas se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas voltadas para o processo de queima do material que pode ser considerada uma das etapas mais importante de sua produção. Para este fim, foi construído um pequeno forno resistivo para ensaiar a sinterização de corpos de prova de rejeito de bauxita em tamanhos reais e avaliar o comportamento da curva de perda de massa em função da temperatura. Além disso, para efeito de estudo cinético, foi utilizado um modelo matemático para avaliar teoricamente o comportamento das curvas de conversão e de suas taxas durante o processo de tratamento térmico do material.

3.3 - OBJETIVOS

3.3.1 – Objetivo geral

Realizar um estudo experimental e teórico para processo de sinterização de agregado de Rejeito de Bauxita em diferentes condições de aquecimento.

3.3.2 - Objetivos específicos

- Produzir agregados sintéticos utilizando resíduo de bauxita em diferentes composições;
- Construir uma unidade experimental (forno elétrico) para realização de testes de sinterização;
- Realizar um estudo teórico a partir de um modelo cinético utilizando dados experimentais de análise térmica;
- Avaliar as propriedades físicas, químicas e morfológicas de cada composição dos agregados produzidos.

3.4 - REFERENCIAL TEÓRICO

3.4.1 - Processo Bayer

O processo Bayer é considerado o método mais significativo para o tratamento da bauxita para a produção da alumina. Ele foi desenvolvido para indústria de alumínio em 1887 por Carl Josef Bayer que consiste em uma etapa intermediária essencial na produção de alumínio metálico. Durante o processo, a bauxita é digerida em uma solução altamente cáustica formando uma solução quente de aluminato de sódio (ou seja, licor Bayer). Enquanto isso, vários compostos orgânicos trazidos pela alimentação da bauxita também irão reagir com a solução cáustica e entrar no licor Bayer [11].

O processo Bayer é um método industrial de digestão da bauxita sob pressão em soluções cáusticas fortes de hidróxido de sódio [12]. Mais de 90% da produção da alumina no mundo é produzida pelo processo Bayer, e conseqüentemente, o resíduo de bauxita gerado representa uma parcela considerável de subprodutos da extração de alumina. O teor alcalino do processo Bayer é muito superior ao de outros processos de produção [13].

Segundo Zhang *et al.* [11] vários compostos orgânicos presentes na bauxita também irão reagir com a solução cáustica e entrar no licor Bayer. Estes compostos podem causar danos consideráveis à produção posterior de hidróxido de alumínio como o aumento do ponto de ebulição, a viscosidade, o calor específico e a densidade, além de reduzir o rendimento da alumina e prolongar o período de indução dos grãos. Outras influências que podem ocorrer são a redução da taxa de decomposição dos grãos e das partículas de hidróxido de alumínio. Como consequência, poderá haver geração de gases odoríferos e redução da brancura da alumina.

A principal etapa do processo Bayer é a digestão da bauxita com NaOH concentrado em altas temperaturas (até 250 °C), que provoca a formação de íons de aluminato $[Al(OH)_4]^-$, a partir da gibbsita $(Al(OH)_3)$ e boemita $(AlO(OH))$. Os produtos desta lixiviação são a solução de aluminato de sódio e um resíduo (Resíduo de Bauxita). Este último é composto principalmente por óxidos de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonato de cálcio, aluminato, dióxido de titânio e vestígios de outros óxidos metálicos [14]. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema do processo Bayer para produção de alumina.

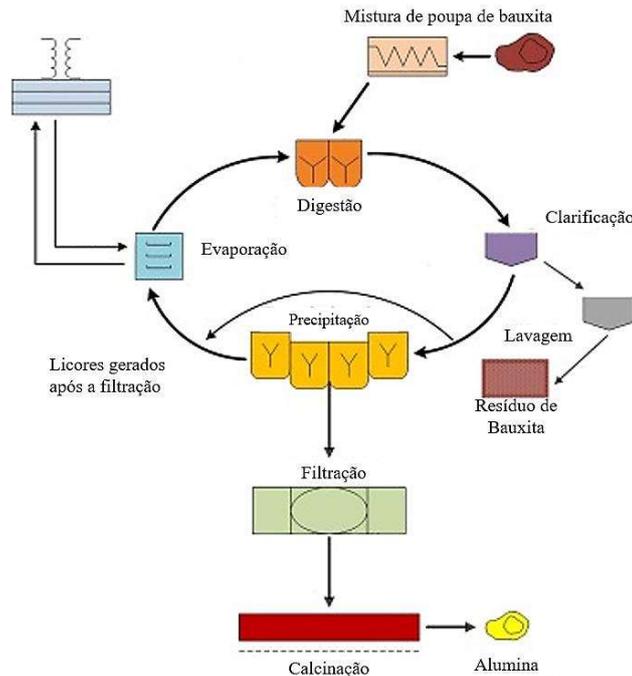


Figura 3.1 - Esquema do processo Bayer para produção de alumina.

O processo geralmente apresenta quatro etapas principais: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. Na primeira etapa, a bauxita é triturada e misturada com o licor de soda cáustica concentrada em temperatura e pressão controlada. Em seguida, o licor rico é clarificado por aquecimento lento para a remoção de impurezas de sílica dissolvidas e não dissolvidas (óxido de ferro, de titânio e de cálcio). Posteriormente o licor NaAlO_2 é transferido para os precipitadores, obtendo-se o hidróxido de alumínio. Por fim, as partículas grossas obtidas no processo de precipitação são lavadas, secas e aquecidas para eliminar a água e obter a alumina. Além disso, os licores gastos gerados após a filtração são transferidos para o processo de evaporação e em seguida misturados com a pasta de bauxita para prosseguir o próximo ciclo [15].

3.4.2 - Resíduo de bauxita (RB)

O resíduo de bauxita é um resíduo sólido alcalino proveniente dos vários tratamentos físicos e químicos em que a bauxita é submetida para a produção de alumina. A cor avermelhada é geralmente atribuída a presença de óxido de ferro, que representa uma quantidade expressiva na composição da lama [16].

Pesquisas têm sido desenvolvidas buscando uma forma de reduzir os impactos ambientais causados pelo RB. Uma das maiores complicações com seu descarte é devido

seu alto valor de pH (causado pela presença de hidróxido de sódio) e sua grande quantidade [17]. Várias técnicas de disposição e sua compatibilidade têm sido investigadas recentemente em todo mundo, como despejo em alto mar, aterro e armazenamento em lagoas. Uma grande quantidade de RB armazenada é perigosa e barragens mal projetadas podem levar à contaminação social e ambiental [18].

Até hoje, grandes quantidades do RB produzidas na indústria de mineração não podem ser utilizadas de forma plena e eficaz. Ao invés disso, são geralmente armazenados em barragens de rejeitos construídas na superfície. Tal método ocupa terra, consome espaço de armazenamento, aumenta os custos de construção e manutenção sem contar com os riscos nos solos e nas águas subterrâneas [7,19].

Por se tratar de um resíduo muito fino, o RB exposto voa com o vento poluindo a atmosfera causando um impacto negativo à saúde humana, animal e vegetal. Logo a poluição proveniente do armazenamento de RB deve ser ao menos amenizada devido as grandes quantidades produzidas diariamente pela indústria do alumínio [7].

A produção chinesa de alumínio ocupa o primeiro lugar no mundo e junto com esta produção vem enfrentando um enorme desafio para a proteção ambiental representado crescente geração de RB. No entanto, o país emitiu nos últimos anos vários planos de implementação como a “12ª Orientação Quinquenal para a Utilização Abrangente de Recursos” e o “Plano de Implementação para Utilização Abrangente de Resíduos Sólidos a Granel” que exigiu o uso de escoria de fundição e aplicações de RB [20].

3.4.3 - Argilominerais

Os minerais de argila podem ser referidos como um grupo de aluminossilicatos hidratados que constituem principalmente a fração do tamanho de argila dos solos. Esses minerais são conhecidos por possuírem composição química e estrutural semelhantes, mas com exibição geométrica diferente que pode ser atribuída aos efeitos de intemperismo. Ao longo dos anos sabe-se que os minerais de argila desempenham uma função essencial em vários aspectos do desenvolvimento humano desde a antiguidade. Inicialmente, as argilas encontravam-se em aplicações como matérias-primas para cerâmicas como faiança, louça e grés. No entanto, nos últimos tempos, os minerais de argila encontraram papéis em aplicações muito avançadas devido à busca por materiais que possam ser adaptados para fins industriais e de engenharia [21].

3.4.3.1 - Sinterização em cerâmicos

A sinterização é um processo de tratamento térmico no qual partículas são unidas por meio de eventos de transporte de massa que geralmente ocorre em escala atômica. Sendo assim, partículas pequenas são mais energéticas e sinterizam mais rápido [22]. A Figura 3.2 apresenta a formação de pescoço entre partículas durante o processo de sinterização.

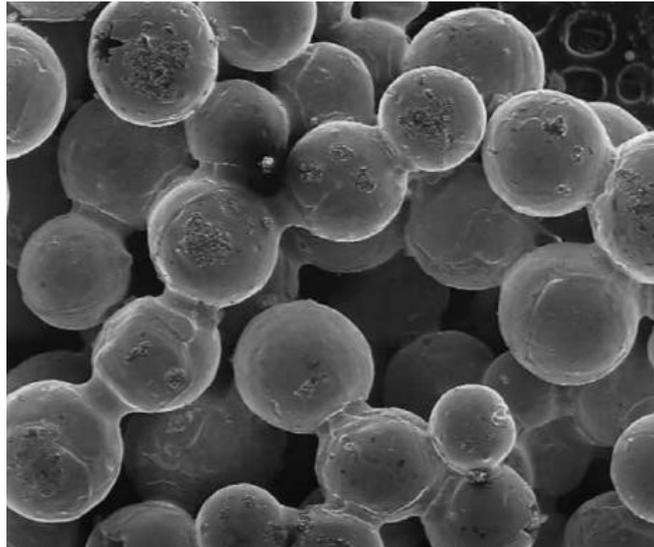


Figura 3.2 - Formação de pescoço entre partículas durante o processo de sinterização [23].

Durante a sinterização a temperaturas de até 1400°C, os minerais presentes em argilas polifásicas se transformam por meio de várias reações em uma nova montagem de fases. Uma série de reações de transformação podem ocorrer dependendo da composição do material precursor. O processo de sinterização é dividido em três etapas sucessivas que levam à densificação dos materiais cerâmicos. A fase inicial é caracterizada pela formação de colos entre os grãos, levando a consolidação mecânica do material seguida da fase intermediária contendo a eliminação da porosidade. O estágio final envolve a redução simultânea dos poros e o crescimento do grão que está relacionado à mobilidade dos constituintes químicos e compreende fenômenos de crescimento do grão [23].

3.4.3.2 – Modelo de sinterização

Nos primeiros modelos de sinterização percebeu-se que uma esfera afixada a uma placa plana apresentava uma grande diferença de energia, uma vez que a esfera tem muito mais área superficial e conseqüentemente mais energia de superfície. Assim, os primeiros estudos de sinterização mediram o tamanho do gargalo entre as esferas e as placas e, posteriormente, o contato entre as esferas. O modelo de duas esferas considera duas esferas de tamanhos iguais em contato pontual que se fundem para formar uma única esfera com maior diâmetro. A taxa de ligação das partículas durante a sinterização depende da temperatura, tamanho de partícula, materiais e outros fatores de processamento [22].

No estágio inicial o pescoço interpartícula cresce até o ponto onde o tamanho do gargalo é inferior a um terço do tamanho da partícula. Em muitas das vezes há pouca alteração dimensional, de modo que no máximo 3% de encolhimento linear é visto no estágio inicial. Para partículas soltas, isso corresponde a uma densidade abaixo de 70% do teórico. O estágio intermediário implica que os pescoços são maiores que um terço do tamanho da partícula. Para um sistema que se densifica, isso corresponde a uma faixa de densidade de 70 a 92% para esferas. Durante a fase intermediária os poros são tubulares e conectados a superfície externa. O corpo sinterizado não é hermético, de modo que gases podem entrar ou sair durante a queima. O estágio final de sinterização corresponde à eliminação dos últimos 8% de porosidade, onde os poros não estão mais abertos para a superfície externa. Na Figura 3.3 são ilustrados os estágios de sinterização [22].

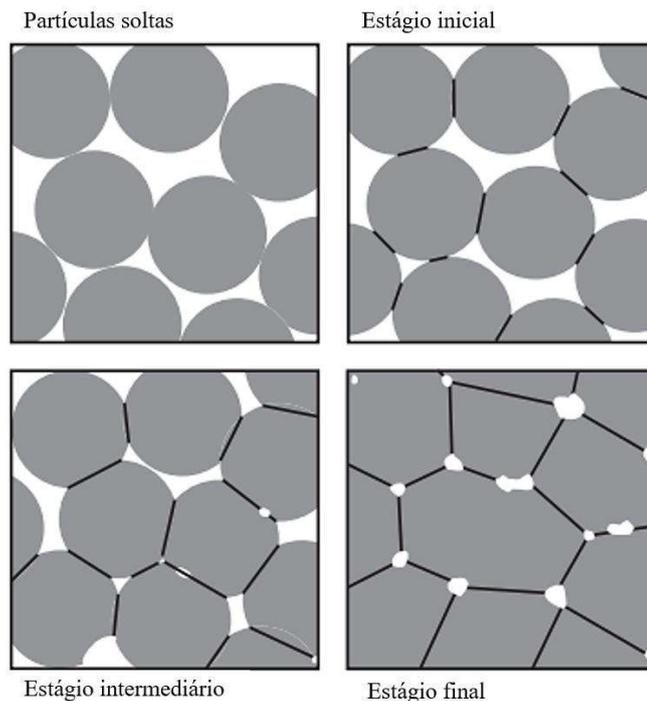


Figura 3. 3 – Ilustração dos estágios de sinterização [23].

3.4.4 – Agregados

Os agregados são definidos como materiais inertes, granulares, sem forma e volume definidos, utilizados em concretos por razões econômicas e tecnológicas. São classificados de acordo com sua origem (naturais, artificiais e reciclados), peso (leves, convencional e pesado) e granulometria (grosseiro e miúdos) [24].

Os agregados artificiais podem ser obtidos normalmente por quatro diferentes tipos de fabricação: autoclavagem, colagem a frio, geopolimerização e sinterização. A sinterização é o processo mais comum sendo regida principalmente por duas principais etapas de fabricação que são a granulação ou pelotização e o tratamento térmico. Em relação à granulação, as matérias-primas são moídas até um tamanho de partícula muito fino e então misturadas em proporções pré-estabelecidas caso haja mais de um tipo de matéria-prima. O material então é misturado com uma proporção adequada de água que irá favorecer a consistência adequada para a etapa de pelotização seja por extrusão ou aglomeração [25].

A nível industrial, a aglomeração é realizada por diferentes mecanismos, como discos rotativos, panelas ou tambores, cones ou pelotizadores do tipo misturador. Após o processo de granulação, os pellets “verdes” são submetidos ao tratamento térmico, primeiro para secagem e depois para sinterização, sendo esta última considerada crítica no processo de fabricação [25].

3.4.5 - Argila Expandida

O uso de argila na fabricação de agregados leves iniciou-se no Reino Unido durante a década de 1950. Tipos adicionais de agregados leves foram desenvolvidos para atender à crescente demanda nacional [26,27]. Os agregados são comumente usados na fabricação de produtos de construção como blocos de concreto, estruturas leves de concreto e como material isolante para construções rodoviárias. Dependendo de suas propriedades físicas e químicas, podem ser usados como tratamento de água, substratos hidropônicos e aquaponia, etc. Seu uso em concreto apresenta as seguintes vantagens: baixa densidade o que em estruturas mais leves, maior isolamento térmico, maior resistência ao fogo devido a existência de poros, entre outras vantagens [28].

A produção de agregado leve derivado de argila requer processamento em uma faixa de temperatura em que a deformação pirolástica, geração de gás e retenção de gás ocorrem simultaneamente. As principais fontes de geração de gás em minerais contendo argila são a dissociação ou redução de óxidos férricos, combustão de matéria orgânica, liberação de moléculas de água entre camadas e decomposição térmica de carbonatos. A temperatura nas quais os gases são gerados variam e isso influencia o comportamento de inchaço. Normalmente não é possível identificar os componentes críticos que causam o inchaço a partir dos dados de composição química, no entanto a proporção do teor de sílica e alumina para o teor de fluxo é normalmente considerado um parâmetro importante [26].

O desenvolvimento da porosidade e conseqüentemente da densidade do agregado é geralmente explicado pelos gases liberados na oxidação total ou parcial da matéria orgânica incluída a toda a matéria-prima. Da mesma forma, a presença de aditivos espumantes também conhecidos como agentes de expansão como CO_2O_3 , SrCO_4 , MnO_2 , talco e vidro de água, permitem a liberação de gases dentro da faixa entre o ponto de amolecimento e a temperatura máxima de sinterização [27].

O processo de fabricação de agregados leves segue as mesmas etapas da cerâmica estrutural, com diferenças nos processos de conformação que geralmente ocorrem em peletizador. A peletização (ou pelletização) é um método de aglomeração que permite o aumento do tamanho das partículas em que os pós cerâmicos são processados em pelotas ou grânulos de dimensões entre 0,5 e 20 mm [29].

3.4.6 - Agregados sintéticos com RB

Diversas metodologias já foram desenvolvidas para produção de agregados sintéticos graúdos utilizando RB. A maior parte dos trabalhos empregam a conformação das pelotas de forma manual ou em tambor rotativo. Com relação a matérias-primas, geralmente é usado outros resíduos como no trabalho de Ju *et al.* [30] que produziram agregados leves utilizando rejeitos de bauxita, rejeito de minas de ouro e resíduo de calcário. Os três resíduos foram misturados na proporção de 2:1:1 (m/m) e peletizados. Foram produzidas pelotas esféricas de aproximadamente 10 mm de diâmetro. O processo se deu de forma manual aplicando água destilada para facilitar a moldagem. As amostras foram secas a 200 °C por 48 horas para remoção da umidade e sinterizadas em forno elétrico a 1150 °C durante 30 minutos.

Song *et al.* [31], produziram agregado leve utilizando rejeito de bauxita e de lixiviação ácida de carvão contendo vanádio. Inicialmente, os materiais foram secos em estufas a 105 °C, moídos em moinho de bolas e passados em peneiras com malha de 100 mesh. Os resíduos de carvão e de bauxita foram misturados em diferentes proporções (90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50) utilizando moinho de bolas e em seguida peletizados com diâmetros de 5-6 mm. As pelotas produzidas foram secas em estufa a 105 °C até massa constante. A sinterização dessas pelotas foi realizada em forno elétrico usando os seguintes procedimentos: temperatura inicial de aproximadamente 20 °C, com taxa de rampa de 8 °C/min. Ao atingir 500 °C houve um tempo de espera de 10 min. Após este período, as pelotas foram submetidas a temperaturas de sinterização de 1000, 1025, 1050, 1060, 1075, 1080 e 1085 °C com patamar de 30 minutos. Por fim, as amostras foram resfriadas naturalmente à temperatura ambiente.

Tian *et al.* [3], produziram agregados sintéticos utilizando resíduo de bauxita, cinza volante e solução de silicato de sódio. O resíduo de bauxita foi seco por 5 dias a 60 °C, homogeneizado, moído e peneirado a 125 µm. Os teores de resíduo de bauxita / cinza volante foram: 100:0, 80:20, 60:40, 40:60 e 20:80. Uma solução de silicato de sódio composta por 9,4 % de Na₂O, 26 % de SiO₂ e 65 % de água foi utilizada na preparação do agregado. Inicialmente a mistura resíduo de bauxita/cinza volante foi inserida em um disco rotativo para peletização. Em seguida a solução alcalina foi pulverizada lentamente. As pelotas apresentaram diâmetros de 6 a 20 mm de diâmetro e foram curados em temperatura ambiente (22 °C) e umidade relativa de 50 %. Ressalta-se que não houve tratamento térmico envolvido no processo.

Li, Zhang e Mao [20], propuseram um método para modificar agregados utilizando resíduo de bauxita. No procedimento de modificação do agregado foram utilizados agregados de basalto e de calcário. Inicialmente foram misturados resíduo de bauxita e água limpa na proporção de 1:1 (líquido/ sólido) e agitado em alta velocidade até a formação de uma pasta. Em seguida foi adicionada aos agregados de basalto e calcário e misturadas em baixa velocidade até que houvesse a aderência uniforme da pasta à superfície de cada tipo de agregado. Estes então foram secos em ar natural sob temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas.

3.5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.5.1 - Materiais

Os materiais utilizados para a produção dos agregados foram os resíduos do processo de produção de alumina cedidos pela usina de materiais da UFPA. A argila extraída de uma jazida situada no município de São Miguel do Guamá-PA-Brasil. A sílica comercializada na região metropolitana de Belém-PA-Brasil.

3.5.2 – Metodologia das análises

As matérias primas foram inicialmente secas em estufa com recirculação de ar a uma temperatura de 105 °C por um período de 24 horas para retirada do excesso de umidade. Posteriormente a argila e o resíduo de bauxita foram desagregados em moinho de bolas em períodos de 30 minutos. A argila e a areia foram passadas em moinho de disco para um maior rendimento de materiais finos. Para um controle granulométrico, as matérias primas foram peneiradas e ficaram abaixo de 65 *mesh* (abertura de 0,210 mm) (Figura 3.4).

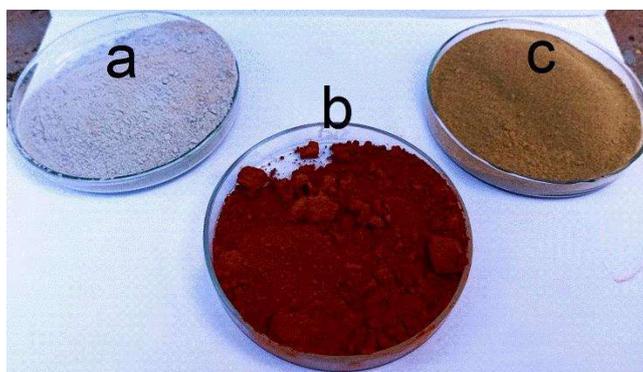


Figura 3.4- Matérias-primas (a) areia, (b) resíduo de bauxita e (c) argila.

A metodologia para confecção dos agregados foi baseada nos trabalhos de Souza [32] e Hildebrando [33] que consiste primeiramente na pesagem e homogeneização das matérias primas. Em seguida com auxílio de um misturador mecânico, acrescentou-se cerca de 25 % de água para a formação de uma massa, sendo esta posteriormente extrusada para dar forma ao produto final. Na etapa de extrusão, a massa foi cortada e pesada em medidas iguais e pelotizadas de forma manual para se adquirir formato arredondado.

As pelotas foram secas por um período de 24 horas em temperaturas de 105 °C e sinterizadas a uma temperatura de 1200 °C com rampa de 10 °C/min e patamar de 3 horas. A Tabela 3.1 apresenta as composições formuladas para produção dos agregados. Essas composições foram baseadas no estudo realizado por Souza [33].

Tabela 3.1- Proporção de cada matéria-prima para produção de agregados.

Cod.	Resíduo de Bauxita (%)	Sílica (%)	Argila (%)
S5	90	5	5
S15	80	15	5
S25	70	25	5

Para um melhor entendimento do processo de produção dos agregados, a Figura 3.5 representa um fluxograma com as principais etapas de produção.

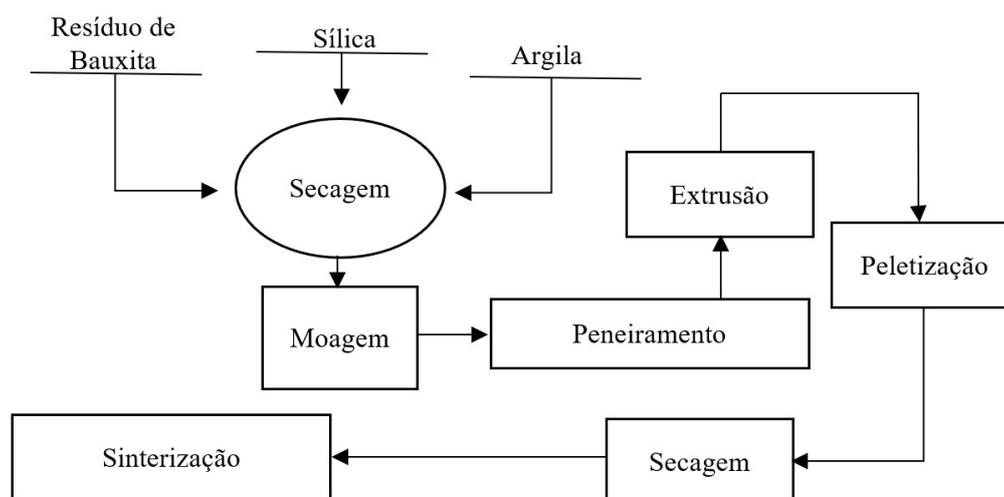


Figura 3.5 – Fluxograma de produção dos agregados sintéticos.

3.5.3 - Difração de raios X (DRX)

O equipamento de difração de raios X usado nos experimentos com policristais foi o difratômetro de raios X modelo D8 ADVANCE, da empresa Bruker. O difratômetro apresenta um goniômetro (Theta\Theta) e tubo de raios X cerâmico ($\text{CuK}\alpha 1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo 10190376 e 2,2 KW/60 kV. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. O tempo de aquisição por ponto foi de 1 s com passo de $0,02^\circ$.

3.5.4 – Fluorescência de raios X (FRX)

O resíduo de bauxita e a argila foram classificados em peneira de 200 mesh. Em seguida foram misturadas com um aglomerante do tipo Cera Wax® na proporção 10g de amostra para 2 g de aglomerante até sua completa homogeneização e compactação. Para identificar os elementos de interesse, as partilhas de amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios-X utilizando um equipamento Bruker S2 Ranger, de configuração X Flash.

3.5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisadas utilizando microscópio eletrônico de varredura MIRA3 TESCAN, operando com feixes de 17,5 kV. O procedimento do preparo das amostras consistiu em romper o agregado mecanicamente e com auxílio de lixas (200, 350, 600 e 1000), polir e planificar sua superfície. Depois de lixadas, as amostras foram submetidas a um ataque ácido para remoção da fase vítrea, ou parte dela, para que fosse possível uma melhor visualização da fase mulita, caso tenha se formado durante o processo de sinterização. O ácido utilizado foi o fluorídrico em solução com 10% de concentração, na qual as amostras ficaram imersas durante 60 segundos e em seguida lavadas com água corrente e secas em estufa com circulação de ar por um período de 24 horas a 105°C .

3.5.6 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC)

As análises de TGA e DSC foram realizadas utilizando um instrumento da marca Hitachi modelo NEXTA STA300, a fim de analisar as reações que ocorreram durante o

tratamento térmico das amostras. As condições operacionais foram as seguintes: a temperatura das amostras (em pó) foi elevada a uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min de 25 a 1200°C em atmosfera de nitrogênio e condições normais de pressão.

3.5.6.1 - Método de Análise Cinética

A análise cinética do processo de decomposição das amostras S25, S15 e S5 foi realizada utilizando termogravimetria (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG). Nas medições termogravimétricas, o grau de decomposição pode ser expresso pela conversão α conforme a Eq. (3.1):

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3.1)$$

em que m_0 e m_∞ são as massas inicial e final das amostras respectivamente, e m representa a massa da amostra a uma temperatura T . A equação cinética para o processo pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.2)$$

Para este estudo foi utilizada a seguinte função $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \quad (3.3)$$

em que $d\alpha/dt$ é a taxa de decomposição, $f(\alpha)$ é a função de alfa que dependerá do mecanismo de decomposição específico (função do mecanismo de reação) e $k(T)$ é a constante da taxa de decomposição dependente da temperatura. Vale ressaltar que existem diversas funções na literatura que representam o mecanismo de reação, no entanto a escolha da função de alfa (Eq. 3.3) foi a que melhor se adequou ao modelo avaliado. A fórmula empírica para a taxa de reação $k(T)$ proposta por Arrhenius [34] é dada por:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (3.4)$$

em que R é a constante universal dos gases, A e Ea representam o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação, respectivamente, e T é a temperatura.

