PRODERNA

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

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COBRE UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA AO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Kleber Bittencourt Oliveira

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 à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo
Helen Conceição Ferraz

Belém
Dezembro de 2013

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COBRE UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA AO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Kleber Bittencourt Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO 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.

Aprovada por:

Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.
(FEQ/ITEC/UFPA-Orientador)

Profª Helen Conceição Ferraz, D.Sc.
(PEQ/COPPE/UFRJ-Orientadora)

Prof. João Nazareno Nonato Quaresma, D.Sc.
(FEQ/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Célio Augusto Gomes de Souza, D.Sc.
(FEQ/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Jerson Rogério Pinheiro Vaz, D.Sc.
(FEM/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Roberto Bentes de Carvalho, D.Sc.
(DEQ/PUC-Rio - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL
DEZEMBRO DE 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

---

Oliveira, Kleber Bittencourt, 1982-
Estudo da extração de cobre utilizando contactores com membranas como alternativa ao processo convencional de extração por solvente
/ Kleber Bittencourt Oliveira. - 2013.
Orientador: Emanuel Negrão Macêdo;
Co-orientadora: Helen Conceição Ferraz.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2013.

1. Extração por solventes. 2. Metais - separação.
3. Membranas (Tecnologia). I. Título.
CDD 22. ed. 660.28424

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, em especial aos meus amados pais, Raimundo Nonato M. Oliveira e Ana Lúcia Bittencourt Oliveira, pelo amor, educação, apoio e incentivo que me ajudaram a terminar mais esta etapa de minha vida, obter mais esta conquistar e principalmente formar a pessoa e o profissional que hoje eu sou. A minha namorada, amiga e companheira Telma Rodrigues, pelo apoio, paciência e compreensão durante toda esta trajetória, sem sua presença esta trajetória teria sido bem mais difícil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e saúde e fé que possibilitaram terminar este trabalho.

A toda minha família, em especial, meus pais por todos os ensinamentos, apoio e dedicação dada aos filhos, em proporcionar, mesmo com muitos sacrifícios, uma educação decente que nos possibilitou almejar conquistas como esta, a vocês o meu eterno agradecimento.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo e Helen Conceição Ferraz, por terem aceitado o desafio de me orientar nesta jornada, sempre com muita paciência e prontidão em me ajudar. Muito obrigado por todo o conhecimento inestimável transmitido ao longo dessa trajetória, a Prof[a]. Helen mais uma vez, pela acolhida no PEQ, por toda a ajuda dada, pela paciência apoio e palavras de conforto principalmente quando as coisas pareciam que não iam dar certo.

Ao Prof. Dr. João Nazareno Quaresma, que proporcionou a oportunidade da sua amizade e companheirismo, sempre se mostrando atento e preocupado com andamento do trabalho.

A PAM Membranas Seletivas pelo apoio técnico na construção do sistema d contactor com membranas, em especial ao seu Diretor Executivo Roberto Bentes de Carvalho, pelo apoio e incentivo.

A FAPESPA e CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os colegas e técnicos do PAM e do GRIFT/PEQ/COPPE, em especial a Amanda, Luciana, Diego e Joel, pelo companheirismo e por serem sempre solícitos em ajudar.

Ao Martim, Jean, Pablo, Bernard e Zio, que mais do que a oportunidade que tive de dividir moradia, foi de construir novas amizades.

Aos meus amigos Diego Estumano e Ana pela acolhida em seu apartamento no Rio durante a etapa final deste trabalho.

Aos meus estimados amigos e irmãos do PRODERNA/UFPA, Carlos Célio, Sil, Clauderino, Edilson, Nelson e Evaldiney Monteiro, que ao longo de todos esses anos pudemos trocar todos os dias as alegrias e tristezas ao longo dessa jornada, com apoio mútuo de todos, possibilitando a ambos o sucesso no final dessa trajetória.

Enfim, a todos os amigos que, embora não tenham sido citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

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

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE COBRE UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS COMO ALTERNATIVA AO PROCESSO CONVENCIONAL DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Kleber Bittencourt Oliveira

Dezembro/2013

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo
Helen Conceição Ferraz

Área de concentração: Transformação de Recursos Naturais

Este trabalho estudou a extração de cobre utilizando contactores com membranas como alternativa ao processo SX convencional. Foram investigados os parâmetros relevantes do processo como, tipo e concentração de extratante, solvente, solução de *strip*, tempo e pH de operação. Além disso, foi desenvolvido um modelo matemático a partir de um sistema de equações diferenciais parciais resultantes do balanço de massa no sistema de contactor com membranas, utilizando como metodologia de solução a Técnica das Integrais Acopladas (CIEA). Os estudos experimentais realizados neste trabalho mostraram que uso de contactores com membranas na extração líquido-líquido de cobre é uma tecnologia promissora e viável, tendo potencial para substituir o método de extração por solvente por contato direto adotado atualmente obtendo-se 100% de extração de cobre utilizando LIX 84I 20% (v/v) como extratante, querosene como solvente, H_2SO_4 como solução de *strip*, em um tempo de operação de 80 minutos. Os resultados obtidos através da modelagem matemática e simulação do problema físico analisado neste trabalho foram comparados com os resultados experimentais e mostram-se satisfatórios, demonstrando a capacidade da CIEA em tratar problemas de transferência de massa em sistema de contactor com membranas.

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

STUDY ON THE EXTRACTION OF COPPER USING MEMBRANES CONTACTORS AS AN ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL SOLVENT EXTRACTION PROCESS

Kleber Bittencourt Oliveira

December/2013

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo
Helen Conceição Ferraz

Research Area: Transformation of Natural Resources

This paper studied the extraction of copper using membrane contactors as an alternative to conventional SX process. The relevant process parameters as type and concentration of extractant solvent, the strip solution, operating time and pH were investigated. Furthermore, a mathematical model was developed from a system of partial differential equations resulting from the mass balance in the membrane contactor system, using as the solution methodology of Integral Technique Coupled (CIEA). The experimental studies conducted in this study showed that use of membrane contactors in liquid-liquid extraction of copper is a promising and viable technology, with the potential to replace the method of solvent extraction by direct contact adopted currently yielding 100% extraction LIX 84I copper using 20% (v/v) as extractant, kerosene as solvent and H_2SO_4 strip solution in an operation time of 80 minutes. The results obtained by mathematical modeling and simulation of the physical problem analyzed in this study were compared with experimental results and shown to be satisfactory, demonstrating the ability of CIEA in treating problems of mass transfer in membrane systems with contactor.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO..... 1
1.1 - MOTIVAÇÃO..... 1
1.2 - OBJETIVOS..... 2
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA TESE..... 2
1.4 - SÍNTESE DO TRABALHO..... 3
2 - ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA..... 4
2.1 - O COBRE..... 4
2.1.1 - Características físico-químicas..... 4
2.1.2 – Tecnologias..... 5
2.1.3 - Processos para o beneficiamento..... 6
2.2 - EXTRAÇÃO POR SOLVENTES (SOLVENT EXTRACTION- SX)..... 8
2.3 - EXTRATANTES USADOS NA EXTRAÇÃO-LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS..... 11
2.4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM's)..... 16
2.4.1 - Definição geral do processo de separação por membrana..... 18
2.4.2 - Classificação das membranas utilizadas em processos de separação 19
2.4.3 - Membranas em módulos comerciais..... 21
2.4.3.1 – Módulos do tipo placa e quadro..... 22
2.4.3.2 – Módulos em envelope espiral..... 22
2.4.3.3 – Módulos de fibra-oca..... 23
2.4.3.4 – Módulo tubular..... 24
2.5 – TRANSPORTE ATRAVÉS DE MEMBRANAS..... 25
2.5.1 - Transporte Passivo..... 25
2.5.2 - Transporte Ativo..... 27
2.6 – CONTACTORES COM MEMBRANAS..... 29
2.6.1 – Tipos de Contactores..... 33
2.6.1.1 - Membranas Líquidas Suportadas (Supported Liquid Membranes – SLMs)..... 36
2.6.1.2 - Membranas líquidas suportadas em fibras-oca (Holow Fiber Suported Liquid Membrane – HFSLM)..... 38
2.6.1.3 - Extração por solvente não dispersiva através de fibra-oca (Holow

Fiber Non-Dispersive Solvente Extraction - HFNDSX)..... 39
2.6.1.4 – Pseudo-emulsão e re-extração dispersiva através de fibra-oca (Pseudo-Emulsion based Hollow-Fiber Strip Dispersion - PEHFSD)..... 42
2.6.2 – Transferência de massa em contactores com membranas..... 44
2.7.1.2 - Coeficiente de partição ou distribuição..... 54
2.7 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS ENVOLVENDO TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MEMBRANAS..... 49
2.7.1 - A técnica das Equações Integrais Acopladas..... 50
3 - MATERIAS E MÉTODOS..... 53
3.1 – ÁREA DE ESTUDO..... 53
3.2 - INSUMOS UTILIZADOS..... 56
3.3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ESTUDADO..... 57
3.4 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COBRE POR CONTATO DIRETO..... 58
3.4.1 - Influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre..... 58
3.4.2 – Influência do pH nas etapas de extração e re-extração..... 59
3.4.3 – Influência da solução de re-extração na recuperação do cobre..... 60
3.5 – SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS UTILIZANDO CONTACTORES COM MEMBRANAS..... 61
3.5.1 – Montagem do sistema de contactor com membranas..... 61
3.5.2 – Testes de extração e re-extração utilizando o sistema de contactor com membranas..... 64
3.6 – MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO... 65
3.6.1 – Balanço no tanque de alimentação (TQ-1)..... 70
3.6.2 – Balanço na fase aquosa do módulo de extração..... 72
3.6.3 – Balanço no tanque de orgânico (TQ-2)..... 76
3.6.4 – Balanço na fase orgânica do módulo de extração..... 77
3.6.5 - Aplicação da CIEA nas EDP's para o meio aquoso..... 79
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 85
4.1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ESTUDADO..... 85

4.1.1 – Pré-tratamento do rejeito..... 85
4.1.2 – Composição química da fase sólida..... 86
4.1.3 - Difratometria de Raios X..... 87
4.1.4 – Composição química da fase aquosa..... 87
4.2 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COBRE POR CONTATO DIRETO..... 88
4.2.1 – Resultados da Influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre..... 88
4.2.2 – Resultados da Influência do pH nas etapas de extração e re-extração..... 89
4.2.3 – Resultados da Influência da solução de *strip* na recuperação do cobre..... 91
4.2.4 – Determinação do Coeficiente de Distribuição..... 93
4.3 – SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS COM MEMBRANAS CONTACTORAS..... 94
4.3.1 – Resultados da Montagem do Sistema de contactor com membranas..... 94
4.3.2 – Resultados dos Testes de extração e re-extração utilizando o sistema de contactor com membranas..... 95
4.3.2.1 – Influência da concentração do LIX 84I na extração de cobre..... 95
4.3.2.2 – Influência do tempo de operação na recuperação de cobre..... 97
4.3.3 – Resultados da Cinética de extração e re-extração do cobre utilizando o sistema de contactor com membranas..... 100
4.4 - RESULTADOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO..... 104
4.4.1 - Comparação entre resultados experimentais e simulados através do modelo proposto..... 104
4.4.2 - Análise de convergência..... 105
5 - CONCLUSÕES E ATIVIDADES FUTURAS..... 109
5.1 – CONCLUSÕES GERAIS..... 109
5.2 – SUGESTÕES..... 111
REFERÊNCIAS..... 112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Rotas tecnológicas para a produção de cobre.....	8
Figura 2.2	Contribuição de SX / EW para a produção de cobre no mundo	9
Figura 2.3	Circuito de extração por solvente generalizado.....	10
Figura 2.4	Unidade misturador-separador convencional.....	11
Figura 2.5	Estrutura básica de uma hidroxi-oximina.....	13
Figura 2.6	Reação de complexação do cobre utilizando LIX 84I (2-hidroxi-5- nonil acetofenona oxima) como extratante.....	14
Figura 2.7	Reação de complexação do cobre utilizando Cyanex 272 como extratante.....	15
Figura 2.8	Efeito do pH na porcentagem de extração de metais, usando Cu(II), Ni(II), Zn(II): 0,0025M, LIX 84I: 0,005M.....	16
Figura 2.9	Extração de metais utilizando Cyanex 272 como extratante, de acordo com a faixa de pH, a partir de soluções de sulfato.....	16
Figura 2.10	Representação esquemática de um processo de separação por membrana.....	19
Figura 2.11	Classificação das membranas quanto à morfologia.....	20
Figura 2.12	Membranas de microfiltração do tipo fibra (a) Fotomicrografias seção transversal; (b) Fotomicrografias superfície porosoa; (c) feixe empacotado de membranas utilizado em módulos comerciais.....	20
Figura 2.13	Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.....	21
Figura 2.14	Representação esquemática de um módulo placa e quadro usado para separação de hélio de gás natural.....	22
Figura 2.15	Representação esquemática de um módulo espiral.....	23
Figura 2.16	Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas.....	24
Figura 2.17	Módulos de membranas tubulares comerciais.....	24
Figura 2.18	Esquema de transporte passivo por osmose devido à diferença de potencial eletroquímico por concentração.....	26
Figura 2.19	Esquema do transporte de matéria numa célula combustível PEM devido à diferença de potencial eletroquímico por	

	potencial elétrico.....	27
Figura 2.20	Exemplo de transporte facilitado em membrana celular.....	27
Figura 2.21	Mecanismo de transporte ativo na bomba de sódio e potássio..	28
Figura 2.22	Esquema da remoção de moléculas de CO_2 de uma mistura de gás natural rico em CH_4 empregando membrana polimérica porosa com superfície reativa.....	29
Figura 2.23	Contato entre a fase 1 e fase 2 através de um contactor com membrana quando (a) fase 1 molha a membrana; (b) fase 2 molha a membrana.....	30
Figura 2.24	Interface entre a fase apolar e a fase polar de uma membrana hidrofóbica.....	30
Figura 2.25	Transferência da espécie i através de um transportador	37
Figura 2.26	Diagrama esquemático de um sistema de membranas líquidas suportadas em fibra oca em contra-corrente.....	39
Figura 2.27	Descrição de um módulo simples de contactor com membranas do tipo HFNDSX.....	40
Figura 2.28	Transferência de massa e perfil de concentração do metal (M^{z+}), extratante (HA) e complexo (MA) nas proximidades da membrana.....	41
Figura 2.29	Representação esquemática do processo PEHFSD nas proximidades da parede da membrana.....	43
Figura 2.30	Comparação dos resultados de extração de Au(II) obtidos através da CIEA [$H_{1,1}/H_{0,0}$] e GITT, para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	52
Figura 3.1	Localização da UHC e Usina do Sossego (Canaã dos Carajás, PA).....	53
Figura 3.2	Diagrama de blocos simplificado do processo da UHC.....	54
Figura 3.3	Fluxograma geral do processo da UHC.....	55
Figura 3.4	Fotografia do módulo de membranas microporosas.....	56
Figura 3.5	Representação esquemática do sistema de extração de metais por contactores com membranas.....	62
Figura 3.6	Sistema de contactor com membranas (a) *layout* em 3D com as respectivas cotas em milímetros; (b) painel de controle do	

sistema com a descrição dos seus componentes..... 62

Figura 3.7 Esquema representativo do módulo de extração contendo uma fibra-oca..... 65

Figura 3.8 Representação esquemática ampliada do mecanismo de transporte no seio da solução aquosa, orgânica e na fase membrana..... 74

Figura 4.1 Pré-tratamento do rejeito: (a) polpa do rejeito bruto; (b) fase aquosa do rejeito após filtração; (c) fase sólida do rejeito após secagem..... 85

Figura 4.2 Difratograma da fase sólida o rejeito..... 87

Figura 4.3 Influência do tipo de extratante e solvente na **e**xtração de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 e LIX 84I como extratantes e Octanol (1), Querosene (2) Decalina (3) e Exxol D80 (4) como solventes, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v)..... 89

Figura 4.4 Influência do pH em função do solvente na etapa de extração de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 como extratante, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v)..... 90

Figura 4.5 Influência do pH na extração por solvente de cobre em batelada utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v)..... 91

Figura 4.6 Influência da solução de *strip* e do solvente na re-extração de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 como extratante, Octanol (1), Querosene (2) e Decalina (3), Exxol D80 (4) como solventes, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v), *Strip* = 2M..... 92

Figura 4.7 Influência da solução de *strip* em função do pH inicial na re-extração utilizando Cyanex 272 como extratante, Querosene como solvente, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).. 92

Figura 4.8 Determinação do coeficiente de distribuição através da linearização do plote de log D *versus* pH..... 94

Figura 4.9 Vista frontal do protótipo em escala piloto do sistema de extração de metais por membranas contactores..... 95

Figura 4.10 Influência da concentração do extratante LIX 84I na extração de cobre utilizando Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=0, 10 e 20%(v/v), tempo = 30 min..... 96

Figura 4.11 Influência do tempo de operação na recuperação do cobre utilizando LIX 84I como extratante e Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=10 e 20%(v/v), tempo = 30 e 60 min..... 97

Figura 4.12 Variação do pH e da condutividade elétrica ao longo do tempo na extração de cobre por membranas contactores utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v)..... 98

Figura 4.13 Influência do tempo de operação na recuperação do cobre utilizando LIX 84I como extratante e Querosene como solvente constante=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=10 e 20%(v/v), tempo = 30, 60 e 80min..... 99

Figura 4.14 Variação e correções do pH e da condutividade elétrica ao longo do tempo na extração de cobre por membranas contactores utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v)..... 100

Figura 4.15 Comparação entre os valores preditos e os observados para a extração de cobre utilizando o sistema de contactor com membranas..... 102

Figura 4.16 Cinética de extração e re-extração do cobre através do sistema de contactor com membranas utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v), Strip (H_2SO_4)=2M..... 103

Figura 4.17 Comparação dos resultados experimentais com o modelo proposto através da cinética de extração do cobre através do sistema de contactor com membranas utilizando LIX84I como extratante..... 104

Figura 4.18 Comparação dos resultados experimentais e simulados da curva de variação temporal do pH no tanque de aquoso durante a extração do metal..... 105

Figura 4.19 Análise gráfica de convergência para a cinética de extração do cobre através do perfil de concentração do metal utilizando o sistema de contactor com membranas..... 106

Figura 4.20 Análise gráfica de convergência para a variação do pH no tanque de alimentação utilizando o sistema de contactor com membranas..... 107

Figura 4.21 Análise gráfica de convergência para a cinética de complexação metal-extratante (AB) utilizando o sistema de contactor com membranas..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais minerais de importância comercial.....	5
Tabela 2.2	Exemplos de aplicação dos processos de separação por membranas.....	17
Tabela 2.3	Características de projeto de módulos de membranas.....	25
Tabela 2.4	Aspectos positivos e limitantes dos contactores com membranas	32
Tabela 2.5	Sistemas de contactores com membranas e suas aplicações.....	35
Tabela 3.1	Especificações das fibras e do módulo utilizado na realização dos experimentos.....	57
Tabela 3.2	Parâmetros estudados na extração, e suas variações.....	58
Tabela 3.3	Procedimento experimental adotado para investigar a influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre.....	58
Tabela 3.4	Procedimento experimental adotado para investigar a influência do pH nas etapas de extração e re-extração.....	59
Tabela 3.5	Nomenclatura adotada nas especificações dos componentes do sistema de contactor com membranas.....	63
Tabela 3.6	Parâmetros dimensionais utilizados na modelagem do problema físico.....	84
Tabela 4.1	Caracterização do rejeito bruto.....	86
Tabela 4.2	Caracterização da fase sólida.....	86
Tabela 4.3	Caracterização da fase aquosa.....	88
Tabela 4.4	Fração mássica de Cu(II) na alimentação em função do tempo e reação.....	101
Tabela 4.5	Parâmetros estimados utilizando a regressão não-linear no *software Statistica*.....	102