Como geralmente a taxa de aquecimento está relacionada com a concentração do reagente, a taxa de reações no estado sólido pode ser descrita como [34–36]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.5)$$

em que β é a taxa de aquecimento (dT/dt).

- Modelo considerando A e Ea constantes (Tipo 1)

Se a energia de ativação não variar significativamente com o grau de decomposição, pode-se descrever todo o intervalo de reação por um único parâmetro cinético, mesmo que o mecanismo real seja complexo. Para isso, foi utilizado o modelo da Eq. (3.5) considerando o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (Ea) constantes inicialmente.

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.6)$$

- Modelo Variacional com $A(\alpha)$ e $Ea(\alpha)$ (Tipo 2)

Considerando que o fator pré-exponencial e a energia de ativação sejam funções da conversão, o modelo variacional pode ser utilizado para descrever a dependência entre a energia de ativação e a taxa de conversão podendo ser expressa como [37]:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A(\alpha) \exp\left(\frac{-Ea(\alpha)}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.7)$$

Com,

$$\ln[A(\alpha)] = p_1 + p_2\alpha + p_3\alpha^2 + p_4\alpha^3 + p_5\alpha^4 + p_6\alpha^5 \quad (3.8)$$

$$Ea(\alpha) = p_7 + p_8\alpha + p_9\alpha^2 + p_{10}\alpha^3 + p_{11}\alpha^4 + p_{12}\alpha^5 \quad (3.9)$$

em que os p_i com $i = 1, \dots, 12$, são os coeficientes das funções $A(\alpha)$ e $Ea(\alpha)$.

Modelo Misto (Tipo 3)

Nesta terceira abordagem foi proposto um modelo misto juntado os modelos tipo 1 e 2 a partir de uma função de transição. Com isso o modelo tipo três foi definido da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A(\alpha)}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea(\alpha)}{RT}\right) f(\alpha)(1-F) + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha)F \quad (3.10)$$

Com a função de transição (F):

$$F = \frac{1}{1 + \exp[-w(T - 700)]} \quad (3.11)$$

Em que w representa a taxa de transição do primeiro para o segundo intervalo da função do modelo tipo 3. O parâmetro w tem como finalidade a suavização entre as duas funções que foram combinadas e representadas pela Eq. (3.10). O valor de 700 refere-se ao valor de temperatura em Kelvin e está relacionado ao limite de transição entre as funções. Esse valor foi determinado com base nos resultados de conversão obtidos pelos modelos tipo 1 e 2 que mostraram o modelo tipo 2 mais adequado para representar os resultados experimentais no intervalo entre a temperatura ambiente e 700 K e a partir desta temperatura o modelo tipo 1 mostrou-se mais adequado. Com base nessa avaliação foi proposto o modelo tipo 3.

Para solucionar os modelos cinéticos, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação do software *Wolfram Mathematica*. Neste código utilizou-se as funções *NMinimize* e *NonlinearModelFit* para ajustar os dados experimentais ao modelo estudado. Os parâmetros cinéticos foram identificados minimizando os valores da função objetivo [38]:

$$FO = \sum \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^{exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^{calc} \right]^2 \quad (3.12)$$

em que $(d\alpha/dt)^{exp}$ e $(d\alpha/dt)^{calc}$ representam as curvas experimentais e calculadas das taxas de conversão, respectivamente.

3.5.7 - Propriedades cerâmicas

Os agregados sinterizados foram submetidos a ensaio para determinar sua massa específica aparente (MEA) e absorção de água (AA). Os procedimentos utilizados foram baseados na Norma ASTM C373-88:2006 [39] e no princípio de Arquimedes, no qual utilizou-se uma balança semi-analítica com duas casas decimais de precisão. Inicialmente foram medidas 10 amostras (pelotas) de cada composição estudada para determinação da massa seca (MS). Posteriormente as amostras foram imersas em água e permaneceram por um período de 24 horas. Após o período, foi retirado o excesso de água da superfície de cada pelota e novamente mediu-se sua massa para determinação da massa úmida (MU). Por fim, com auxílio de uma haste metálica, mediu-se a massa imersa das amostras conforme mostra a Figura 3.6.



Figura 3.6 – Aparato para medida de massa imersa.

O cálculo das medidas de massa específica aparente e absorção de água foram definidos através das Eqs. (3.13, 3.14):

$$MEA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (3.13)$$

$$AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (3.14)$$

Em que,

M_s = Massa seca

M_u = Massa úmida

M_i = Massa imersa

3.5.8 – Montagem do aparato experimental

Para a análise experimental do processo de sinterização de corpos de prova esféricos de RB-A-S foi construído um pequeno forno elétrico (dimensões: 20 cm x 15 cm x 30 cm) conforme o esquema da Figura 3.7a. Para isso, foram dimensionadas, confeccionadas e instaladas nas paredes internas um conjunto de resistências elétricas para fornecer a energia necessária para as transformações. Para medição de massa foi utilizado uma célula de carga interligada a um microcontrolador da marca Arduíno modelo Uno. A aquisição de dados foi realizada a partir de um código, onde as bibliotecas presentes no software são disponibilizadas de forma gratuita pela empresa Arduíno. A partícula esférica (agregado) foi sustentada por uma haste inserida por um pequeno orifício na parede superior da cavidade e acoplada a uma balança para medir a perda de massa em função da temperatura e do tempo.

A Figura 3.7b apresenta um fluxograma geral da montagem do forno elétrico para as medidas experimentais de perda de massa dos agregados durante a sinterização.

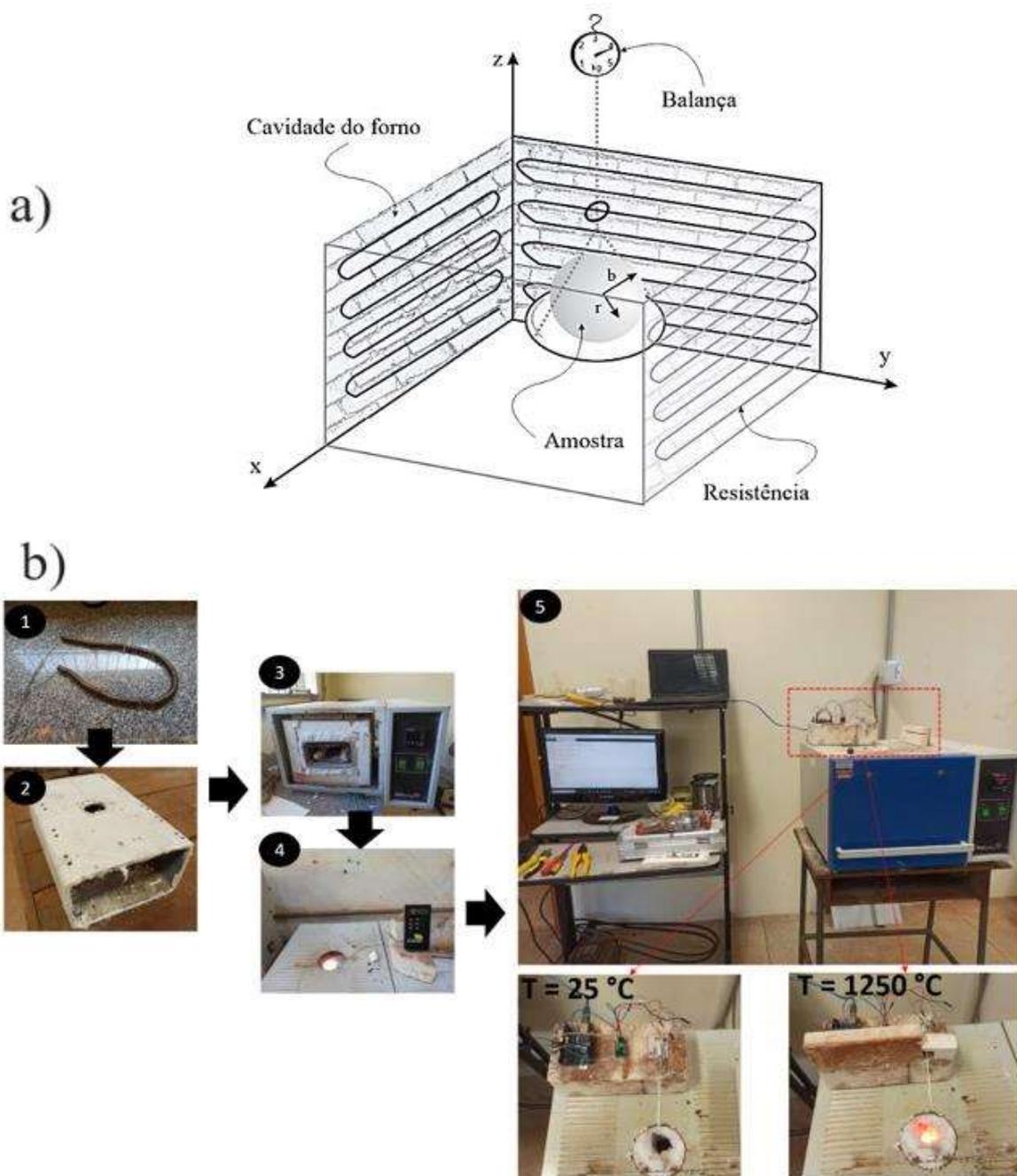


Figura 3.7 – (a) Esquema do aparato experimental e (b) fluxograma da montagem do aparato para a medida de perda de massa dos agregados.

Para a montagem do protótipo, primeiramente, foi confeccionado um resistor (1) com fio Kanthal tipo A1 de 2,2 mm de espessura. Este filamento foi então enrolado em espiras de aproximadamente 2 cm de diâmetro. Posteriormente, a parte interna do forno foi composta por uma peça cerâmica vazada (2) com dimensões de 20 cm x 15 cm x 30 cm. No interior dessa peça cerâmica, foi fixada a resistência elétrica e, em seguida, utilizou-se uma

manta de fibra cerâmica, composta por alumina, sílica e zircônia, para garantir o isolamento térmico necessário.

Para auxiliar na montagem desse aparato, foi utilizado a carcaça de um forno antigo (3), juntamente com um controlador de temperatura do modelo NOVUS N1200, configurado para um sistema on/off. Além disso, incorporou-se um sensor termopar tipo S com proteção cerâmica, capaz de medir temperaturas acima de 1200 °C. Uma abertura na parte superior do forno foi realizada após sua montagem, destinada a fixar o suporte da balança, utilizada para a medição de massa do agregado no interior do forno durante o processo de queima.

A calibragem da temperatura do forno (4) foi realizada por meio de um medidor de temperatura externo. Para coletar e registrar os dados de massa com precisão, o sistema de aquisição de dados (5) foi composto por um microcontrolador, no caso, um Arduino Uno, uma célula de carga para a medição de massa e um módulo HX 711 responsável por estabelecer a comunicação entre o microcontrolador e a célula de carga. Além disso, um computador foi empregado para o monitoramento e armazenamento dos pontos experimentais. A aquisição de dados da célula de carga foi obtida através da comunicação via porta COM entre o Arduino e o computador utilizando um suplemento do Excel (a partir da versão 2016) chamado *Streamer de Dados* que possibilita a comunicação e a coleta de dados de sensores conectados ao Arduino. Com isso, os dados enviados via porta serial (USB) podem ser recebidos e exibidos

em tempo real. A calibragem da balança se deu utilizando padrões de medidas de massa de 1, 2, 5, 10 e 20 g (Figura 3.8).



Figura 3.8 – Padrões de medidas de massa.

O circuito (Arduino Uno, célula de carga e o módulo HX711) foi fixado em uma placa cerâmica (isolante térmico) para se evitar qualquer dano causado pela alta temperatura do forno.

3.6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 - Difração de raios X (DRX)

Os resultados da análise de difração de raios X do resíduo de bauxita e da argila são apresentados nas Figuras. 3.9 e 3.10, respectivamente. Na análise do resíduo de bauxita, foi possível identificar as seguintes fases minerais: sodalita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, PDF 96-900-5053); gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$, PDF 96-154-4376), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$, PDF 96-901-0411); hematita (Fe_2O_3 , PDF 96-900-9783); anatásio (TiO_2 , PDF 96-720-6076) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF 96-900-9235). Três fases minerais foram identificadas na argila: quartzo (SiO_2 , PDF 96-101-1177), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF 96-900-9235) e muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, PDF 96-101-1050).

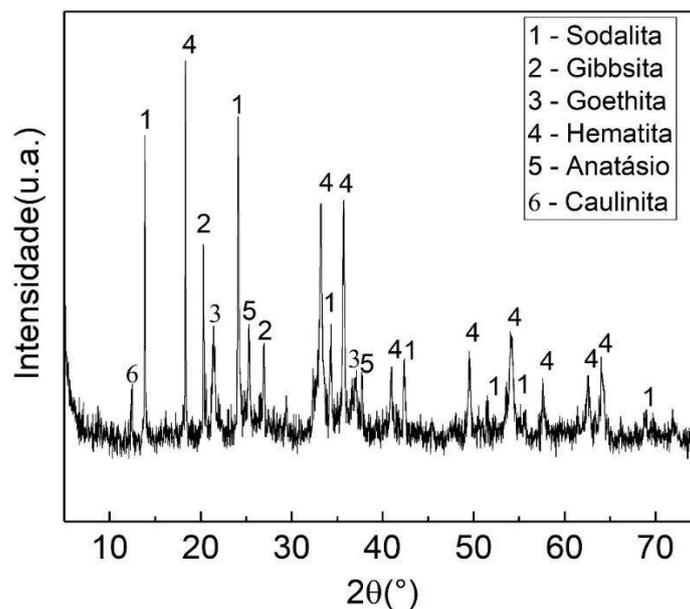


Figura 3.9 – Difração de raios X do Resíduo de Bauxita.

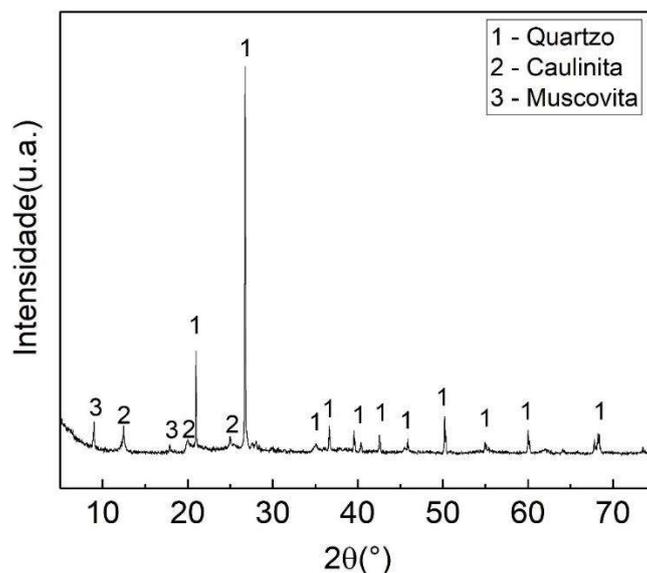


Figura 3.10 - Difração de raios X da argila.

A Figura 3.11 mostra os resultados de difração de raios X das amostras S5, S15 e S25 após passarem pelo processo de sinterização. As fases identificadas nas três amostras foram nefelina (PDF 96-400-2836), hematita (PDF 96-900-9783), quartzo (PDF 96-900-5025), mulita (PDF 96-900-1622), cristobalita (PDF 96-901-6250), e anatásio (PDF 96-101-0943).

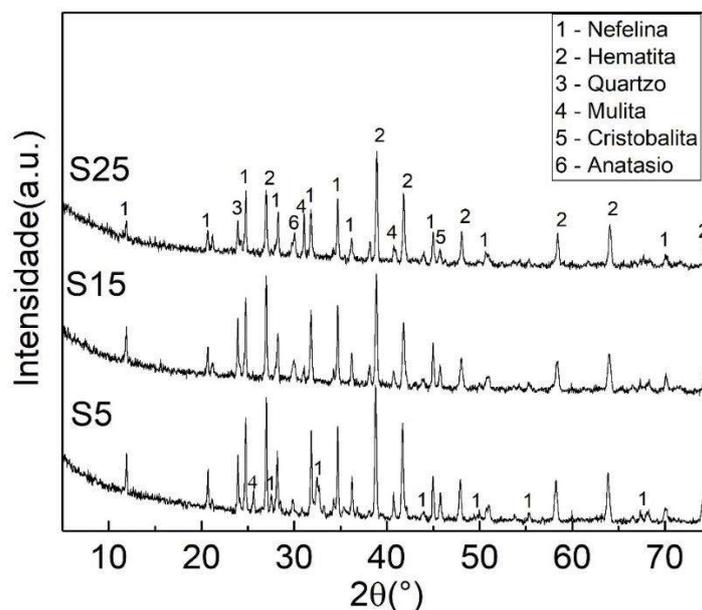


Figura 3.11 – Difração de raios X dos agregados S5, S10 e S15 sinterizados a 1200°C .

A nefelina é um feldspatoide que ocorre na natureza em rochas intrusivas e vulcânicas com baixo teor de sílica [40]. Essa última atua como inibidora de sua formação

[41]. A cristalização em vidros de nefelina ocorre por meio de uma sequência de transformações que dependem fortemente da composição química do material. No resíduo de bauxita, a nefelina é formada devido à presença de sódio e silício, que são precursores na formação de espécies do tipo $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{O}_{15}$ [42]. Óxidos como TiO_2 e Fe_2O_3 irão favorecer a nucleação para obter cristais de nefelina [40]. A presença das fases de mulita e cristobalita observadas na Figura 3.11 decorre da decomposição térmica da caulinita [43]. A temperatura de cristalização da mulita observada no resíduo de bauxita (em torno de 1200 °C) é menor do que a observada em outros materiais relatados na literatura (>1300 °C [43]). Esse fenômeno pode ser atribuído aos óxidos de metais alcalinos presentes no resíduo de bauxita que auxiliam o processo de sinterização reduzindo a temperatura de amolecimento da fase líquida e a temperatura de reação [44]. As fases hematita e anatásio presentes tanto no resíduo de bauxita (Figura 3.9) quanto nos agregados (Figura 3.11) são estáveis [45] e não sofreram transformações durante o processo de sinterização.

3.6.2 – Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 3.2 mostra a composição química do resíduo de bauxita, cujos óxidos são ferro, alumínio, silício, sódio, titânio e cálcio. Vale ressaltar que embora os compostos apresentados pela Tabela 3.2 estejam sendo representados em termos de óxidos, não necessariamente podemos afirmar que eles estejam nessa forma, o FRX apresenta sua análise de compostos na forma mais estáveis do elemento, sendo geralmente apresentada em termos elementares ou em forma de óxidos. As propriedades físicas, químicas e mineralógicas do resíduo de bauxita podem variar de acordo com a fonte de bauxita e o processo usado em seu beneficiamento [46]. Observa-se que a argila usada neste trabalho é composta principalmente de sílica (65,5% em peso) e alumina (20,3% em peso), seguida de outros óxidos em quantidades menores.

Tabela 3.2 – Composição química do RB e da argila.

Composição	Resíduo de	Argila
	Bauxita	(%)
	(%)	(%)
Fe ₂ O ₃	34,31	7,23
Al ₂ O ₃	21,27	20,3
SiO ₂	17,72	65,5
Na ₂ O	9,25	-
TiO ₂	6,89	1,71
CaO	1,22	0,124
ZrO ₂	-	0,111
K ₂ O	-	2,67
MgO	-	1,74
LOI	8,11	-

3.6.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para confirmar o efeito da presença de sílica livre na formação de mulita no agregado produzido, foram realizadas análises de MEV, conforme mostrado na Figura 3.12. Observa-se a presença de mulita (formato alongado) em todas as amostras (áreas destacadas em vermelho). A morfologia dos cristais de mulita depende não apenas da quantidade de líquido formado, mas também da temperatura de sinterização, uma vez que a reação entre a alumina e o quartzo é controlada por um mecanismo de dissolução-precipitação [47].

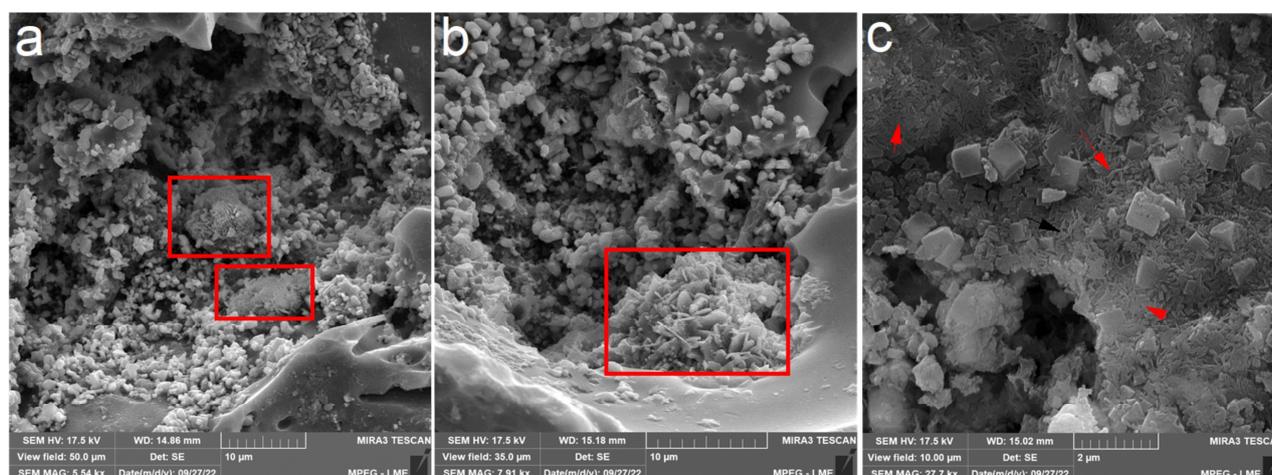


Figura 3.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura de: a) S25, b) S15 e c) S5 após a sinterização à 1200°C.

3.6.4 - Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC)

Na Figura 3.13 são apresentados os comportamentos térmicos do resíduo de bauxita e das composições S5, S15 e S25. A faixa de temperatura dos principais eventos foi identificada por meio da análise DSC (Figura 3.13a) e DTG (3.13b). A perda de massa na primeira faixa de temperatura (50-230 °C) pode ser atribuída à perda de água absorvida pela partícula e à decomposição da gibbsita. Na faixa de 230-700 °C, ocorre a decomposição da goethita com a formação de hematita, descarbonatação da calcita [48] e transição de quartzo- α para quartzo- β [49,50]. Entre 700-1200 °C, ocorre a decomposição de espécies voláteis presas dentro da estrutura da sodalita [48]. Observa-se também uma mudança na curva TGA à medida que a sílica foi adicionada, o que pode estar associado à redução da porcentagem de resíduo de bauxita na composição. Na amostra com 100% de resíduo de bauxita, houve uma perda de massa total de 12,81%, enquanto na composição S25 (70% de resíduo de bauxita) essa perda foi reduzida para 9,33%. Na curva DSC, o primeiro pico endotérmico a aproximadamente 90 °C está associado à evaporação da água absorvida pelo material. O pico a 173,86 °C pode estar associado à desidratação da gibbsita [51]. O pico a 267,41 °C é devido à decomposição da gibbsita para formar uma alumina de transição (χ -Al₂O₃) [51,52]. O pico a 340 °C pode estar relacionado à decomposição da goethita para a formação de hematita [51,52]. A 570 °C ocorre a decomposição da calcita [48,53], que também pode estar associada à transformação de quartzo- α em quartzo- β [49,50] e a 886,23 °C pode estar associada à formação de nefelina [48,53]. Não foram observados eventos relacionados a cristalização de mulita, embora ela tenha sido identificada nas análises de DRX e MEV, o que pode ser justificado pela baixa concentração e condições adequadas dos materiais precursores para sua formação

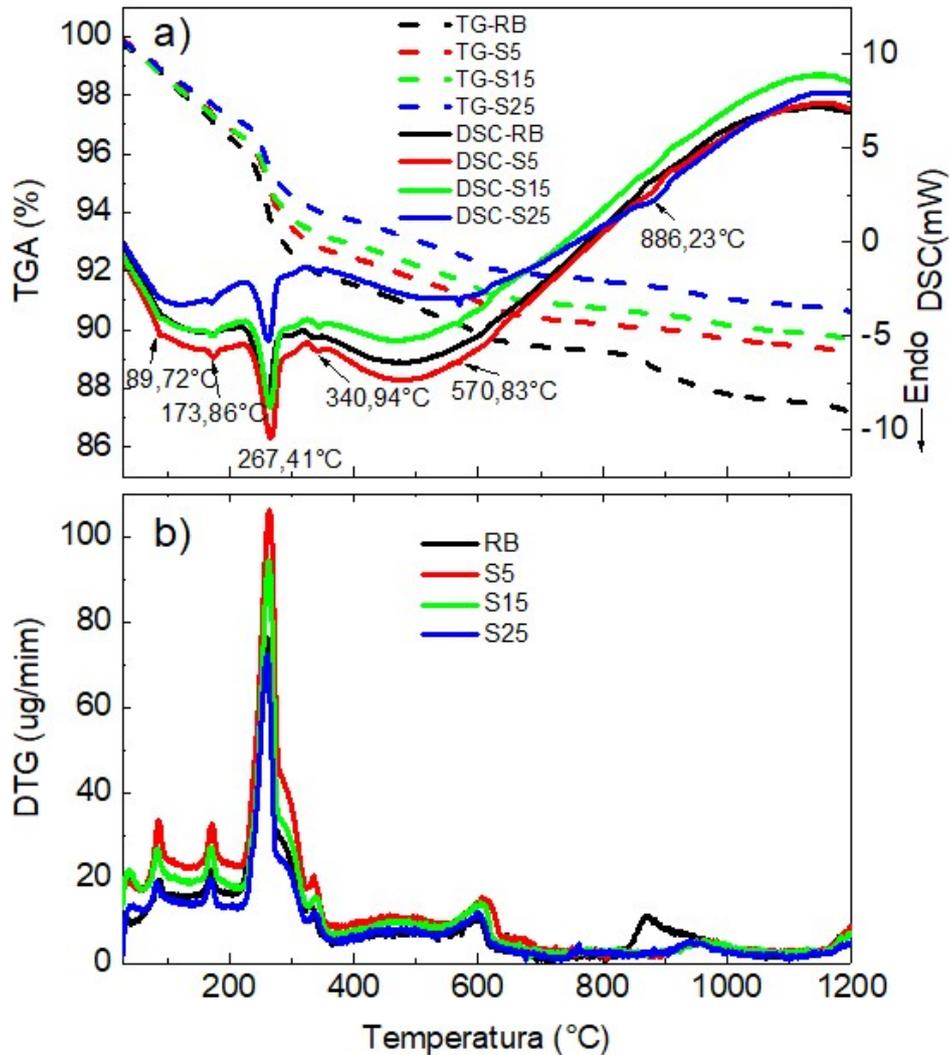


Figura 3.13 – (a) Análise de TG e DSC e (b) DTG do Resíduo de Bauxita e das composições S5, S15 e S25.

3.6.4.1 – Análise dos modelos cinéticos

Os métodos de ajuste de modelo cinéticos utilizados neste trabalho foram projetados para extrair um único conjunto de parâmetros cinéticos para um processo global, com isso, esses métodos não permitem identificar a complexidade do processo de sinterização de agregados sintéticos utilizando resíduo de bauxita por envolver muitas reações que se sobrepõem em algumas faixas de temperatura.

a) Modelo considerando A e Ea constantes (Tipo 1)

A Figura 3.14 apresenta a comparação das curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas das amostras S25, S15 e S5 obtidas pelo modelo Tipo 1 considerando os parâmetros A e Ea constantes. Os métodos de otimização aplicados ao modelo foram *NMinimize* e *NonlinearModelFit* do software *Wolfram Mathematica*.

— Exp - - - NMinimize — NonlinearModelFit

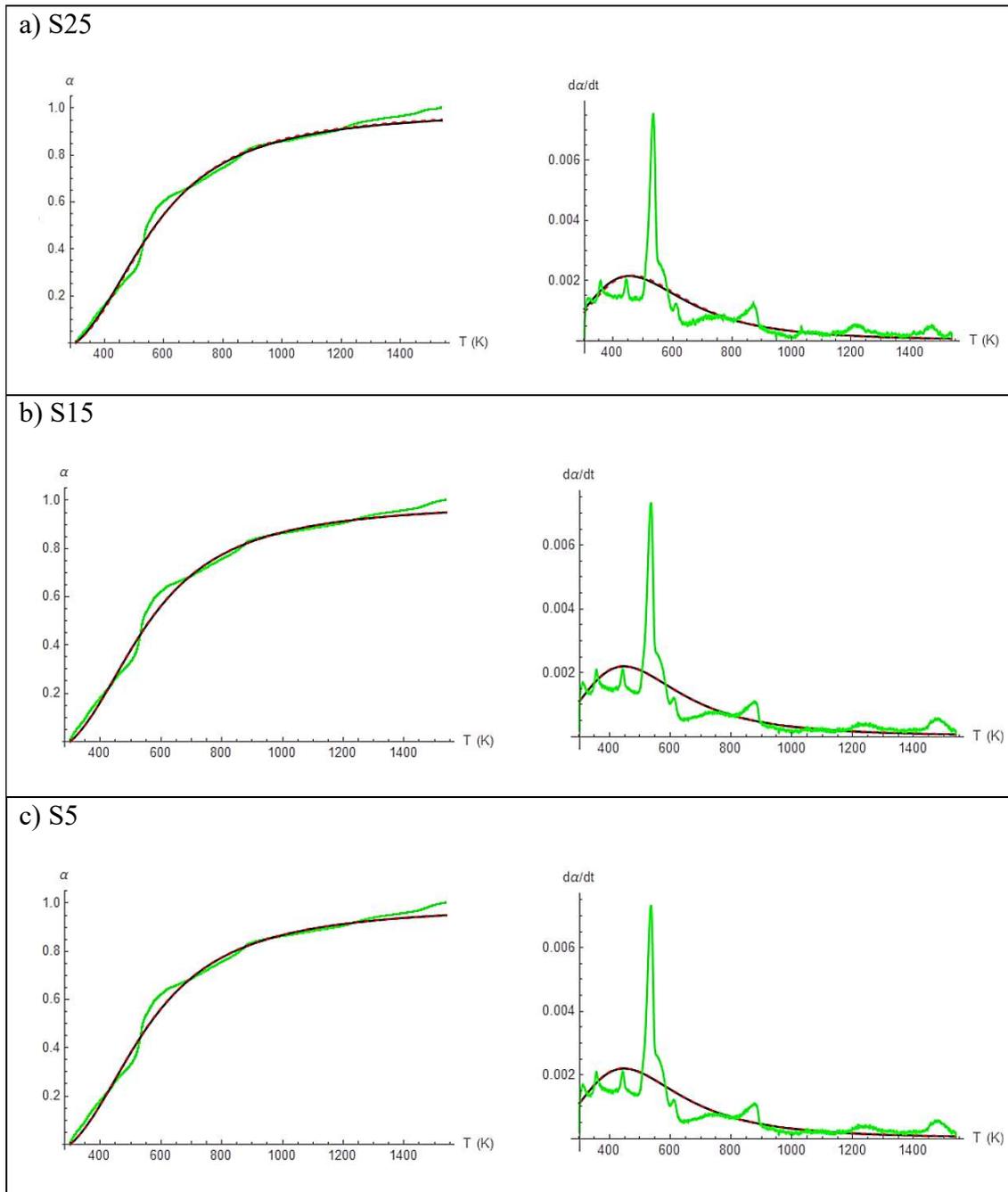


Figura 3.14 – Curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas (Modelo Tipo 1) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.

Os resultados apresentados pela Figura 3.14 mostraram que as curvas de conversão estimadas conseguiram representar de maneira satisfatória nos três casos analisados. O Modelo ajustado por ambos os métodos (*NMinimize* e *NonlinearModelFit*) apresentaram um comportamento de conversão de maneira adequada e em concordância com o experimental. No entanto, para as curvas de da/dt , o modelo não conseguiu recuperar as variações apresentadas pelas reações de estado sólido, apresentado apenas uma curva média das taxas de reações.

A Tabela 3.3 mostra os resultados dos parâmetros de ajuste para as três amostras estudadas. Como pode ser observado, o resultado do fator pré-exponencial (A) não apresentou diferenças significativa entre os dois métodos de resolução estudados. Já as energias de ativação apresentaram uma diferença entre os métodos, mas que não foram significativas para os ajustes conforme observado na Figura 3.14. A ordem de grandeza das energias de ativação geradas estão muito acima do que se esperava (em torno de 1000 KJ/mol), com isso as metodologias de resolução do modelo precisam ser melhor investigadas para que possam ser geradas medidas mais consistentes e fisicamente coerentes.

Tabela 3.3 – Parâmetros de ajuste com A e Ea constantes.

Amostra	Parâmetro	Método	
		<i>Nminimize</i>	<i>NonlinearModelFit</i>
S25	A (min^{-1})	0,6783	0,5793
	Ea (kJ/mol)	10751,06	10087,3
S15	A (min^{-1})	0,6011	0,6
	Ea (kJ/mol)	9975,91	10000
S5	A (min^{-1})	0,65	0,6
	Ea (kJ/mol)	10344,48	10000

b) Modelo Variacional com $A(\alpha)$ e $Ea(\alpha)$ (Tipo 2)

A Figura 3.15 apresenta as curvas de α e da/dt experimental e estimadas das amostras S25, S15 e S5 obtidas pelo modelo Tipo 2 considerando $A(\alpha)$ e $Ea(\alpha)$ como funções polinomiais de α .

— Exp - - - NMinimize — NonlinearModelFit

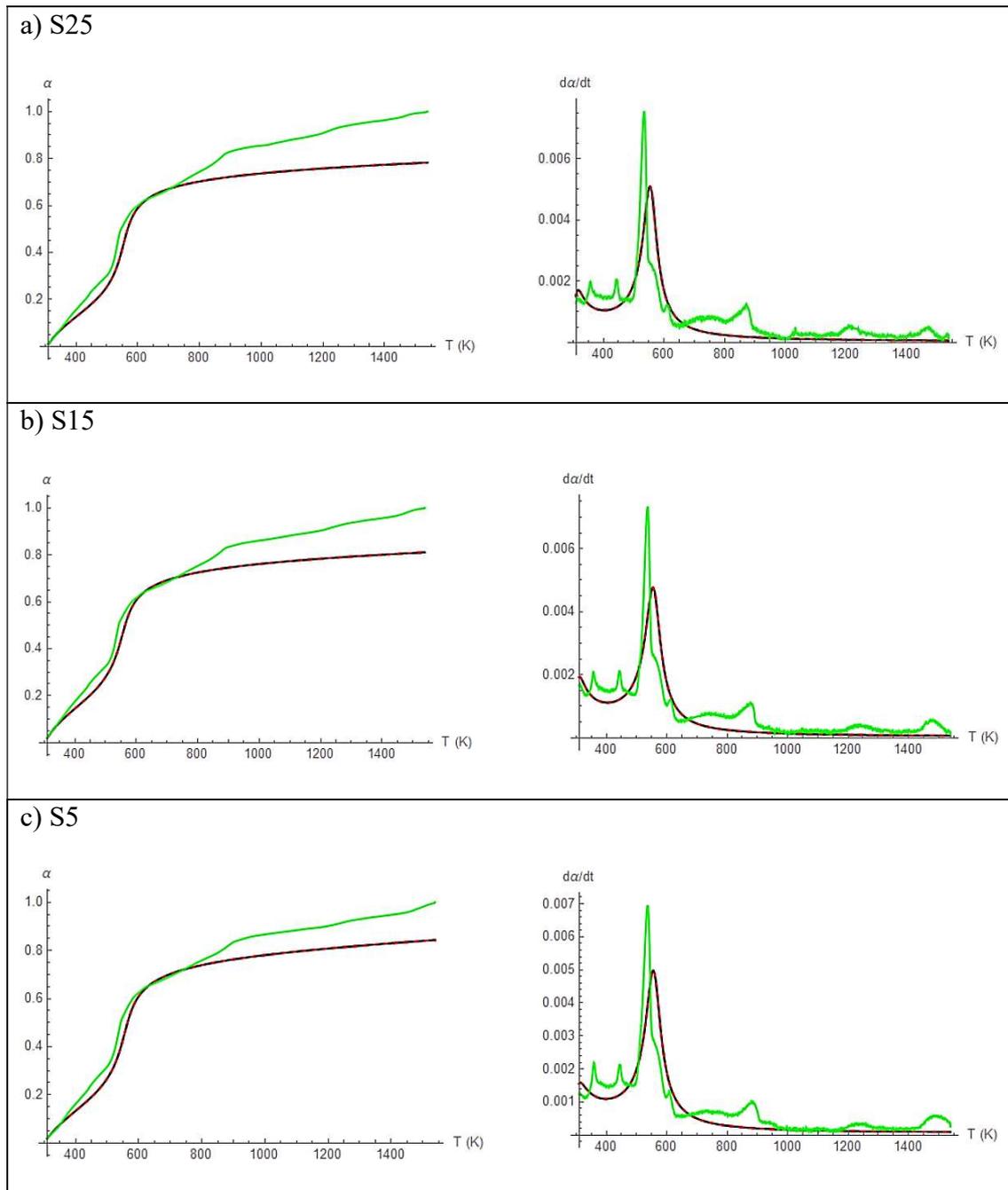


Figura 3.15 - Curvas de α e da/dt experimental e estimadas (Modelo Tipo 2) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.

Os resultados de conversão apresentados pelas estimativas do Modelo Tipo 2 (Figura 3.15) apresentaram inicialmente concordância os resultados experimentais, no entanto por volta de 80% de conversão, as curvas do modelo se estabilizaram e não conseguiram acompanhar o comportamento das curvas de conversão experimental para os três casos estudados. Por outro lado, as taxas de conversão (da/dt estimadas, mesmo não

conseguindo recuperar todos os picos de reação, apresentou uma melhor concordância com as curvas experimentais em relação aos resultados do Modelo tipo 1 apresentado na Figura 3.14.

Na Tabela 3.4 são apresentados os parâmetros de ajuste para as funções polinomiais que representaram o fator pré-exponencial $A(\alpha)$ e a energia de ativação $Ea(\alpha)$. Nota-se que para os três casos estudados não houve diferença significativa entre os resultados dos métodos de otimização utilizados.

Tabela 3.4 - Parâmetros de ajuste com $A(\alpha)$ e $Ea(\alpha)$.

Parâmetros	Método					
	Nminimize NonlinearModelFit					
	Amostra S25		Amostra S15		Amostra S5	
	$A(\alpha)$	$Ea(\alpha)$	$A(\alpha)$	$Ea(\alpha)$	$A(\alpha)$	$Ea(\alpha)$
P_1	-2,1459 -2,1459	-	0,1717 0,1717	-	0,6712 0,6712	-
P_2	4,4262 4,4262	-	1,0767 1,0767	-	-0,4085 -0,4085	-
P_3	3,0628 3,0628	-	-0,4211 -0,4211	-	-2,4363 -2,4363	-
P_4	1,2362 1,2362	-	-1,5672 -1,5672	-	-2,01 -2,01	-
P_5	1,7839 1,7839	-	1,7991 1,7991	-	0,1976 0,1976	-
P_6	0,3164 0,3164	-	-0,1112 -0,1112	-	0,0675 0,0675	-
P_7	-	-1,0312 -1,0312	-	-0,9722 -0,9722	-	-1,1971 -1,1971
P_8	-	-28,6132 -28,6132	-	-24,9264 -24,9264	-	-24,2071 -24,2071
P_9	-	128,6842 128,684	-	87,8816 87,8816	-	99,7498 99,7498
P_{10}	-	-151,9515 -151,952	-	-29,7362 -29,7362	-	-88,7140 -88,714
P_{11}	-	-43,7348 -43,7348	-	-180,4648 -180,465	-	-89,2942 -89,2942
P_{12}	-	95,1363 95,1363	-	146,9641 146,964	-	102,4741 102,474

c) Modelo misto (Tipo 3)

A Figura 3.16 apresenta as curvas de α e $d\alpha/dt$ experimental e estimadas das amostras S25, S15 e S5 obtidas pelo modelo Tipo 3 formado pela junção dos modelos Tipo 1 e 2, separados por uma função de transição.

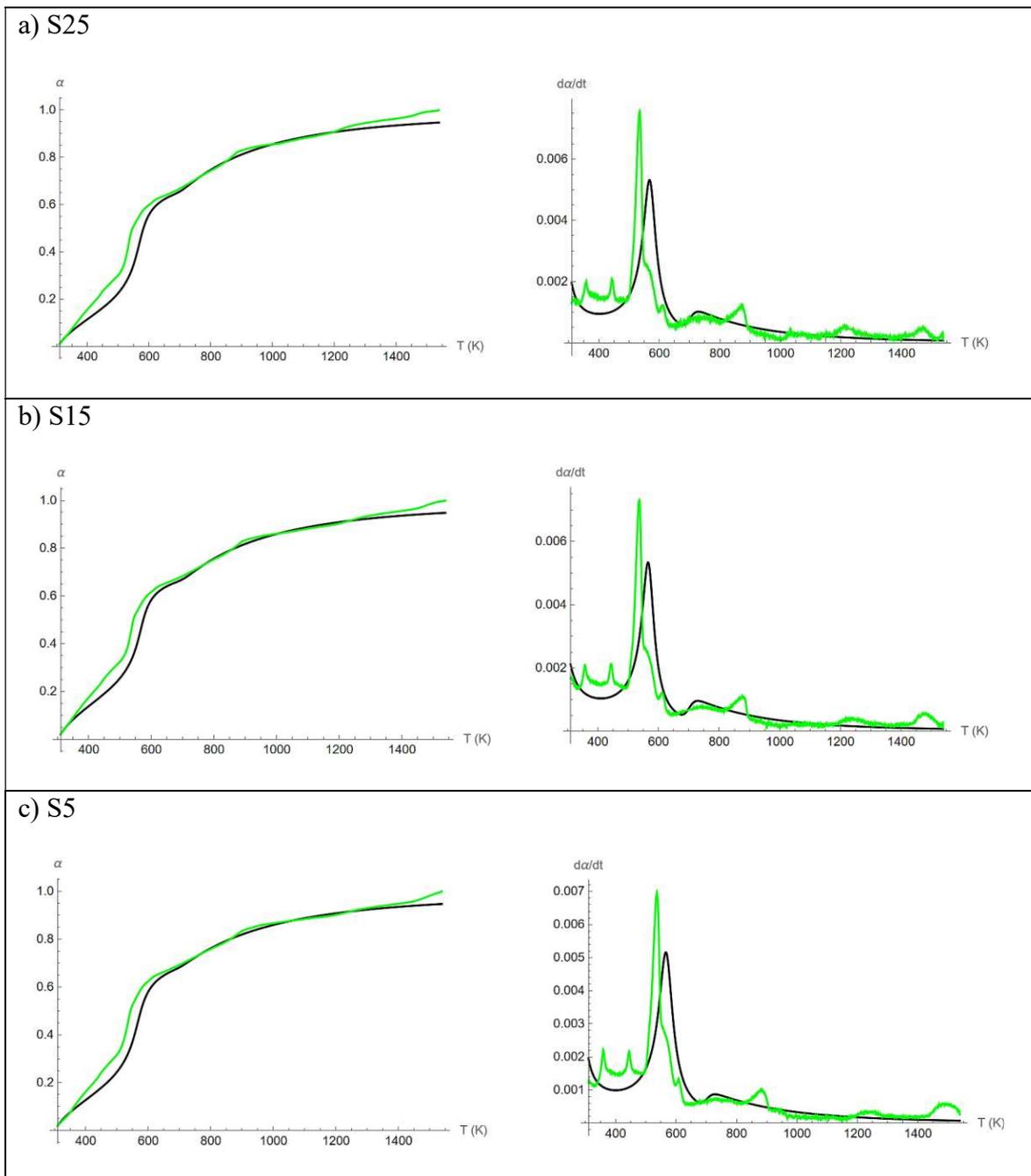


Figura 3.16 - Curvas de α e da/dt experimental e estimadas (Modelo Tipo 3) das amostras: (a) S25, (b) S15 e (c) S5.

Os resultados de conversão obtidos pelo modelo misto da Figura 3.16 apresentaram um melhor ajuste com as curvas experimentais para as três amostras estudadas. Mesmo com um pequeno deslocamento do pico principal, as curvas das taxas de conversão (da/dt) estimadas apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Com isso, percebe-se que o uso combinado dos modelos Tipo 1 e 2 mostrou-se adequado para representação cinética global do processo de sinterização.

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros de ajuste do modelo Tipo 3 para as amostras S25, S15 e S5.

Tabela 3.5 - Parâmetros de ajuste do modelo misto.

Parâmetros	Amostra S25		Amostra S15		Amostra S5	
	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)	A (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
	A (α)	Ea (α)	A (α)	Ea (α)	A (α)	Ea (α)
	0,6196	10724,7039	0,6306	10686,3661	0,6056	10644,7064
P_1	0,0014	-	-4,6848	-	-0,5702	-
P_2	-1,2380	-	-1,4359	-	-1,6537	-
P_3	0,4246	-	1,0808	-	1,1219	-
P_4	-2,0647	-	0,03523	-	-2,9788	-
P_5	-1,1225	-	0,6848	-	-0,5365	-
P_6	-0,0491	-	1,0335	-	0,1519	-
P_7	-	-3,7914	-	-3,6467	-	-3,6636
P_8	-	-14,2557	-	-9,1642	-	-13,9204
P_9	-	84,6049	-	16,8594	-	73,0695
P_{10}	-	-56,3764	-	178,9457	-	-25,5466
P_{11}	-	-148,075	-	-457,3254	-	-166,6747
P_{12}	-	136,892	-	274,5157	-	136,8337

3.6.5 - Propriedades cerâmicas

A Tabela 3.6 mostra os resultados da densidade aparente e da absorção dos agregados produzidos. A densidade aparente da amostra S5 foi de 1,89 g/cm³, devido à pouca formação da fase vítrea que está associada à baixa quantidade de sílica em sua composição. Por outro lado, com o aumento da quantidade de sílica, a densidade aparente aumentou para valores superiores a 2 g/cm³. Também é possível observar que a porcentagem de absorção de água diminuiu à medida que a sílica foi adicionada à composição. A taxa de absorção reflete o grau de sinterização, ou seja, quanto menor a taxa de absorção, maior o grau de sinterização [31].

Tabela 3.6 – Resultados de massa específica aparente e absorção de água das amostras S5, S15 e S25.

Amostra	MEA (g/cm ³)	AA (%)
S25	2,19 (±0,20)	2,60
S15	2,30 (±0,26)	8,12
S5	1,89 (±0,18)	11,35

3.6.6 – Resultado do aparato experimental

Para a realização e comparação das análises de perda de massa em função da temperatura foram produzidas pelotas com três medidas de diâmetro como pode ser observado na Figura 3.17. Destaca-se que para as análises realizadas pelo analisador termogravimétrico (TGA), foi utilizada uma pelota com aproximadamente 0,4 cm de diâmetro (Figura 3.17a) devido a capacidade do porta amostras que apresenta dimensões muito pequenas (5mm de diâmetros), limitando a utilização de partículas maiores. Já as pelotas com diâmetros de 1,8 e 2,5 cm (Figuras 3.17b e 3.17c) foram analisadas pelo aparato experimental que foi projetado para realização de análises em partículas maiores.

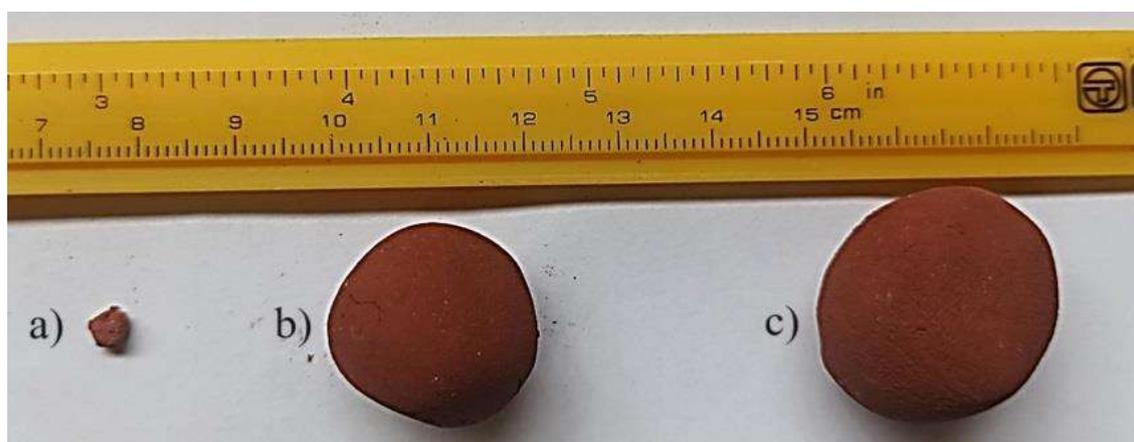


Figura 3.17 – Pelotas de agregados utilizadas para os ensaios experimentais: (a) 0,4; (b) 1,8 e (c) 2,5 cm de diâmetro.

As análises foram conduzidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um range de temperatura de 27 a 1250 °C. Na Figura 3.18 são apresentados os resultados de perda de massa em função da temperatura obtidas pelo TGA e pelo Aparato Experimental. Foram analisadas as composições S25, S15 e S5 (apresentadas na Tabela 3.1).

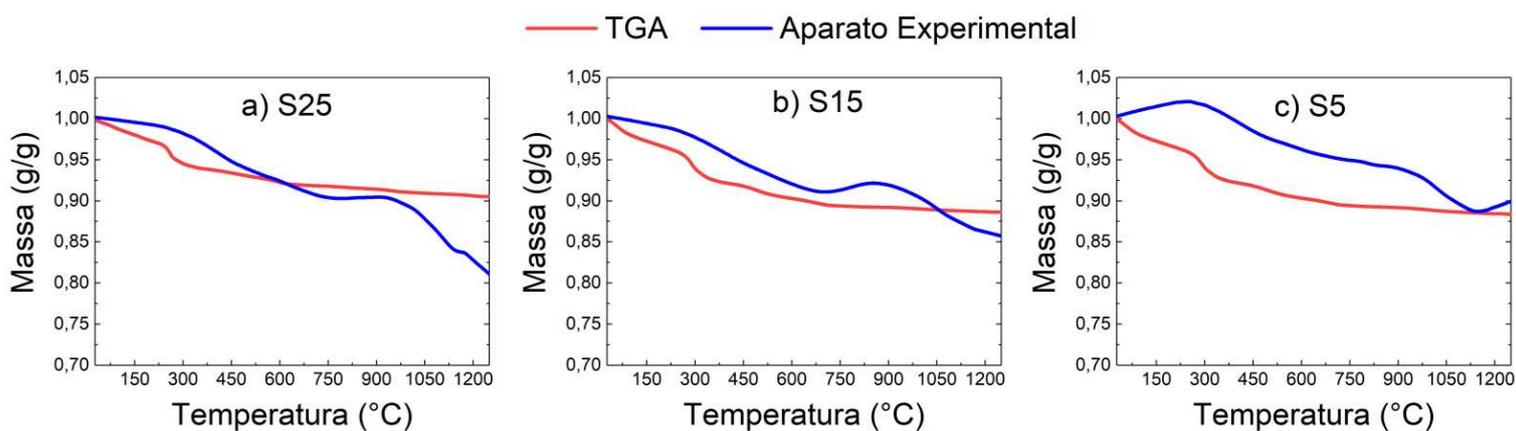


Figura 3.18 – Resultado do estudo experimental da perda de massa em função da temperatura: (a) amostra S25, (b) amostra S15 e (c) amostra S5.

As curvas que representam a perda de massa do aparato experimental mostram que em torno de 300 °C inicia uma queda um pouco mais acentuada de perda de massa que pode está relacionada a reações de estado sólido do agregado. Em seguida, por volta de 700 °C a curva se estabiliza e novamente volta a decair a partir de aproximadamente 900 °C, que pode está relacionado a outras reações de estado sólido, sofridas pelo material. É importante salientar que estudo mais aprofundados precisam ser realizados para que se consiga avaliar quais seriam as reações relacionadas a cada evento de perda de massa identificadas através do resultados obtidos pelo aparato. Na Figura 3.18 a comparação entre as curvas de perda de massa em função da temperatura geradas pelo aparato experimental revelou resultados satisfatórios, indicando boa concordância entre os dados obtidos através do TGA. Salienta-se que as medidas do TGA foram utilizadas como referência devido a alta precisão na análise dos resultados oferecida pelo equipamento. Observa-se que as curvas seguem trajetórias semelhantes ao longo do range de temperatura estudada. Além disso, os resultados das curvas geradas pelo aparato não apresentou discrepâncias significativas em relação as medidas do TGA.

A Figura 3.19 apresenta uma análise comparativa entre amostras com diâmetros diferentes utilizando o aparato experimental.

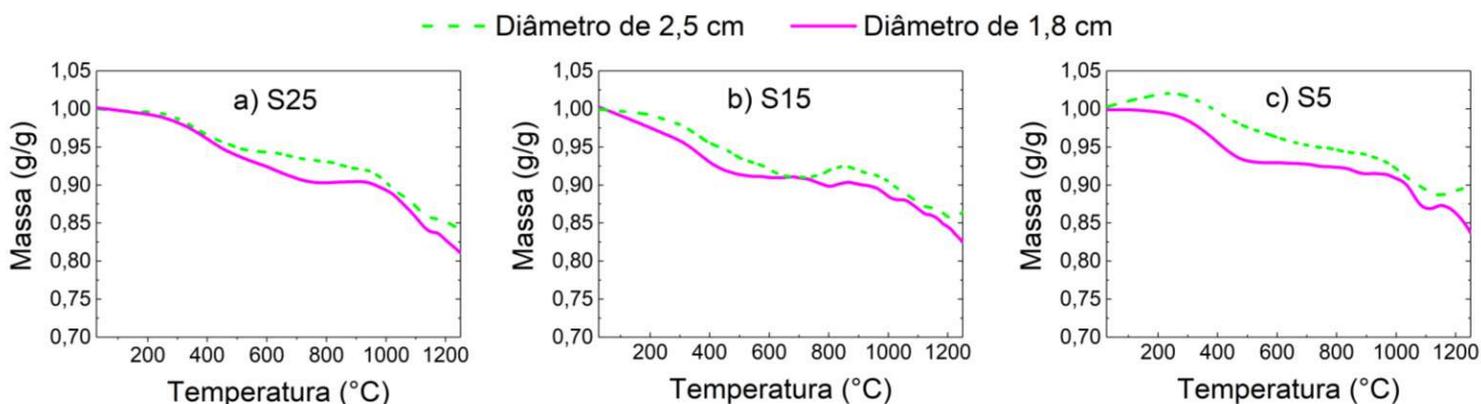


Figura 3.19 – Análise da influência da variação do diâmetro da pelota.