NOMENCLATURA

CAPÍTULO 2

SX/ EW	Extração por solvente / Eletrólise
$M^{z+}_{(aq)}$	íon metálica na fase aquosa
$H^{+}_{(aq)}$	íon hidrogênio na fase aquosa
$HA_{(org)}$	extratatante orgânico generalizado
$MA_{z(org)}$	complexo metal-extratante na fase orgânica generalizado
z	valência do metal
aq	fase aquosa
org	fase orgânica
K	constante de equilibro da reação
k_1	constante de reação na ordem direta
k_2	constante de reação na ordem inversa
D	coeficiente de distribuição ou partição
RH	LIX 84I (2-hidroxi-5- nonil acetofenona oxima)
HL	Cyanex 272 (Ácido fosfínico (bis(2,4,4-trimetilpentil)))

CAPÍTULO 3

A_i	Área da seção transversal no interior das fibras, m^2
A_L	Área livre na seção no módulo de membranas, m^2
A_{mod}	Área da seção transversal do módulo de membranas, m^2
A_{ef}	Área efetiva de uma um capilar de membrana ocupada na seção transversal do módulo, m^2
d_{mod}	Diâmetro interno do módulo, m
d_0 ; d_1	Diâmetros interno externo das fibras
R	Variável radial, adimensional
$X_{A_{TA}}$	Perfil de concentração do metal no tanque de alimentação, adimensional

$X_{H_{TA}^{+}}$ Perfil de concentração dos íons H^+ no tanque de alimentação, adimensional

$X_{HB_{TO}}$ Perfil de concentração do extratante no tanque de orgânico, adimensional

$X_{AB_{TO}}$ Perfil de concentração do complexo no tanque de orgânico, adimensional

$X_{H_0^+}$ Termo relacionado a concentração inicial de íons H^+, adimensional

Y_{A_M} Perfil de concentração do metal no módulo, adimensional

$Y_{H_M^+}$ Perfil de concentração de íons H^+ no módulo, adimensional

Y_{HB_M} Perfil de concentração de extratante no módulo, adimensional

Y_{AB_M} Perfil de concentração do complexo no módulo, adimensional

$Y_{A_M^m}$ Perfil de concentração do metal na membrana, adimensional

$Y_{H_M^m}$ Perfil de concentração dos íons H^+ na membrana, adimensional

$Y_{HB_M^m}$ Perfil de concentração do extratante na membrana, adimensional

$Y_{AB_M^m}$ Perfil de concentração do complexo na membrana, adimensional

$\tilde{R}_{i_M}^m$ Taxa da reação de complexação na superfície interna da membrana, adimensional

K_1 Termo relacionado a constante de cinética de reação na ordem direta, adimensional

Bi_{A_M} Número de Biot do metal na membrana, adimensional

$Bi_{H_M^+}$ Número de Biot dos íons H^+ na membrana, adimensional

$C_{A_{TA}}(t)$ Concentração do metal no tanque de alimentação, g/L

$C_{H_{TA}^+}(t)$ Concentração de íons H^+ no tanque de alimentação, g/L

$C_{HB_{TO}}(t)$ Concentração do extratante no tanque de orgânico, g/L

$C_{AB_{TO}}(t)$ Concentração do complexo metal-extratante no tanque de orgânico, g/L

$C_{A_M}(t, r, z = 0)$ Concentração do metal na entrada do módulo, g/L

$\bar{C}_{A_M}(t,z=L)$ Concentração média do metal na saída do módulo, g/L

$C_{HB_M}(t,r,z=0)$ Concentração do extratante na entrada do módulo, g/L

$C_{HB_M}(t,r,z=L)$ Concentração do extratante na saída do módulo, g/L

$C_{AB_M}(t,r,z=0)$ Concentração do complexo metal-extratante na entrada do módulo, g/L

$C_{AB_M}(t,r,z=L)$ Concentração do complexo metal-extratante na saída do módulo, g/L

$C_{AB_M}^{m}(t,r,z)$ Concentração do complexo metal-extratante no poro da membrana do módulo, g/L

$C_{HB_M}^{m}(t,r,z)$ Concentração do extratante no poro da membrana do módulo, g/L

F_A Vazão da solução contendo o metal na entrada do módulo, L/h

F_B Vazão da solução contendo o extratante na entrada do módulo, L/h

R_0 Raio interno da membrana, μm

R_1 Raio externo da membrana, μm

R_2 Raio interno do módulo, μm

u_0 Velocidade média no interior da membrana do módulo de extração, m/s

u_m Velocidade média no interior do módulo de extração, m/s

L Comprimento do módulo, cm

E Espessura da membrana, μm

A Metal a ser extraído

HB Extratante orgânico

AB Complexo metal-extratante

H^+ Íons hidrogênio

Símbolos Gregos

ξ Relação entre D_A e D_{AB}, adimensional

τ Variável temporal, adimensional

η Variável espacial, adimensional

γ_{TA} Termo relacionado a vazão volumétrica no tanque de aquoso, adimensional

γ_{TO} Termo relacionado a vazão no volumétrica tanque de orgânico, adimensional

λ_0 Termo relacionado a velocidade média no interior das fibras, adimensional

λ_m Termo relacionado a velocidade média no no casco do módulo, adimensional

δ Termo relacionado a concentração inicial de extratante, adimensional

β_{A_M} Termo relacionado ao coeficiente de difusão do metal na membrana, adimensional

$\beta_{H_M^+}$ Termo relacionado ao coeficiente de difusão dos íons H^+ na membrana, adimensional

φ_1 Termo relacionado ao coeficiente convectivo de transferência de massa do metal, adimensional

φ_2 Termo relacionado ao coeficiente convectivo de transferência de massa dos íons H^+, adimensional

CAPÍTULO 1

1.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados as motivações e principais objetivos do presente trabalho, o qual trata do processo de separação de cobre utilizando contactores com membranas, bem como a extração por solventes e os parâmetros relevantes relacionados a tais processos.

1.2 - MOTIVAÇÃO

O estudo da recuperação eficiente e seletiva de íons metálicos tem se tornado um assunto de grande interesse na indústria mineral, sobretudo em função da crescente demanda por produtos de alta pureza, aliada à escassez das reservas minerais existentes, bem como os passivos ambientais gerados nos processos produtivos. Existem vários processos de extração, como precipitação, extração por solventes, adsorção e troca iônica. Dentre os citados, a extração por solventes (SX) é uma tecnologia bem estabelecida a ser utilizada para a produção de metais a partir alimentações relativamente concentradas (SWAIN et al., 2007).

No entanto, o aproveitamento de efluentes industriais diluídos ainda representa um importante desafio para a indústria em função dos problemas relacionados, tais como dificuldades na separação das fases, formação de emulsões e grande quantidade de solvente utilizada, diminuindo assim a eficiência do processo, tornando a técnica de extração por solvente uma alternativa pouco rentável para a separação de metais a partir de soluções diluídas (VALENZUELA *et al*., 1999).

Recentemente, os processos de separação de íons metálicos, a partir de soluções diluídas envolvendo membranas líquidas têm sido uma alternativa atrativa em relação aos processos de separação convencionais por solventes. Entre as técnicas utilizadas, uma que merece uma atenção especial é o processo de separação por membranas poliméricas microporosas através de módulos de fibras-ocas, contendo duas fases líquidas, constituindo o que se chama de contactor com membranas. O transporte de soluto através de membranas liquidas é uma combinação de extração e re-extração podendo ser realizadas simultaneamente, em uma única etapa, reduzindo o tempo de operação, consumo de reagentes e, consequentemente, o custo operacional. As vantagens desta configuração incluem também

a não formação de espumas ou, coalescência, possuir grande área interfacial em volume reduzido, ser um sistema flexível e fácil de escalonar, além de poder realizar operações de extração e re-extração simultaneamente. (RATHORE *et al*., 2001).

1.2 – OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é verificar a recuperação de cobre, através do processo de separação por contactores com membranas em alternativa ao processo convencional de extração por solventes utilizados na indústria hidrometalúrgica.

Dentre os objetivos específicos, verificou-se o efeito de parâmetros relevantes do processo como, tipo de extratante e de solvente, concentração de extratante, tipo de solução de *strip*, pH e tempo de operação. Montou-se um sistema de contactor com membranas, a fim de se realizar um estudo comparativo entre o processo de separação por contactores e a extração convencional por solventes. Adicionalmente, foi realizada a modelagem matemática e simulação computacional do processo de separação por membranas contactores, a fim de se comparar com aos resultados experimentais obtidos e dados da literatura, validando assim o modelo proposto.

1.3 – CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Espera-se ao final da tese, obter dados experimentais reprodutíveis e representativos do processo de extração de cobre a partir de soluções aquosas, tanto por contato direto, bem como utilizando sistema de extração por membranas contactores. Objetiva-se elucidar a influência dos principais parâmetros para ambos os processos, além de suas implicações, sobretudo, vantagens e desvantagens das metodologias abordas, através da comparação dos resultados obtidos. Dessa forma, espera-se poder provar a possível aplicação do processo de separação por membranas, por meio de contactores, como uma potencial alternativa no processo de recuperação de cobre na indústria hidrometalúrgica.

1.4 – SÍNTESE DO TRABALHO

O Capítulo introdutório procura situar motivações, objetivos e as contribuições do presente trabalho. É feito também um comentário sobre a importância do estudo dos processos de separação por membranas como alternativa aos processos convencionais utilizados, sobretudo no estudo de sistemas de contactores com membranas em relação à extração por solventes, o qual é um assunto de interesse principalmente na indústria hidrometalúrgica e mineral.

O Capítulo 2 é dedicado a uma revisão das principais características do cobre, suas aplicações e processos de beneficiamento. É dada também uma atenção aos processos de extração por solvente por contato direto e de separação por membranas, especialmente ao método de contactor com membranas, abordando para ambos os casos, suas especificações, principais aplicações, vantagens e desvantagens, bem como as contribuições na literatura que abordaram estas tecnologias. Além disso, se relata as principais técnicas e metodologias de solução utilizadas na modelagem computacional relativo a processos de extração através de contactores com membranas.

O Capítulo 3 trata dos materiais e das metodologias experimentais utilizadas no processo de extração de cobre utilizando a extração por solventes, da separação por contactores com membranas, bem como da metodologia adotada para a modelagem e simulação do processo de separação de separação através de contactores com membranas.

O capítulo 4 apresenta a discussão dos resultados obtidos da metodologia experimental utilizada no processo convencional de extração de cobre através da extração por solventes em batelada por contato direto, bem como os resultados obtidos a partir do processo de separação por membranas utilizando o sistema de contactores, além da comparação desses resultados com os encontrados através do modelo matemático e metodologia de solução propostos no capítulo anterior.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e as sugestões das principais atividades que podem ser realizadas em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - O COBRE

Neste tópico serão abordados assuntos relativos ao cobre, sua origem, produção, consumo, oferta mundial e outros fatores relevantes.

O cobre é um dos metais mais antigos da civilização mundial, de acordo com *AJ Wilson's The Living Rock*, o mais antigo objeto de metal feito à mão descoberto até agora é de cobre, e foi encontrado no norte do Iraque datado de 9500 anos A.C. Não é por acaso que, dos quatro mais recentes e importantes períodos que marcam o progresso da humanidade para a vida moderna, um leva o seu nome a partir do próprio metal e outro a partir da sua liga mais amplamente, respectivamente, o Período Calcolítico ou Cobre e a Idade do Bronze. Uma das mais importantes fontes de cobre na antiguidade localizava-se na ilha de Chipre, de onde deriva o seu nome original *cyprium* (minério de Chypre), mais tarde conhecido durante o período romano como *cuprum*, palavra latina que deu origem ao símbolo químico Cu. A posse e o domínio da tecnologia do cobre representavam nos povos da Antiguidade a riqueza e o poder. Durante a Idade Média o cobre continuou a ter seu grau de importância. Na atualidade, o cobre mantém sua relevância para o homem, graças às suas características que lhe conferem diversidade de aplicações no desenvolvimento tecnológico industrial (JESSOP e TOMPSON, 2002).

2.1.1 - Características físico-químicas

O elemento químico cobre é um metal de cor avermelhada, calcófilo, de número atômico 29, peso atômico 63,546u, ponto de fusão 1.023°C, brilho metálico, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Apresenta elevada resistência à tensão física e à corrosão. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais (RICHARDSON, 1997).

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos

minerais. Existem dois grupos de minerais: os primários ou sulfetados, ocorrentes em zonas mais profundas da crosta terrestre, com mais alto teor em cobre, e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre. Entre esses grupos são conhecidas cerca de 170 espécies minerais, das quais apenas algumas apresentam importância econômica. A Tabela 2.1 lista alguns dos principais minerais de importância econômica no cenário mundial.

Tabela 2.1 – Principais minerais de importância comercial (SCHLESINGER, 2011).

Tipo	Nome usual	Fórmula Química	% de Cu
Minério Primário (sulfetado)	Calcopirita	$CuFeS_2$	34,6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63, 3
Minério Secundário (oxidado)	Calcocita	Cu_2S	79,9
	Covellita	CuS	66,4
	Cuprita	Cu_2O	88,8
	Tenorita	CuO	79,8
	Malaquita	$CuCO_3.Cu(OH)_2$	57,5
	Azurita	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$	55,3

2.1.2 - Tecnologias

A tecnologia disponível para a explotação, produção e utilização do bem mineral cobre envolve as etapas de prospecção, pesquisa, lavra, concentração, metalurgia e transformação. A prospecção mineral compreende o levantamento inicial de todas as informações disponíveis a respeito da geologia do cobre e da área a ser prospectada e uma posterior seleção de áreas indicativas de mineralização. A pesquisa mineral objetiva a descoberta e a caracterização de depósitos econômicos, constituindo num programa sistemático englobando fases de mapeamento geológico detalhado, levantamentos geoquímicos e geofísicos, sondagem e avaliação econômica (RIBEIRO, 2001).

A mineração refere-se à extração do cobre, que pode ser realizada a céu aberto, subterrânea ou de forma mista. A mineração a céu aberto tem sido o principal tipo na produção mundial de minério de cobre. Permite o aproveitamento de depósitos de cobre de baixo teor, até 0,3% Cu. Compreende uma estrutura formada por praças de trabalho de explotação desenvolvida de acordo com as condições topográficas e geológicas da jazida. A atividade de extração envolve descapeamento, perfuração, detonação, carregamento e transporte. A mineração subterrânea é empregada quando a mineralização, necessariamente de teor mais elevado, encontra-se em profundidade e há uma limitação econômica na remoção

do volume de estéril, além do qual inviabiliza a lavra a céu aberto. Compõe-se de um sistema formado por galerias, câmaras e poços, alimentados por uma rede de energia, ventilação e de água, montado num projeto adequado às especificações técnicas de geologia, engenharia e economia.

2.1.3 - Processos para o beneficiamento

A concentração corresponde ao processo de enriquecimento por meios físicos do metal no minério, envolvendo etapas de britagem (primária e secundária), peneiramento, moagem e flotação O produto resultante é um concentrado com teor de 25 a 35% de cobre contido, em alguns casos, como em Mantos Blancos no Chile, chegando até 42% de cobre. A recuperação do cobre, no sentido mais genérico, consiste nas etapas relacionadas aos processos da indústria metalúrgica, podendo ser de dois tipos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico. Ainda um terceiro tipo de processo, biometalúrgico, vem sendo pesquisado, no entanto, ainda não se tem conhecimento de aplicações industriais.

A Biometalurgia é um processo de beneficiamento biológico que utiliza bactérias para a recuperação do metal, pela formação de compostos solúveis. Adicionalmente, pode transformar elementos tóxicos em substâncias inofensivas, tornando possível a exploração de reservas de cobre contendo arsênico e enxofre. Posteriormente, o cobre é refinado por processo de eletrólise, resultando nos catodos de alta pureza. É um sistema simples e de baixo custo, que opera em menor escala, propiciando o aproveitamento de pequenos depósitos (BORZANI, 2001).

No processo pirometalúrgico, a fusão à matte é a fase intermediária do processamento do cobre, representando a interface entre a mineração/concentração e a conversão/refino. Esta corresponde às operações de processos de fusão e enriquecimento parciais e graduais de concentrados e ligas de cobre até atingiram um teor compatível às especificações da usina de conversão/refino. A usina de fusão à matte pode ser uma unidade independente, com produção de produtos intermediários (mate), ou ser integrada a uma unidade de conversão/refino, formando uma usina de fusão, conversão e refino (RIBEIRO, 2001).

O processo pirometalúrgico é o método mais tradicional utilizado no mundo, sendo aplicado principalmente para minérios sulfetados, apesar de a sua participação estar caindo - no ano de 2000, correspondeu a 84,6% da produção mundial contra 87% no ano de 1997 (DE ANDRADE, 2001).

A hidrometalurgia corresponde à tecnologia de extrair metais em meios aquosos, a partir dos materiais que os contêm. Em geral, a hidrometalurgia desenvolve-se em três etapas físico-químicas distintas: (i) uma de dissolução seletiva dos metais, a partir dos sólidos que os contêm, mediante uma solução aquosa, etapa conhecida como lixiviação; (ii) a etapa de processamento e transformação dos metais dissolvidos no meio aquoso de lixiviação, mediante agentes externos que permitem a purificação e/ou concentração desses metais ainda em solução aquosa, conhecida como extração por solventes e, (iii) a etapa de recuperação seletiva dos metais dissolvidos no meio aquoso, conhecida como precipitação, na qual se obtém o metal ou um composto que o contém na forma de um produto sólido, denominada de eletroobtenção. A operação conjunta de extração por solventes (*Solvent Extraction* - SX) e eletroobtenção (*Eletrowinning* - EW) para a obtenção do cobre refinado eletrolítico de pureza 99,9% Cu é conhecida como processo SX-EW (MIHOVILOVIC, 2001).

Como alternativa a SX, pode ser realizada uma cementação, com formação de cobre cementado, que é levado posteriormente para o refino pirometalúrgico e eletrorefino. A cementação é um processo eletroquímico espontâneo durante o qual um metal nobre é precipitado de uma solução do seu sal por outro metal mais eletropositivo. É uma reação heterogénea, durante a qual os íons metálicos em solução são reduzidos à sua valência zero na superfície do agente redutor, que é oxidado e se dissolve (PANÃO, 2007).

Nos últimos cinquenta anos, a hidrometalurgia tem sido bem sucedida na competição com a pirometalurgia, sendo que, esta última, foi muito efetiva quando predominavam as altas concentrações de minérios e estes eram carregados diretamente em altos fornos do tipo vertical, os quais permitiam o pré-aquecimento das cargas por passagem de gás em contra-corrente (ROJAS, 2009).

Contudo, quando esses minerais começaram a esgotar-se, ao final do século XIX, os metalurgistas se depararam com minérios com teores cada vez mais baixos, os quais requeriam uma pré-concentração para sua introdução nos fornos da fundição. Esta pré-concentração, necessariamente incorporava uma etapa de britagem e moagem, para permitir a separação física das partículas mineralizadas, particularmente quando a concentração era feita por flotação. Com o mineral finamente moído, não era possível usar o antigo alto forno de tipo vertical, o que deu origem aos fornos horizontais de reverbero, os quais requerem fontes externas de combustível para operar. Por sua vez, isto provocou um primeiro e grande conflito com o meio ambiente, pois os fornos de reverbero além de consumirem uma grande quantidade de energia externa, produzem uma intensa contaminação no meio ambiente, através dos pós e gases emitidos com as fumaças da fundição (MIHOVILOVIC, 2001).

Os fornos de fundição tipo Flash representam uma melhoria dos processos pirometalúrgicos e atualmente respondem por 50% da produção de cobre. Eles produzem cobre fundido diretamente do concentrado (sulfetos de cobre), sendo este processo economicamente viável somente para concentrados com uma quantidade muito pequena de impurezas. Esses fornos, também operaram com material particulado fino, coletando suas correntes gasosas (SO_2) para posterior produção de H_2SO_4. Existe na prática operacional duas tecnologias principais para este tipo de fornos, os fornos Flash da Outokumpu e a tecnologia Inco (SCHLESINGER et al., 2011).

A preocupação com o meio ambiente, aliados aos teores cada vez mais baixos dos minérios, provocaram uma excelente oportunidade para a aplicação da hidrometalurgia, levando a uma competição muito eficaz com os processos da pirometalurgia (MIHOVILOVIC, 2001). A Figura 2.1 apresenta um fluxograma operacional das duas principais rotas de produção de cobre, bem com os processos de transformação.