Pode-se observar um pequeno deslocamento entre os resultados para os três casos estudados da Figura 3.19 quando se varia o diâmetro da pelota. Esse comportamento pode ser explicado pelo processo de transferência de calor em meios sólidos que será mais lento quanto maior for o raio de uma pelota de agregado e conseqüentemente retardará o processo de perda de massa ocasionados pelas reações de decomposição de alguns materiais orgânicos e alguns óxidos presentes na composição da pelota. No geral, a análise baseada na visualização dos resultados confirma que o aparato experimental está em conformidade com as medidas do TGA demonstrando boa concordância nos resultados para partículas de tamanhos reais (baseados em dimensões padrões utilizados na construção civil).

3.7 - CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que foi possível obter agregados sintéticos com características interessantes utilizando resíduo de bauxita combinado com outros materiais, como argila e areia. Verificou-se, através das análises de densidade e absorção de água aparente, que a adição de areia modifica as propriedades físicas do material. Os resultados de difração de raios X revelaram que fases como hematita e anatásio permaneceram estáveis e não sofreram transformações de fase após a sinterização. A fase de mulita foi formada em todas as amostras, e suas estruturas alongadas foram detectadas por microscopia eletrônica de varredura. Através da análise térmica, foi possível observar os principais eventos de transformação de fase e suas respectivas perdas de massa. Foi notável na análise de TG a redução da perda de massa com a adição de areia. Isso pode estar relacionado com a redução da quantidade de RB na composição das amostras elaboradas

conforme aumentou a quantidade de sílica. Além disso, com base nas informações de perda ao fogo obtidas pelo FRX, para o RB foi de aproximadamente 8% de perda. Logo, baseado nessa informação e nos resultados de TGA, pode-se concluir que a maior parcela de perda de massa está diretamente relacionada à concentração de RB na composição da amostra.

Os resultados experimentais das análises térmicas do TGA foram analisados e ajustados a diferentes modelos cinéticos, avaliando as medidas simuladas para o processo de sinterização das composições estudadas. Foi utilizado um modelo cinético para avaliar e estimar o comportamento experimental da conversão e de sua taxa. Os resultados simulados obtidos pelo modelo tipo 1 apresentaram boa concordância com as medidas experimentais de conversão para os três casos analisados. Por outro lado, os resultados das medidas simuladas para as taxas de conversão não foram satisfatórios para nenhuma das amostras. O modelo tipo 2 se ajustou melhor aos dados experimentais das taxas, porém, para as conversões, não se mostrou adequado. Com isso, a partir da combinação entre os modelos tipo 1 e 2, foi proposto um modelo tipo 3, que, embora tenha apresentado melhores resultados em relação aos anteriores, não conseguiu capturar e se ajustar à maioria dos picos referentes às transformações de estado sólido do agregado durante a sinterização.

Foi construído um aparato experimental para a realização de medidas de perda de massa em função da temperatura em agregados sintéticos graúdos. O comportamento das curvas de perda de massa geradas pelo aparato foi comparado às medidas de TGA. Com base nos resultados obtidos, foi possível constatar que as medidas apresentaram resultados consistentes e fisicamente coerentes, mesmo com uma pequena subida no início da curva para a amostra S5, o que pode estar relacionado a algum ruído nas medidas. Além disso, também foram avaliadas a influência do comportamento das curvas de decomposição variando o diâmetro da pelota, no qual foram observados deslocamentos representando um atraso nas reações de estado sólido, que podem estar relacionados à transferência de calor, que será mais lenta conforme o aumento de diâmetro, retardando as transformações de estado sólido do material. Baseado nisso, os resultados obtidos pelo aparato experimental apresentaram valores consistentes e em concordância com as medidas geradas pelo TGA. Isso permite a realização de estudos voltados para outros parâmetros de processos, como, por exemplo, a influência da taxa de aquecimento em agregados de tamanhos convencionais.

3.8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para continuação desta pesquisa são apresentadas a seguir:

- Utilizar outros modelos cinéticos para avaliar a energia de ativação de cada pico da curva de DTG;
- Elaborar um código computacional para resolução do modelo de transferência de calor e massa proposto no Apêndice I;
- Analisar os resultados simulados e comparar com os experimentais;
- Aplicar diferentes técnicas de resolução do modelo geral de sinterização e comparar os resultados.

3.9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Tataranni, G. Besemer, V. Bortolotti, C. Sangiorgi, Preliminary Research on the Physical and Mechanical Properties of Alternative Lightweight Aggregates Produced by Alkali-Activation of Waste Powders, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 1255. <https://doi.org/10.3390/ma11071255>.
- [2] A.J.M. Araújo, H.P.A. Alves, R.M. Andrade, L.F.A. Campos, D.A. Macedo, A.L.S. Pinho, R.M. Nascimento, C.A. Paskocimas, Designing experiments for the optimization of solid-state synthesis and characterization of alumina-based composites, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8525–8532. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.166>.
- [3] K. Tian, Y. Wang, S. Hong, J. Zhang, D. Hou, B. Dong, F. Xing, Alkali-activated artificial aggregates fabricated by red mud and fly ash: Performance and microstructure, *Constr. Build. Mater.* 281 (2021) 122552. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122552>.
- [4] F.K. Alqahtani, I. Zafar, Plastic-based sustainable synthetic aggregate in Green Lightweight concrete – A review, *Constr. Build. Mater.* 292 (2021) 123321. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123321>.
- [5] G. Wang, C. Zhang, W. Wang, S. Wu, J. Li, X. Wang, C. Wu, Preparation and Physico-Chemical Performance Optimization of Sintering-Free Lightweight Aggregates with High Proportions of Red Mud, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 218. <https://doi.org/10.3390/ma14010218>.

- [6] S. Alam, S.K. Das, B.H. Rao, Strength and durability characteristic of alkali activated GGBS stabilized red mud as geo-material, *Constr. Build. Mater.* 211 (2019) 932–942. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.261>.
- [7] P. Liu, G. Shao, R. Huang, Treatment of Bayer-Process Red Mud through Microbially Induced Carbonate Precipitation, *J. Mater. Civ. Eng.* 33 (2021). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003691](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003691).
- [8] H.A. de Oliveira, C.P. dos Santos, R.M.P.B. Oliveira, E. de Jesus, Z.S. Macedo, Produção de agregado sintético de argila com reaproveitamento de resíduo de vidro, *Matéria (Rio Janeiro)*. 24 (2019). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0653>.
- [9] R. ALUMÍNIO, Especial alumina: Brasil é o 3º maior produtor mundial da matéria-prima, (2022). <https://revistaaluminio.com.br/especial-alumina-brasil-e-o-3o-maior-produtor-mundial-da-materia-prima/>.
- [10] B. Janković, I. Smičiklas, J. Stajić-Trošić, D. Antonović, Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy, *Int. J. Miner. Process.* 123 (2013) 46–59. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.003>.
- [11] C. Zhang, Y. Mu, S. Zhao, W. Zhang, Y. Wang, Lithium extraction from synthetic brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio using the polymer inclusion membrane, *Desalination*. 496 (2020) 114710. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114710>.
- [12] A. Goronovski, J. Vind, V. Vassiliadou, D. Pantias, A.H. Tkaczyk, Radiological assessment of the Bayer process, *Miner. Eng.* 137 (2019) 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.016>.
- [13] D. Wang, M. Kuo, L. Yang, C. Huang, W. Wei, C.-M. Huang, K.-S. Huang, J. Yeh, Strength retention and moisture resistant properties of citric acid modified thermoplastic starch resins, *J. Polym. Res.* 24 (2017) 234. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1397-y>.
- [14] A. Occhicone, M. Vukčević, I. Bosković, C. Ferone, Red Mud-Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Materials, *Sustainability*. 13 (2021) 11298. <https://doi.org/10.3390/su132011298>.
- [15] Y. Zhang, R. Xu, H. Tang, L. Wang, W. Sun, A review on approaches for hazardous organics removal from Bayer liquors, *J. Hazard. Mater.* 397 (2020) 122772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122772>.
- [16] J. Obhodas, D. Sudac, L. Matjacic, V. Valkovic, Red Mud Characterization Using Atomic and Nuclear Analytical Techniques, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 1453–

1457. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2206608>.
- [17] D. Winkler, A. Bidló, B. Bolodár-Varga, Á. Erdő, A. Horváth, Long-term ecological effects of the red mud disaster in Hungary: Regeneration of red mud flooded areas in a contaminated industrial region, *Sci. Total Environ.* 644 (2018) 1292–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.059>.
- [18] M.A. Khairul, J. Zanganeh, B. Moghtaderi, The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud, *Resour. Conserv. Recycl.* 141 (2019) 483–498. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.006>.
- [19] R. Chen, G. Cai, X. Dong, D. Mi, A.J. Puppala, W. Duan, Mechanical properties and micro-mechanism of loess roadbed filling using by-product red mud as a partial alternative, *Constr. Build. Mater.* 216 (2019) 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.254>.
- [20] X. Li, Q. Zhang, S. Mao, Investigation of the bond strength and microstructure of the interfacial transition zone between cement paste and aggregate modified by Bayer red mud, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 123482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123482>.
- [21] O.T. Sanya, S.S. Owoeye, O.E. Isinkaye, O.T. Simon, Chemical, phase and structural change of mullite synthesized during sintering of kaolin, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 2259–2264. <https://doi.org/10.1111/ijac.13566>.
- [22] Z.Z. FANG, *Sintering of advanced materials*, Elsevier, 2010.
- [23] K. Stange, C. Lenting, T. Geisler, Insights into the evolution of carbonate-bearing kaolin during sintering revealed by in situ hyperspectral Raman imaging, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 897–910. <https://doi.org/10.1111/jace.15209>.
- [24] M.T. Marvila, A.R.G. de Azevedo, P.R. de Matos, S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira, Materials for Production of High and Ultra-High Performance Concrete: Review and Perspective of Possible Novel Materials, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 4304. <https://doi.org/10.3390/ma14154304>.
- [25] J.M. Moreno-Maroto, C.J. Cobo-Ceacero, M. Uceda-Rodríguez, T. Cotes-Palomino, C. Martínez García, J. Alonso-Azcárate, Unraveling the expansion mechanism in lightweight aggregates: Demonstrating that bloating barely requires gas, *Constr. Build. Mater.* 247 (2020) 118583. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118583>.
- [26] B. Ayati, V. Ferrándiz-Mas, D. Newport, C. Cheeseman, Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate, *Constr. Build. Mater.* 162 (2018) 124–131.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.018>.

- [27] J.D. Martínez, S. Betancourt-Parra, I. Carvajal-Marín, M. Betancur-Vélez, Ceramic light-weight aggregates production from petrochemical wastes and carbonates (NaHCO_3 and CaCO_3) as expansion agents, *Constr. Build. Mater.* 180 (2018) 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.281>.
- [28] P. Liu, R. Farzana, R. Rajarao, V. Sahajwalla, Lightweight expanded aggregates from the mixture of waste automotive plastics and clay, *Constr. Build. Mater.* 145 (2017) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.009>.
- [29] F. Andreola, I. Lancellotti, R. Sergi, V. Cannillo, L. Barbieri, Comparison of Three Manufacturing Techniques for Sustainable Porous Clay Ceramics, *Materials (Basel)*. 14 (2020) 167. <https://doi.org/10.3390/ma14010167>.
- [30] W. Ju, D. Shin, H. Park, K. Nam, Environmental Compatibility of Lightweight Aggregates from Mine Tailings and Industrial Byproducts, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 390. <https://doi.org/10.3390/met7100390>.
- [31] C. Song, H. Zhang, Y. Dong, L. Pei, H. Liu, J. Jiang, H. Xu, Investigation on the fabrication of lightweight aggregate with acid-leaching tailings of vanadium-bearing stone coal minerals and red mud, *Chinese J. Chem. Eng.* 32 (2021) 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.020>.
- [32] J.A. da S. SOUZA, Estudo e avaliação do uso de resíduos do processo Bayer como matéria-prima na produção de agregados sintéticos para a construção civil, UFPA, 2010. <https://www.repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/4050>.
- [33] D.H. DOS SANTOS, INFLUÊNCIA DA SÍLICA E TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS AGREGADOS SINTÉTICOS PRODUZIDOS COM RESÍDUO DO PROCESSO BAYER, UFPA, 2019. https://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/11261/1/Tese_InfluenciaSilicaTemperatura.pdf.
- [34] Z. Gong, H. Wang, Z. Deng, S. Chen, C. Zhang, An extended multi-step kinetic model for thermal degradation of ceramizable polymer, *Thermochim. Acta.* 726 (2023) 179551. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179551>.
- [35] F.M. Aquino, D.M.A. Melo, R.C. Santiago, M.A.F. Melo, A.E. Martinelli, J.C.O. Freitas, L.C.B. Araújo, Thermal decomposition kinetics of PrMO_3 ($M = \text{Ni}$ or Co) ceramic materials via thermogravimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 701–705. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1191-0>.
- [36] B. Hadi Abdullahi, A. Muhammad Sokoto, A. Bayawa Muhammad, Y. Alhassan, C.

- Muhammad, KINETICS OF OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCH FIBER PYROLYSIS, Acad. Green Energy. (2024). <https://doi.org/10.20935/AcadEnergy6187>.
- [37] J. Li, J. Huang, Thermal Debinding Kinetics of Gelcast Ceramic Parts via a Modified Independent Parallel Reaction Model in Comparison with the Multiple Normally Distributed Activation Energy Model, ACS Omega. 7 (2022) 20219–20228. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02121>.
- [38] J. Li, J. Huang, R. Yin, Multistage kinetic analysis of DMAA/MBAM polymer removal from gelcast ceramic parts using a multi-stage parallel reaction model and model-free method, RSC Adv. 9 (2019) 27305–27317. <https://doi.org/10.1039/C9RA04489B>.
- [39] A. C373-88(2006), Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, (2006).
- [40] A. Deshkar, M. Ahmadzadeh, A. Scrimshire, E. Han, P.A. Bingham, D. Guillen, J. McCloy, A. Goel, Crystallization behavior of iron- and boron-containing nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) based model high-level nuclear waste glasses, J. Am. Ceram. Soc. 102 (2019) 1101–1121. <https://doi.org/10.1111/jace.15936>.
- [41] I. Sargin, C.E. Lonergan, J.D. Vienna, J.S. McCloy, S.P. Beckman, A data-driven approach for predicting nepheline crystallization in high-level waste glasses, J. Am. Ceram. Soc. 103 (2020) 4913–4924. <https://doi.org/10.1111/jace.17122>.
- [42] B.M. Viegas, E.M. Magalhães, J.A. da S. Souza, E.N. Macêdo, A influência da temperatura nas transformações de fases dos minerais presentes na lama vermelha: redução da hematita à magnetita, Matéria (Rio Janeiro). 25 (2020). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200001.0920>.
- [43] P.J. Sánchez-Soto, D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, E. Garzón-Garzón, L. Pérez-Villarejo, J.M. Rincón, The effect of vitreous phase on mullite and mullite-based ceramic composites from kaolin wastes as by-products of mining, sericite clays and kaolinite, Mater. Lett. 223 (2018) 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.037>.
- [44] W. Wang, W. Chen, H. Liu, Recycling of waste red mud for fabrication of SiC/mullite composite porous ceramics, Ceram. Int. 45 (2019) 9852–9857. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.024>.
- [45] B.M. Viegas, E.M. Magalhães, H.R.B. Orlande, D.C. Estumano, E.N. Macêdo,

- Experimental study and mathematical modelling of red mud leaching: application of Bayesian techniques, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (2023) 5533–5546. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04346-x>.
- [46] M.L.P. Antunes, S.J. Couperthwaite, F.T. da Conceição, C.P. Costa de Jesus, P.K. Kiyohara, A.C.V. Coelho, R.L. Frost, Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 775–779. <https://doi.org/10.1021/ie201700k>.
- [47] Z. Hou, C. Liu, L. Liu, S. Zhang, Microstructural evolution and densification behavior of porous kaolin-based mullite ceramic added with MoO₃, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17914–17918. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.266>.
- [48] J.M. Rivas Mercury, A.A. Cabral, A.E.M. Paiva, R.S. Angélica, R.F. Neves, T. Scheller, Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 635–643. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1039-7>.
- [49] A.H.A. Pereira, D.Y. Miyaji, M.D. Cabrelon, J. Medeiros, J.A. Rodrigues, A study about the contribution of the α - β phase transition of quartz to thermal cycle damage of a refractory used in fluidized catalytic cracking units, *Cerâmica.* 60 (2014) 449–456. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000300019>.
- [50] S. Bakhtiyari, A. Allahverdi, M. Rais-Ghasemi, B.A. Zarrabi, T. Parhizkar, Self-compacting concrete containing different powders at elevated temperatures – Mechanical properties and changes in the phase composition of the paste, *Thermochim. Acta.* 514 (2011) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.007>.
- [51] S. Samal, A.K. Ray, A. Bandopadhyay, Characterization and microstructure observation of sintered red mud–fly ash mixtures at various elevated temperature, *J. Clean. Prod.* 101 (2015) 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.010>.
- [52] A. Atasoy, The comparison of the bayer process wastes on the base of chemical and physical properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 153–158. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7671-y>.
- [53] H. He, Q. Yue, Y. Qi, B. Gao, Y. Zhao, H. Yu, J. Li, Q. Li, Y. Wang, The effect of incorporation of red mud on the properties of clay ceramic bodies, *Appl. Clay Sci.* 70 (2012) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.022>.

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 - CONCLUSÕES GERAIS

Este trabalho teve como finalidade o estudo de duas abordagens voltadas para a recuperação de materiais residuais visando melhorias e aprimoramento de processo para possíveis elaboração de novos produtos. Embora os estudos de cada capítulo sejam aplicados a processos distintos, o primeiro na extração de íons metálicos por membranas e o segundo voltado para o reaproveitamento de resíduo de mineração, ambos se relacionam pelo princípio de sustentabilidade aplicada na recuperação de materiais residuais.

No estudo apresentado pelo Capítulo 2 foi proposto um modelo matemático de transferência de massa para simular a extração multicomponente de íons metálicos usando membranas poliméricas planas. O modelo inicialmente foi testado em cenários envolvendo a extração de uma única espécie química utilizando dados experimentais da literatura e comparado a outro modelo. Os resultados mostraram o modelo conseguiu representar de maneira satisfatória as curvas experimentais. Posteriormente, o modelo foi testado em cenários envolvendo a extração simultânea de duas espécies químicas apresentando boa concordância com os resultados experimentais da literatura.

O Capítulo 3 abordou um estudo experimental e teórico sobre o uso de resíduo de bauxita para a produção de agregados sintéticos. Foram avaliados parâmetros cinéticos das transformações de estado sólido a partir de um modelo cinético e para o estudo da sinterização de uma pelota foi construída uma unidade experimental para avaliar a perda de massa do material com o aumento da temperatura. Foram testadas algumas composições de matérias-primas e, baseado nos resultados obtidos, parâmetros como massa específica e absorção de água podem ser controladas conforme a aplicação.

Com isso, esses estudos exemplificam como a integração de abordagens teóricas e experimentais combinadas podem proporcionar um melhor entendimento e controle do processo possibilitando trazer a implementação de melhorias significativas em processos industriais e ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ambientalmente responsáveis.

APÊNDICE I – PROPOSTA DE MODELO MATEMÁTICO PARA O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

MODELO MATEMÁTICO Modelo físico conceitual

A Figura I.1 apresenta o modelo físico conceitual de uma pelota composta por RB-S-A que sofrerá reações de estado sólido durante o processo de sinterização. A energia dissipada pelas resistências elétricas no forno será transferida para a superfície da partícula por convecção e irradiação. A energia recebida pela partícula, será transferida no meio poroso por difusão e convecção. Sendo assim, à medida que a temperatura da partícula for aumentando, as reações de estado sólido se iniciarão (consumindo e gerando diferentes espécies) o que levará a uma variação de pressão devido a formação de gases que serão responsáveis pela formação de poros em seu interior.

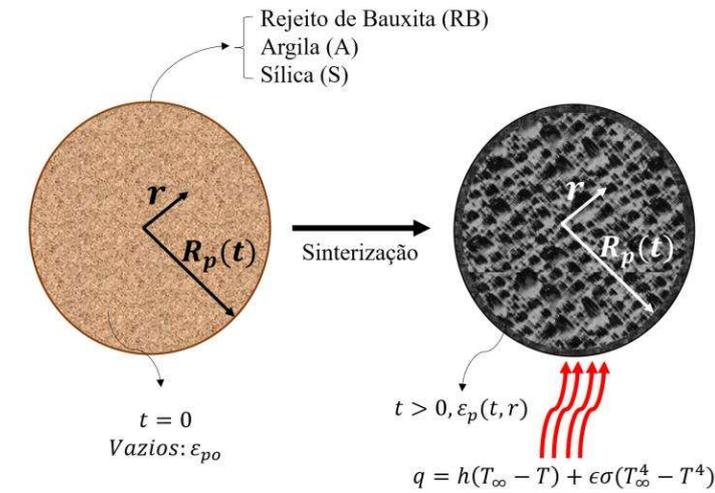


Figura I.1 – Modelo físico conceitual do modelo de sinterização.

Modelo de Transferência de Calor e Massa

O objetivo do desenvolvimento do modelo é determinar as composições das fases no sólido sinterizado (Concentração das fases: vítreas, mulita primária e mulita secundária) para relacionar com os resultados das análises de FRX, MEV, MEA e tensão de ruptura.

Observa-se que poucos trabalhos são encontrados na literatura com vistas a modelar os fenômenos de transferência de calor e massa acoplados com as reações de estado sólido na sinterização de materiais. Teklay *et al.* [1], apresenta um modelo de transferência de calor

e massa para investigar a calcinação de partículas simples de argila e não de uma massa de partículas. Acierno *et al.* [2] apresenta um modelo de transporte para estudar as transformações de materiais no processamento por micro-ondas. Em particular, um modelo baseado no balanço de energia 1D transiente foi adotada para descrever o aquecimento do corpo em uma cavidade. No balanço de energia, um termo cinético foi introduzido para levar em consideração o calor liberado ou absorvido devido à reação química.

A proposta deste modelo é complexa pela grande quantidade de reações do estado sólido envolvidas e por se tratar de um corpo de prova composto de inúmeras partículas agregadas de Resíduo de Bauxita, Argila e Sílica. Para desenvolver o modelo de sinterização vamos estabelecer o seguinte conjunto de hipóteses:

- a) A partícula é considerada esférica com composição homogênea;
- b) O processo de aquecimento da superfície da esfera é uniforme;
- c) Com a hipótese “b” pode-se assumir que os processos de transporte de calor e massa são 1D (radial) – transiente;
- d) Em função da geração de gases durante as reações de estado sólido, pode ocorrer expansão do volume da partícula;
- e) A Porosidade da partícula varia com a pressão e concentração dos gases formados durante as reações de estado sólido;
- f) Admitir Gás ideal para espécies individuais e mistura de gases;
- g) Considerar equilíbrio térmico local entre diferentes fases dentro da partícula;
- h) A velocidade dos gases no interior da partícula será dada pela lei de Darcy [3];
- i) Na fase sólida a difusão de espécies é negligenciada, de modo que a taxa de variação da concentração das espécies se dá pelo consumo ou formação nas reações de estado sólido;
- j) Na fase gasosa a difusão de massa por efeito do gradiente de temperatura (efeito Soret) é negligenciado;
- k) Embora, na mistura de Rb-S-A, se tenham muitos componentes químicos vamos assumir que apenas os materiais de partida listados na Tabela I.1 são suficientes para representar as transformações que ocorrem;
- l) Considerar que todas as reações de estado sólido são elementares;
- m) Na mistura o Fe apresenta-se nas formas de hematita e goethita, entretanto para efeito de análise vamos considerar nos materiais de partida que todas as fases são consideradas como goethita;
- n) Por hipótese vamos admitir que as transformações de estado sólido são dadas pelas reações apresentadas na Tabela I.3.

Proposta do modelo de sinterização

A Tabela I.1 apresenta os compostos que irão sofrer transformação durante o processo de sinterização do agregado. Essas são as principais fases presentes na composição das matérias-primas para produção do agregado. Além deles, estão presentes também os compostos que irão ser formados ou consumidos durante o processo. Inicialmente, para efeito de cálculo, a água está sendo considerada como fase sólida (incluída na fase sólida por adsorção ou ligação) no problema.

Tabela I.1 – Materiais de partida, formados ou consumidos na fase sólida.

Materiais de Partida – Fase Sólida			
Componente “i”	Nome	Fórmula Química	Conc. mássica
1	Água	$H_2O_{(l)}$	ρ_{s1}
2	Sodalita	$Na_8(Al_6Si_6O_{24})_{(s)}$	ρ_{s2}
3	Gibbsita	$Al(OH)_{3(s)}$	ρ_{s3}
4	Sílica livre	SiO_2	ρ_{s4}
5	Goethita	$FeO(OH)_{(s)}$	ρ_{s5}
6	Calcita	$CaCO_{3(s)}$	ρ_{s6}
7	Hidróxido de Sódio	$Na(OH)$	ρ_{s7}
Materiais Formados ou Consumidos – Fase Sólida			
8	Alumina	$Al_2O_{3(s)}$	ρ_{s8}
9	Hematita	$Fe_2O_{3(s)}$	ρ_{s9}
10	Óxido de Cálcio	$CaO_{(s)}$	ρ_{s10}
11	Óxido de Sódio	$Na_2O_{(s)}$	ρ_{s11}
12	Nefelina	$Na_2(Al_2Si_2O_8)$	ρ_{s12}
13	Mulita Primária	$2Al_2O_3.SiO_2$	ρ_{s13}
14	Mulita secundária	$3Al_2O_3.2SiO_2$	ρ_{s14}
15	Vidro 1	V_1	ρ_{s15}
16	Vidro 2	V_2	ρ_{s16}
17	Vidro 3	V_3	ρ_{s17}

Na tabela I.2 são apresentados os compostos gasosos formados durante as reações de estado sólidos. Para esta proposta será considerada vapor de água, dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio como parte constituinte da fase gasosa.

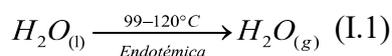
Tabela I.2 – Materiais formados na fase gasosa.

Materiais Formados - Fase Gasosa			
Componente “j”	Nome	Fórmula	Conc. mássica
1	Água	$H_2O_{(g)}$	ρ_{g1}
2	Dióxido de Carbono	$CO_{2(g)}$	ρ_{g2}
3	Oxigênio	$O_{2(g)}$	ρ_{g3}
4	Nitrogênio	$N_{2(g)}$	ρ_{g4}

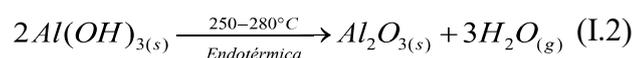
A Tabela I.3 apresenta as principais reações de estado sólido admitidas durante cada intervalo de temperatura. Algumas delas tomadas como hipótese, como a formação vítrea, pois trata-se de um material composto por vários minerais que irão reagir e formar diferentes tipos de vidros.

Tabela I.3 – Principais reações de estado sólido na sinterização do agregado sintético.

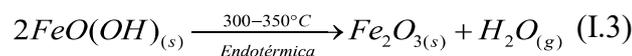
Reação de mudança de fase da água residual ou de cristalinidade



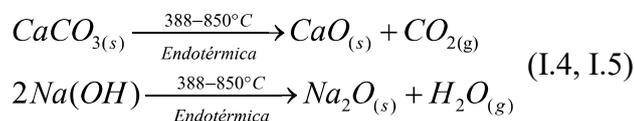
Transformação térmica da Gibbsita



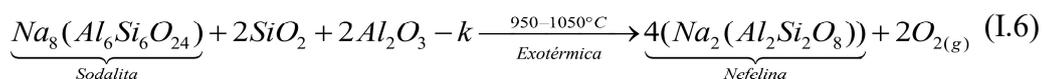
Transformação térmica da Goethita



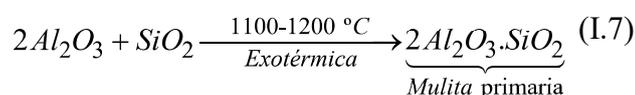
Transformação térmica da Calcita e Hidróxido de Sódio



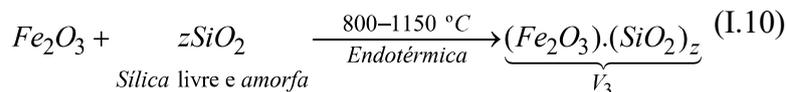
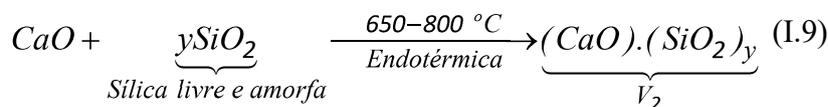
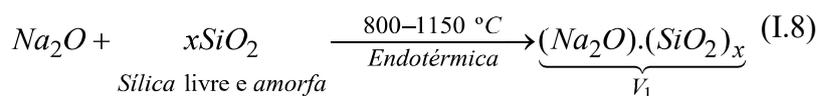
Transformação térmica da Nefelina



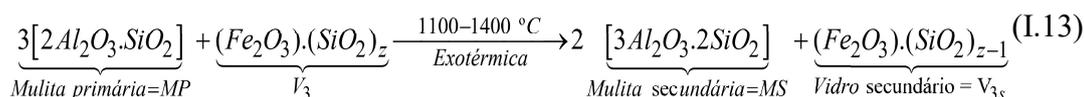
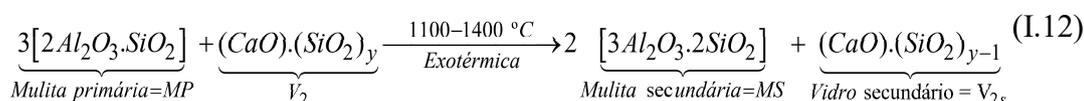
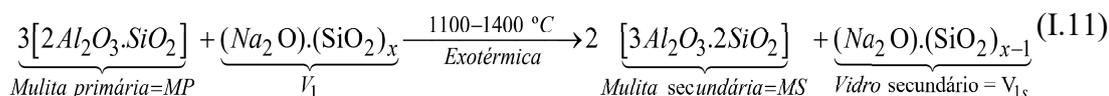
Transformação térmica da Mulita Primária



Formação da Fase Vítrea



Formação da Mulita Secundária



Partindo-se da hipótese (I), as taxas das reações elementares são apresentadas pelas equações conforme a Tabela I.4:

Tabela I.4 – Cinéticas de reações elementares.

Reação de mudança de fase da água residual ou de cristalinidade

$$R_{s1} = R_{H_2O(l)} = K_1 \rho_{s1(l)}; \quad R_{H_2O(g)} = R_{H_2O(l)} \quad (\text{I.14, I.15})$$

Transformação térmica da Gibbsita

$$R_{s2} = R_{\text{Al(OH)}_{3(s)}} = K_2 \rho_{s3(s)}^2; \quad R_{\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}} = \frac{1}{2} R_{\text{Al(OH)}_{3(s)}}; \quad R_{H_2O(g)} = \frac{3}{2} R_{\text{Al(OH)}_{3(s)}} \quad (\text{I.16-I.18})$$

Transformação térmica da Goethita

$$R_{s3} = R_{\text{FeO(OH)}_{(s)}} = K_3 \rho_{s5(s)}^2; \quad R_{\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}} = \frac{1}{2} R_{\text{FeO(OH)}_{(s)}}; \quad R_{H_2O(g)} = \frac{1}{2} R_{\text{FeO(OH)}_{(s)}} \quad (\text{I.19-I.21})$$

Transformação térmica da Calcita e Hidróxido de Sódio

$$R_{s4} = R_{\text{Calcita}} = K_4 \rho_{s6(s)}; \quad R_{\text{CaO}} = R_{\text{Calcita}}; \quad R_{\text{CO}_2} = R_{\text{Calcita}} \quad (\text{I.22-I.24})$$

$$R_{s5} = R_{Na(OH)} = K_5 \rho_{s7(s)}^2; \quad R_{Na_2O} = \frac{R_{Na(OH)}}{2}; \quad R_{H_2O} = \frac{R_{Na(OH)}}{2} \quad (I.25-I.27)$$

Transformação térmica da Nefelina

$$R_{s6} = R_{Sodalita} = K_6 \rho_{s2(s)} \rho_{s4(s)}^2 \rho_{s8(s)}^2; \quad \frac{R_{Sodalita}}{1} = \frac{R_{SiO_2}}{2} = \frac{R_{Al_2O_3}}{2} = \frac{R_{Nef}}{4} = \frac{R_{O_2(g)}}{2} \quad (I.28, I.29)$$

Transformação térmica da Mulita Primária

$$R_{s7} = R_{Kao} = K_7 \rho_{s8(s)}^2 \rho_{s4(s)}; \quad \frac{R_{Al_2O_3}}{2} = \frac{R_{SiO_2}}{1} = \frac{R_{Mulita1}}{1} \quad (I.30, I.31)$$

Formação da Fase Vítreo

$$R_{s8} = R_{Na_2O} = K_8 \rho_{s11(s)} \rho_{s4(s)}; \quad \frac{R_{Na_2O}}{1} = \frac{R_{SiO_2}}{1} = \frac{R_{V1}}{1}$$

$$R_{s9} = R_{CaO} = K_9 \rho_{s10(s)} \rho_{s4(s)}; \quad \frac{R_{CaO}}{1} = \frac{R_{SiO_2}}{1} = \frac{R_{V2}}{1} \quad (I.32-I.37)$$

$$R_{s10} = R_{Fe_2O_3} = K_{10} \rho_{s9(s)} \rho_{s4(s)}; \quad \frac{R_{Fe_2O_3}}{1} = \frac{R_{SiO_2}}{1} = \frac{R_{V3}}{1}$$

Formação da Mulita Secundária

$$R_{s11} = R_{MP} = K_{11} \rho_{s13(s)}^3 \rho_{s15(s)}; \quad \frac{R_{MP}}{3} = \frac{R_{V1}}{1} = \frac{R_{MS}}{2} = \frac{R_{V1s}}{1} \quad (I.38, I.39)$$

$$R_{s12} = R_{MP} = K_{12} \rho_{s13(s)}^3 \rho_{s16(s)}; \quad \frac{R_{MP}}{3} = \frac{R_{V2}}{1} = \frac{R_{MS}}{2} = \frac{R_{V2s}}{1} \quad (I.40, I.41)$$

$$R_{s13} = R_{MP} = K_{13} \rho_{s13(s)}^3 \rho_{s17(s)}; \quad \frac{R_{MP}}{3} = \frac{R_{V3}}{1} = \frac{R_{MS}}{2} = \frac{R_{V3s}}{1} \quad (I.42, I.43)$$

Balço de massa na fase gasosa

Baseado nas hipóteses (a, b e c) a equação da continuidade para a fase gasosa é dada da seguinte forma [3]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\varepsilon\rho_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon\rho_g u)}{\partial r} = R_g^m \\ t=0 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 \quad (\rho_g = 0) \\ r=0 \rightarrow \frac{\partial\varepsilon}{\partial r} = 0 \quad \left(\frac{\partial\rho_g}{\partial r} = 0\right) \end{array} \right. \quad (\text{I.44-I.46})$$

Sendo, ε é a porosidade do agregado, ρ_g é a concentração mássica do gás, u é a velocidade intersticial dos gases no meio poroso e R_g^m é a taxa geração de gases que ocorrem nas reações de estado sólido. Neste modelo a massa de gás é alterada devido a sua formação durante as reações de estado sólido. Sendo assim, a porosidade apresenta-se dentro do operador sendo função do tempo e do espaço, pois haverá variação de pressão durante o processo de sinterização, sendo esta responsável pela formação de poros no interior do material cerâmico.

Na Eq.(I.44) o campo de velocidade intersticial dos gases é dado pela Lei de Darcy [3] que em um fluxo unidirecional em um meio uniforme pode ser expresso como uma proporcionalidade entre a taxa de fluxo e a diferença de pressão da seguinte forma:

$$u = - \frac{K_p}{\mu_g} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (\text{I.47})$$

Nesta equação, K_p é a permeabilidade dos gases no meio poroso, $\partial P / \partial r$ é o gradiente de pressão na direção do fluxo, μ_g é a viscosidade dinâmica do gás (para efeito de cálculo será dada por uma relação de mistura dos constituintes da fase gasosa).

A permeabilidade dos gases será dada pela teoria do raio hidráulico de Carman-Kozeny [3] conforme a Eq.(I.48):

$$K_p = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \quad (\text{I.48})$$

Em que d_p é o diâmetro da partícula que compõe o meio e ε é a porosidade.

A pressão pode ser calculada pela equação dos gases ideais:

$$P(t,r) = \frac{\rho_g(t,r)R_g T(t,r)}{M} \quad (\text{I.49})$$

Sendo,

$$M = 1 / \left(\sum_{k=1}^{Ng} \frac{x_k}{M_k} \right); \text{ com } x_k = \rho_{gk} / \rho_g; \rho_g = \sum_{k=1}^{Ng} \rho_{gk} \quad (\text{I.50})$$

Nas Eqs. (I.49, I.50), \tilde{M} é o peso molecular médio, x_k é a fração mássica do gás k , ρ_{gk} concentração mássica do gás k e ρ_g é a massa específica do gás que será dada como o somatório de ρ_{gk} , R_g é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

As taxas de reações R_{gk}''' serão dadas pelo somatório das taxas individuais de reação de formação de gases (sendo estas reações de estado sólido) conforme a Eq. (I.51): Lembrando que o N_2 presente não é gerado nas reações de estado sólido, ele aparece por fazer parte da composição do ar.

$$R_g''' = \sum_{k=1}^{Ng-1} R_{gk}''' = R_{g1}''' + R_{g2}''' + R_{g3}''' \quad (\text{I.51})$$

Em que,

$$\begin{aligned} k=1 \rightarrow H_2O_{(g)} &\Rightarrow R_{g1}''' = (1-\varepsilon) \left[R_{s1} + \frac{3}{2}R_{s2} + \frac{1}{2}R_{s3} + \frac{1}{2}R_{s5} \right] \\ k=2 \rightarrow CO_{2(g)} &\Rightarrow R_{g2}''' = (1-\varepsilon)R_{s4} \\ k=3 \rightarrow O_{2(g)} &\Rightarrow R_{g3}''' = 2(1-\varepsilon)R_{s6} \end{aligned} \quad (\text{I.52-I.54})$$

Balço de massa na fase s3lida

O balanço de massa da fase s3lida é dado pela equação da continuidade [4] das espécies j dada por:

$$\frac{\partial \rho_{sj}}{\partial t} = -\nabla N_{sj} \pm R_{sj} \quad (\text{I.55})$$

Em que ρ_{sj} é a composição mássica da espécie j da fase sólida, ∇N_{sj} é o fluxo das espécies j da fase sólida e o R_{sj} são as taxas de reação química do componente j .

Considerando a hipótese (i) na qual assume-se que não haja fluxo das espécies na fase sólida, e que a taxa de variação de concentração se dá apenas pelo consumo ou formação das espécies, a Eq. (I.55) é reduzida a:

$$\frac{\partial \rho_{sj}}{\partial t} = \pm R_{sj}; \quad j = 1, \dots, 17 \quad (\text{I.56})$$

Com isso, a Eq. (I.56) pode ser escrita para cada espécie da Tabela I.4. Assim, as equações da continuidade para cada espécie, apresentam-se da seguinte forma conforme a Tabela I.5:

Tabela I.5 – Equações da continuidade para cada componente.

$\frac{\partial \rho_{s1}}{\partial t} = -R_{s1}$ <p>(I.57)</p>	$\frac{\partial \rho_{s15}}{\partial t} = R_{s8} - \frac{1}{3} R_{s11}$ <p>(I.71)</p>
$\frac{\partial \rho_{s2}}{\partial t} = -R_{s6}$ <p>(I.58)</p>	$\frac{\partial \rho_{s16}}{\partial t} = R_{s9} - \frac{1}{3} R_{s12}$ <p>(I.72)</p>
$\frac{\partial \rho_{s3}}{\partial t} = -R_{s2}$ <p>(I.59)</p>	$\frac{\partial \rho_{s17}}{\partial t} = R_{s10} - \frac{1}{3} R_{s13} \quad (\text{I.73})$
$\frac{\partial \rho_{s4}}{\partial t} = - \left[2R_{s6} + \frac{1}{2} R_{s7} + R_{s8} + R_{s9} + R_{s10} \right]$ <p>(I.60)</p>	<p>Com,</p>
$\frac{\partial \rho_{s5}}{\partial t} = -R_{s3}$ <p>(I.61)</p>	$R_{s1} = K_1 \rho_{s1}$ <p>(I.74)</p>
$\frac{\partial \rho_{s6}}{\partial t} = -R_{s4}$ <p>(I.62)</p>	$R_{s2} = K_2 \rho_{s3}^2$ <p>(I.75)</p>
	$R_{s3} = K_3 \rho_{s5}^2$ <p>(I.76)</p>

$\frac{\partial \rho_{s7}}{\partial t} = -R_{s5}$	$R_{s4} = K_4 \rho_{s6}$
(I.63)	(I.77)
$\frac{\partial \rho_{s8}}{\partial t} = \frac{1}{2} R_{s2} - 2R_{s6} - R_{s7}$	$R_{s5} = K_5 \rho_{s7}^2$
(I.64)	(I.78)
$\frac{\partial \rho_{s9}}{\partial t} = \frac{1}{2} R_{s3} - R_{s10}$	$R_{s6} = K_6 \rho_{s2} \rho_{s4}^2 \rho_{s8}^2$
(I.65)	(I.79)
$\frac{\partial \rho_{s10}}{\partial t} = R_{s4} - R_{s9}$	$R_{s7} = K_7 \rho_{s8}^2 \rho_{s4}$
(I.66)	(I.80)
$\frac{\partial \rho_{s11}}{\partial t} = \frac{1}{2} R_{s5} - R_{s8}$	$R_{s8} = K_8 \rho_{s11} \rho_{s4} \quad \dots\dots\dots$
(I.67)	(I.81)
$\frac{\partial \rho_{s12}}{\partial t} = 4R_{s6}$	$R_{s9} = K_9 \rho_{s10} \rho_{s4}$
(I.68)	$\dots\dots\dots(I.82)$
$\frac{\partial \rho_{s13}}{\partial t} = \frac{1}{2} R_{s7} - (R_{s11} + R_{s12} + R_{s13})$	$R_{s10} = K_{10} \rho_{s9} \rho_{s4}$
(I.69)	$\dots\dots\dots(I.83)$
$\frac{\partial \rho_{s14}}{\partial t} = \frac{2}{3} (R_{s11} + R_{s12} + R_{s13})$	$R_{s11} = K_{11} \rho_{s13}^3 \rho_{s15}$
(I.70)	(I.84)
	$R_{s12} = K_{12} \rho_{s13}^3 \rho_{s16}$
	(I.85)
	$R_{s13} = K_{13} \rho_{s13}^3 \rho_{s17}$
	(I.86)
	Condições Iniciais:
	$t = 0 \rightarrow \begin{cases} \rho_{si} = \rho_{si}^0, & (i = 1, \dots, 7) \\ \rho_{si} = 0, & (i = 8, \dots, 17) \end{cases}$
	(I.87)

Modelo de Transferência de Calor e Massa na partícula

a) Modelo de Transferência de Calor

Assumindo que exista um equilíbrio térmico local em que $T = T_s = T_g$, na qual T_s e T_g representam as temperaturas das fases sólidas e fluidas, respectivamente. Assumindo-se também que a condução de calor das fases sólidas e gasosa ocorram em paralelo, de modo que não haja transferência de calor de uma fase para outra. A transferência de calor em meios porosos pode ser apresentada nas fases sólida Eq.(I.88) e fluida Eq.(I.89) das seguintes formas [3]:

$$(1 - \varepsilon)(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) + G_s''' \quad (\text{I.88})$$

$$\varepsilon(\rho C_p)_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + (\rho C_p)_g v \cdot \nabla T_g = \varepsilon \nabla \cdot (k_g \nabla T_g) + G_g''' \quad (\text{I.89})$$

Em que C_{p_s} é o calor específico da fase sólida, C_{p_g} é o calor específico a pressão constante da fase gasosa, k é a condutividade térmica, $-k_s \nabla T_s$ é o fluxo de calor condutivo através da fase sólida, sendo $\nabla \cdot (k_s \nabla T_s)$ a taxa de condução de calor em um volume unitário do sólido, G''' é o termo de geração de calor. Na Eq.(I.89) aparece também um termo convectivo ($v \cdot \nabla T_g$) que é a taxa de mudança de temperatura no volume elementar que multiplicado ao termo $(\rho_g C_p)_g$ representa a taxa de variação de energia térmica, por unidade de volume de fluido, devido a convecção.

Considerando uma pelota esférica (hipótese a) e que a transferência de calor ocorra no sentido radial (hipótese c), as Eqs. (I.88, I.89) podem ser reduzidas a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[C_{Tef}(\varepsilon, \rho_s, \rho_g) T \right] + \frac{\partial}{\partial r} (\varepsilon \rho_g C_{p_g} u T) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 k_{ef} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + G''' \quad (\text{I.90})$$

Com,

$$G''' = (1 - \varepsilon) \sum_{j=1}^{n=13} R_{sj} \Delta H_j \quad (I.91 - I.93)$$

$$C_{Tef}(\varepsilon, \rho_s, \rho_g) = \varepsilon \rho_g C_{p_g} + (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p_s}$$

$$k_{ef}(\varepsilon, \rho_g, T) = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon) k_s$$

b) Modelo de Transferência de Massa para a fase gasosa

Partindo-se da equação da conservação de massa para espécies químicas [4-6] representada pela Eq. (I.94):

$$\frac{\partial(\rho_i)}{\partial t} = -\nabla \tilde{N}_i + R_i''' \quad (I.94)$$

Sendo $\partial(\rho_i)/\partial t$ a taxa de variação da concentração de massa da espécie i com o tempo, $\nabla \tilde{N}_i$ o gradiente do fluxo e R_i''' representa a taxa de reação. O gradiente do fluxo é representado pela Eq. (I.95):

$$\nabla N_i = \nabla(\rho_i v) + \nabla J_i \quad (I.95)$$

Em que $\nabla(\rho_i v)$ representa o gradiente do fluxo convectivo e ∇J_i o gradiente do fluxo difusivo.

Logo, substituindo a Eq. (I.95) em (I.94):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho_i v) = -\nabla J_i + R_i''' \quad (I.96)$$

Como só há mobilidade na fração de vazios do agregado (ε), a Eq. (I.96) é representada da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_{gi}) + \underbrace{\frac{\partial}{\partial r}(\varepsilon \rho_{gi} u)}_I = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \varepsilon D_{ig} \frac{\partial \rho_{gi}}{\partial r} \right]}_{II} + R_{gi}''', \quad (i=1, \dots, 4), \text{ com } R_{g4}''' = 0 \quad (I.97)$$

Sendo (I) a contribuição difusiva e (II) a convectiva da Eq. (I.97), com:

$$\begin{aligned}
i = 1 \rightarrow H_2O_{(g)} &\Rightarrow R_{g1}''' = (1 - \varepsilon) \left[R_{s1} + \frac{3}{2} R_{s2} + \frac{1}{2} R_{s3} + \frac{1}{2} R_{s5} \right] \\
i = 2 \rightarrow CO_{2(g)} &\Rightarrow R_{g2}''' = (1 - \varepsilon) R_{s4} \\
i = 3 \rightarrow O_{2(g)} &\Rightarrow R_{g3}''' = 2(1 - \varepsilon) R_{s6}
\end{aligned} \tag{I.98 - I.100}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$t = 0 \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_0; \quad \rho_g = \rho_{g30} + \rho_{g40}; \quad \rho_{sj} = \rho_{sj0} \quad (j = 1 \dots 13); \\ T = T_0; \quad \rho_{g1} = \rho_{g2} = 0; \quad \rho_{g3} = \rho_{g30}; \quad \rho_{g4} = \rho_{g40} \end{cases} \tag{I.101-I.107}$$

$$r = 0 \Rightarrow \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial \rho_{gi}}{\partial r} = 0 \tag{I.108}$$

Parte da energia dissipada pela resistência elétrica atingirá a pelota (agregado) e outra aquecerá o ambiente interno do forno. Por sua vez, este ambiente trocará calor com a pelota por convecção (I) e radiação (II).

$$r = R_p(t) \rightarrow \begin{cases} -k_{ef} \frac{\partial T}{\partial r} = \underbrace{h_m(T - T_\infty)}_I + \underbrace{\xi \sigma (T^4 - T_\infty^4)}_{II} + q''(t) \\ -\varepsilon D_{ig} \frac{\partial \rho_{gi}}{\partial r} + \varepsilon \rho_{gi} u = h_m (\rho_{gi} - \rho_{gi\infty}), \quad (i = 1, \dots, 4) \end{cases} \tag{I.109, I.110}$$

Com,

$$q''(t) = \varphi P_{diss}(t); \quad P_{diss}(t) = R_{resist} I^2(t); \quad \varphi = \sigma_{abs} F_{c-p} \tag{I.111 - I.113}$$

Grupos adimensionais

As Eqs. (I.114-I.123) apresentam algumas definições e a Eq. (I.124) os grupos adimensionais:

a) Definições

$$\begin{aligned}
 t_c &= \frac{R_0^2}{\alpha_0}; \quad \alpha_0 = \frac{k_{ef0}}{\mathbb{C}_{T_{ef0}}}; \quad k_{ef0} = [\varepsilon k_g + (1-\varepsilon)k_s]_{t=0}; \quad \tilde{M}_0 = 1 / \left(\frac{x_{30}}{M_3} + \frac{x_{40}}{M_4} \right); \\
 K_{p_0} &= \frac{d_p^2 \varepsilon_0^3}{\beta(1-\varepsilon_0)^2}; \quad \mathbb{C}_{T_{ef0}} = [\varepsilon \rho_g C p_g + (1-\varepsilon) \rho_s C p_s]_{t=0}; \quad (I.114 - I.123) \\
 \rho_{g_0} &= \rho_g|_{t=0} = \frac{P_0 \tilde{M}_0}{R_g T_0}; \quad \mu_{g_0} = \mu_g|_{t=0}; \quad m_k = M_k / \tilde{M}_0; \\
 \rho_{s_0} &= \sum_{i=1}^7 \rho_{s_i}^0; \quad \frac{D_{ig}}{D_{ig_0}} = \tilde{D}_g = \frac{1}{P} \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{1,75};
 \end{aligned}$$

b) Grupos adimensionais

$$\begin{aligned}
 \phi &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}; \quad \theta = \frac{T}{T_{\max}}; \quad \theta_\infty = \frac{T_\infty}{T_{\max}}; \quad \theta_0 = \frac{T_0}{T_{\max}}; \quad x_i = \frac{\rho_{gi}}{\rho_{g_0}}, \quad (i=1, \dots, 4); \\
 x_{i_\infty} &= \frac{\rho_{gi_\infty}}{\rho_{g_0}}, \quad (i=1, \dots, 4); \quad \tilde{D}_g = \frac{D_{ig}}{D_{ig_0}}; \quad Bi = \frac{hR_0}{k_{ef0}}; \quad Bim_i = \frac{h_m R_0}{D_{ig_0}}, \quad (i=1, \dots, 4); \\
 X_g &= \frac{\rho_g}{\rho_{g_0}}; \quad w_{si} = \frac{\rho_{si}}{\rho_{s_0}} \quad (i=1, \dots, 17); \quad \tilde{P} = \frac{P}{P_0}; \quad \tilde{\mu} = \frac{\mu_g}{\mu_{g_0}}; \quad \tilde{K}_p = \frac{K_p}{K_{p_0}}; \\
 \varphi_0 &= \frac{K_{p_0} P_0}{\alpha_0 \mu_{g_0}}; \quad \lambda = \frac{\rho_{s_0}}{\rho_{g_0} \varepsilon_0}; \quad \eta = \frac{r}{R_0}; \quad \eta_p(\tau) = \frac{R_p(t)}{R_0}; \quad \tau = \frac{t}{t_c}; \quad \tilde{K}_{ef} = \frac{k_{ef}}{k_{ef_0}}; \\
 \tilde{\mathbb{C}}_{T_{ef}} &= \frac{\mathbb{C}_{T_{ef}}}{\mathbb{C}_{T_{ef_0}}}; \quad \tilde{U} = \frac{ut_c}{R_0}; \quad \tilde{A}_s = A_s t_c; \quad \tilde{R}_g''' = \frac{t_c R_g'''}{\varepsilon_0 \rho_{g_0}}; \quad m = \frac{M}{\tilde{M}_0}; \quad \Delta \tilde{H}_j = \frac{\Delta H_j \rho_{s_0}}{\mathbb{C}_{T_{ef_0}} T_{\max}}; \quad (I.124) \\
 \tilde{\mathbb{C}}_{pg} &= \frac{\varepsilon_0 \rho_{g_0} C p_g}{\mathbb{C}_{T_{ef_0}}}; \quad \tilde{\mathbb{C}}_{ps} = \frac{\rho_{s_0} C p_s}{\mathbb{C}_{T_{ef_0}}}; \quad \tilde{k}_g = \frac{\varepsilon_0 k_g}{k_{ef_0}}; \quad \tilde{k}_s = \frac{k_s}{k_{ef_0}}; \quad \tilde{E}_s = \frac{E_s}{R_g T_{\max}}; \\
 \tilde{D}_{ig} &= \frac{D_{ig}}{D_{ig_0}} \quad (i=1, \dots, 4); \quad \gamma_i = \frac{D_{ig_0}}{\alpha_0}, \quad (i=1, \dots, 4); \quad Q'' = \frac{q'' R_0}{(k_{ef_0} T_{\max})}; \quad \xi = \frac{\xi \sigma R_0 T_{\max}^3}{k_{ef_0}}; \\
 \tilde{R}_{s_i} &= \frac{t_c R_{s_i}}{\rho_{s_0}}, \quad (i=1, \dots, 13); \quad \tilde{K}_1 = t_c K_1; \quad \tilde{K}_2 = t_c K_2 \rho_{s_0}; \quad \tilde{K}_3 = t_c K_3 \rho_{s_0}; \quad \tilde{K}_4 = t_c K_4; \\
 \tilde{K}_5 &= t_c K_5 \rho_{s_0}; \quad \tilde{K}_6 = t_c K_6 \rho_{s_0}^4; \quad \tilde{K}_7 = t_c K_7 \rho_{s_0}^2; \quad \tilde{K}_8 = t_c K_8 \rho_{s_0}; \quad \tilde{K}_9 = t_c K_9 \rho_{s_0}; \\
 \tilde{K}_{10} &= t_c K_{10} \rho_{s_0}; \quad \tilde{K}_{11} = t_c K_{11} \rho_{s_0}^3; \quad \tilde{K}_{12} = t_c K_{12} \rho_{s_0}^3; \quad \tilde{K}_{13} = t_c K_{13} \rho_{s_0}^3;
 \end{aligned}$$