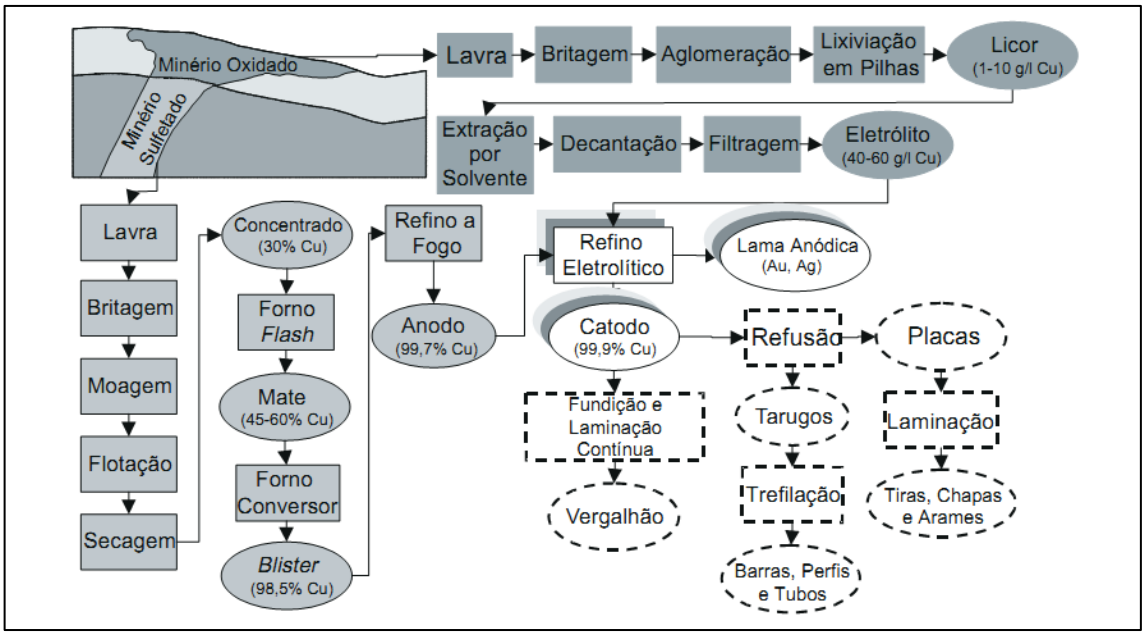


Figura 2.1 – Rotas tecnológicas para a produção de Cobre (DE ANDRADE, 2001).

2.2 - EXTRAÇÃO POR SOLVENTES (*SOLVENT EXTRACTION*- SX).

Há mais de sessenta anos atrás, extração por solvente (SX) foi empregado principalmente como uma ferramenta analítica para a separação e análise de elementos com propriedades químicas muito semelhantes. No entanto, só após a 2ª Guerra Mundial que

começaram suas primeiras aplicações comerciais, inicialmente na África do Sul durante a década de 1950, na recuperação de urânio. Todavia, somente após de 1968 que se têm registros de utilização na indústria hidrometalúrgica, através do início do funcionamento da primeira fábrica de cobre, no Arizona, EUA. Durante os últimos 15 anos, porém, o desenvolvimento de extratores estáveis com excelentes seletividades para determinados íons metálicos, juntamente com os avanços na engenharia desta tecnologia, tem aumentando a demanda por produtos de maior pureza, bem como rotas de processamento capazes de gerar menos passivos ambientais levaram a inclusão de SX em diversos diagramas de fluxo para o tratamento hidrometalúrgico de grande uma variedade de metais preciosos e de base. Além da aplicação na indústria minero-metalúrgica, atualmente o processo de extração por solventes (SX) é amplamente utilizado em uma grande variedade de indústrias, como na indústria farmacêutica, agricultura, produtos químicos industriais, indústria de alimentos, com as diversas outras finalidades.

Uma das mais notáveis histórias de sucesso na aplicação comercial de SX ocorreu na indústria de cobre. O uso de SX para o processamento primário de cobre tem tido um crescimento espetacular entre os anos de 1980 e 2002. A produção de cobre de alta pureza por uma combinação de lixiviação com ácido sulfúrico, e a purificação do cobre por SX, e recuperação do metal por eletrólise (EW) tem vindo a aumentar, se aproximando de 25% da produção total de cobre em 2012, conforme mostra a Figura 2.2.

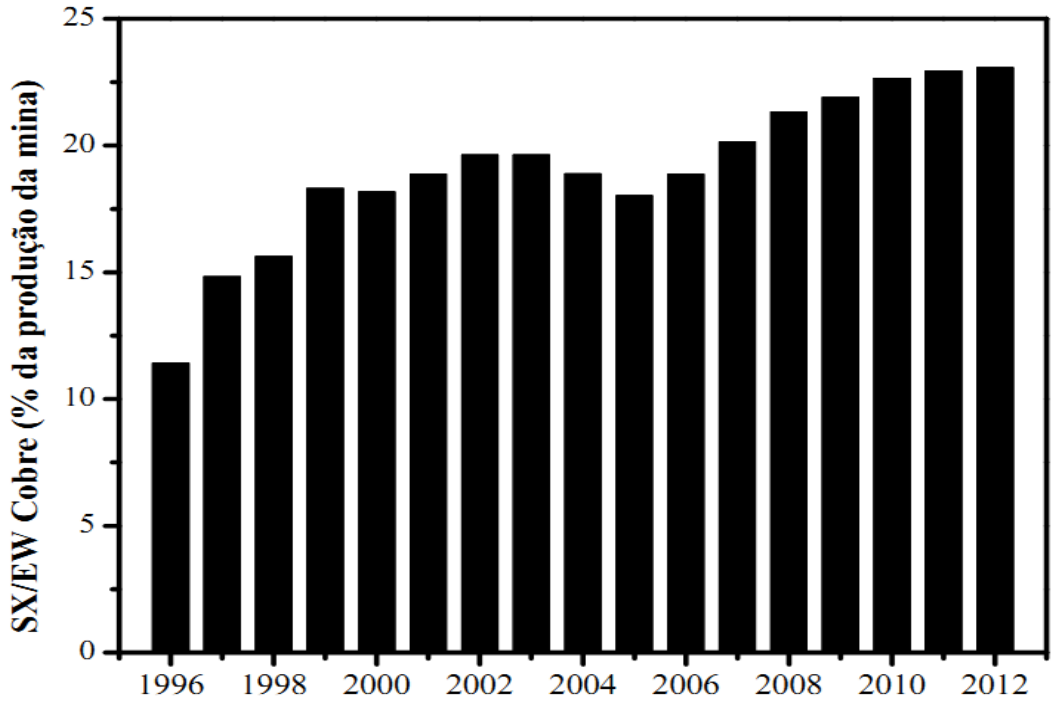


Figura 2.2 - Contribuição de SX / EW para a produção de cobre do mundo (adaptado de ICSG, 2013).

A maioria dos processos comerciais é operada de forma contínua, embora sejam utilizados alguns processos descontínuos, particularmente quando a cinética de uma reação é muito lenta. Circuitos SX são normalmente operados em contracorrente, com as correntes de fluxo aquosas e orgânicas em direções opostas, a fim de maximizar a eficiência da extração e re-extração (LLOYD, 2004). Um circuito SX generalizado está ilustrado na Figura 2.3.

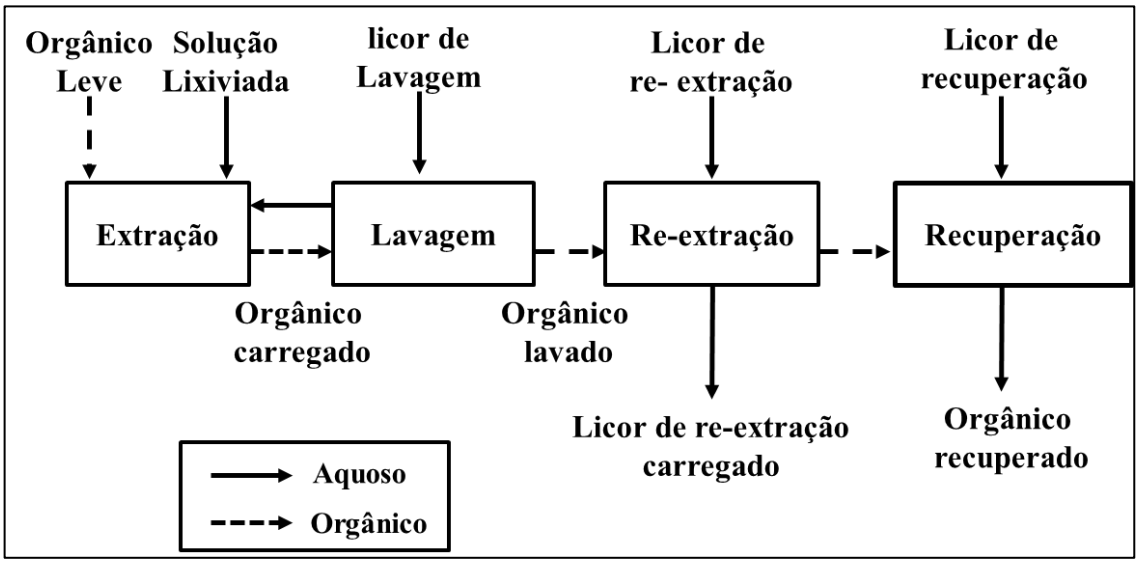


Figura 2.3 – Circuito de extração por solvente generalizado (adaptado de SOLE, 2008).

A corrente aquosa que exige a purificação ou a concentração é a alimentação, ou mais normalmente para aplicações metalúrgicas, solução de lixiviação carregada (PLS). A alimentação é posta em contato com a fase orgânica descarregada (leve) no circuito de extração, e a espécie extraída é transferida através da interface da fase aquosa para a fase orgânica carregada. A corrente aquosa que deixa o circuito de extração, após a retirada da espécie de interesse é denominada, refinado. No circuito de re-extração o licor é contatado com a fase orgânica carregada e a espécie de interesse é transferida novamente para outra fase aquosa. A fase orgânica descarregada é reciclada e retorna para o circuito de extração. A fase aquosa concentrada e purificada que deixa o circuito de SX é chamada, licor de re-extração carregado (LSL) (WALLIS e CHLUMSKY, 1999).

O circuito de lavagem é incluído para minimizar a perda da fase orgânica por arrastamento nas fases aquosas ou para minimizar o transporte de contaminantes para o LSL (por exemplo, Mn, Fe, em circuitos de Cu) (HEIN, 2005).

Na indústria hidrometalurgia, comumente são utilizados para o circuito de extração equipamentos do tipo misturador- separador operando normalmente com as fases de orgânico e aquoso em contracorrente. As duas fases são misturadas durante um tempo suficiente, afim de que ocorra uma melhor transferência de massa Em seguida, as fases vão para um compartimento de sedimentação, onde se separar por gravidade. A fase orgânica fase transborda pelo topo, no coletor de orgânico, enquanto que a fase aquosa é removida através de uma perna barométrica, conforme mostrado na Figura 2.4.

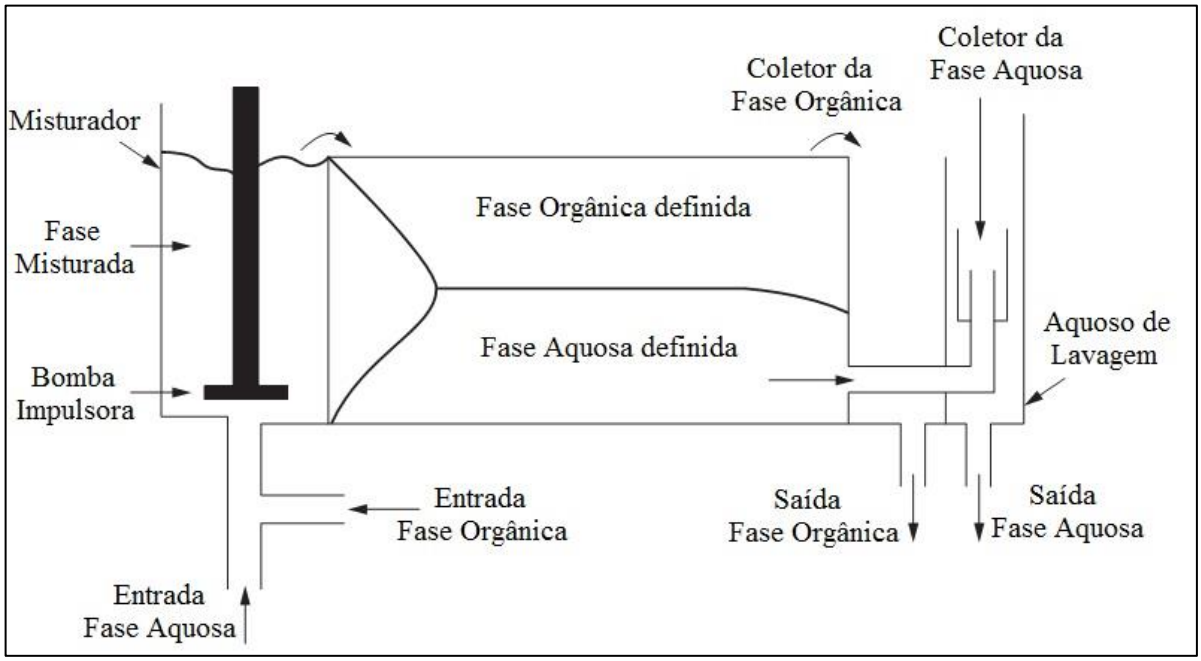


Figura 2.4 – Unidade misturador-separador convencional (adaptado de WALLIS e CHLUMSKY, 1999).

2.3 - EXTRATANTES USADOS NA EXTRAÇÃO-LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS

Metais em soluções aquosas na forma de íons hidratados podem ser extraídos por uma fase orgânica não-polar. As moléculas de água devem ser removidas e qualquer carga iônica, reduzida ou removida. Isto pode ser conseguido de várias formas, utilizando-se três tipos de extratantes: ácidos, básicos e de solvatação, que extraem os metais de acordo com as seguintes reações de equilíbrio:

Ácido: $M^{z+}_{(aq)} + zHA_{(org)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MA_{z(org)} + zH^{+}_{(aq)}$ (2.1)

Básico: $(n\text{-}z)R_4N^{+}_{(org)} + MX_n^{(n\text{-}z)\text{-}}{}_{(aq)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (n\text{-}z)R_4N^{+}MX_n^{(n\text{-}z)\text{-}}{}_{(org)}$ (2.2)

Solvatação: $MX_{z(aq)} + mS_{(org)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MX_zS_{m(org)} + mH_2O$ (2.3)

Extratantes ácidos incluem reagentes simples, tais como ácidos carboxílicos, ácidos organofosforados, assim como ácidos quelantes. Estes últimos são frequentemente derivados de reagentes analíticos, tais como β-dicetonas, 8-hidroxiquinolina, e hidroxi-oximinas. A extração ocorre por uma alteração na acidez da solução. A alteração do pH de operação pode aumentar ou diminuir a extração, dependendo do metal a ser extraído e do extratante utilizado.

O grau de extração depende também da magnitude do complexo-metal-extratante, da constante de formação e da concentração do extratante. Estes fatores podem ser combinados com o coeficiente de partição ou distribuição (D) a partir da Eq. (2.1) e a aplicação da Lei de ação das massas, da seguinte forma:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[MA_z]_{(org)}\left[H^+\right]^z_{(aq)}}{[HA]^z_{(org)}[M^{z+}]_{(aq)}} \tag{2.4.a}$$

Onde:

$$K = D\frac{\left[H^+\right]^z_{(aq)}}{[HA]^z_{(org)}} \quad ; \quad D = \frac{[MA_z]_{(org)}}{[M^{z+}]_{(aq)}} \tag{2.4.b,c}$$

$$\log D = \log K + z\log[HA] + zpH \tag{2.5}$$

$$\log D = \log K + z\log[HA] - z\log[H^+] \tag{2.6}$$

Da Eq.(2.6) permite-se a confirmação da estequiometria da Eq.(2.1) através construção de gráficos lineares de logD *versus* pH e logD *versus* log[HA], onde a inclinação da reta é igual a valência do metal, z. Uma vez que a concentração do extratante exceda a do metal em até duas ordens de grandeza, esta condição se mantém, pois a inclinação da reta permanece próximo dos valores esperados (SOLE, 1995).

Quando um cátion metálico se liga a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons (grupamentos contendo pares isolados de elétrons), de maneira que se forma uma ou mais estruturas em anel, o composto resultante é chamado de "quelato" ou "quelato do metal" e a substância doadora de elétrons é denominada de "agente quelante" ou "ligante de quelação" (LAVORENTI, 2002). Os extratantes específicos utilizados na separação de cobre de outros metais, a partir de licores sulfatados, são conhecidos como hidroxi-oximinas. As estruturas básicas dessas oximinas são mostradas na Figura 2.5.

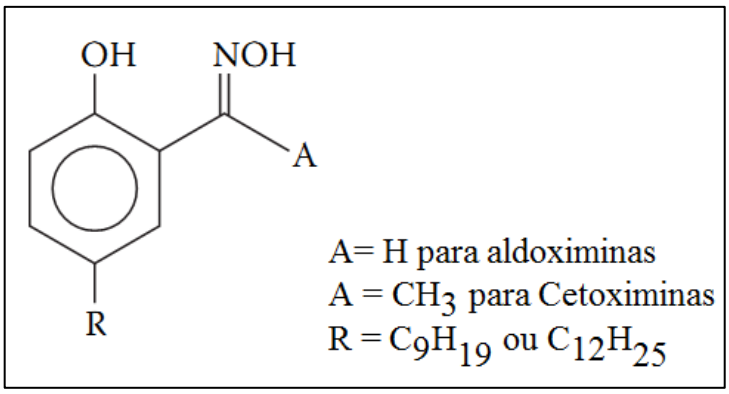


Figura 2.5 – Estrutura básica de uma hidroxi-oximina (SOLE, 2008).

Na quelação do cobre, duas moléculas ligantes complexam com cada íon metálico, liberando dois íons hidrogênios, tornando a solução de alimentação mais ácida com o passar do tempo. Dessa forma, o pH é um parâmetro importante no controle da posição de equilíbrio desta reação. A Figura 2.6 mostra a reação de complexação do cobre utilizando um dos principais extratantes utilizados comercialmente na indústria, o LIX 84I (2-hidroxi-5-nonil acetofenona oxima). Uma vez que a reação de complexação dos íons cobre com as moléculas de extratantes esteja em equilíbrio, o cobre pode ser re-extraído da fase orgânica e concentrado em outra fase aquosa, invertendo assim a reação, colocando-se a fase orgânica carregada em contato com um ácido forte. Este comportamento pode ser explicado pelo Princípio de Le-Châtelier.

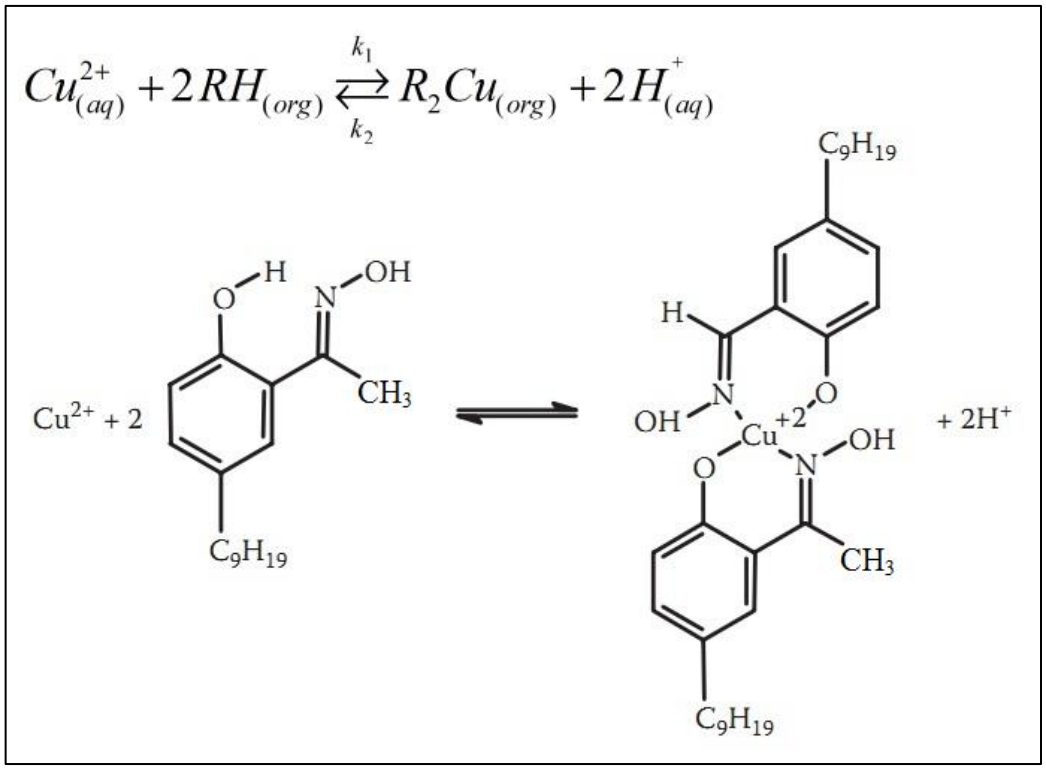


Figura 2.6 – Reação de complexação do cobre utilizando LIX 84I (2-hidroxi-5- nonil acetofenona oxima) como extratante (SOLE, 2008).