Modelo em sua forma adimensionalizada

Adimensionalizando as equações do balanço de massa na fase gasosa:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(\phi X_g)}{\partial \tau} + \frac{\partial(\phi X_g \tilde{U})}{\partial \eta} = \tilde{R}_g''' \\ \tau = 0 \rightarrow \phi = 1; \quad X_g = 1 \\ \eta = 0 \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial X_g}{\partial \eta} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{I.125 - I.129})$$

Com,

$$\begin{aligned} \tilde{R}_g''' &= \sum_{k=1}^{Ng-1} \tilde{R}_{gk}''' = \tilde{R}_{g1}''' + \tilde{R}_{g2}''' + \tilde{R}_{g3}''' \\ k=1 \rightarrow H_2O_{(g)} &\Rightarrow \tilde{R}_{g1}''' = (1 - \varepsilon_0 \phi) \lambda \left[\tilde{R}_{s1} + \frac{3}{2} \tilde{R}_{s2} + \frac{1}{2} \tilde{R}_{s3} + \frac{1}{2} \tilde{R}_{s5} \right] \\ k=2 \rightarrow CO_{2(g)} &\Rightarrow \tilde{R}_{g2}''' = (1 - \varepsilon_0 \phi) \lambda \tilde{R}_{s4} \\ k=3 \rightarrow O_{2(g)} &\Rightarrow \tilde{R}_{g3}''' = 2(1 - \varepsilon_0 \phi) \lambda \tilde{R}_{s6} \end{aligned} \quad (\text{I.130 - I.133})$$

Sendo,

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= -\varphi_0 \frac{\tilde{K}_p}{\tilde{\mu}} \frac{\partial P}{\partial \eta}; \quad \tilde{K}_p = \frac{(1 - \varepsilon_0)^2 \phi^3}{(1 - \varepsilon_0 \phi)^2}; \quad \tilde{P}(\tau, \eta) = \frac{X_g(\tau, \eta) \theta(\tau, \eta)}{m(\tau, \eta) \theta_0}; \\ X_g &= \sum_{k=1}^{Ng} x_k(\tau, \eta); \quad m = 1 / \left(\sum_{k=1}^{Ng} \frac{x_k}{m_k} \right) \end{aligned} \quad (\text{I.134 - I.138})$$

Adimensionalizando as equações do balanço de massa na fase sólida:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial w_{s1}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s1}; & \frac{\partial w_{s2}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s6}; & \frac{\partial w_{s3}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s2}; \\
\frac{\partial w_{s4}}{\partial \tau} &= -\left[2\tilde{R}_{s6} + \frac{1}{2}\tilde{R}_{s7} + \tilde{R}_{s8} + \tilde{R}_{s9} + \tilde{R}_{s10}\right]; \\
\frac{\partial w_{s5}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s3}; & \frac{\partial w_{s6}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s4}; & \frac{\partial w_{s7}}{\partial \tau} &= -\tilde{R}_{s5}; \\
\frac{\partial w_{s8}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2}\tilde{R}_{s2} - 2\tilde{R}_{s6} - \tilde{R}_{s7}; & \frac{\partial w_{s9}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2}\tilde{R}_{s3} - \tilde{R}_{s10}; \\
\frac{\partial w_{s10}}{\partial \tau} &= \tilde{R}_{s4} - \tilde{R}_{s9}; & \frac{\partial w_{s11}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2}\tilde{R}_{s5} - \tilde{R}_{s8}; & \frac{\partial w_{s12}}{\partial \tau} &= 4\tilde{R}_{s6}; \\
\frac{\partial w_{s13}}{\partial \tau} &= \frac{1}{2}\tilde{R}_{s7} - (\tilde{R}_{s11} + \tilde{R}_{s12} + \tilde{R}_{s13}); & \frac{\partial w_{s14}}{\partial \tau} &= \frac{2}{3}(\tilde{R}_{s11} + \tilde{R}_{s12} + \tilde{R}_{s13}); \\
\frac{\partial w_{s15}}{\partial \tau} &= \tilde{R}_{s8} - \frac{1}{3}\tilde{R}_{s11}; & \frac{\partial w_{s16}}{\partial \tau} &= \tilde{R}_{s9} - \frac{1}{3}\tilde{R}_{s12}; & \frac{\partial w_{s17}}{\partial \tau} &= \tilde{R}_{s10} - \frac{1}{3}\tilde{R}_{s13};
\end{aligned} \tag{I.139 - I.155}$$

Com,

$$\begin{aligned}
\tilde{R}_{s1} &= \tilde{K}_1 w_{s1}; & \tilde{R}_{s2} &= \tilde{K}_2 w_{s3}^2; & \tilde{R}_{s3} &= \tilde{K}_3 w_{s5}^2; & \tilde{R}_{s4} &= \tilde{K}_4 w_{s6}; & \tilde{R}_{s5} &= \tilde{K}_5 w_{s7}; \\
\tilde{R}_{s6} &= \tilde{K}_6 w_{s2} w_{s4}^2 w_{s8}; & \tilde{R}_{s7} &= \tilde{K}_7 w_{s8}^2 w_{s4}; & \tilde{R}_{s8} &= \tilde{K}_8 w_{s11} w_{s4}; & \tilde{R}_{s9} &= \tilde{K}_9 w_{s10} w_{s4}; \\
\tilde{R}_{s10} &= \tilde{K}_{10} w_{s9} w_{s4}; & \tilde{R}_{s11} &= \tilde{K}_{11} w_{s13}^3 w_{s15}; & \tilde{R}_{s12} &= \tilde{K}_{12} w_{s13}^3 w_{s16}; & \tilde{R}_{s13} &= \tilde{K}_{13} w_{s13}^3 w_{s17};
\end{aligned} \tag{I.156}$$

I.168)

Com as seguintes condições iniciais:

$$\tau = 0 \rightarrow \begin{cases} w_{si} = w_{si}^0, & (i = 1, \dots, 7) \\ w_{si} = 0, & (i = 8, \dots, 17) \end{cases} \tag{I.169}$$

Adimensionalizando a equação da energia:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\tilde{C}_{Tef} \theta) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\phi X_g \tilde{C} p_g \tilde{U} \theta) = \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \tilde{k}_{ef} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) + \tilde{G}''' \tag{I.170}$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\phi x_i) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\phi x_i \tilde{U}) = \frac{\gamma_i}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta^2 \phi \tilde{D}_g \frac{\partial x_i}{\partial \eta} \right] + \tilde{R}_{gi}''', \quad (i = 1, \dots, 4), \text{ com } \tilde{R}_{g4}''' = 0 \tag{I.171}$$

Onde,

$$\tilde{G}''' = (1 - \varepsilon_0 \phi) \sum_{j=1}^{13} \tilde{R}_{sj} \Delta \tilde{H}_j; \quad \tilde{C}_{Tef} = \phi X_g \tilde{C}p_g + (1 - \varepsilon_0 \phi) w_s \tilde{C}p_s; \quad (\text{I.172 - I.175})$$

$$\tilde{k}_{ef} = \phi \tilde{k}_g + (1 - \varepsilon_0 \phi) \tilde{k}_s; \quad \tilde{D}_g = \frac{1}{P} \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^{1,75}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\tau = 0 \Rightarrow \begin{cases} \phi = 1; & X_g = 1; & x_1 = 0; & x_2 = 0; & x_3 = 0,23; & x_4 = 0,77 \\ \theta = \theta_0; & w_i = w_{i0} \quad (i = 1, \dots, 7); & w_i = 0 \quad (i = 8, \dots, 17) \end{cases} \quad (\text{I.176 - I.184})$$

$$\eta = 0 \Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial \eta} = \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \frac{\partial X_g}{\partial \eta} = \frac{\partial x_1}{\partial \eta} = \frac{\partial x_2}{\partial \eta} = \frac{\partial x_3}{\partial \eta} = \frac{\partial x_4}{\partial \eta} = 0 \quad (\text{I.185})$$

$$\eta = \eta_p \Rightarrow \begin{cases} -\tilde{k}_{ef} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = Bi(\theta - \theta_\infty) + \tilde{\xi}(\theta^4 - \theta_\infty^4) - Q'' \\ -\gamma_j \phi D_g \frac{\partial x_j}{\partial \eta} + \phi x_j \tilde{U} = \frac{\gamma_j Bim_j}{\varepsilon_0} (x_j - x_{j\infty}), \quad (j = 1, \dots, 4) \end{cases} \quad (\text{I.186, I.187})$$

$$\tau = 0 \Rightarrow \{ x_{1\infty} \cong 0; \quad x_{2\infty} = 0; \quad x_{3\infty} = 0,23; \quad x_{4\infty} = 0,77; \quad (\text{I.188 - I.191})$$

Com,

$$Q''(t) = \frac{q'' R_0}{k_{ef0} T_{\max}} = \frac{R_0}{k_{ef0} T_{\max}} \sigma_{abs} f_{(c-p)} R_{resist} I^2 \equiv Q''(\tau) \quad (\text{I.192})$$

NOMENCLATURA

Bi	Número de Biot
D_{ig}	Difusividade do componente i na fase gasosa
D_{ig}	Difusividade inicial do componente i na fase gasosa
d_p	Diâmetro da partícula que compõe o meio
h	Coefficiente convectivo de transporte de calor
k	Permeabilidade do meio
M	Peso molecular
P	Pressão
K_i	Constante cinética da reação i

\tilde{K}_i	Constante cinética da reação i adimensional
r	Coordenada radial
R_g	Constante universal dos gases
R_{si}	Cinética de reação química na fase sólida do componente i
R_{gi}	Cinética de reação química na fase gasosa do componente i
t	Tempo
t_c	Tempo característico
T	Temperatura
T_{max}	Temperatura máxima da cavidade do forno
w_{si}	Fração mássica da fase sólida adimensional do componente i
u	Velocidade intersticial dos gases no meio poroso
\tilde{U}	Velocidade intersticial dos gases no meio poroso adimensional
x_k	Fração mássica do gás k
X_g	Fração mássica do gás adimensional

Símbolos gregos

ϕ	Porosidade adimensional
ΔH	Energia liberada ou absorvida durante as reações de estado sólido
α	Difusividade térmica
ε	Porosidade da pelota
ρ_{gk}	Concentração mássica do gás k
ρ_g	Massa específica no gás
ρ_{g0}	Massa específica inicial no gás
ρ_{gi}	Composição mássica do componente i na fase gasosa
$\rho_{gi\infty}$	Composição mássica final do componente i na fase gasosa
ρ_{si}	Composição mássica do componente i na fase sólida
ρ_{s0}	Composição mássica inicial da fase sólida
μ_g	Viscosidade do gás
μ_{g0}	Viscosidade do gás inicial
η	Variável espacial adimensional
θ	Perfil de temperatura adimensional

θ_0	Temperatura inicial adimensional
τ	Variável temporal adimensional

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] A. Teklay, C. Yin, L. Rosendahl, M. Bøjer, Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study, *Cem. Concr. Res.* 61–62 (2014) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.002>.
- [2] D. Acierno, A.A. Barba, M. D’Amore, Heat transfer phenomena during processing materials with microwave energy, *Heat Mass Transf.* 40 (2004) 413–420. <https://doi.org/10.1007/s00231-003-0482-4>.
- [3] D.A. Nield, A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 3rd ed., Springer New York, New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5541-7>.
- [4] I. Tosun, *Fundamental Mass Transfer Concepts in Engineering Applications*, 1st editio, 2019.
- [5] M.A. Cremasco, *Difusão mássica*, São Paulo, 2019.
- [6] E.L. CUSSLER, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 3rd Editio, 2009.

APÊNDICE II – MODELO MATEMÁTICO PARA EXPANSÃO DO AGREGADO

Partindo-se da hipótese de que a pelota poderá sofrer variação de volume durante o tratamento térmico:

$$\frac{dm_t}{dt} = -h_m(\rho_g - \rho_{g\infty}) \Big|_{R_p}; \quad m_t = m_s + m_g \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{d(\tilde{m}_s + \tilde{m}_g)}{dt} = -h_m(\rho_g - \rho_{g\infty}) A_s \quad (\text{II.2})$$

$$\tilde{\varepsilon}(t) = \frac{\int_V \varepsilon dV}{\int_V dV} \quad (\text{II.3})$$

$$\begin{aligned} \tilde{m}_s &= \tilde{\rho}_s V_p (1 - \tilde{\varepsilon}); \quad \tilde{m}_g = \tilde{\rho}_g V_p \tilde{\varepsilon} \\ V_p &= \frac{4}{3} \pi R_p^3 = \frac{4}{3} \pi R_{p0}^3 \eta_p^3; \quad A_s = 4\pi R_p^2 = 4\pi R_{p0}^2 \eta_p^2 \end{aligned} \quad (\text{II.4-I.7})$$

$$\frac{d}{dt} (\tilde{\rho}_s V_p (1 - \tilde{\varepsilon}) + \tilde{\rho}_g V_p \tilde{\varepsilon}) = -h_m A_s (\rho_g - \rho_{g\infty}) \Big|_{R_p} \quad (\text{II.8})$$

$$\frac{d}{dt} \{V_p [\tilde{\rho}_s (1 - \tilde{\varepsilon}) + \tilde{\rho}_g V_p \tilde{\varepsilon}]\} = -h_m A_s (\rho_g - \rho_{g\infty}) \Big|_{R_p} \quad (\text{II.9})$$

Aplicando a regra do produto:

$$\{\tilde{\rho}_s (1 - \varepsilon) + \tilde{\rho}_g \tilde{\varepsilon}\} \frac{dV}{dt} + V_p \{\tilde{\rho}_s' (1 - \tilde{\varepsilon}) - \tilde{\rho}_s \tilde{\varepsilon}' + \tilde{\rho}_g' \tilde{\varepsilon} + \tilde{\rho}_g \tilde{\varepsilon}'\} = -h_m A_s (\rho_g - \rho_{g\infty}) \Big|_{R_p} \quad (\text{II.10})$$

Derivando a Eq. (II.6) e substituindo na Eq. (II.10):

$$\frac{dV_p}{dt} = 4\pi R_p^2 \frac{dR_p}{dt} \quad (\text{II.11})$$

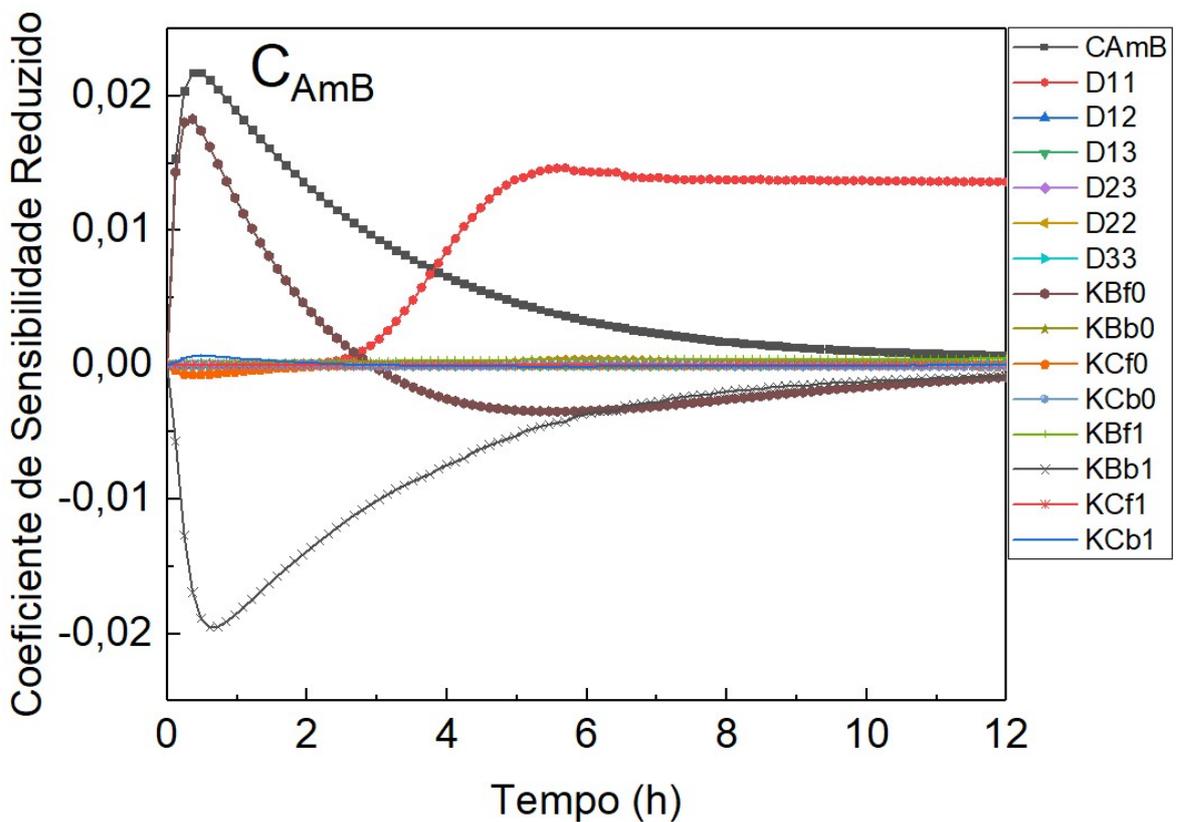
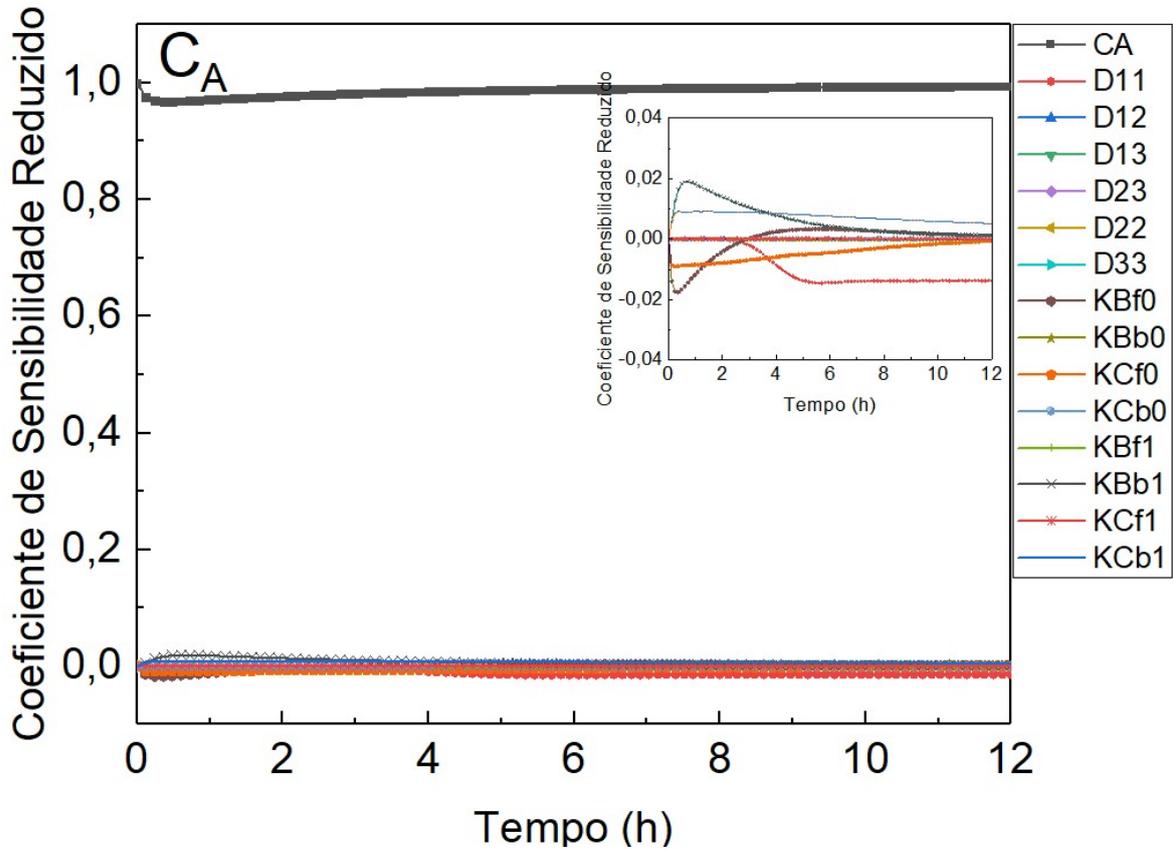
Substituindo a Eq. (II.7) e Eq. (II.11) na Eq. (II.10):

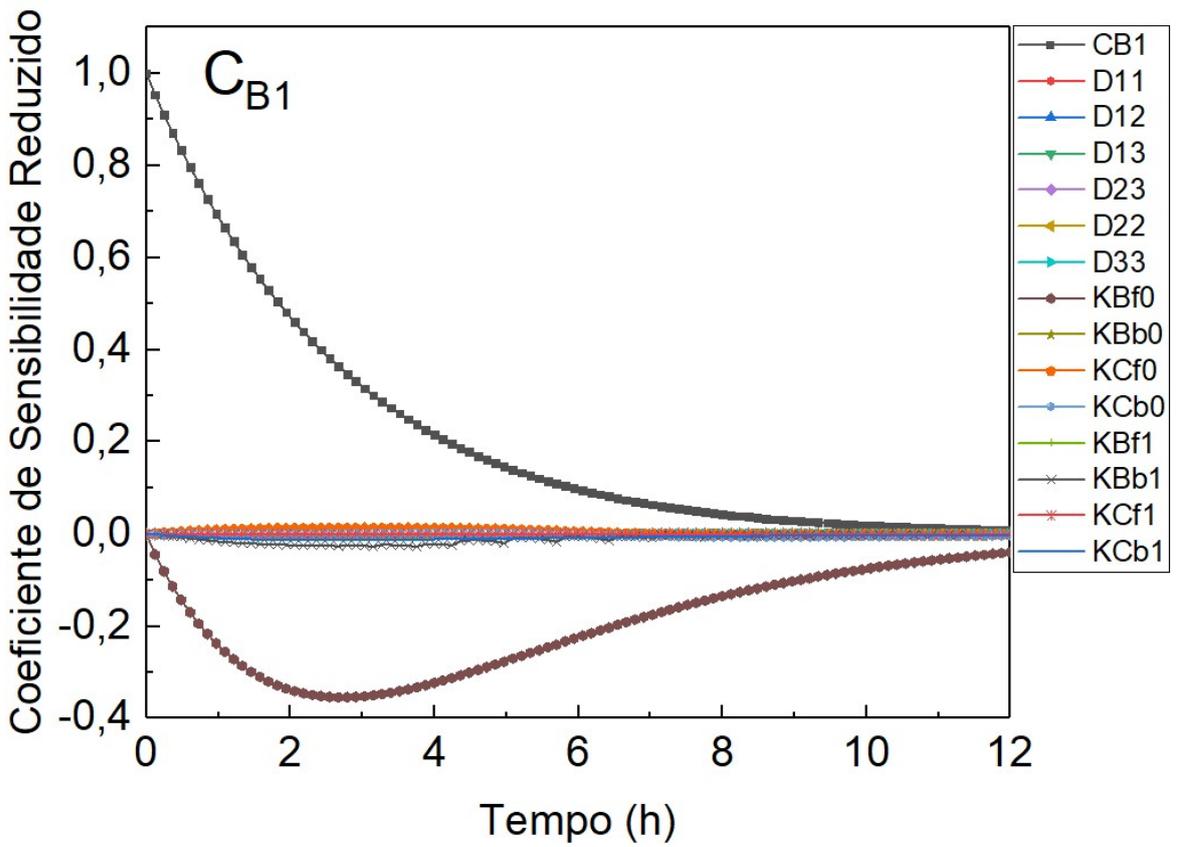
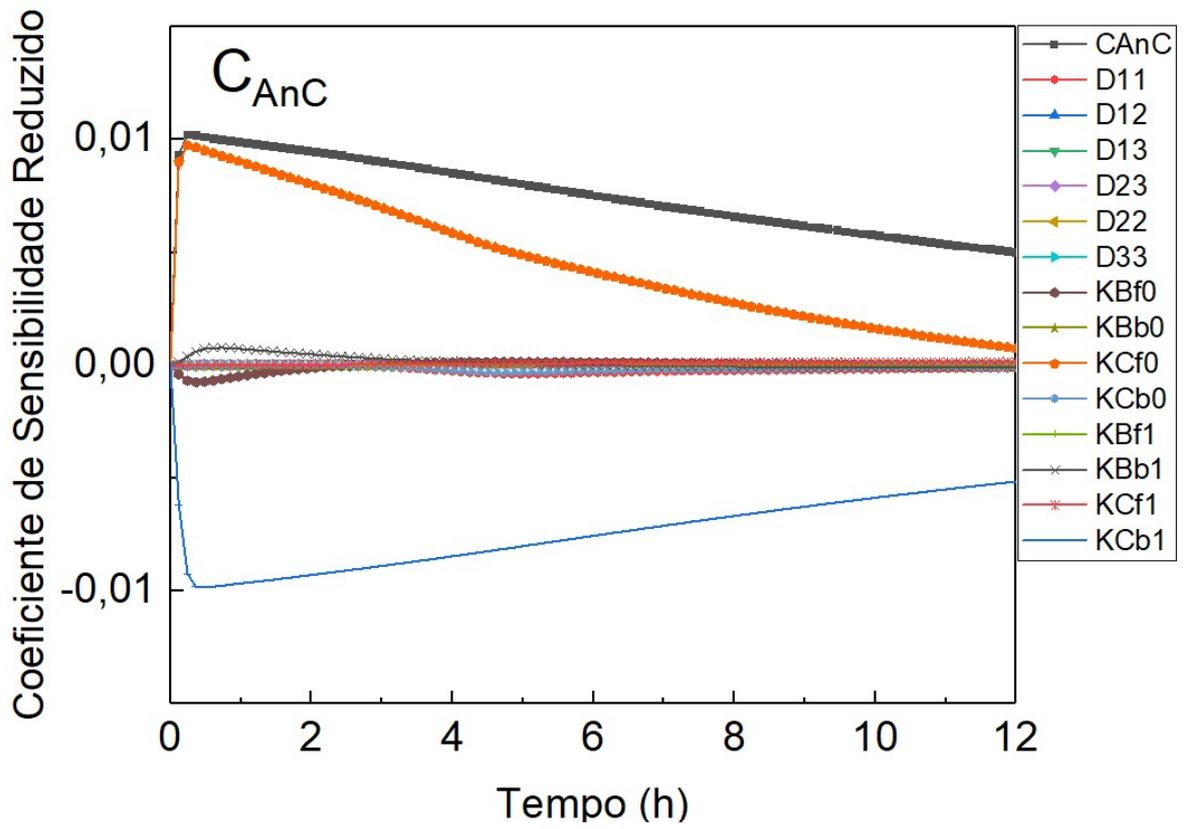
$$\{\rho_s(1-\tilde{\varepsilon}) + \tilde{\rho}_g \tilde{\varepsilon}\} 4\pi R_p^2 \frac{dR_p}{dt} + 4\pi R_p^3 \{(1-\tilde{\varepsilon})\tilde{\rho}_s' + \varepsilon\tilde{\rho}_g' + \tilde{\varepsilon}'(\tilde{\rho}_g - \tilde{\rho}_s)\} = -h_m 4\pi R_p^2 (\tilde{\rho}_g - \tilde{\rho}_{g^\infty}) \Big|_{R_p} \quad (\text{II.12})$$

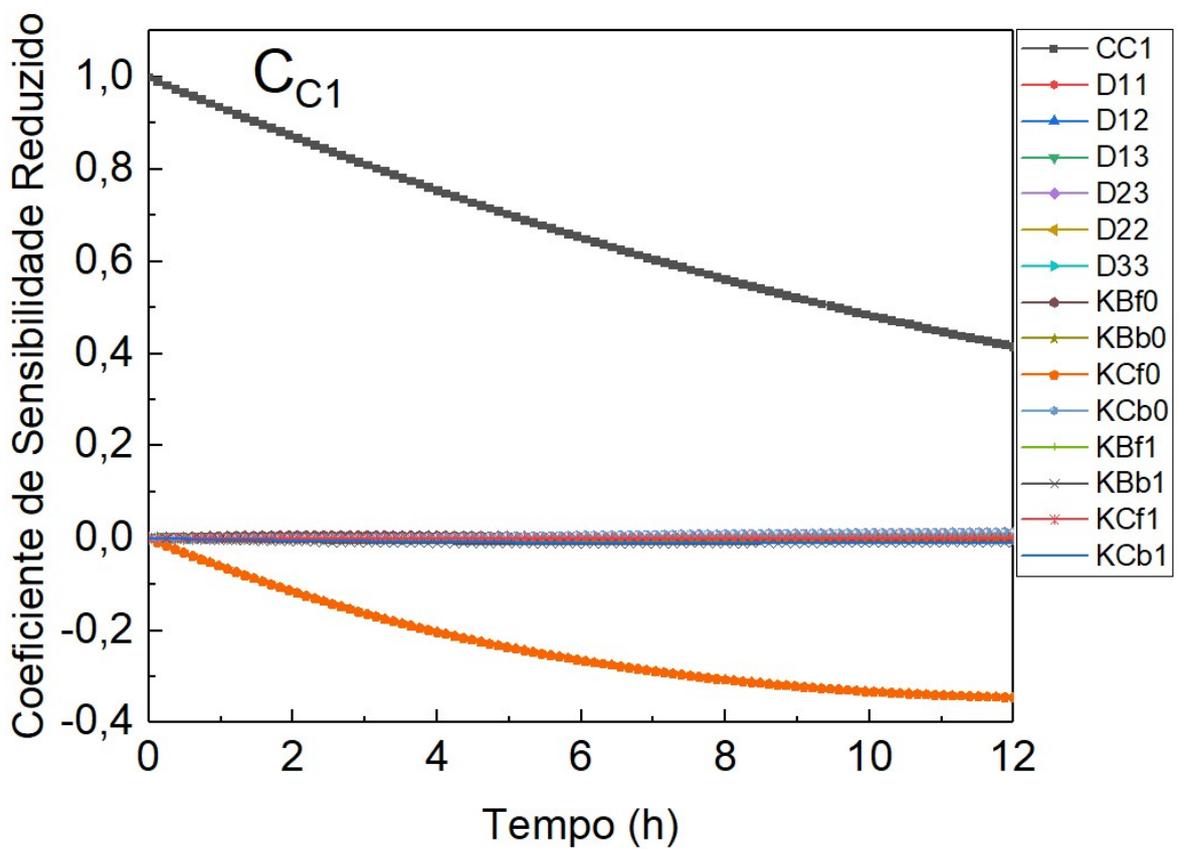
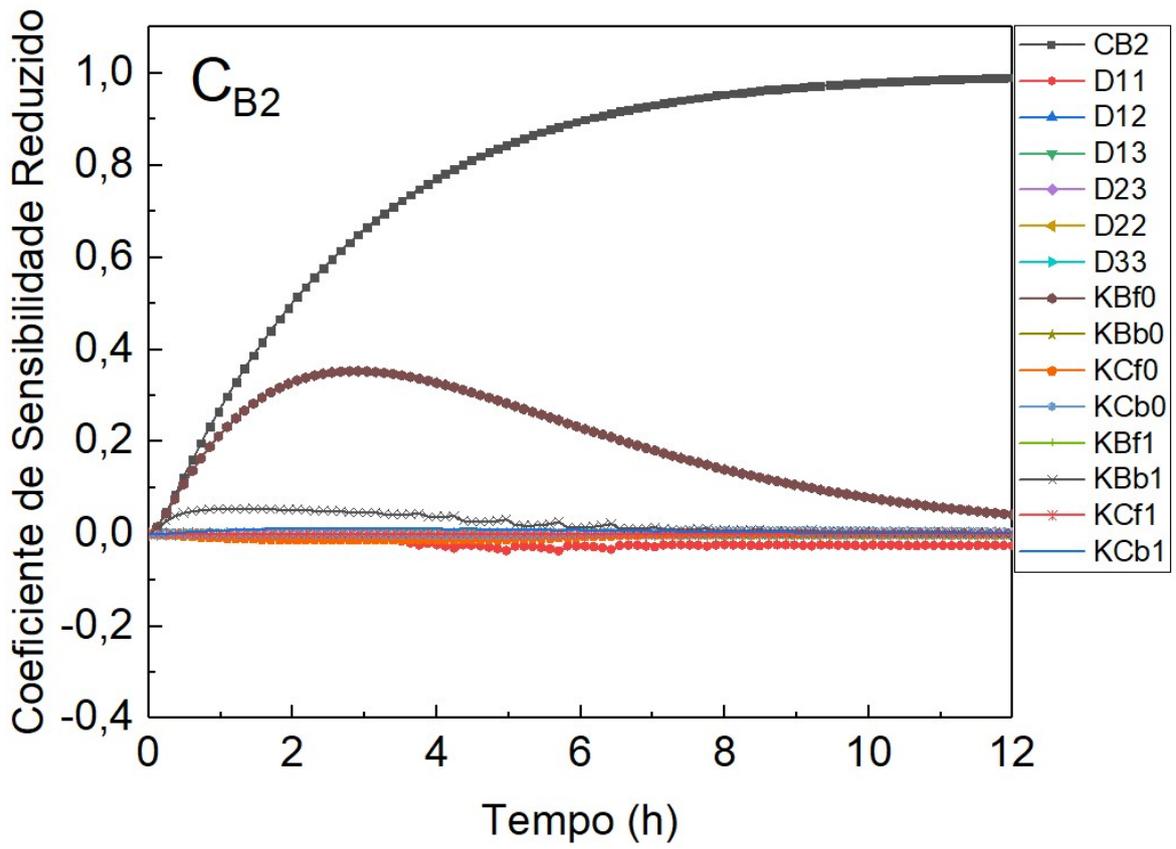
$$\left\{ \begin{array}{l} \{\rho_s(1-\tilde{\varepsilon}) + \tilde{\rho}_g \tilde{\varepsilon}\} \frac{dR_p}{dt} + R_p \{(1-\tilde{\varepsilon})\tilde{\rho}_s' + \varepsilon\tilde{\rho}_g' + \tilde{\varepsilon}'(\tilde{\rho}_g - \tilde{\rho}_s)\} = -h_m (\rho_g - \rho_{g^\infty}) \Big|_{R_p} \\ t=0 \quad \rightarrow \quad R_p = R_{p0} \end{array} \right. \quad (\text{II.13})$$

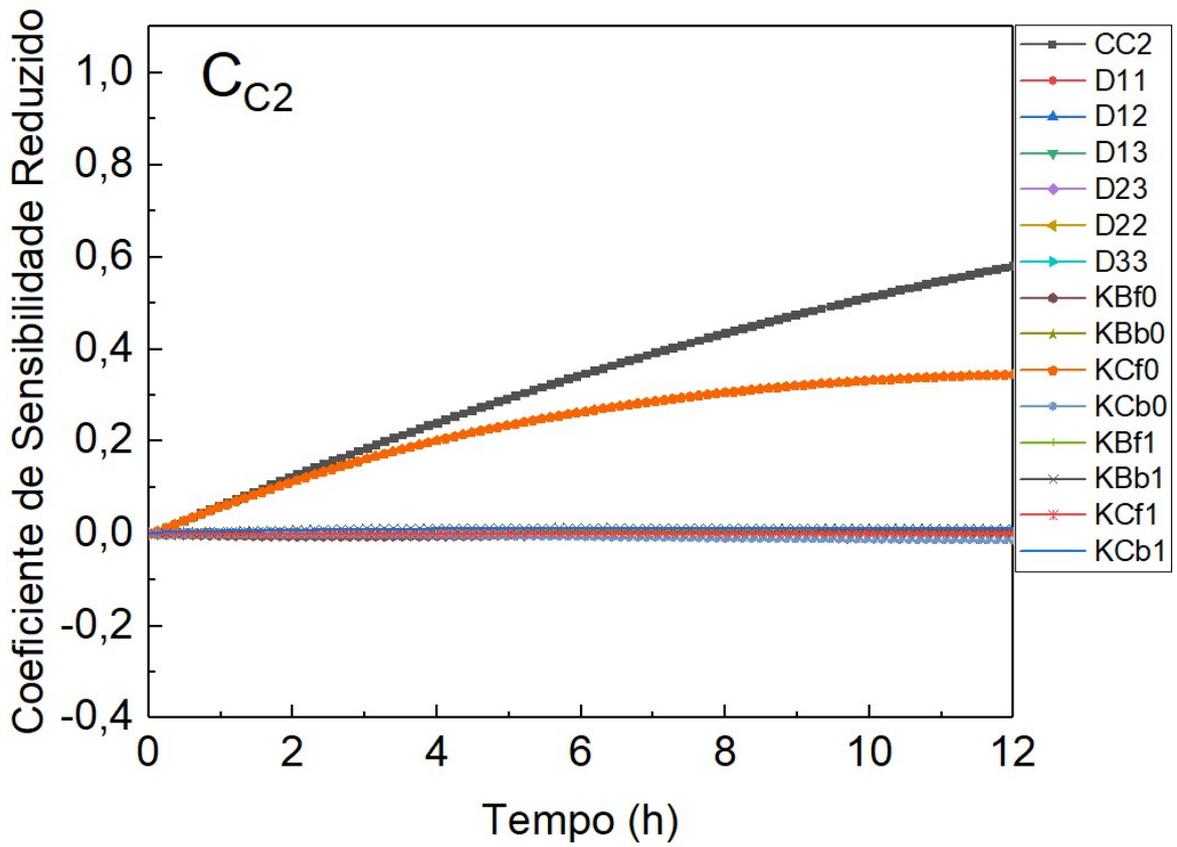
APÊNDICE III – COEFICIENTES DE SENSIBILIDADE REDUZIDO

CASO 1 – Duan *et al.*[55]:

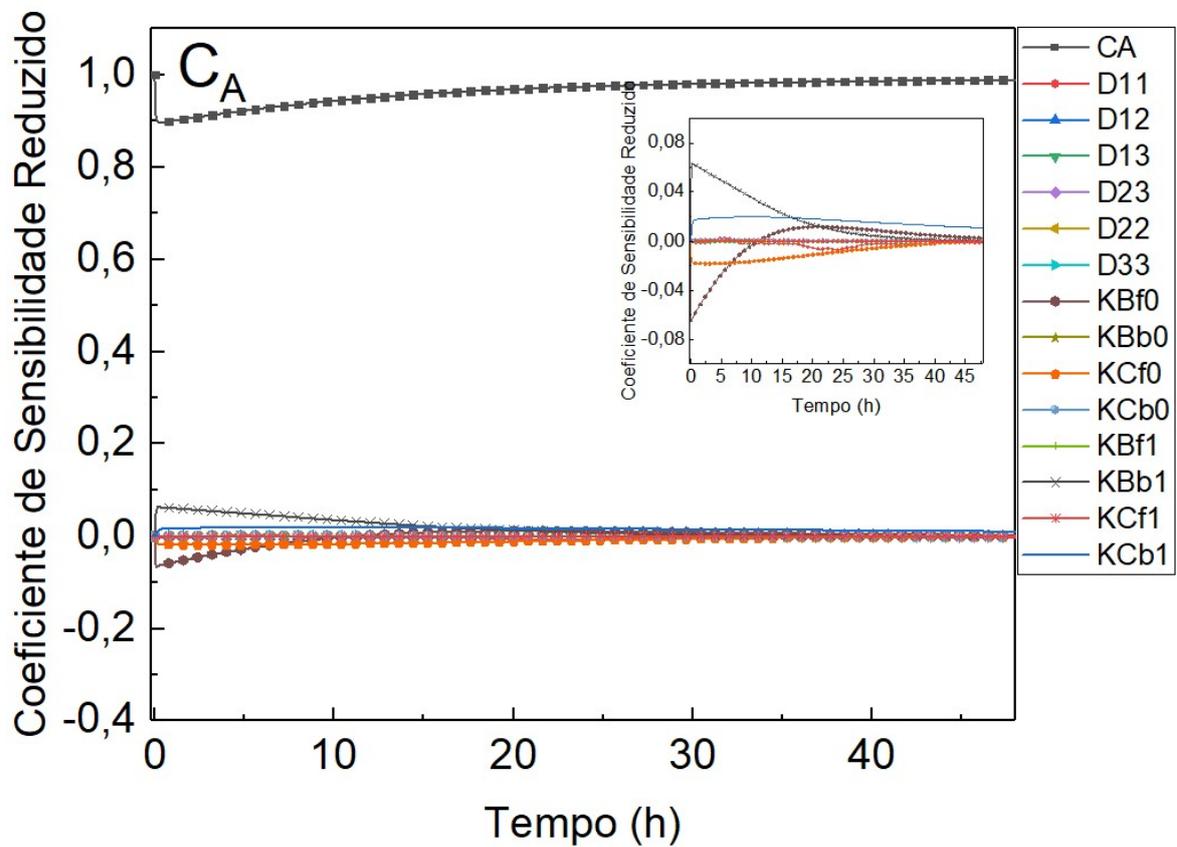


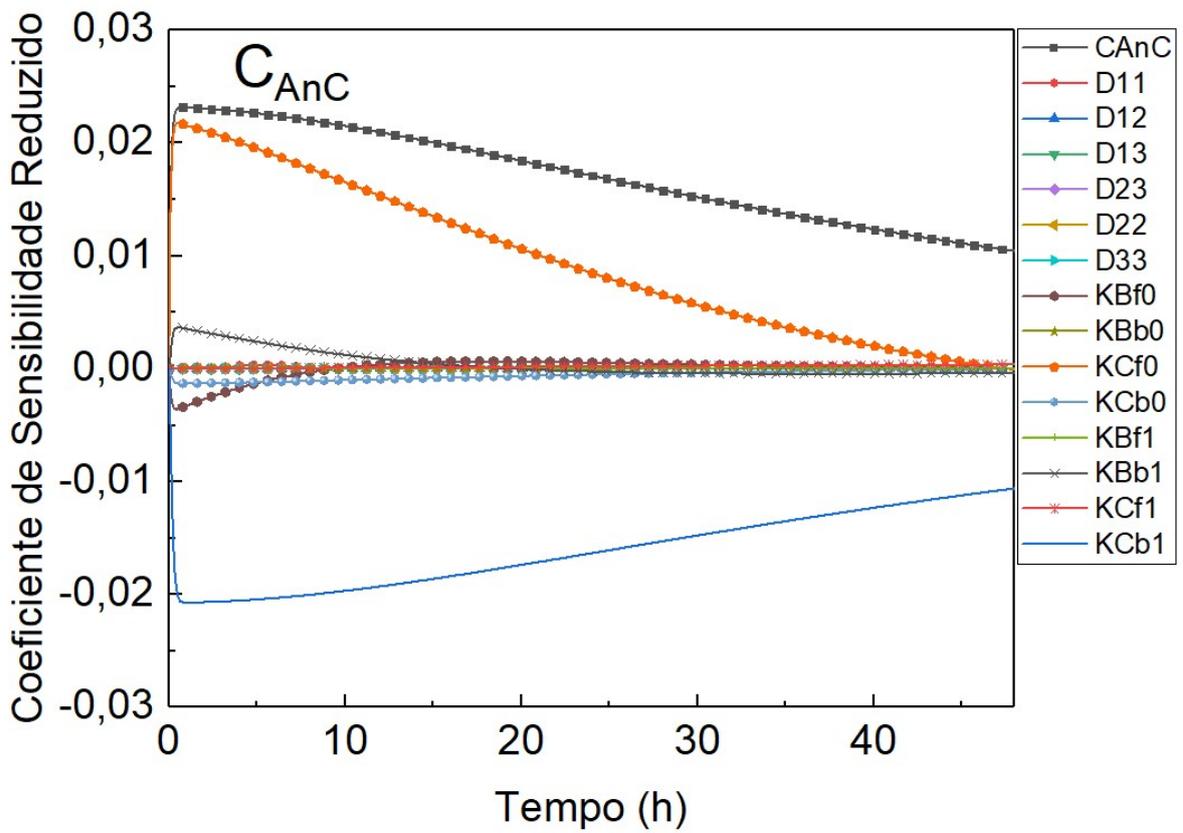
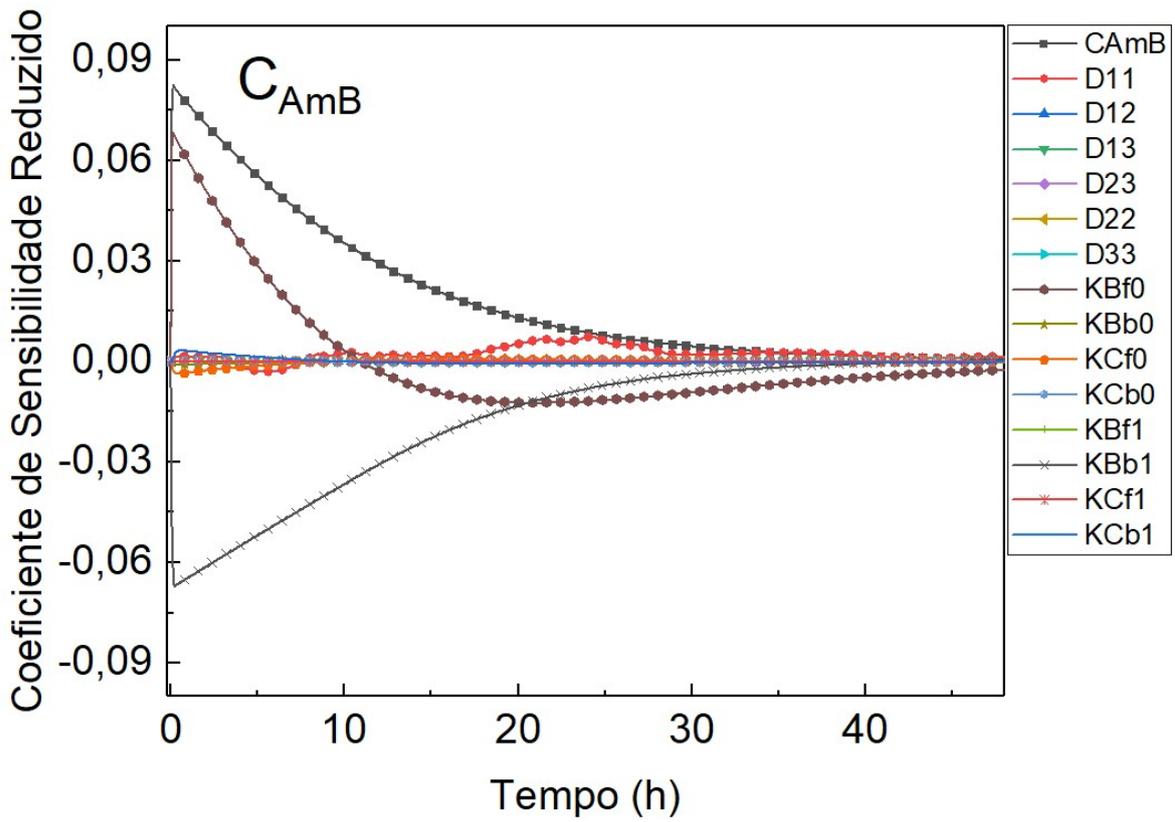


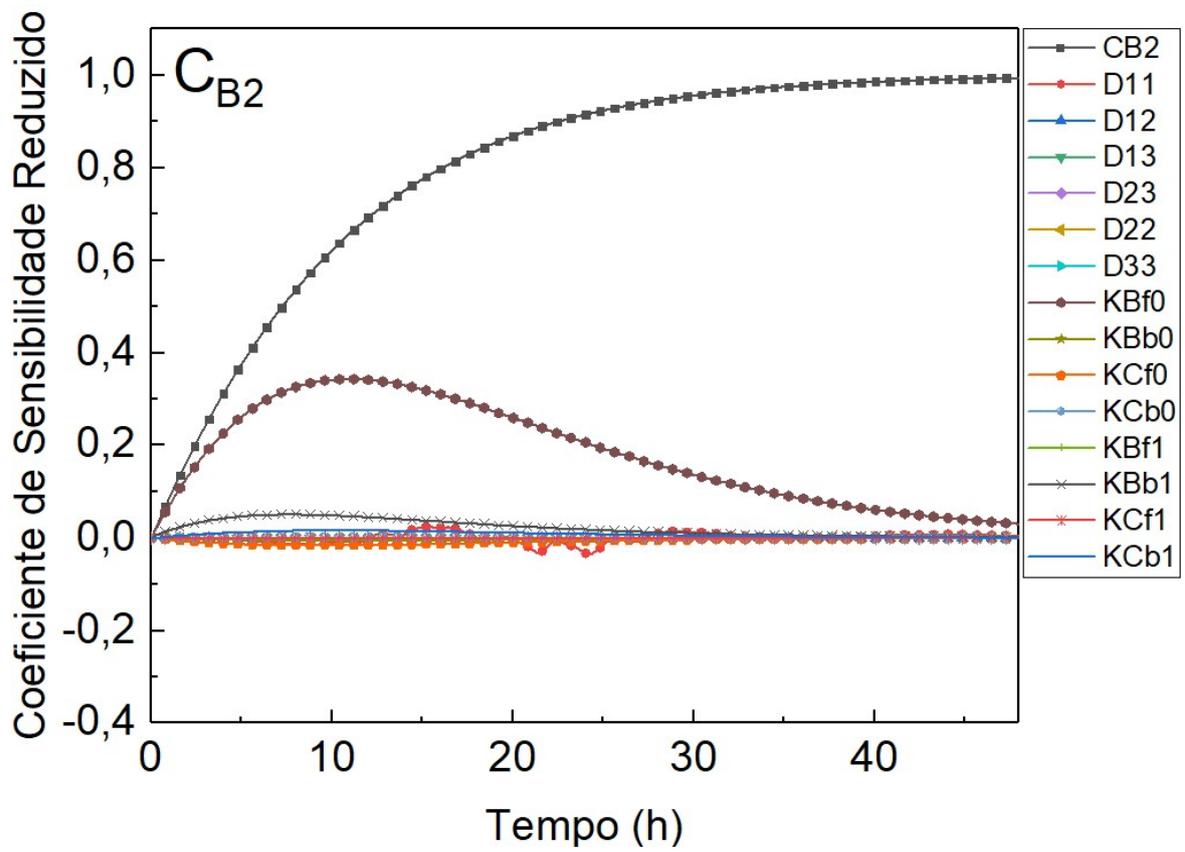
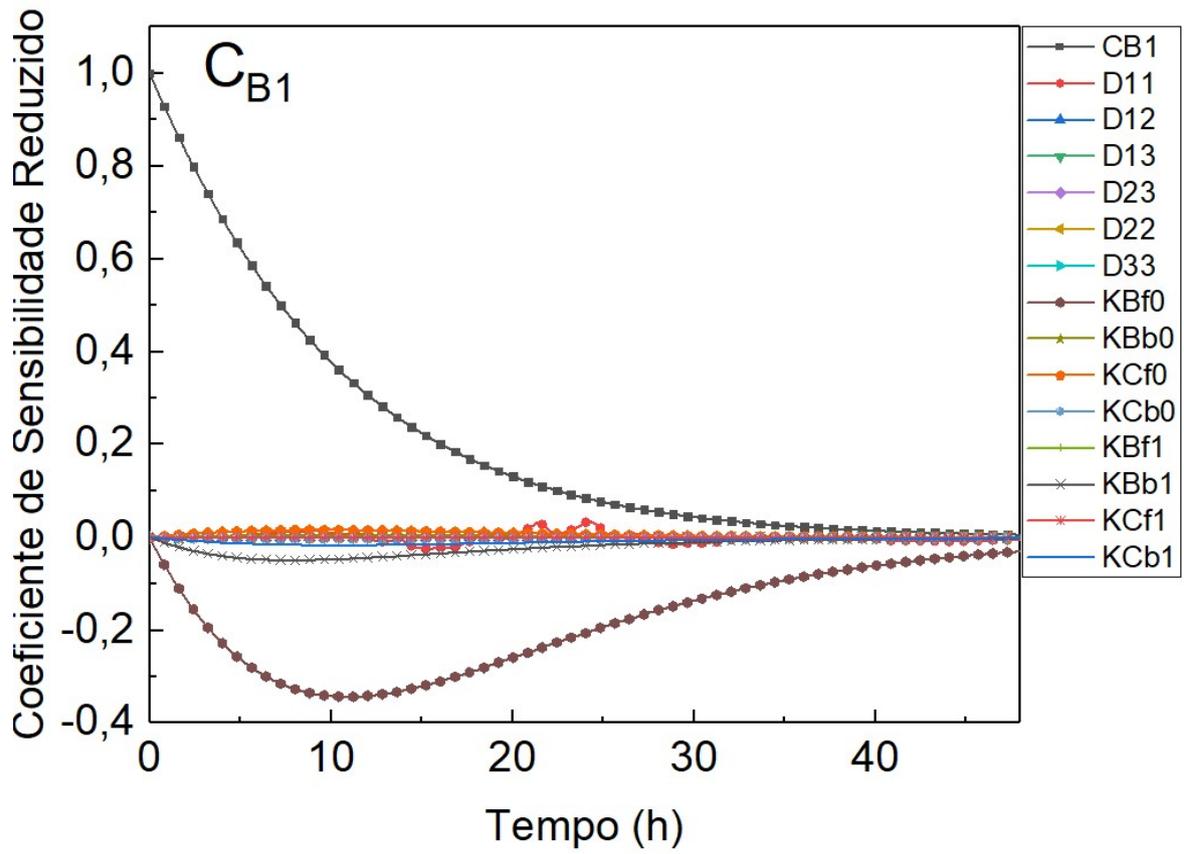