As ligações entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, são predominantemente coordenadas, ao invés de covalentes, uma vez que os cátions metálicos já são deficientes em elétrons, isto é, têm caráter eletropositivo. Por esta razão, a maioria dos cátions metálicos tende a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, que contenham pares isolados de elétrons. A atração é tão forte que, a não ser os cátions dos elementos dos grupos IA e IIA da classificação periódica, todos os demais se apresentam em solução, na forma de cátions complexos. Isto significa que, em lugar de cátions comuns, aparecem íons complexos formados do cátion metálico e de moléculas do solvente (LAVORENTI, 2002).

Ainda que o número de agentes complexantes ou quelantes conhecidos seja muito grande, os átomos doadores que se combinam com os íons metálicos estão restritos aos elementos não metálicos (N, O, S etc.), sendo assim, além da utilização das hidrooximinas na extração do cobre, podemos citar a complexação por extratante a base de ácidos organofosforados, como o ácido fosfínico (bis(2,4,4-trimetilpentil)), também comumente conhecido comercialmente como Cyanex 272, devido sua grande utilização na indústria SWAIN (2007).

A reação de complexação pode ser descrita da seguinte forma, de acordo com a Figura 2.7.

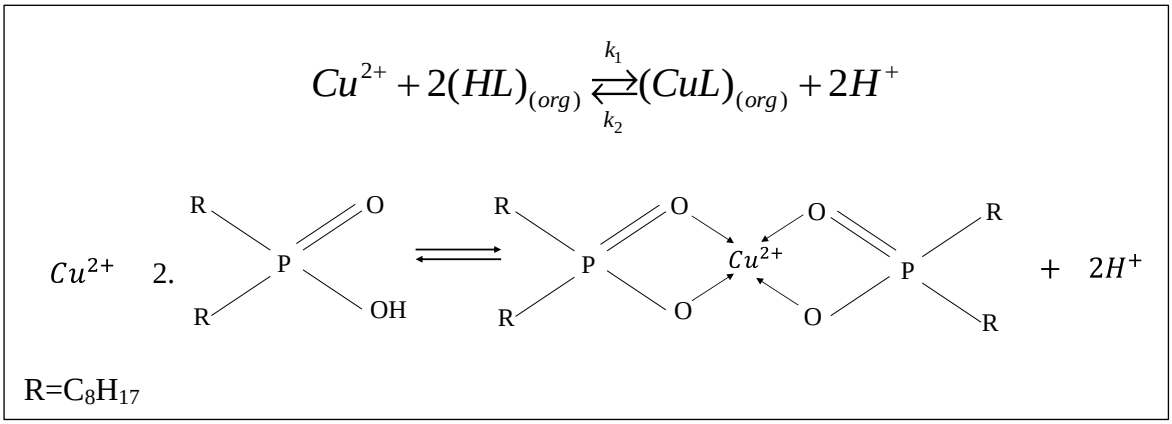


Figura 2.7 – Reação de complexação do cobre utilizando Cyanex 272 como extratante. Adaptado de SWAIN (2007).

REDDY e PRYA (2005), que analisaram a influência de pH e a razão volumétrica Aquoso:Orgânico, (A:O), na extração por solvente de uma mistura contendo 0,0025M de Cu(II), Ni(II) e Zn(II), respectivamente, utilizando LIX 84I (0,005M) como extratante e querosene como diluente, faixa de pH entre 0,5-9. A Figura 2.8 mostra a influência do pH de equilíbrio na fase aquosa ao final da extração dos metais. A melhor razão A:O na extração do Cobre foi de 1:1, alcançado 100% de extração em dois estágios, enquanto que na re-extração, A:O=9:3, utilizando H_2SO_4 2M como solução de *strip*, obtendo-se eficiência de 97,1%.

AGRAWAL et al., (2008) estudaram a extração de cobre e níquel utilizando LIX 84 e Cyanex 272 como extratantes e querosene como solvente, a partir de uma solução contendo 8,4–12,5% de Cu, 13,7–14,38% de Ni e 1–2 ppm de Fe como impureza. A composição de 20% LIX 84 em querosene extraiu 99,9% de cobre e 0,059% níquel a pH=2,5, similarmente a mistura orgânica extratora contendo 5% de Cyanex 272 em querosene extraiu 98,06% de cobre e 0,51% níquel a pH=4,85. Estes resultados comprovam que para a extração de um mesmo metal, a faixa de operação muda, de acordo com o tipo de extratante utilizado. A Figura 2.9 mostra a faixa de pH de extração para diversos metais, a partir de soluções de sulfato, utilizando Cyanex 272 como extratante.

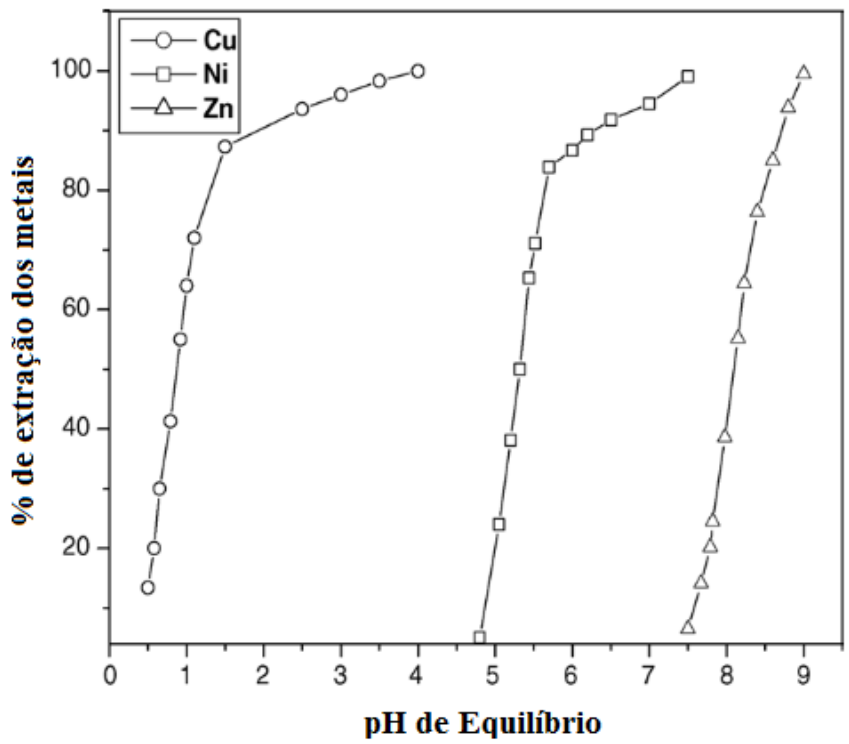


Figura 2.8 – Efeito do pH na porcentagem de extração de metais, usando Cu(II), Ni(II), Zn(II): 0,0025M, LIX 84I: 0,005M (REDDY e PRYA, 2005).

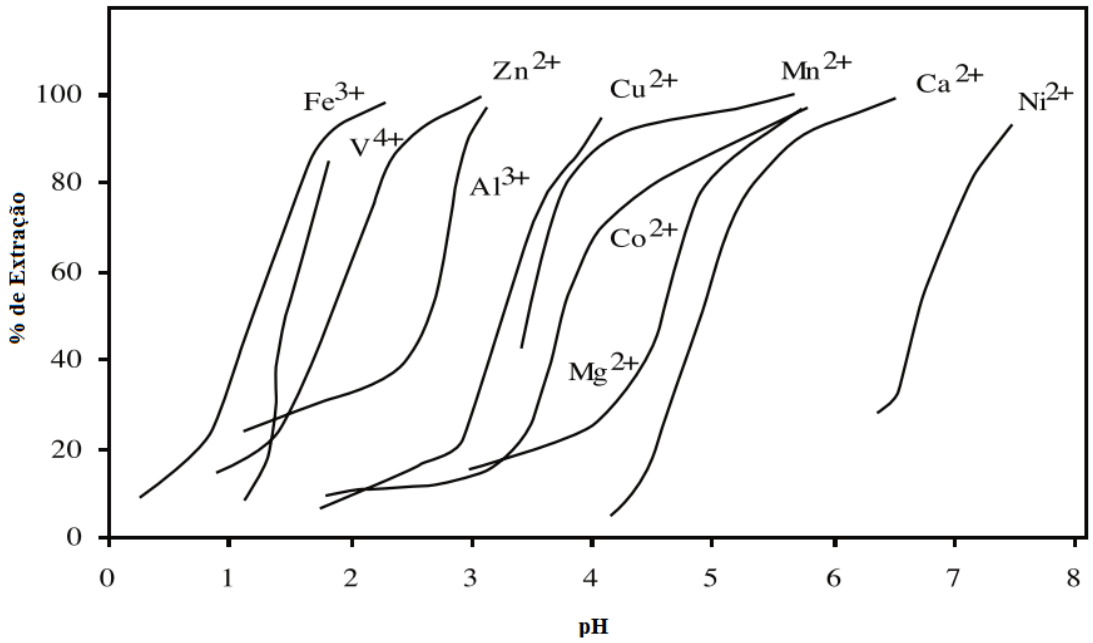


Figura 2.9 - Extração de metais utilizando Cyanex 272 como extratante, de acordo com a faixa de pH, a partir de soluções de sulfato (CYTEC, 2008).

2.4 – PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSMs)

Atualmente, a separação por membrana vem sendo uma emergente e promissora operação unitária em substituição aos processos de separação convencionais. A Tabela 2.2 ilustra algumas aplicações do processo de extração por membrana nas indústrias. No entanto, foi a partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, que surgiu uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva (HABERT *et al.*, 2006).

A tecnologia de membrana é atualmente uma área bem estabelecida em vários processos profissionais industriais. A relevância da tecnologia de membranas na indústria de alimentos, na manufatura de produtos lácteos como também na indústria automobilística para a recuperação de eletro-banhos de pintura é bem conhecida. Através da tecnologia de membranas é possível o abastecimento de água para milhões de pessoas no mundo e a manutenção da sobrevivência de um grande número de pessoas que sofrem de insuficiência renal. A indústria química é o campo onde mais cresce a aplicação de membranas, onde, frequentemente se necessita cada vez mais de materiais para membranas com excepcional estabilidade (NUNES e PEINEMANN, 2006).

Tabela 2.2 - Exemplos de aplicação dos processos de separação por membranas (HABERT *et al.* (2006).

Área	Aplicação
Química	Quebra de azeótropo benzeno/hexano
	Fracionamento CO_2/CH_4
Biotecnologia e Famacêutica	Separação de substâncias termolábeis
	Desidratação de etanol
	Purificação de enzimas
	Fracionamento de proteínas
	Esterilização de meios de fermentação
	Biorreatores a membranas
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite
	Concentração de soro de queijo
	Concentração de suco de frutas
	Clarificação e desalcolização de vinhos e cervejas

Tabela 2.2 - Continuação

Tratamento de águas	Dessalinização de águas
	Eliminação de traços orgânicos
	Tratamento de esgotos municipais
	Água ultrapura para indústria de eletrônicos
Tratamento de efluentes industriais	Separação água/óleo
	Recuperação de índigo e PVA – Industria Têxtil
	Recuperação de íons metálicos
	Recuperação de proteínas – Laticínio
	Tratamento de águas – Papel e celulose
Medicina	Rim artificial – Hemodiálise
	Pulmão artificial – Oxigenadores
	Ar enriquecido em oxigênio
	Esterilização de soluções injetáveis
	Dosagem controlada de remédios

2.4.1 - Definição geral do processo de separação por membrana

SEADER e HENLEY (1998) definiram o processo de separação por membrana como a corrente de alimentação, consistindo de uma mistura de dois ou mais componentes, que é particularmente separada através de uma barreira semipermeável (membrana), por meio da qual uma ou mais espécies se movimenta mais velozmente e seletivamente que outras.

A definição de membranas difere da definição de filtros pelo fato que filtração é a separação de um sólido, de um líquido ou fluido que está suspenso, pela passagem do líquido ou fluido através de uma barreira sólida capaz de reter as partículas sólidas pelo tamanho dos poros presentes na barreira.

Enquanto, que PORTER (1990) define membrana como uma estrutura sintética semelhante a uma barreira, a qual separa duas fases, e assim, restringe o transporte de muitas espécies químicas de forma específica e transporta de forma seletiva outras espécies químicas, de acordo com a força motriz do processo. A Figura 2.10 ilustra a separação de espécies distintas através da membrana, partir de um potencial químico.

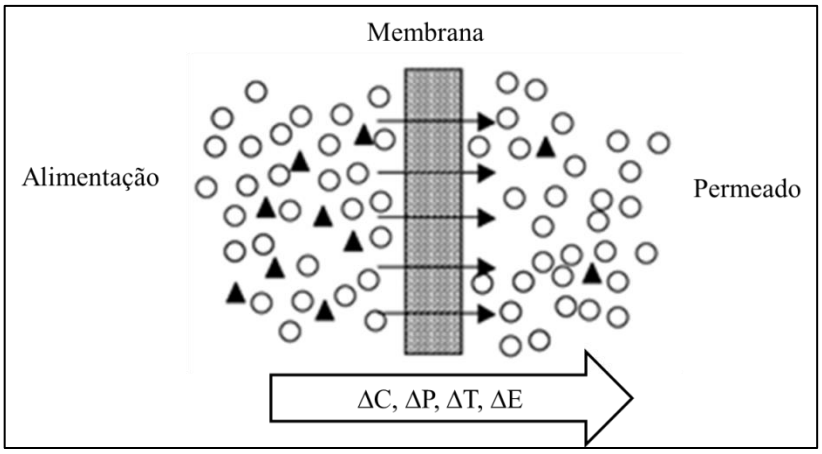


Figura 2.10 - Representação esquemática de um processo de separação por membrana. Adaptado de STANOJEVIÓ *et al*. (2003).

Os processos comerciais de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou elétrico, sendo o gradiente de potencial químico podendo apenas ser expresso em termos de um gradiente de pressão, concentração (ou pressão parcial). Dentre os principais processos que utilizam como força motriz o gradiente de pressão, podemos destacar a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). Estes processos utilizam membranas porosas com diâmetro dos poros em escala decrescente para cada processo (BAKER, 2004, HABERT *et al.,* 2006).

2.4.2 - Classificação das membranas utilizadas em processos de separação

As membranas que são empregadas em processos de separação industriais podem ser *naturais* ou *sintéticas*. Conforme a necessidade que se deseja para um determinado tipo de separação, será necessário um tipo específico de membrana. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das principais características que são importantes para definir o tipo de aplicação para determinada membrana e a sua eficiência na separação. A Figura 2.11 abaixo resume a classificação morfológica básica de membranas.

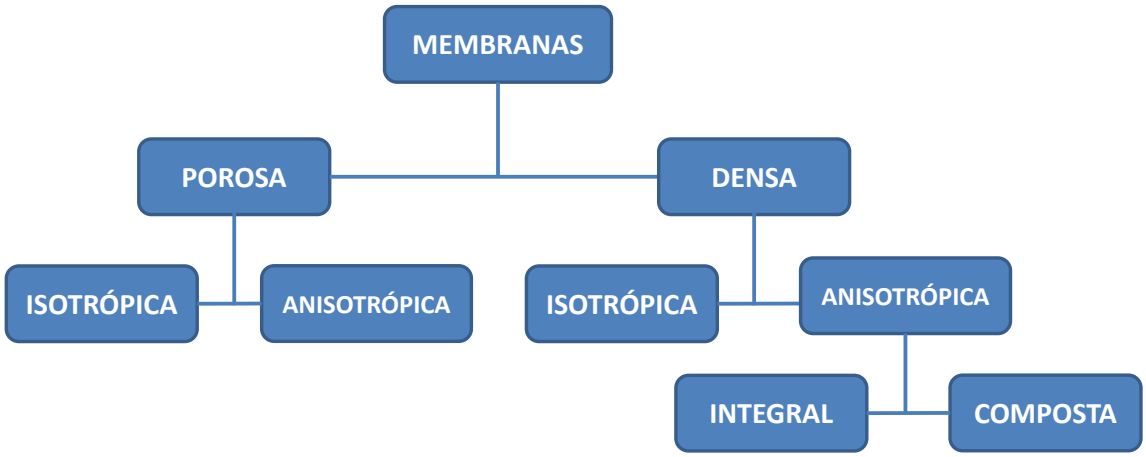


Figura 2.11 - Classificação das membranas quanto à morfologia.

Quanto à morfologia as membranas podem ser confeccionadas como densas e porosas. As membranas densas são aquelas que não apresentam poros em quantidades significativas em sua estrutura e o transporte das espécies de interesse se faz por uma etapa de dissolução e outra etapa de difusão simples através da membrana. Por outro lado, membranas porosas são aquelas que apresentam números significativos de poros em sua estrutura e o transporte do permeado através deste tipo de membrana se faz através desses poros. Tanto as membranas porosas como as membranas densas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. A Figura 2.12.a.b apresenta uma fotomicrografias da morfologia de membranas do tipo fibra oca, utilizadas em microfiltração e a Figura 2.12.c mostra um feixe empacotado de membranas utilizado em módulos comerciais.

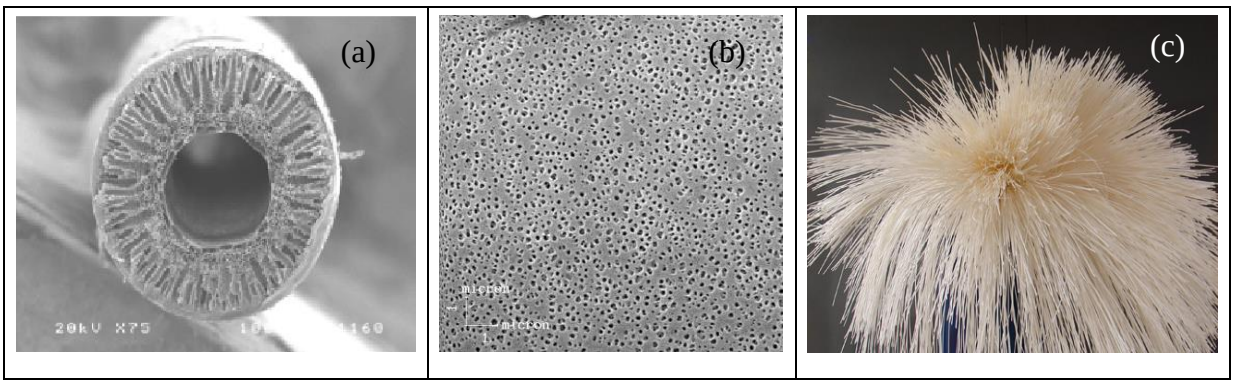


Figura 2.12 – Membranas de microfiltração do tipo fibra (a) Fotomicrografias seção transversal; (b) Fotomicrografias superfície porosoa; (c) feixe empacotado de membranas utilizado em módulos comerciais (PAM MEMBRANAS SELETIVAS).

As membranas anisotrópicas, densas ou porosas, são aquelas em que a variação na densidade média ao longo da seção transversal da membrana é pequena ou desprezível em toda membrana, enquanto membranas densas isotrópicas apresentam variação na densidade média ao longo do comprimento da membrana. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta. A Figura 2.13 ilustra as características morfológicas mais comuns em membranas. (HABERT *et al.,* 2006).

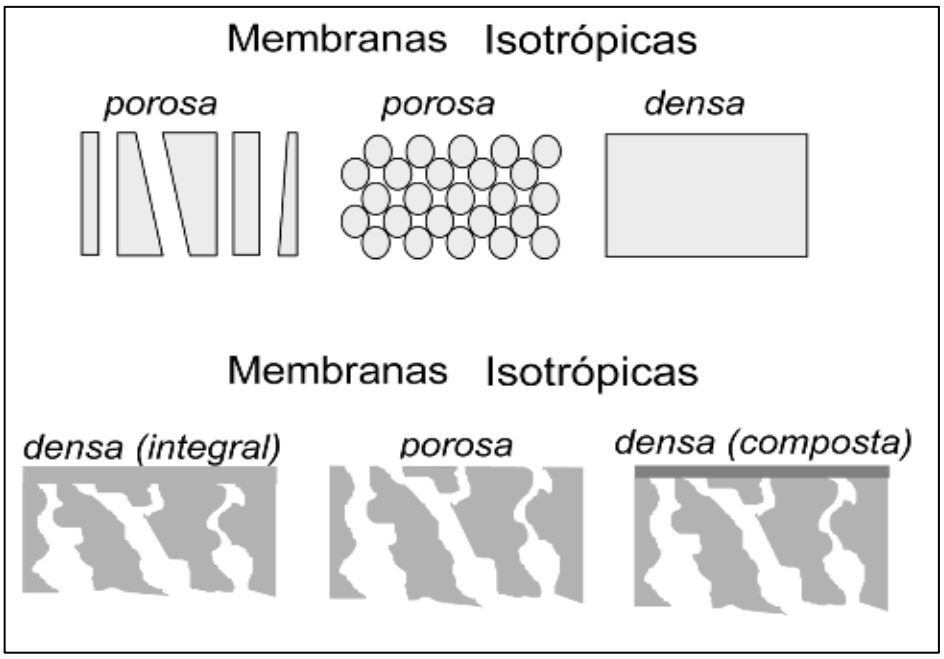


Figura 2.13 - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. Adaptado de HABERT *et al.* (2006).

2.4.3 - Membranas em módulos comerciais

O módulo é o elemento básico de um sistema de membrana. É no módulo que estão todas as estruturas necessárias para viabilizar a separação de um PSM. A exigência da utilização de um módulo é que seja facilmente removido e substituído. A escolha do módulo se dá a partir da geometria da membrana. As membranas podem ser planas ou cilíndricas e os módulos podem ser do tipo placa e quadro e espiral, para membranas planas, e do tipo fibra oca ou tubular, para membranas cilíndricas.

2.4.3.1 – Módulos do tipo placa e quadro

No caso de placa e quadro, o projeto é similar à configuração de filtros convencionais. As membranas estão dispostas paralelamente com suportes e espaçadores intermediando. O suporte fornece a resistência mecânica à membrana, quando submetida a diferenças de pressão elevadas, sendo bastante usados em pervaporação. A alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, e o concentrado é retirado pelo duto central. Se um módulo apresentar falha, este poderá ser facilmente removido. Entretanto, apresentam um alto custo de investimento. A Figura 2.14 mostra a representação esquemática de um módulo do tipo placa e quadro.

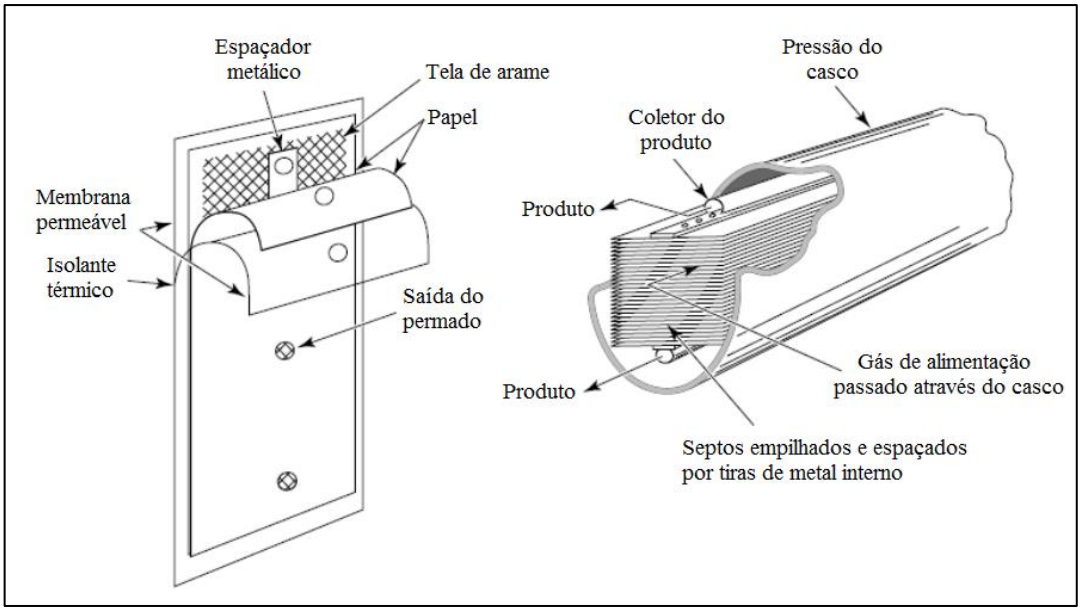


Figura 2.14 - Representação esquemática de um módulo placa e quadro usado para separação de hélio de gás natural. Adaptado de BAKER (2004).

2.4.3.2 – Módulos em envelope espiral

No módulo em espiral, utiliza-se a membrana entre dois espaçadores. Um desses serve como um canal para recolhimento do permeado, enquanto que o outro serve para o escoamento da solução de alimentação. As membranas e espaçadores são enrolados em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoa. O conjunto é selado externamente com resina epóxi, conforme ilustrado na Figura 2.15. Os módulos em espiral são utilizados, principalmente, nos processos de Osmose Inversa (OI), Permeação de Gases (PG) e Pervaporação (PV) (HABERT *et al*. 2006).

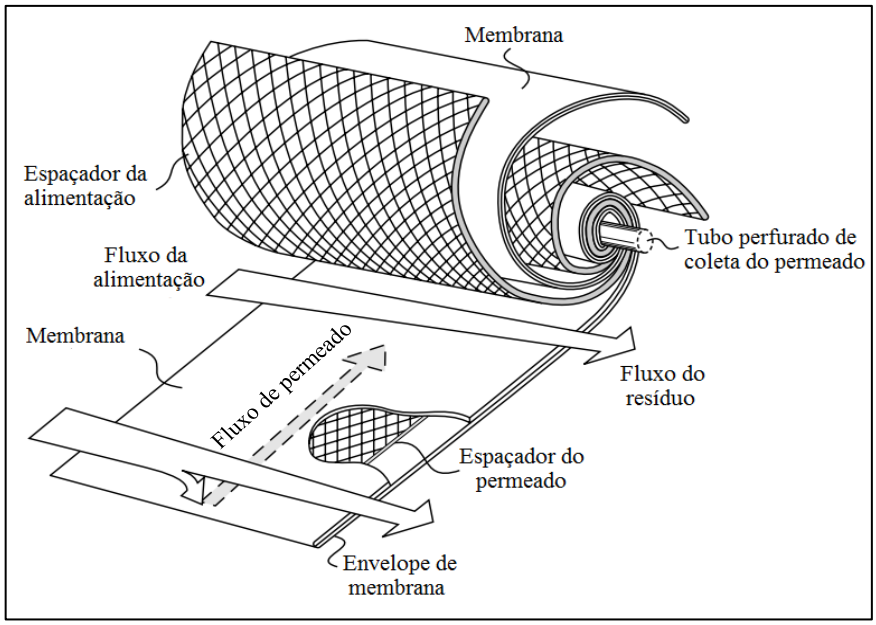


Figura 2.15 - Representação esquemática de um módulo espiral. Adaptado de BAKER (2004).

2.4.3.3 – Módulos de fibra-oca

O módulo em fibra-oca é formado por várias membranas (feixe), na forma de cilindros finos e longos, com diâmetros menores de 0,5 mm, presos nas extremidades por placas, inseridos em um tubo maior. Essa configuração é semelhante a um trocador de calor casco e tubo. A alimentação entra no interior do tubo e o permeado é retirado na extremidade após percorrer pelo interior das fibras ou vice-versa. As principais vantagens desta configuração são a grande superfície de membrana por unidade de volume, a facilidade de operação e manutenção e o baixo consumo de energia (MULDER, 1996). A Figura 2.16 descreve através de uma representação esquemática generalizada um módulo de membranas do tipo fibras-ocas.

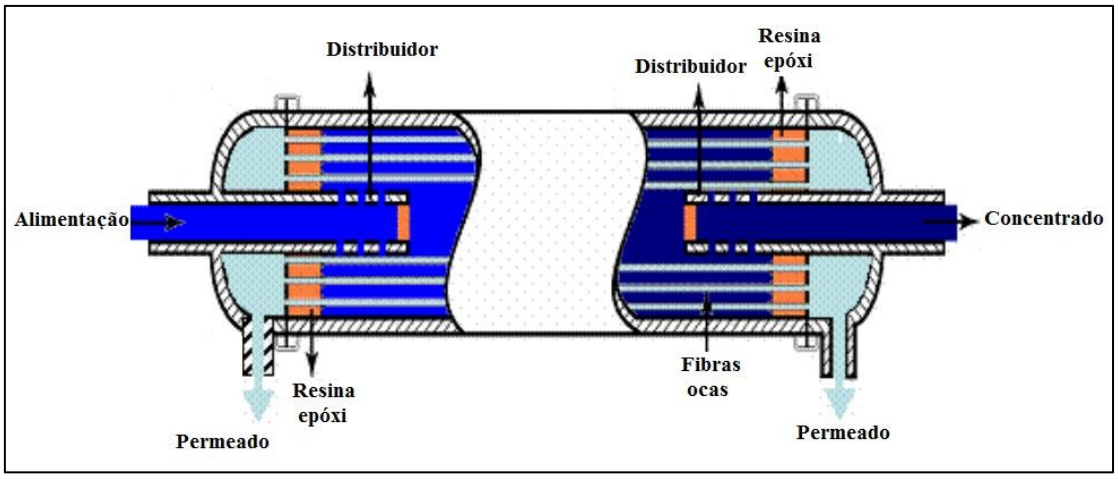


Figura 2.16 - Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas (PAM MEMBRANAS).

2.4.3.4 – Módulo tubular

Os módulos tubulares são geralmente aplicados nas operações de UF e MF, onde ocorre resistência a incrustações ou *fouling* pela possibilidade de aplicação de altas velocidades de escoamento. A membrana é suportada interna ou externamente por um tubo poroso. Esse tubo pode ser polimérico, fibra de vidro, cerâmica, carbono ou aço inoxidável. Esses tubos podem variar entre 4 a 18 unidades, colocados em série e ligados um ao outro a fim de atingir a taxa de recuperação desejada. O permeado é removido em cada tubo e enviado para o coletor, onde pode ser recolhido (MULDER, 1996; BAKER, 2004). A Figura 2.17 apresenta alguns modelos de módulos tubulares utilizados comercialmente.

Figura 2.17 – Módulos de membranas tubulares comerciais (KMS TUBULAR MEMBRANE).

A Tabela 2.3 apresenta as principais características de projeto de módulos comerciais de membranas.

Tabela 2.3 - Características de projeto de módulos de membranas. Fonte: Adaptado de CUSSLER (1997).

Característica	Fibra-oca	Espiral	Placa e Quadro
Custo de fabricação	Moderado	Elevado	Elevado
Densidade	Elevado	Moderado	Baixo
Resistência	Ruim	Moderado	Bom
Operação em alta pressão	Sim	Sim	Difícil
Limitação para membranas específicas	Sim	Não	Não

2.5 – TRANSPORTE ATRAVÉS DE MEMBRANAS

A seletividade e separação em membranas se fazem pelo transporte de matéria através das membranas. Esse transporte pode ser causado por processo de convecção ou difusão de moléculas individuais. O processo de convecção ou difusão de moléculas através de membranas é induzido por uma força motriz (força que atua sobre determinada espécie) que induz a transferência de matéria. E essa força motriz pode ser das seguintes naturezas: gradiente de carga elétrica, gradiente de concentração, gradiente de pressão ou gradiente de temperatura (PORTER, 1990).

A separação por membrana é realizada pela diferença na taxa de transporte de espécies químicas através da interface da membrana. A taxa de transporte é determinada pela força motriz sobre o componente, ou seja, a separação por membrana é devido à diferença entre as forças motrizes através da interface da membrana. Os tipos de transporte de matéria que promovem a separação por membrana são: *Transporte Passivo, Transporte Facilitado* e *Transporte Ativo.*

2.5.1 - Transporte Passivo

Durante o transporte passivo em membrana, a membrana atua como uma barreira física, através da qual todos os componentes são transportados sob uma força motriz

proveniente do gradiente do potencial eletroquímico. O gradiente do potencial eletroquímico de um componente na interface da membrana pode ser causado por diferenças na *pressão hidrostática*, na *concentração*, na *temperatura* ou no *potencial elétrico* nas duas fases separadas pela membrana. As Figuras 2.18 e 2.19 ilustram exemplos de transporte passivo em membranas quando um gradiente no potencial eletroquímico é causado por diferença de concentração e por potencial elétrico, respectivamente.

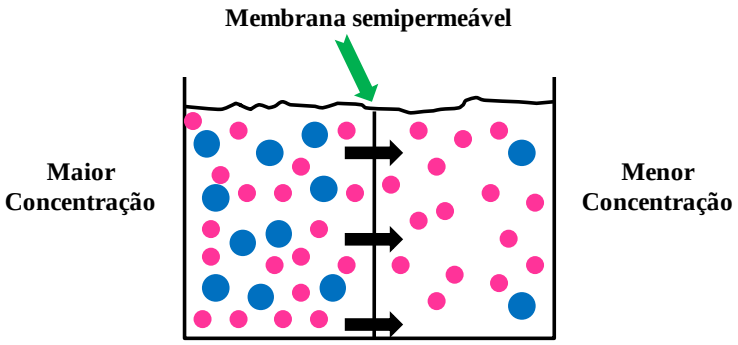


Figura 2.18 - Esquema de transporte passivo por osmose devido à diferença de potencial eletroquímico por concentração (CARDOSO, 2010).

DEVANATHAN (2008) vem investigando sobre a utilização de membranas em células combustíveis, uma aplicação direta do transporte passivo devido à diferença de potencial eletroquímico por potencial elétrico. A demanda energética global e o impacto ambiental provocado pelas fontes tradicionais de energia vêm ocasionando uma grande procura por outras fontes alternativas de geração de energia. Membranas trocadoras de prótons de combustível que são dispositivos que convertem energia química do combustível em energia elétrica de alta eficiência, assim a tecnologia de células a combustível, tem sido utilizadas para fornecimento de energia para automóveis, motocicletas, veículos subaquáticos, computadores, etc. A membrana do dispositivo de célula combustível é um polímero de membrana eletrolítica que separa os gases reagentes dos condutores, tais como prótons. Como apresentado na Figura 2.19, o combustível de hidrogênio (ânodo) e o oxigênio proveniente do ar (cátodo) fluem separadamente através dos espaços na placa bipolar, fluem por difusão na camada gasosa porosa, atravessam um filme catalítico carregado em metais preciosos em suporte de carbono e, finalmente, atravessam a membrana polimérica eletrolítica. Onde BP, DG, CC e Mem, representam respectivamente a camada bipolar, difusão gasosa, camada catalítica e membrana.

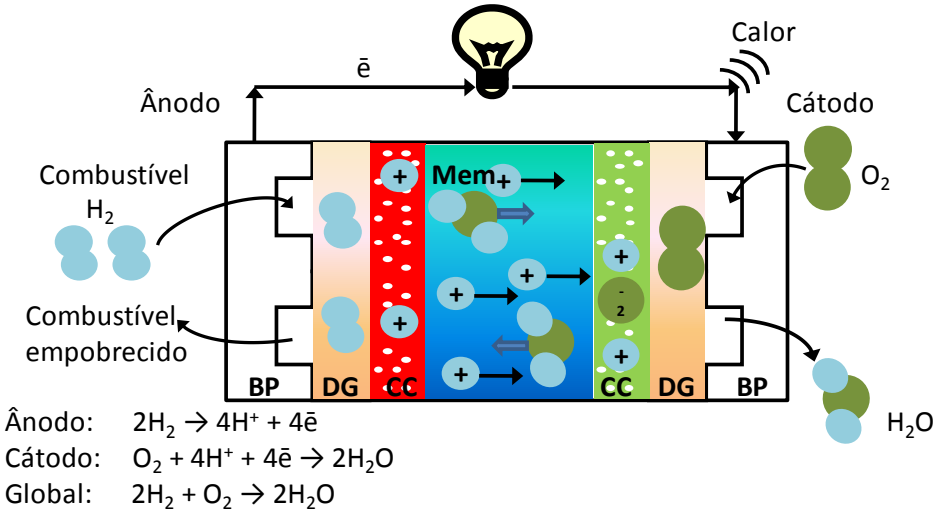


Figura 2.19 - Esquema do transporte de matéria numa célula combustível PEM devido à diferença de potencial eletroquímico por potencial elétrico. Adaptado de DEVANATHAN (2008).

2.5.2 - Transporte Ativo

O transporte ativo, também chamado de transporte facilitado, se desenvolve numa membrana quando os diferentes componentes são acoplados a um portador específico (carregador) presente na membrana. A Figura 2.20 ilustra um exemplo de transporte facilitado em membrana onde uma proteína carrega um soluto através de uma membrana celular.

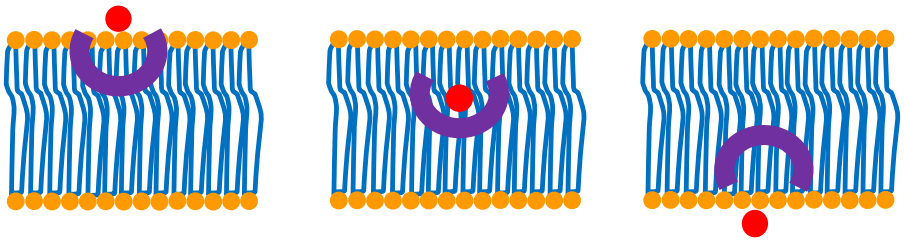


Figura 2.20 - Exemplo de transporte facilitado em membrana celular (CARDOSO, 2010).

O transporte facilitado ou acoplado em membranas líquidas é um processo de separação promissor. Este processo de separação combina a seletividade de processos convencionais por membrana com o fluxo elevado devido o efeito de facilitação. Isto é conduzido por um portador químico não volátil inserido na membrana enquanto acontece o transporte de permeado (NOBLE, 1983).

Através do transporte ativo em membranas, vários componentes podem ser transportados sob o gradiente do potencial eletroquímico. A força motriz para o transporte ativo é conduzida por uma reação química na fase membrana. O transporte ativo está acoplado com um portador na interface da membrana e é facilmente encontrado em membranas de células vivas. A Figura 2.21 abaixo apresenta como exemplo ilustrativo um mecanismo do transporte ativo em membrana celular viva, a bomba de sódio e potássio.

A bomba de sódio e potássio é uma enzima que se localiza na membrana plasmática de quase todas as células do corpo humano e tem a função de manter o potencial elétrico da célula (precisa de uma baixa concentração de íons de sódio e de uma elevada concentração de íons de potássio dentro da célula). O transporte é realizado contra os gradientes de concentração destes dois íons, o que ocorre graças à energia liberada com a clivagem de ATP (adenosina trifosfato).

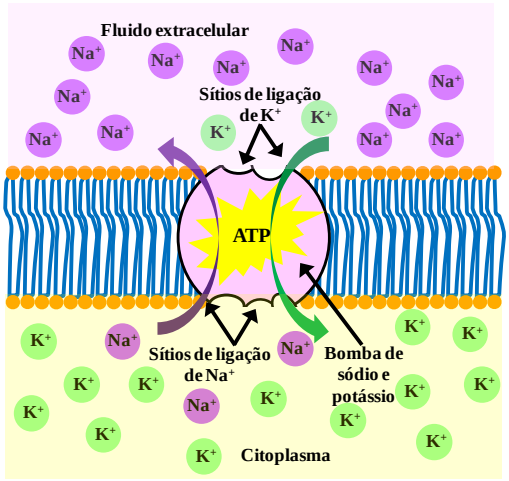


Figura 2.21 - Mecanismo de transporte ativo na bomba de sódio e potássio (CARDOSO, 2010).

Outro exemplo de transporte ativo que vem sendo aplicado na indústria é a separação de gases durante a remoção de CO_2 de uma mistura de gás natural rico em CH_4 utilizando uma membrana polimérica porosa de alta tecnologia. Neste tipo de remoção, os poros das membranas são seletivos ao CO_2 conforme os tamanhos dos poros, e a superfícies desses poros são altamente reativas para promover a liberação do CO_2 na fase de enriquecimento. O esquema é ilustrado na Figura 2.22 para a remoção de CO_2 de uma mistura CO_2/CH_4 empregando membrana polimérica porosa com superfície ativa.

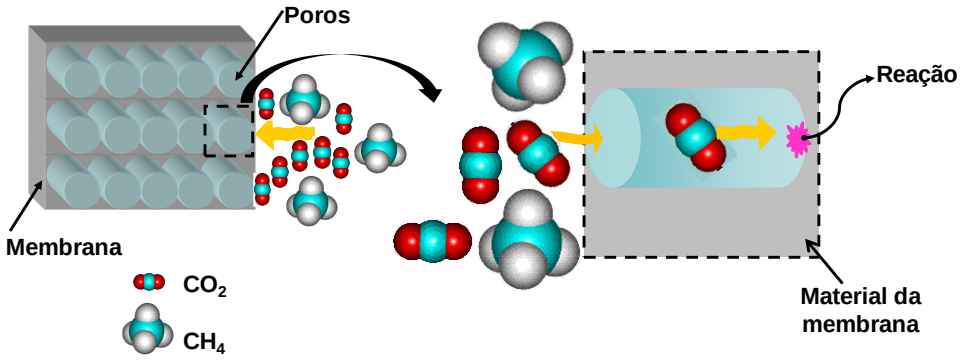
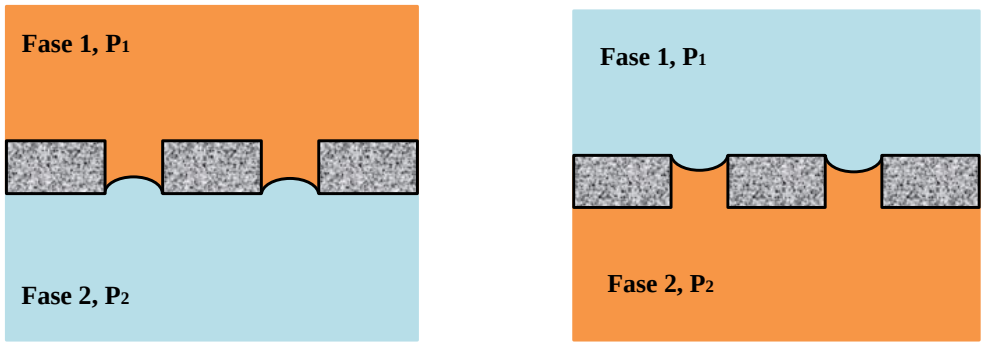


Figura 2.22 - Esquema da remoção de moléculas de CO_2 de uma mistura de gás natural rico em CH_4 empregando membrana polimérica porosa com superfície reativa (CARDOSO, 2010).

2.6 – CONTACTORES COM MEMBRANAS

O termo "contactor com membrana" é usado para identificar os sistemas de membranas que são empregados para manter duas fases em contato. Ao contrário da ideia tradicional de membranas como sendo um meio para realizar operações de separação, graças à sua seletividade, contactores com membranas não oferecem seletividade para uma determinada espécie em relação à outra, mas simplesmente agem como uma barreira entre as fases envolvidas, permitindo o seu contato em uma área interfacial correspondente bem definida. Sendo as duas fases separadas por uma membrana, não há mistura entre elas e o fenômenos de dispersão não ocorre. As espécies são transferidas de uma fase para a outra apenas por difusão. As membranas são geralmente microporosas e simétricas podendo ser tanto hidrofóbicas quanto hidrofílicas. Mesmo não havendo participação efetiva da membrana no processo de separação, ao se optar pela morfologia densa é preciso cuidado na sua escolha, pois é preciso que ocorra a difusão do componente de interesse pela membrana para que a extração possa ocorrer (REED et al., 1995).

A fim de evitar a mistura das duas fases, é importante controlar cuidadosamente a pressões de operação. Normalmente, a fase que não penetra nos poros deve ser mantida a pressão superior à outra fase (Figura 2.23) (CRISCUOLI, 2009).



(a) $P_2>P_1$ **(b) $P_1>P_2$**

Figura 2.23 - Contato entre a fase 1 e fase 2 através de um contactor com membrana quando (a) fase 1 molha a membrana; (b) fase 2 molha a membrana. Adaptado de CRISCUOLI (2009).

Quando a membrana é hidrofóbica, a fase polar (normalmente aquosa) não penetra os poros da membrana, ao contrário, se a membrana é hidrofílica, a fase apolar (orgânica) permanece bloqueada na entrada dos poros (Figura 2.24) (DRIOLI et al., 2005).

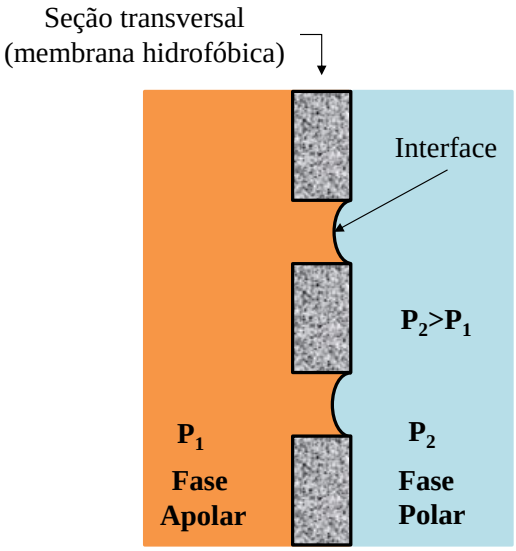


Figura 2.24 - Interface entre a fase apolar e a fase polar em um contactor com membrana hidrofóbica. Adaptado de DRIOLI et al., (2005).

Desta forma, é possível definir a área de contato correspondente, como sendo a "boca" dos poros. No entanto, a hidrofobicidade do material não é, de fato, uma garantia para manter os poros da fase polar aquosa livre. Se um valor crítico de pressão, chamado de pressão de ruptura e dado pela equação de Laplace, for atingido, ocorre penetração da fase aquosa nos poros da membrana (DRIOLI et al., 2006).

Dentre as principais vantagens apresentadas pela extração em contactores com membranas frente a processos convencionais destacam-se a elevada área superficial, a não formação de emulsões, área de contato conhecida e constante, facilidade de operação, processo modular e aumento de rendimento. Por utilizar, normalmente, membranas de fibra oca, a área superficial de contactores (e, portanto, a área de contato entre as fases fluidas) é elevada, o que garante o tamanho reduzido dos dispositivos. Comparando-se com equipamentos de contato direto, contactores podem ter áreas superficiais por unidade de volume até cem vezes maiores (MORAES, 2011).

Ao contrário de dispositivos convencionais, na qual a área de contato depende da vazão das fases fluidas e, em alguns casos, do tamanho das bolhas ou gotas formadas, este valor se mantém constante em contactores, e é igual à área superficial da membrana, no caso de membranas porosas a mesma será igual à área total livre na superfície da membrana, ocupada pelos poros. Quando há contato direto, a dispersão de uma fase na outra pode levar à formação de emulsão. Em contactores, como não há dispersão interfases, também não ocorre formação de emulsão, o que permite, muitas vezes, utilizar extratores não adequados ao processo convencional. Além disso, a existência da membrana, que impede a dispersão das fases, também facilita a operação. Não é necessário diferença de densidade entre os fluidos e as vazões destes podem ser ajustadas de forma independente, sem levar à inundação do equipamento, diferentemente do que ocorreria, por exemplo, com colunas empacotadas (AMARAL, 2009).

Reações limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, ou processos biológicos nos quais a formação de produto inibe o crescimento microbiano podem ter seu rendimento melhorado pela utilização de contactores com membranas. Com a remoção contínua do produto, o equilíbrio é deslocado, e a conversão aumenta. Ainda, reagentes ou meios de cultivo podem ser recirculados, sem prejuízo ao processo devido a contaminações (MORAES, 2011).

Dentre os aspectos limitantes pode-se citar a resistência à transferência de massa, pois a membrana adiciona mais uma componente ao transporte, além das resistências nas fases fluidas, existentes também nos dispositivos convencionais de extração a sujeição a caminhos preferenciais. A membrana deve ser escolhida de modo a minimizar os efeitos desta resistência. Além disso, contactores com membranas de fibra oca estão sujeitos à formação de caminhos preferenciais para o escoamento do fluido que circula externamente às fibras. Uma forma de minimizar o efeito se dá pela adição de defletores. Outro inconveniente seria o ataques químico pelos compostos orgânicos empregados como extratores, bem como pelas

soluções de re-extração (*strip*) aos componentes do módulo de membranas como, por exemplo, a resina utilizada como adesivo (adaptado de MORAES, 2011).

A formação de incrustações em função da presença de contaminantes na alimentação do módulo de extração também é um desafio. Isto é especialmente relevante no caso de extração a partir de soluções aquosas com uma determinada concentração de material particulado em suspensão presente na polpa. Para contornar o problema, empregam-se processos como a microfiltração com a finalidade de remover estes contaminantes.

A Tabela 2.4 apresenta um resumo comparativo dos principais aspectos positivos e limitantes que representam um desafio aos processos de contactores com membranas.

Tabela 2.4 – Aspectos positivos e limitantes dos contactores com membranas (DRIOLI et al., 2006).

Aspectos Positivos	Aspectos Limitantes
Área interfacial constante e bem definida	Maior resistência oferecida pela membrana
Grande área superficial em volume reduzido	Tempo de vida útil da membrana limitado
Sistema compacto (tamanho e peso reduzido)	Inscrustação da membrana
Não há dispersão entre as fases	Necessidade de pré-tratamento antes do processo
Não há necessidade de separação de fases ao final do processo	Pressões de operação limitadas
Não há necessidade de se trabalhar com fluidos de diferentes densidades	Canalização e by-pass dos fluidos em relação processo SX por contato direto
Não há formação de espumas	Estabilidade, tempo de vida e seletividade do solvente limitada em processos com membranas líquidas suportadas
Grande faixa de operação dos fluxos; Os fluxos podem variar de forma independente	
Não há coalescência	
Tamanho de bolhas e emulsões produzidas muito pequeno	

Tabela 2.4 – Continuação.

Baixa temperatura de operação em relação ao processo de destilação	
Misturas azeotrópicas são mais fáceis de tratar em relação aos processos convencionais.	
Podem-se realizar as operações de reação e separação simultaneamente	
Sistema flexível, fácil de escalonar, controlar e automatizar	
Sistema modular e sem partes móveis	

2.6.1 – Tipos de Contactores

Contactores com membranas podem ser vistos como sistemas alternativos para a realização de operações de gás-líquido (como purificação e lavagem) ou extrações líquido-líquido. Um processo interessante que pode ser realizado é a destilação por membranas. Em particular, dependendo da maneira como a força motriz é obtida, pode distinguir entre a destilação com membrana e a destilação osmótica. Em destilação com membrana por contato direto (*Direct Contact Membrane Distillation* - *DCMD*), configuração que tem sido mais investigada, uma diferença de temperatura é aplicada entre as duas correntes, enquanto que em destilação osmótica, a força motriz é conseguida através de uma solução hipertônica (muitas vezes, solução de $CaCl_2$ altamente concentrada), como sendo a fase de remoção (*strip*) (PABBY, 2013).

Contactores com membrana também podem ser usados para realizar reações catalíticas. Neste caso, a membrana, que pode ser tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas, é cataliticamente ativa (por exemplo, quando há enzimas imobilizadas em seus microporos). Quando as duas fases líquidas (aquosa / orgânica) são mantidas em contato, um composto de uma fase se difunde para o catalisador que reage, e produtos formados podem ser retirados na outra fase, sem a mistura das duas correntes. Este tipo de sistema é um exemplo do chamado catálise de transferência de fase O processo é regulado por uma diferença de concentração, para ambos os reagentes e produtos (TAVERNER et al., 1997).

Ainda outra aplicação dada a contactores com membranas ocorre na área médica, principalmente através de hemodiálise (rim artificial) e oxigenação do sangue (pulmão artificial). Em termos de área total de membrana produzida, as aplicações na área

médica equivalem a todas as outras aplicações industriais de membranas combinadas. Na hemodiálise, o sangue é obtido por um acesso vascular, unindo uma veia e uma artéria superficial do braço (cateter venoso central ou fístula artério-venosa) e impulsionado por uma bomba até o filtro de diálise, também conhecido como dialisador. No dialisador, o sangue é exposto à solução de diálise (dialisato) através de uma membrana semipermeável, permitindo assim, as trocas de substâncias entre o sangue e o dialisato. Após ser retirado do paciente e filtrado pelo dialisador, o sangue é então devolvido ao paciente pelo acesso vascular (BAKER, 2004).

A transferência de massa no processo de hemodiálise ocorre principalmente por difusão, onde solutos urêmicos e potássio difundem-se do sangue do paciente para a solução de diálise, obedecendo a um gradiente de concentração, bem como pela diferença de pressão hidrostática, onde uma pressão maior no compartimento do sangue e menor no compartimento do dialisato favorece a passagem de líquido do sangue para o dialisato, permitindo a retirada de volume do paciente (KOLFF, 1944).

Existem dois modelos básicos de dialisadores: placas paralelas e capilares de fibras ocas, e é onde ocorrem as trocas por difusão e a ultrafiltração do plasma sanguíneo. O filtro é constituído por dois compartimentos: um por onde circula o sangue e outro por onde passa o dialisato. Esses compartimentos são separados por uma membrana semipermeável e o fluxo de sangue e dialisato são contrários, permitindo maximizar a diferença de concentração dos solutos em toda a extensão do filtro. As membranas são compostas por diferentes substâncias: celulose, celulose modificada (celulose acrescida de acetato) e substâncias sintéticas (polissulfona, etc). Cada paciente é dialisado aproximadamente três vezes por semana com um dialisador contendo cerca de $1m^2$ de área de membrana. As produções em larga escala permitem que esses dispositivos sejam comercializados por cerca de US$ 15 cada; sendo os mesmos descartados depois de uma ou duas utilizações. Como resultado disso, o mercado de dialisadores sozinho movimenta aproximadamente US$ 1,3 bilhões de dólares (DAUGIRDAS, 2007; BAKER, 2004).

Finalmente, membranas líquidas suportadas (SLMs) representam um tipo específico de contactor com membrana, onde, geralmente, uma fase orgânica preenche os microporos e o transporte ocorre a partir de uma alimentação aquosa até outra solução aquosa de extração. A Tabela 2.7 resume alguns dos diferentes tipos de contactores com membranas descritos acima e suas aplicações.

Tabela 2.5 – Sistemas de contactores com membranas e suas aplicações. Adaptado de DRIOLI *et al*. (2005).

	Memb. extratoras/ purificadoras	**Memb. liquidas suportadas**	**Destilação por membrana**	**Destilação osmótica**	**Catálise de Transferência de fase**
Fase 1	Gás/Liquido	Gás/Liquido	Liquido	Liquido	Liquido
Fase 2	Liquido	Gás/Liquido	Liquido	Liquido	Liquido
Força motriz	Pressão parcial/Grad. Conc.	Pressão parcial/Grad. Conc.	Pressão parcial	Pressão parcial	Grad. de concentração
Aplicações	- Remoção de CO_2 de gás natural - Desumidificação de ar refrigerado -Hemodiálise - Oxigenadores	Recuperação de metais/ Tratamento de efluentes industriais	Produção de água pura / concentração de soluções aquosas	Remoção de compostos voláteis (ex. álcool da água)	Indústria de fármacos e cosméticos

AMARAL (2009) utilizou contactores com membranas na remoção de CO_2 e H_2S de gás natural através confecção de membras densas compostas de Polietersulfona (PES) e Politetrafluoretileno (PES), bem como membranas microporosas de Polipropileno (PP). Os resultados experimentais utilizando esta técnica indicaram que é possível remover até 73% de CO_2 e 66% de H_2S da corrente de alimentação, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente a uma concentração de 0,08M. Este estudo indicou claramente que o uso de contactores com membranas para remoção de gases ácidos é uma tecnologia promissora, com melhor eficiência para membranas compostas em função da maior área disponível para transferência de massa, por a mesma não possuir poros.

KRONEMBERGER (2007) estudou a produção de ramnolipídeos por *pseudomonas aeruginosa* PA1 em biorreator com oxigenação por contactor com membranas, permitindo a fermentação aeróbica, através do controle da concentração de oxigênio dissolvido no meio. Os resultados indicaram a viabilidade deste processo produtivo, sendo possível a obtenção de até 16,9 g/L de ramnolipídeos, com produtividade volumétrica de 44,3 mg/L.h e rendimento de substrato em produto de 0,34. O sistema desenvolvido ainda apresenta a possibilidade de ser utilizado na condução de vários processos fermentativos, com microorganismos diversos.

MORAES (2011) realizou a extração líquido-líquido de ácido succínico, composto orgânico utilizado na produção de polímeros, utilizando contactores com membranas como alternativa ao método da precipitação, atualmente empregado. Foi investigada a extração de ácido succínico por cinco diferentes extratores (1-octanol e a mistura deste com aminas primárias e terciárias), utilizando um módulo comercial de fibras ocas como contactor, com membranas densas de diacetato de celulose. Foram obtidas isotermas de equilíbrio líquido-líquido e determinada a eficiência da extração com membrana, tendo sido obtido 45% de recuperação do ácido ao ser empregada a amina terciária tris(2-etilhexil)amina, uma trioctilamina. Segundo o autor, o desempenho alcançado para o módulo empregado mostra que o processo tem potencial para uma futura aplicação em escala industrial.

2.6.1.1 - Membranas Líquidas Suportadas (Supported Liquid Membranes - SLMs)

Como já mencionado, em membranas líquidas suportadas os microporos geralmente são preenchidos por uma fase orgânica e a membrana está localizada entre duas fases aquosas. Uma das fases aquosa é a alimentação feita pela solução a ser tratada, e a outra representa a fase de extração. A remoção das espécies da alimentação para a fase do permeado ocorre por difusão através da fase orgânica e a força motriz que define esse transporte é a diferença de concentração (BOYADZHLEV e LAZAROVA, 1995).

A eficiência do processo depende, principalmente, da afinidade entre as espécies e a fase orgânica. A fim de aumentar a taxa de transferência de massa, transporte facilitado pode ser conseguido através da introdução de um transportador na fase orgânica. O mecanismo de transporte se dá pela complexação do transportador e a espécie presente na alimentação, levando-a até a fase de remoção (*strip*). Uma vez do lado da remoção, sendo a reação reversível, o transportador libera a espécie que a ser removida (Figura 2.25) (DRIOLI, 2005).

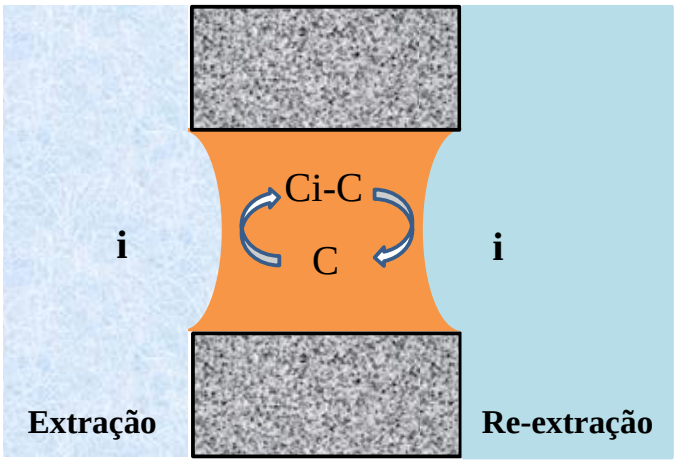


Figura 2.25 - Transferência da espécie i através de um transportador C. Adaptado de DRIOLI et al., (2005).

O transporte da espécie ocorre tanto por simples difusão através da fase orgânica, quanto através do transporte acoplado ao transportador. Como a reação é seletiva, a concentração desta(s) espécie(s) é aumentada na interface com a alimentação, o que aumenta a força motriz para seu transporte. Assim, a reação de complexação gera um mecanismo adicional de transporte para a espécie de interesse, de forma que elevadas seletividades podem ser atingidas (DRIOLI, 2005).

Para essa configuração, as membranas utilizadas são hidrofóbicas e as áreas interfaciais ficam estabelecidas na entrada dos poros da membrana (em ambos os lados). A fim de manter os poros da membrana preenchidos é essencial que a fase orgânica / transportador seja imiscível com a solução aquosa presente nas duas faces da membrana. As propriedades da solução imobilizada (volatilidade, viscosidade, grau de miscibilidade com a fase de alimentação / remoção) e do transportador (estabilidade, seletividade) são, de fato, a base para o bom desempenho desses sistemas. Os microporos da membrana também podem ser preenchidos por uma fase aquosa em que o transportador é dissolvido, neste caso, a membrana é hidrofílica e separa duas fases orgânicas imiscíveis através de uma solução aquosa (SASTRE E PABBY, 2008).

PARHI e SARANGI (2008) estudaram a extração de cobre, através de SLM utilizando LIX 84I como extratante. Foi verificada a influência do pH de extração (3,4-4,8) e da concentração de extratante (5-30%(v/v)), a partir de uma solução sintética contendo 8,97 mols/m^3 de cobre, 40,83mols/m^3 de zinco, 27,49 mols/m^3 de cobalto, 420,51 mols/m^3 de níquel e 75,677 mols/m^3 de sulfato de amônia. Obteve-se o maior fluxo de cobre ($2{,}249 \times 10^{-5}$ mols/m^2.s) em pH=4,5. Além disso, foi observado que utilizando a concentração de 10% (v/v)

de LIX 84I em querosene, chegou-se a um fluxo de cobre de aproximadamente $3{,}45x10^{-5}$ $mols/m^2.s$, a pH constante igual a 4,5.

Embora o processo de contactor com membranas líquidas suportadas ofereça uma série de vantagens em relação aos processos convencionais, um dos principais aspectos limitantes para esta tecnologia têm sido a estabilidade e tempo de vida útil da membrana em função do tipo de extratante, como mostra a Tabela 2.6. Dessa forma, estudos recentes abordam novos aspectos em relação a configuração deste processo, no intuito de minimizar os problemas citados, enfrentados até então. Dentre as soluções propostas, destacam-se a utilização de membranas líquidas suportadas em fibras-oca (*Holow Fiber Suported Liquid Membrane – HFSLM*).

2.6.1.2 - Membranas líquidas suportadas em fibras-oca (Holow Fiber Suported Liquid Membrane – HFSLM).

Este procedimento aumenta consideravelmente a área líquida de contato entre as fases, levando a um aumento do fluxo difusivo da espécie a ser extraída. Além disso, este processo acarreta em custos operacionais e de instalação mais baixos, pois o processo de extração e re-extração seria realizado em uma única etapa, utilizando apenas um módulo de membranas, além de se utilizar uma pequena quantidade de extratante nos poros da membrana.

No entanto, esta configuração melhora apenas parcialmente a estabilidade da membrana, uma vez que a o grau de re-extração (GR) não tem a mesma proporção do grau de extração (GE), pois a maioria dos extratantes utilizados formam complexos "metal-extratante" muito estáveis. Isto por sua vez, aumenta o grau de saturação da membrana com o tempo, diminuindo assim a sua estabilidade e consequentemente, sua vida útil.

ZHANG et al. (2010) estudaram o transporte de Cobre através de HFSLM a partir de uma solução aquosa de Cu_2SO_4 com concentrações iniciais entre 200-800 mg/L de Cu(II) e pH incial igual a 4,44, utilizando D2EHPA como transportador, querosene como solvente com razão volumétrica transportador-solvente 1:9, HCl 6 mol/L como solução de *stripping*. Estudaram a influência da velocidade no interior das fibras (0,02-0,04 m/s) na fase aquosa e do escoamento de orgânico na parte externa (casco) do módulo (0,002-0,007 m/s) no coeficiente global de transferência de massa. Os autores concluíram que a difusão de Cu(II) na camada limite da fase aquosa na alimentação é quem controla todo o processo; O coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento do pH, até 4,4, diminuindo em

seguida, com o aumento do pH; o aumento da concentração do transportador aumenta coeficiente de transferência de massa, no entanto, em contrapartida, o aumento da concentração inicial de metal na alimentação diminui a taxa de transferência de massa.

LOTHONGKUM et al., (2009) estudaram a recuperação de níquel a partir de resíduos da indústria mineral através de HFSLM utilizando D2EHPA, Cyanex 301, Cyanex 272 e LIX 860I como extratantes e querosene como solvente, utilizando um aparato experimental mostrado na Figura 2.26. Foi investigado o efeito do tipo e concentração do extratante, pH da solução de alimentação, concentração da solução de *strip* e razão volumétrica entre os dos fluxos das soluções. A melhor extração (80%) em pH=4, utilizando , LIX 860I, com solução de *strip* à 1,5M e razão de fluxo 1:1, ambas a 100 mL/min.

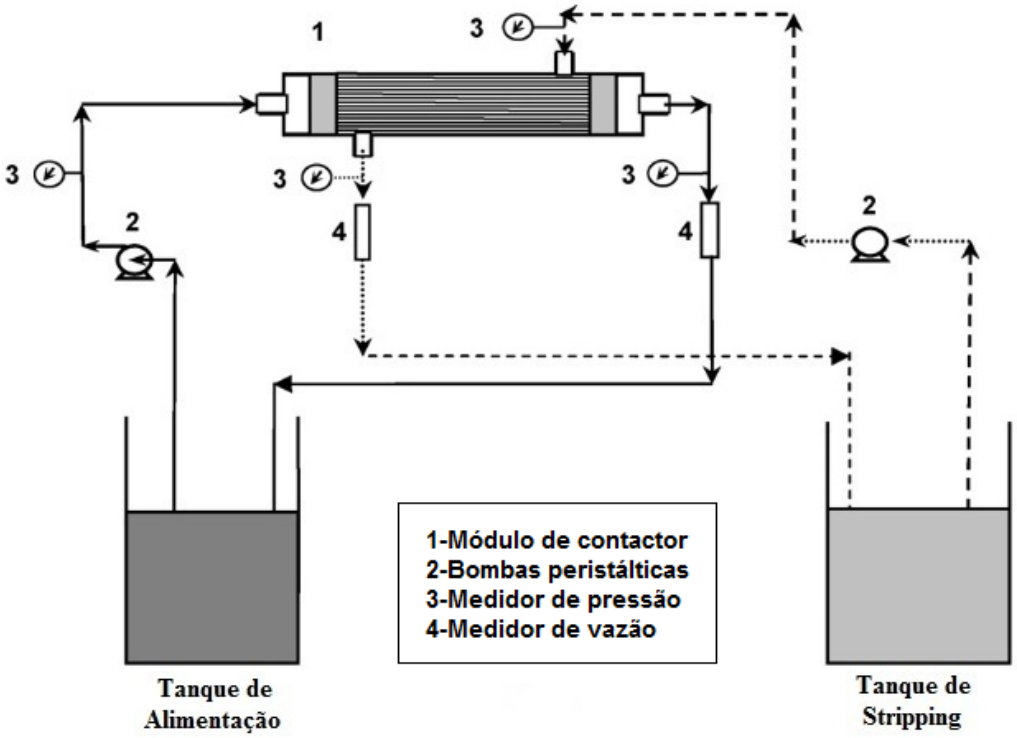


Figura 2.26 – Diagrama esquemático de um sistema de membranas líquidas suportadas em fibra oca em contra-corrente (LOTHONGKUM et al., 2009).

2.6.1.3 - Extração por solvente não dispersiva através de fibra-oca (Holow Fiber Non-Dispersive Solvent Extraction - HFNDSX)

No intuito de se aperfeiçoar o processo HFSLM, minimizando problema de estabilidade da membrana, estudos recentes apontam uma nova configuração de extração por

solvente não dispersiva através de fibra-oca (*Holow Fiber Non-Dispersive Solvente Extraction - HFNDSX*) (SIRKAR, 2008). Este processo, ao contrário do HFSLM, não imobiliza o extratante nos poros da membrana, mas mantêm dois fluxos constantes, em contra corrente com a solução aquosa com o metal de interesse e a solução orgânica contendo o extratante, por dentro e fora da membrana, respectivamente, sem que ocorra a mistura entre as fases, conforme mostra a Figura 2.27.

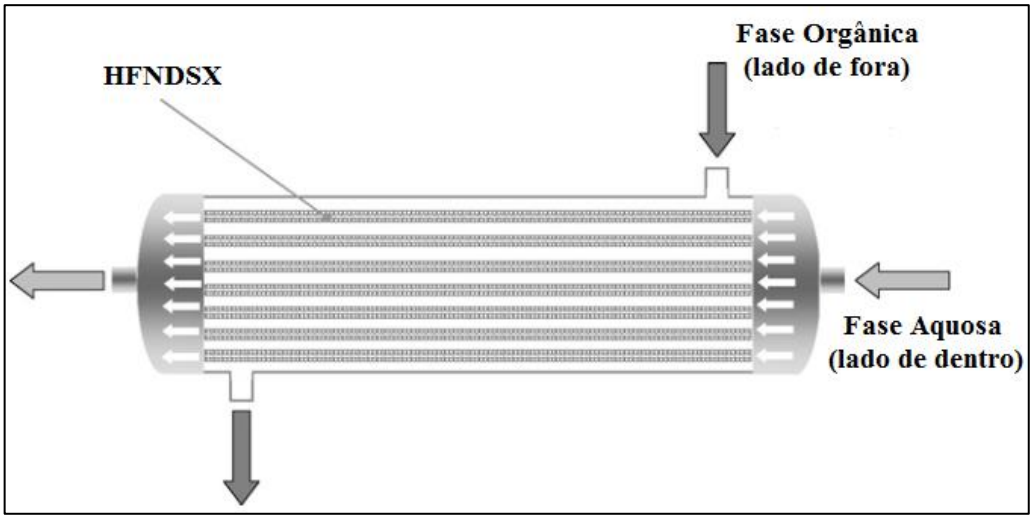


Figura 2.27 – Descrição de um módulo simples de contactor com membranas do tipo HFNDSX. Adaptado de VALDÉS (2009).

Neste caso, são utilizadas membranas hidrofóbicas, sendo necessário o controle das pressões entre as fases para mantê-las separadas, como já descrito na Figura 2.27. Sendo assim, os poros das fibras são impregnados pela fase orgânica e a interface aquoso-orgânico fica imobilizada no diâmetro interno das fibras. Desta maneira, a transferência de massa do metal pode ser descrita basicamente em quatro etapas (Figura 2.28):

1. Transferência do metal através da camada limite do meio aquoso dentro da membrana;
2. Reação de complexação na interface aquoso-orgânico, de acordo com a reação global descrita na Eq. (2.1);

$$M^{z+}_{(aq)} + zHA_{(org)} \rightleftarrows MA_{z(org)} + zH^{+}_{(aq)}$$

3. Difusão do complexo através dos poros da membrana preenchidos com a fase orgânica;
4. Transferência do complexo através da camada limite da fase orgânica até na parte externa da membrana.

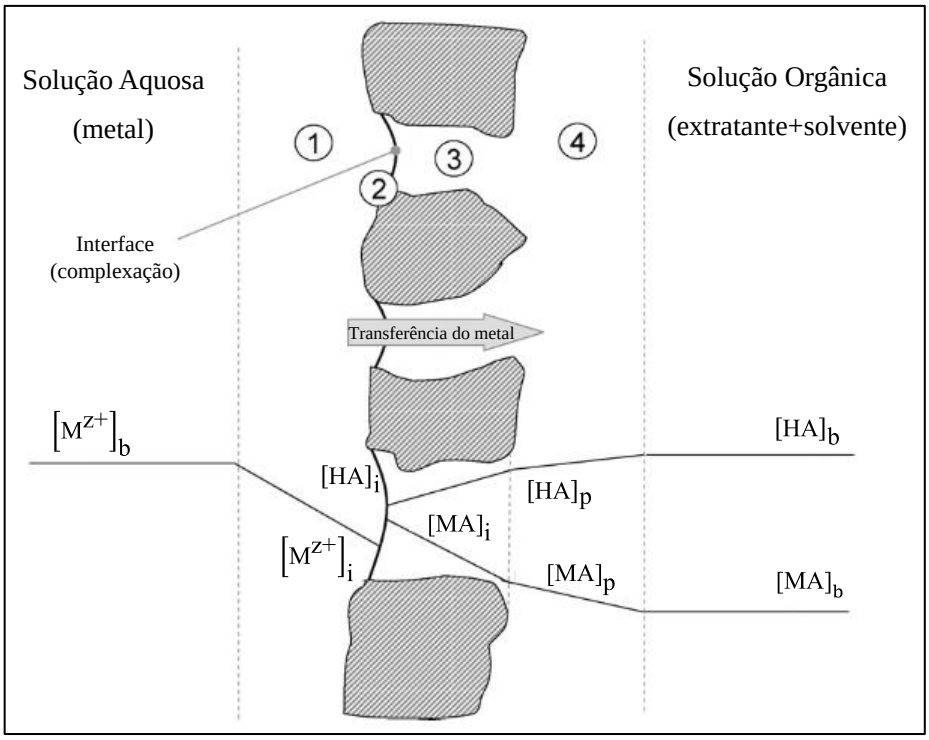


Figura 2.28 – Transferência de massa e perfil de concentração do metal (M^{z+}), extratante (HA) e complexo (MA) nas proximidades da membrana. Os subscritos 'b', 'p' e 'i' representam as condições de *bulk* (seio), poro e interface, respectivamente. Adaptado de VALDÉS (2009).

KUMAR et al., (2005), realizaram um estudo de extração de Prata a partir de uma solução de $KAg(CN)_2$ através da técnica HFNDSX, utilizando LIX79 com extratante, n-heptano como solvente e NaOH como solução de *strip*. Variou-se a concentração de Ag(I) entre $0{,}9x10^{-4}$ e $9{,}3x10^{-4}$M, solução de NaOH de 0,1-0,4M, pH (9-12), mantendo a concentração inicial da mistura LIX79/n-heptano constante em 18%(v/v). Além disso, testou-se a influência do coeficiente global de transferência de massa (K) em função da velocidade na alimentação da fase aquosa (0,92-3,07 cm/s) e da fase orgânica (0,39 – 1,18 cm/s). A melhor extração (100%) ocorreu quando se utilizou a menor concentração de Ag(I) na alimentação ($0{,}9x10^{-4}$M), além disso, obteve-se 100% de extração em pH=10. Em relação influência da velocidade de escoamento no valor de K, obteve-se um maior valor ($0{,}70x10^{-6}$ cm/s) na velocidade de 3,07 cm/s na fase aquosa, enquanto que na fase orgânica o chegou-se a $K=0{,}70x10^{-6}$ cm/s operando na velocidade de 1,18 cm/s, representando, consequentemente, as condições que oferecem menor resistência à transferência de massa nas respectivas fases.

LIN, et. al., (2002) estudaram a possibilidade de extração Cobre na forma de íons livres e na forma do quelato EDTA- Cu(II) em meio aquoso utilizando LIX64N e Aliquat 336 como extratantes orgânicos diluídos, ambos em querosene 20%(v/v) e HCl (4mol/dm^3). Foram analisadas diferentes vazões nas correntes de alimentação (1,4-4,3 cm^3/s), orgânico (1,2-4,1cm^3/s) e *stripping* (1,4-4,3cm^3/s) e temperaturas de operação (289-318K). Os autores concluíram que o grau de extração aumenta com a diminuição da taxa na fase de alimentação, bem como o efeito da variação das taxas na fase orgânica e *stripping* foram insignificantes para a transferência de massa nas faixas dos parâmetros estudados; a sucessiva operação de extração e re-extração conjuntas para um tempo de funcionamento de 260 min. revelou que o processo proposto parece ser tecnicamente promissor nas condições estudadas; a concentração de Cu (II) na fase orgânica permaneceu razoavelmente baixa, indicando que a interação de LIX64N e Aliquat 336 na fase orgânica não era grave.

No entanto, embora a configuração HFNDSX minimize o problema de estabilidade no poro da membrana, apresenta principalmente dois fatores limitantes: a necessidade de uma quantidade maior de extratante na operação, além de requerer dois módulos de membranas, um para etapa de extração e outro para a re-extração.

2.6.1.4 – Pseudo-emulsão e re-extração dispersiva através de fibra-oca (Pseudo-Emulsion based Hollow-Fiber Strip Dispersion - PEHFSD).

Tendo em vista que a configuração HFNDSX poderia aumentar os custos operacionais em uma possível aplicação industrial para o processo, novos estudos aplicando o princípio de membranas líquidas emulsionantes ou surfactantes, até então muito utilizadas na indústria de alimentos, atrelado ao processo de extração por contactores vem ganhando destaque na aplicação para recuperação de metais na indústria mineral, recebendo o nome de pseudo-emulsão e re-extração dispersiva através de fibra-oca (*Pseudo-Emulsion based Hollow-Fiber Strip Dispersion - PEHFSD*) (ZHENG, 2013; SONAWANE, 2010; ALGUACIL, 2010).

Esta técnica, semelhante à HFNDSX, consiste no transporte em contracorrente entre duas fases distintas, tendo os poros da membrana hidrofobia como meio contactor. Normalmente, em processos de recuperação de metais, a fase aquosa contendo o metal de interesse é transportada pela parte interna da membrana, enquanto que a fase extratora passa pela parte externa da membrana, através do "casco" do módulo. A diferença desta configuração consiste na composição da fase extratora, formada a partir de uma mistura

contendo o extratante orgânico, solvente e uma solução aquosa de re-extração (*strip*), formando assim uma pseudo-emulsão contendo gotículas de solução de *strip* em meio orgânico (SHIH-YAO, 1998; FOUAD, 2008).

Sendo assim, a etapa de extração se dá na interface do poro da membrana, formando o complexo metal-extratante, enquanto que a re-extração acontece por difusão, através do contato do complexo com a superfície das bolhas de *strip* da pseudo-emulsão. A Figura 2.29 faz uma representação esquemática do processo PEHFSD nas proximidades da parede da membrana (VILT, 2010).

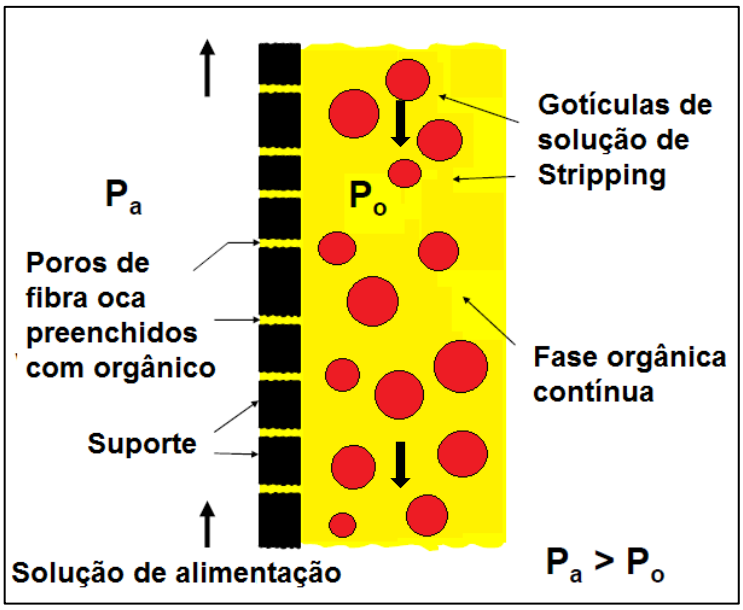


Figura 2.29 - Representação esquemática do processo PEHFSD nas proximidades da parede da membrana. Adaptado de VILT (2010).

Dessa forma, como o processo PEHFSD prevê a extração e re-extração componente de interesse em uma única etapa, utiliza-se apenas um módulo de membrana, tornando assim o processo mais rápido e econômico. No entanto, ao final da recuperação torna-se ainda necessário a desestabilização da pseudo-emulsão formada, a fim de separar as fases.

ZHENG *et al*. (2013) estudou a recuperação de cobre através pseudo-emulsão dispersiva em contactores com membranas utilizando LIX 984N como carreador (10%v/v), querosene como diluente e H_2SO_4 como solução de *stripping* presente na fase orgânica com concentração de íons hidrogênio em 7 mol/L e razão volumétrica orgânico-strip igual a 2:1, partindo de uma concentração inicial do metal na fase aquosa de 200 mg/L, reduzindo a

mesma a 0,1 mg/L após 100 minutos de operação. Os autores concluíram que a alta concentração de carreador na fase orgânica e íons hidrogênio na fase emulsão controlaram a reação de complexação-descomplexação e promoveram uma rápida transferência de massa. Além disso, a resistência a transferência de massa na fase orgânica pode ser reduzida através do aumento da proporção orgânico-strip na fase emulsão.

SONAWANE *et al*. (2007) verificou a extração de ouro utilizando LIX-79 como extratante, n-heptano como solvente e NaOH como solução de *strip* por meio do processo PEHFSD. Foi investigado a influência do pH e concentração de cianeto de ouro na alimentação, concentração de NaOH, LIX-79 e n-heptano na pseudo-emulsão e vazão volumétrica da fase aquosa e orgânica. Obtiveram extrações de 92% de ouro usando pH=10,5, concentração de NaOH igual a 0,2M, vazões de 5,56cm^3/s e 3,33cm^3/s na alimentação e na solução de *strip*, respectivamente, na presença da mistura LIX 79/n-heptano à 12% (v/v) a partir de uma solução contendo 5 mg/L de Au.

Estudos dos mecanismos de transferência de massa e dos fenômenos interfaciais que envolvem este processo tem sido alvo de pesquisas, no intuito de se otimizar o processo mencionado.

GUPTA *et al*., (2013) realizaram um estudo de otimização dos parâmetros da extração de mercúrio através de PEHFSD. O trabalho focou-se no efeito de outros parâmetros do processo como, condições hidrodinâmicas, razão volumétrica entre a solução aquosa na alimentação e a de *strip*, além da velocidade de agitação no tanque contendo a pseudo-emulsão. Um modelo desenvolvido por análise de regressão mostrou que 98% de extração de mercúrio pode ser conseguida a partir de soluções aquosas em condições ótimas. O modelo de transferência de massa desenvolvido estimou a resistência da fase aquosa e membrana, $2{,}3 \times 10^4$ $s.m^{-1}$ e $3{,}9 \times 10^5$ $s.m^{-1}$, respectivamente.

2.6.2 – Transferência de massa em contactores com membranas

Em contactores de gás-líquido, líquido-líquido ou líquido-gás-líquido, não existe um fluxo convectivo através da membrana. A transferência de massa ocorre apenas por difusão através da fase imobilizada nos poros. O sentido da transferência de massa de qualquer espécie depende da concentração, como força motriz, mantida através da membrana para essa espécie.

A presença da fase estacionária nos poros da membrana cria uma resistência extra à transferência de massa por difusão. No entanto, observa-se que na maioria dos casos, a

resistência da membrana pode ser desprezada, pois a área de transferência de massa ativa é muito alta dentro de um contactor com membrana, compensando qualquer resistência à transferência de massa adicional no processo (GUPTA, 2013).

Sabe-se que a resistência à transferência de massa em um dispositivo de separação de contato contínuo é o inverso do coeficiente de transferência de massa. Em contactores com membranas, a resistência total pode ser expressa como três resistências em série (modelo das resistências em série), incluindo as resistências individuais ao fluxo em cada fase e a resistência da membrana. Sendo assim, para um sistema de contactor com membranas para extração líquido-líquido, a expressão para o coeficiente de transferência de massa global baseada na concentração da fase aquosa, para a fase aquosa fluindo em módulo contactor do lado de fora da fibra hidrofóbica, sem reação química ou por reação química instantânea de interface, pode ser escrita como (YOUNAS, 2011):

$$\frac{1}{K_{aq}} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{d_{ext}}{Pk_{mb}d_{lm}} + \frac{d_{ext}}{Pk_{org}d_{\text{int}}} \tag{2.7}$$

e, na fase aquosa que flui no interior da fibra, da mesma forma, em uma membrana hidrofóbica, com base na concentração da fase aquosa, sem reação química ou por reação química instantânea de interface, pode ser escrita como (YOUNAS, 2011):

$$\frac{1}{K_{aq}} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{d_{\text{int}}}{Hk_{mb}d_{lm}} + \frac{d_{\text{int}}}{Pk_{org}d_{ext}} \tag{2.8}$$

Sendo, d_{int} e d_{ext}, os diâmetros internos e externos da fibra, respectivamente, enquanto que d_{lm} é o diâmetro médio logarítmico. H é o coeficiente de partição ou distribuição, definido como sendo a razão entre a concentração da espécie a ser extraída no meio orgânico pela concentração da espécie no meio aquoso no equilíbrio. Os termos do lado direito das Eqs. (2.7) e (2.8) representam as resistências individuais a transferência de massa, no meio aquoso (R_{aq}), na membrana (R_{mb}) e no meio orgânico (R_{org}), respectivamente. k_m, k_{mb} e k_{org}, são os coeficientes individuais de transferência de massa em cada fase, aquosa, membrana e orgânica, respectivamente.

A determinação dos coeficientes específicos de transferência de massa, em cada uma das fases fluidas, é obtida por meio de correlações. O escoamento interno às fibras é

bem compreendido, e há consenso quanto a correlação empregada, apresentada na Eq. (2.9) (REED et al., 1995),

$$k_{aq} = 1,62\left(\frac{d_0^2 u_0}{D_i L}\right)^{1/3}\frac{D_i}{d_0} \tag{2.9}$$

Onde *L* é o comprimento efetivo da membrana e D_i a difusividade da espécie i na fase fluida, d_0 o diâmetro interno da fibra e u_0 a velocidade média do fluido na fase aquosa.

Já o coeficiente de transferência na membrana k_{mb}, é função (1) dos coeficientes de difusão da fase que ocupa os poros da membrana e (2) de diversos parâmetros geométricos da membrana. Sendo assim, para a fase membrana, assumindo uma difusão Fickiana em uma membrana microporosa, simétrica, hidrofílicas ou hidrofóbicas, têm-se três correlações possíveis, de acordo com as Eqs. (2.10-2.12) (URTIAGA, 2005; ZHANG, 2010; REED, 1995):

$$k_{mb} = \frac{2D_p\varepsilon_{mb}}{\tau_{mb}(d_{ext} - d_{\text{int}})} \tag{2.10}$$

$$k_{mb} = \frac{D_p}{L}\left(\frac{\varepsilon_{mb}}{\tau_{mb}}\right) \tag{2.11}$$

$$k_{mb} = \frac{HD_p}{L}\left(\frac{\varepsilon_{mb}}{\tau_{mb}}\right) \tag{2.12}$$

Sendo D_p a difusividade na fase que molha os poros da membrana, ε_{mb} e τ_{mb} são os fatores de porosidade e tortuosidade, que são funções da morfologia da membrana e H o coeficiente de distribuição soluto na membrana.

PRASAD e SIRKAR (1988), a partir de dados experimentais observaram que para solutos que tem mais afinidade com a fase orgânica, o coeficiente de transferência de massa é maior quando a membrana é hidrofóbica, pois os poros são molhados pela fase orgânica. Os autores concluem, portanto, que para sistemas em que o coeficiente de distribuição é maior que um, a membrana escolhida deve ser hidrofóbica; caso contrário, a utilização de uma membrana hidrofílica resultaria em menores valores para o coeficiente de transferência de massa.

Em caso de membranas com morfologias complexas, tais como assimétricas ou membranas compostas, a difusão Fickiana não é válida e a determinação de k_{mb} se torna mais complexa, devendo ser levado em consideração, diversos fatores como temperatura, pressão

fluxo e coeficiente de difusão, podendo ser estimado a partir de correlações empíricas encontradas na literatura (PABBY, 2013).

O escoamento externo às fibras de contactores ainda não é bem entendido, independentemente do tipo de fluido que (aquoso ou orgânico) e não há uma correlação que seja aplicável a uma grande gama de sistemas. Isto se deve às variadas geometrias que contactores apresentam. Para o fluido escoando externamente às fibras, com fluxo paralelo, tem-se a correlação expressa pela Eq. (2.13) (REED, 1995, apud MORAES, 2011):

$$k_{ext} = 1,3\frac{D}{d_h}\left(\frac{d_h^2 v_0}{Lv}\right)^{0,8}\left(\frac{v}{D}\right)^{0,33} \tag{2.13}$$

em que D é o coeficiente de difusão do ácido na fase líquida (aquosa ou orgânica), L é o comprimento do módulo, v_o a velocidade do fluido e ν a viscosidade cinemática. Já d_h é o diâmetro hidráulico do contactor, calculado pela Eq. (2.14) (ABACI, 2008).

$$d_h = \frac{d^2 - Nd_e^2}{d - Nd_e} \tag{2.14}$$

Sendo d é o diâmetro interno do contactor, de o diâmetro externo da fibra oca e N o número de fibras contido no módulo, determinado pela razão entre a área superficial total das fibras e a área de uma fibra (CLARK e GAO, 2002).

Para a extração liquido-liquido em membranas microporosas, PRASAD e SIRKAR (1988) apresentam a seguinte correlação, que leva em consideração as características da membrana (densidade de empacotamento e hidrofilicidade ou hidrofobicidade), descrita pela Eq. (2.15):

$$k_{ext} = \beta\frac{D}{d_h}\left[\frac{d_h(1-\phi)}{L}\right]\left(\frac{d_h^2 v_0}{Lv}\right)^{0,6}\left(\frac{v}{D}\right)^{0,33} \tag{2.15}$$

Em que β é uma contante, cujo valor é igual a 5,8 para membrana hidrofóbica e 6,1 para membrana hidrofílica e φ é a densidade de empacotameto do módulo.

Dessa forma, observa-se que diversos modelos têm sido propostos na literatura, levando em consideração os principais parâmetros que influenciam a difusão, de acordo com a configuração de cada processo envolvendo contactores com membranas.

2.6.1.2 - Coeficiente de partição ou distribuição

VOGEL (1981) definiu coeficiente de partição ou distribuição sendo um soluto que se distribui em dois solventes imiscíveis e há para cada espécie molecular, a uma dada temperatura, uma relação constante de sua distribuição de concentração entre os dois solventes, e esta relação de distribuição é independente de qualquer outra espécie molecular que possa estar presente.

DOMIC´ (2001) relata que quando a fase aquosa que contém o soluto de interesse é posta em contato com uma barreira de separação, por um tempo suficientemente prolongado até alcançar o equilíbrio, e as duas fases são analisadas, a razão entre a concentração nas duas fases se denomina coeficiente de distribuição ou partição, H, e corresponde:

$$H = \frac{\text{Concentração do soluto na membrana}}{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}} \qquad (2.16)$$

Quanto mais elevado o valor de H, mais eficiente é a transferência, pois se tem que a concentração do soluto na membrana é maior que a concentração do soluto na fase aquosa. Portanto, a eficiência de extração de uma determinada substância é muitas vezes medida pelo coeficiente de distribuição ou partição (DOMIC´, 2001).

A Eq. (2.16) acima é válida em condições de equilíbrio, ou seja, em condições fixas de temperatura e pressão. Portanto, é muito importante o conceito de equilíbrio, que é indispensável alcançar antes de efetuar as medições para realizar comparações corretas e reproduzíveis, no entanto, em realizações práticas não se alcança as condições de equilíbrio e então se trabalha em condições de pseudo-equilíbrio.

Quando se quer medir a eficiência de descarga do soluto após a etapa de difusão do soluto na membrana, ou seja, a operação inversa, a Eq. (2.16) se inverte, e fica como:

$$H^{*} = \frac{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}}{\text{Concentração do soluto na membrana}} \qquad (2.17)$$

2.7 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS ENVOLVENDO TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM MEMBRANAS

Diversos estudos tem sido desenvolvidos nas últimas décadas, principalmente no que se refere à modelagem e simulação dos processos de separação por membranas, estes ajudaram na minimização dos problemas operacionais, tendo contribuído para que hoje esta tecnologia seja muito utilizada (BAKER, 2004).

KIM e STROEVE (1988, 1989a, 1989b, 1990) apresentaram modelos genéricos para o processo de separação em membranas líquidas suportadas de geometria cilíndrica e de geometria plana para diferentes taxas de reação química estabelecidas na superfície da membrana, através de diferentes mecanismos, co-transporte e contratransporte, considerando propriedades físicas constantes. Seus resultados avaliam o comportamento do perfil de concentração sob a influência de parâmetros adimensionais como o fator de co-transporte máximo, fator de contratransporte, o coeficiente de distribuição das espécies, o Número de Sherwood das espécies na parede da membrana, as concentrações na entrada e no dialisado (ou permeado) das espécies.

URTIAGA et al. (1992), QIN e CABRAL (1998) e NAGY e HADIK (2002) verificaram que coeficientes de distribuição e de difusão variáveis tem um efeito significativo sobre a transferência de massa em membranas reativas, sendo necessário o emprego de diferentes modelos para tais coeficientes, afim de se identificar o modelo mais adequado de acordo com a aplicação da membrana.

Alguns trabalhos recentes (MARRIOTT e SORENSEN, 2003; DAMAK et al., 2004; KESHAVARZ et al., 2008b) abordam a transferência de massa em membranas considerando a transferência de quantidade de movimento e de energia, desenvolvendo, dessa forma, modelos genéricos mais amplos, que se aplicam com maior facilidade aos diversos processos de separação por membrana e que apresentam resultados com excelente precisão, como os resultados de Marriott que apresentaram erros menores que 6% comparados aos resultados experimentais. Estes trabalhos e muitos outros não citados apresentam modelos aplicados à separação de CO_2, Cr(VI), SO_2, fenol, entre outros.

Os resultados para a maioria dos trabalhos citados foram obtidos a partir de um modelo considerando-se apenas uma membrana de fibra oca e admitindo-se que o módulo comercial da mesma apresente comportamento semelhante. No entanto, KESHAVARZK *et al.*(2008a) apresentaram um estudo referente ao processo de absorção de dióxido de carbono e de enxofre em soluções aquosas de MEA (metil-etil amina) e DEA (dietilamina) e em água,

respectivamente, utilizando contactores com membranas em meio gás-líquido e considerando um modelo baseado na técnica de distribuição aleatória, onde seus resultados evidenciaram que para os módulos comerciais é recomendável que se considere modelos deste tipo principalmente pela irregularidade no arranjo das fibras.

2.7.1 - A Técnica das Equações Integrais Acopladas

É de interesse do engenheiro propor formulações simplificadas de sistemas de equações diferenciais parciais através da redução do número de variáveis independentes por integração das equações diferenciais parciais de uma ou mais variáveis independentes do problema original, porém retendo algumas informações do problema na direção do integrando (COTTA e MIKHAILOV, 1997).

Neste sentido, a Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA), como exemplo de uma formulação diferencial concentrada melhorada (ILDF), tem sido muito utilizada em problemas de difusão e convecção, de uma maneira geral os resultados obtidos tem sido satisfatórios em problemas que envolvem transferência de calor e massa (SILVA, 1998; CORRÊA e COTTA, 1998).

A CIEA consiste em aplicar a média dos potenciais em uma determinada direção cujos gradientes são relativamente pequenos. Posteriormente, as integrais que surgem são tratadas por diferentes formulações baseadas nas fórmulas de Hermite para aproximação de integrais (HERMITE, 1878).

Diferentes níveis de aproximações podem ser usados, partindo-se da análise clássica até o emprego de formulações do tipo de Hermite (MENNIG *et al.*, 1983).

Hermite (HERMITE, 1878) desenvolveu um tipo de aproximação integral baseada em relação aos valores do integrando e suas derivadas aos limites de integração da seguinte forma (COTTA e MIKHAILOV, 1997):

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x)\,dx = \sum_{\nu=0}^{\alpha} C_\nu y_{i-1}^{(\nu)} + \sum_{\nu=0}^{\beta} D_\nu y_i^{(\nu)} \qquad (2.18.a)$$

onde y(x) e suas derivadas $y^{(\nu)}(x)$ são definidas em todo $x \in (x_{i-1}, x_i)$. Sendo assumido que $y^{(\nu)}(x_{i-1}) \equiv y_{i-1}^{(\nu)}$ para $\nu = 0,1,2,....,\alpha$ e $y^{(\nu)}(x_i) \equiv y_i^{(\nu)}$ para $\nu = 0,1,2,....,\beta$ são avaliados nos ponto finais do intervalo.

Assim, a integral de y(x) é expressa como uma combinação linear de $y(x_{i-1})$,

$y(x_i)$ e suas respectivas derivadas, $y^{(\nu)}(x_{i-1})$ até a ordem $\nu = \alpha$, $y^{(\nu)}(x_i)$ até a ordem $\nu = \beta$. Tal procedimento é denominado de aproximação $H_{\alpha,\beta}$. Assim a expressão resultante para a aproximação $H_{\alpha,\beta}$ é dada por:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x)\,dx = \sum_{\nu=0}^{\alpha} C_\nu(\alpha,\beta)\, h_i^{\nu+1} y_{i-1}^{(\nu)} + \sum_{\nu=0}^{\beta} C_\nu(\beta,\alpha)(-1)^\nu\, h_i^{\nu+1} y_i^{(\nu)} + O\left(h_i^{\alpha+\beta+3}\right) \tag{2.18.b}$$

onde

$$h_i = x_i - x_{i-1} \tag{2.18.c}$$

$$C_\nu(\alpha,\beta) = \frac{(\alpha+1)!(\alpha+\beta+1-\nu)!}{(\nu+1)!(\alpha-\nu)!(\alpha+\beta+2)!} \tag{2.18.d}$$

e $O\left(h_i^{\alpha+\beta+3}\right)$ é a ordem do erro.

Com o objetivo de encontrar soluções mais fáceis, as integrais de Hermite são aproximações que permitem obter soluções em termos de concentração de parâmetros para as equações diferenciais. Para tal finalidade usualmente se considera as seguintes fórmulas de Hermite (HERMITE, 1878) para as integrais:

$$H_{0,0} = \int_0^h f(x)\,dx \cong \frac{h}{2}\left[f(0) + f(h)\right] \tag{2.18.e}$$

$$H_{0,1} = \int_0^h f(x)\,dx \cong \frac{h}{3}\left[f(0) + 2f(h)\right] - \frac{h^2}{6} f'(h) \tag{2.18.f}$$

$$H_{1,1} = \int_0^h f(x)\,dx \cong \frac{h}{2}\left[f(0) + f(h)\right] + \frac{h^2}{12}\left(f'(0) - f'(h)\right) \tag{2.18.g}$$

A vantagem desta técnica consiste na eliminação de uma das variáveis independentes, mas ainda retendo algumas informações do sistema original, através das condições de contorno (SILVA, 1998).

CARDOSO (2010) realizou-se um estudo de modelagem e simulação computacional da extração de ouro em membranas líquidas suportadas de Aliquat 336/PVC, através da Técnica das Integrais Acopladas (CIEA) na solução das equações resultantes da modelagem do problema físico. O modelo desenvolvido foi validado pela comparação com os

resultados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998), bem como com os resultados obtidos por CARDOSO *et al.* (2008) para o mesmo problema físico, dessa vez solucionado empregando a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT), conforme descrito na Figura 2.33.