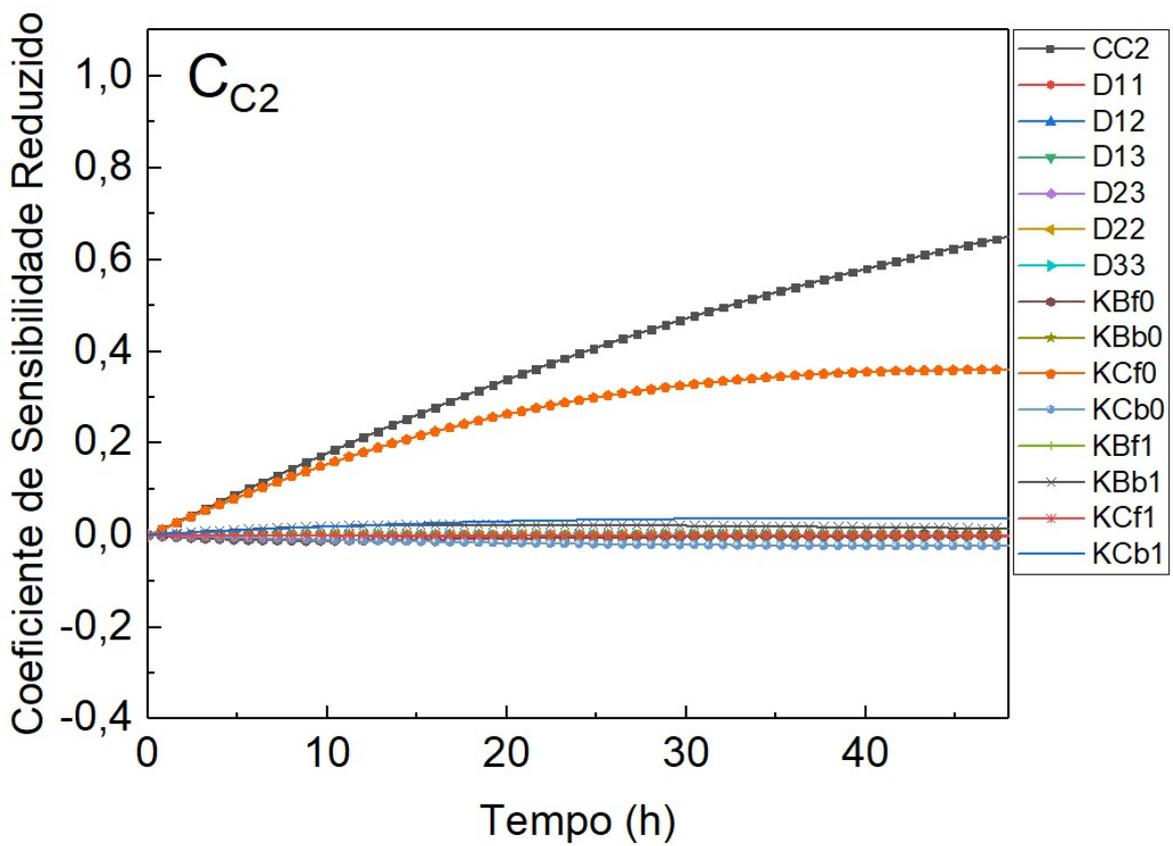
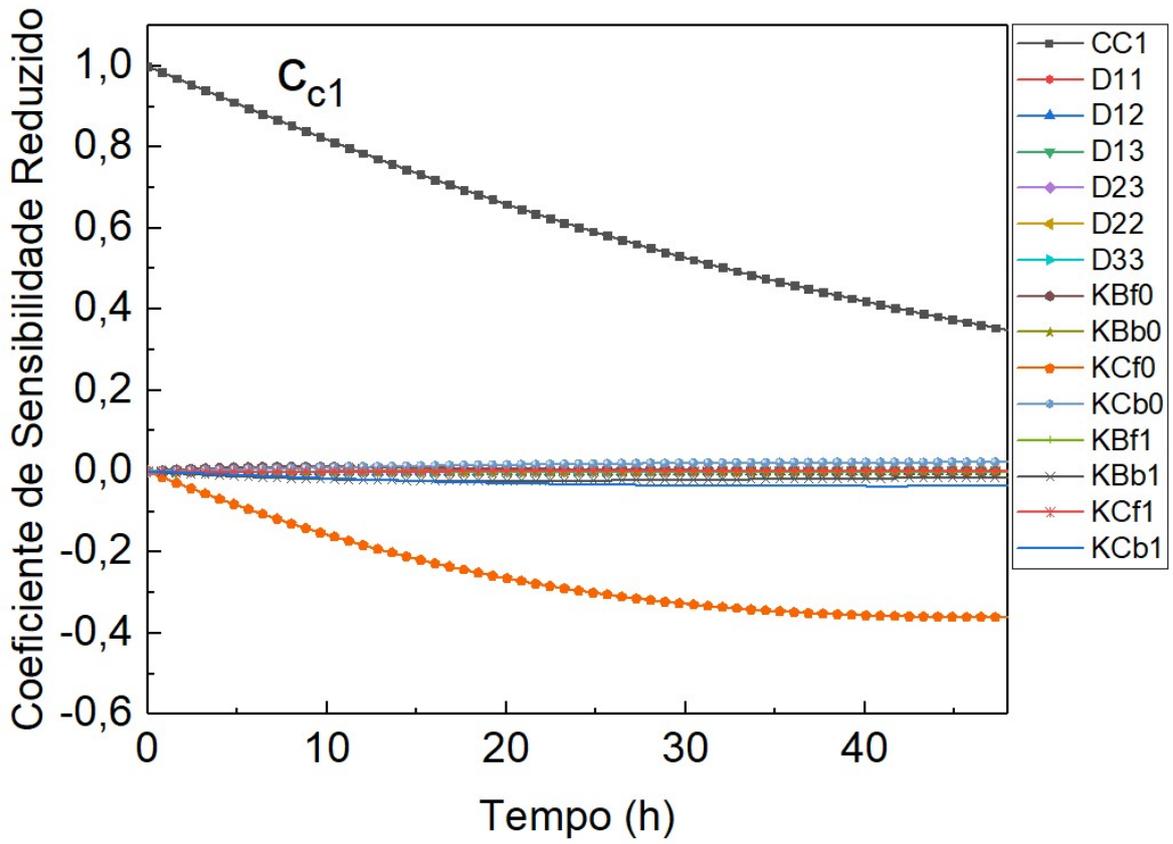


CASO 2 – Zeng *et al.* [12]:

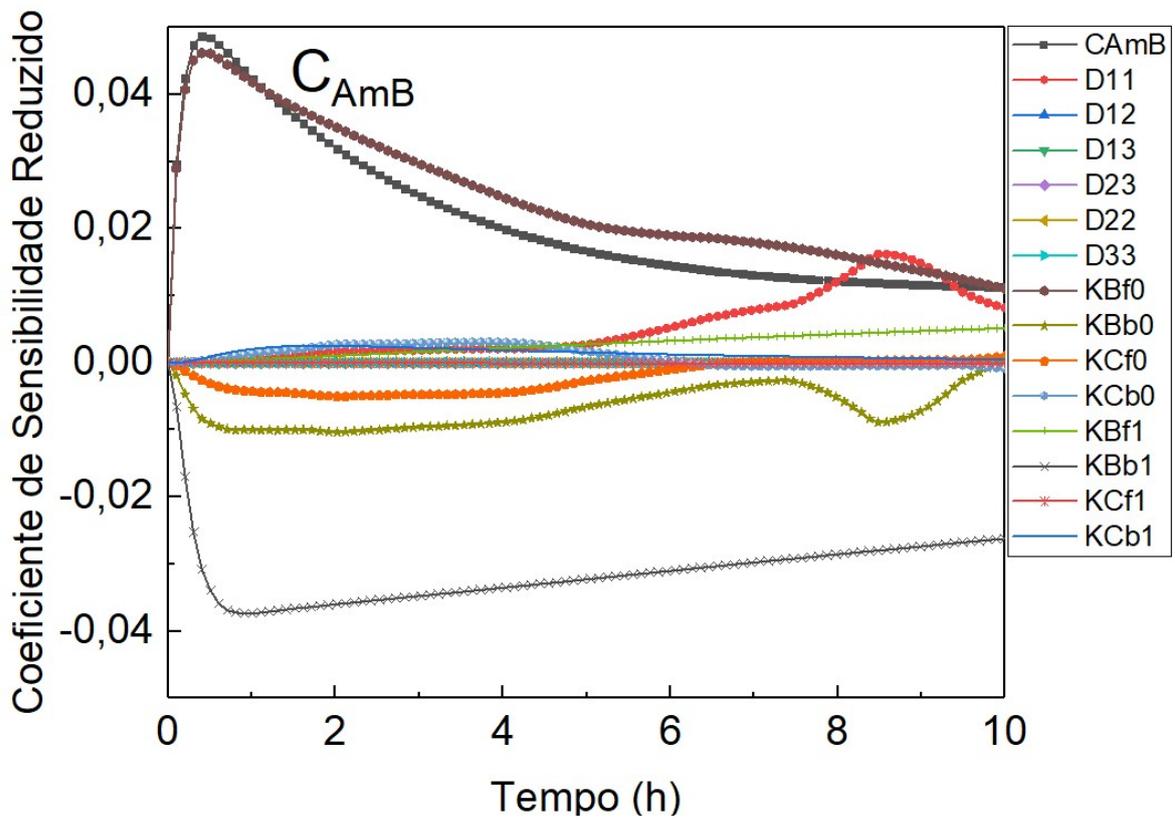
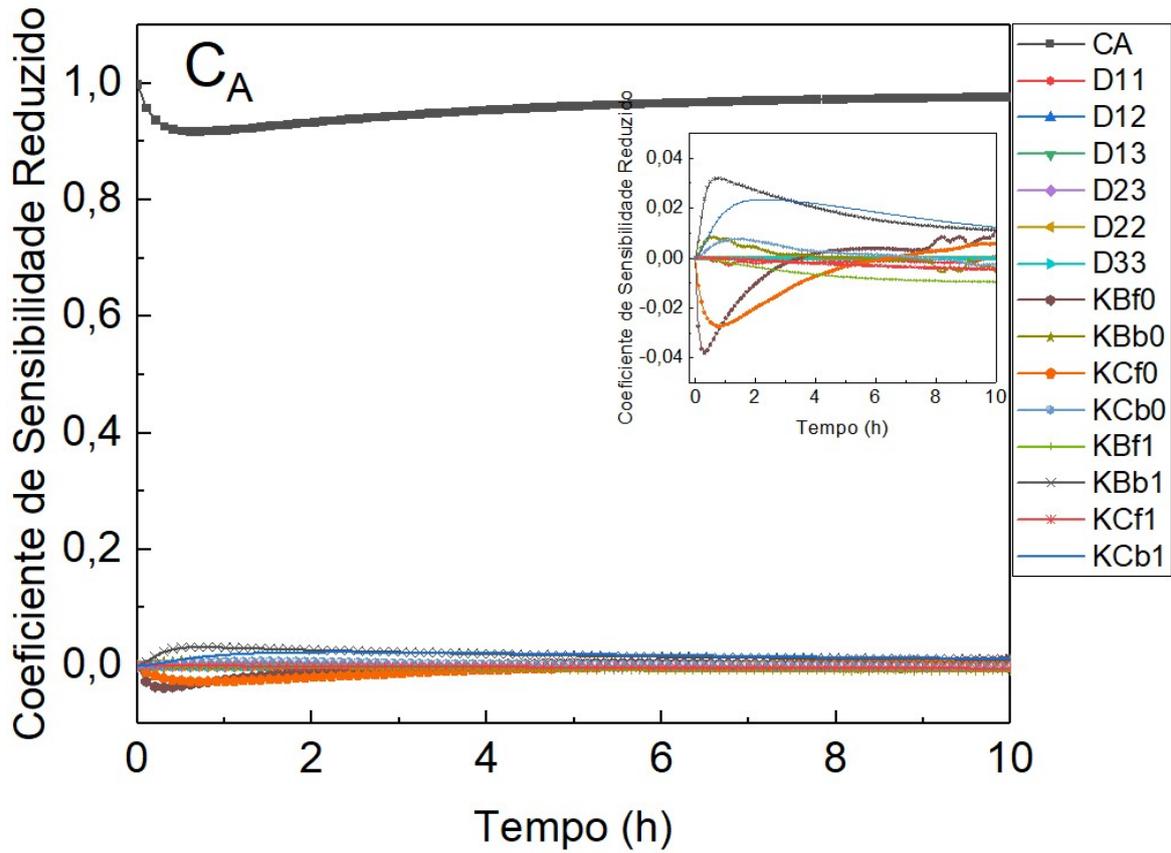


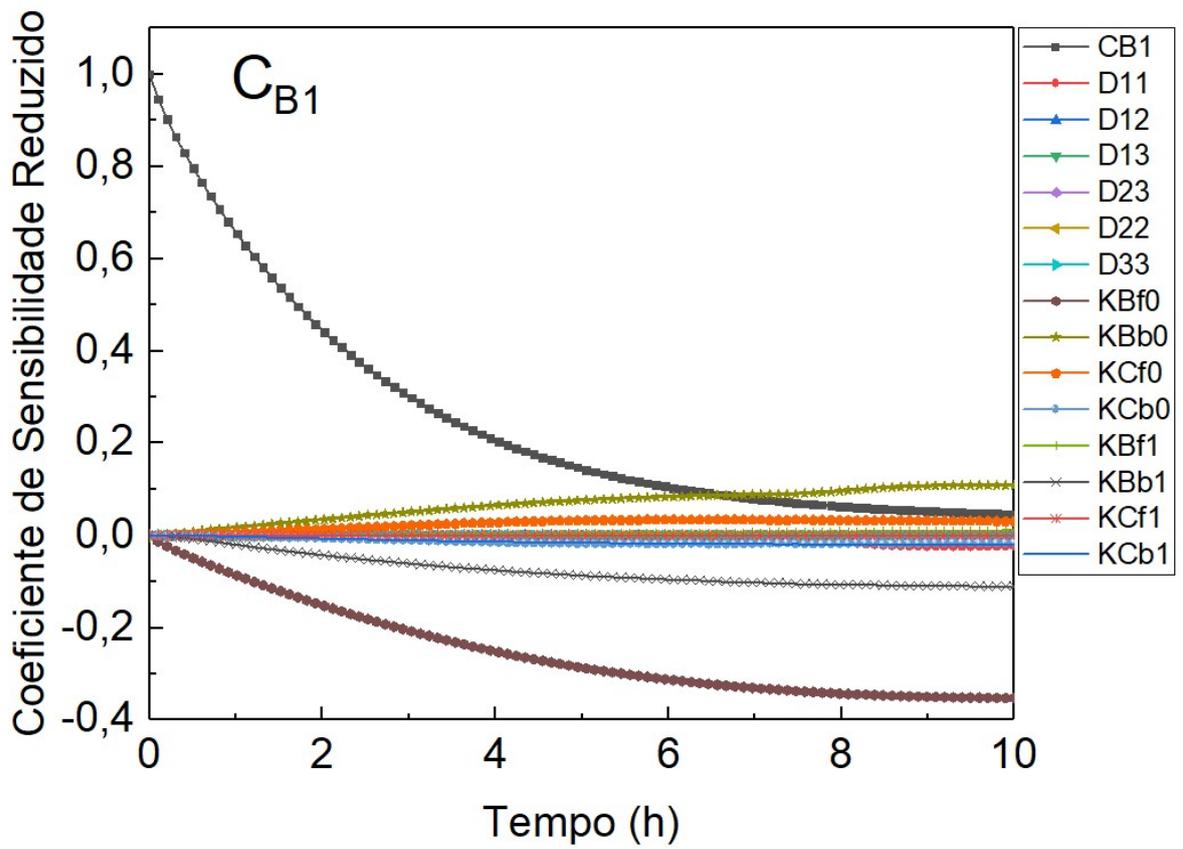
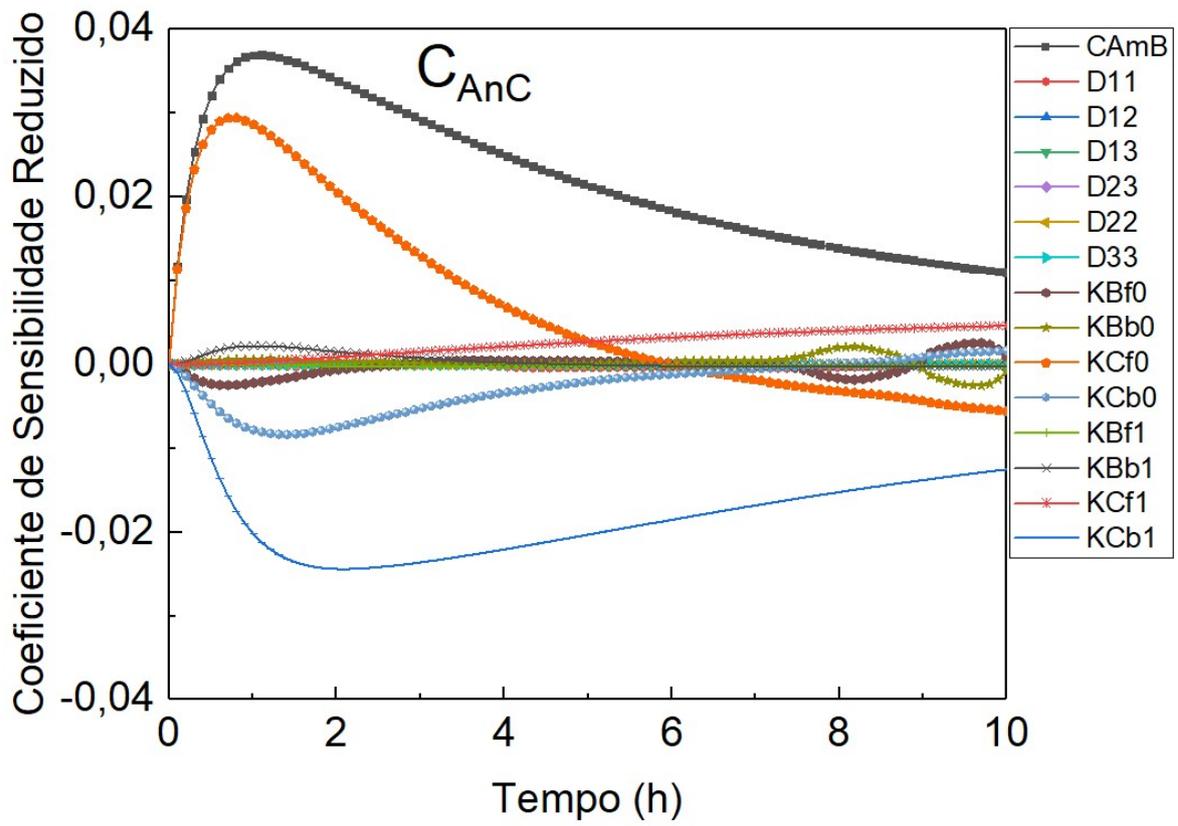


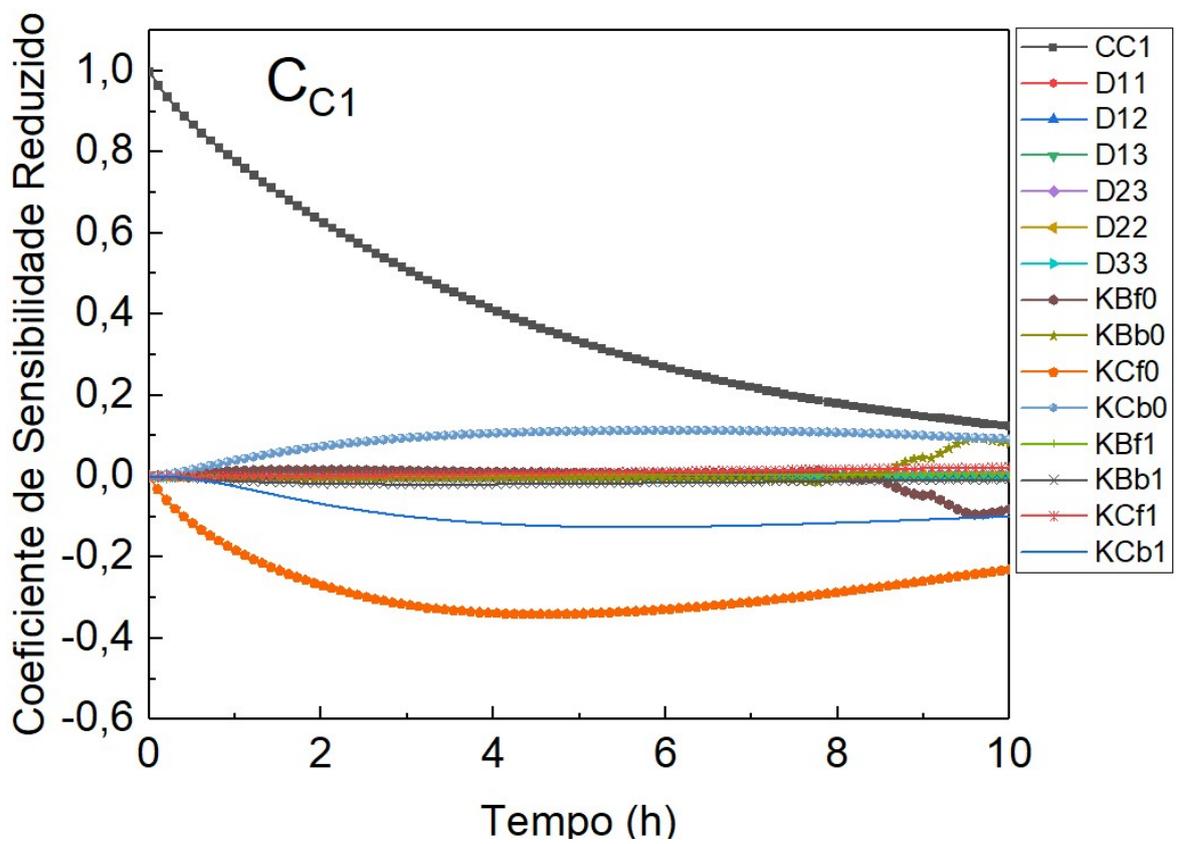
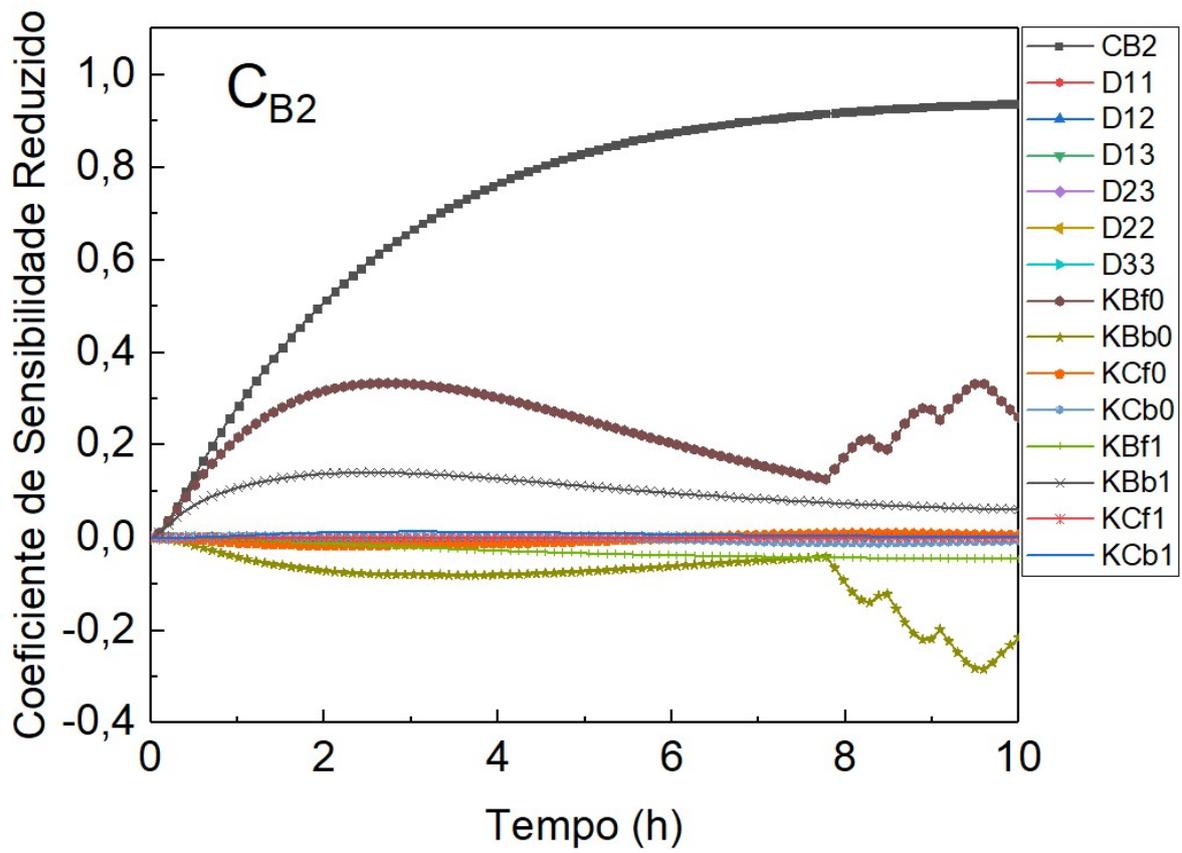


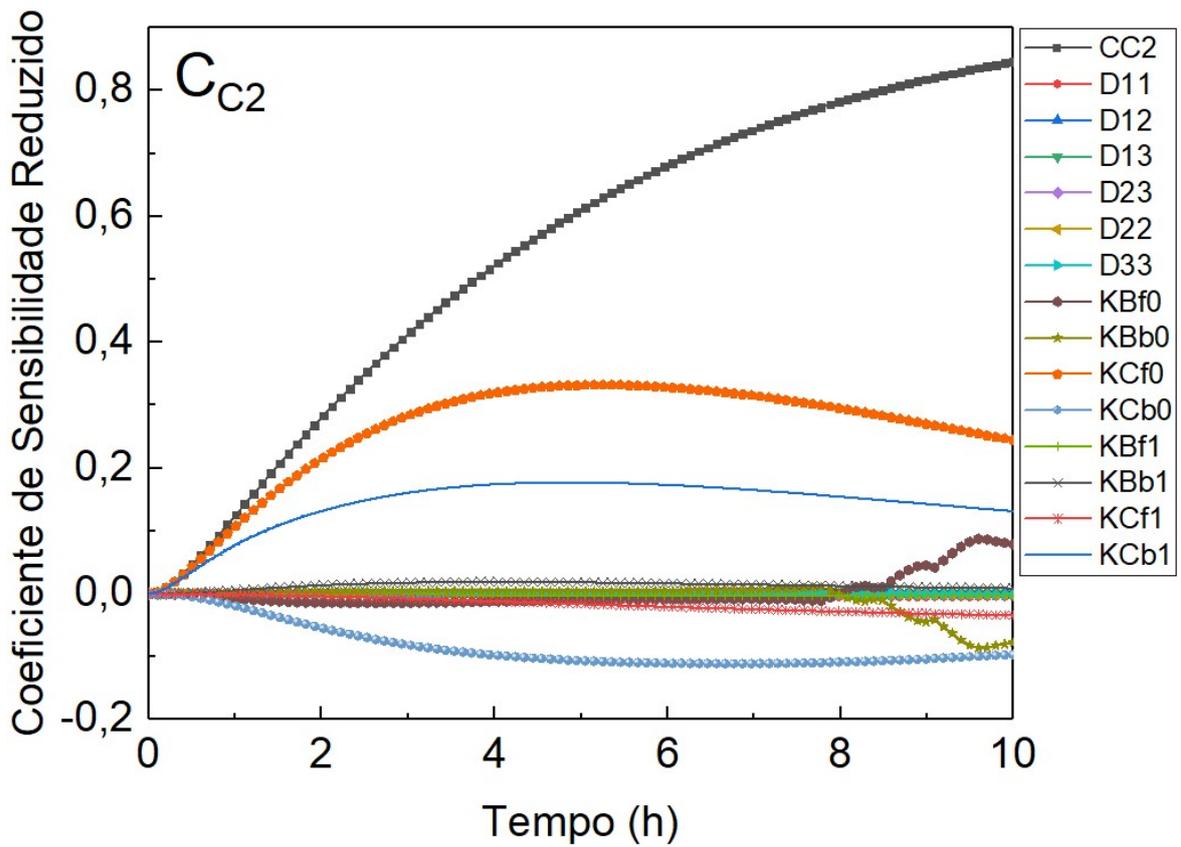


CASO 3 – Bhatluli *et al.* [54]:









CASO 4 – Monroy-Barret *et al.* [56]:

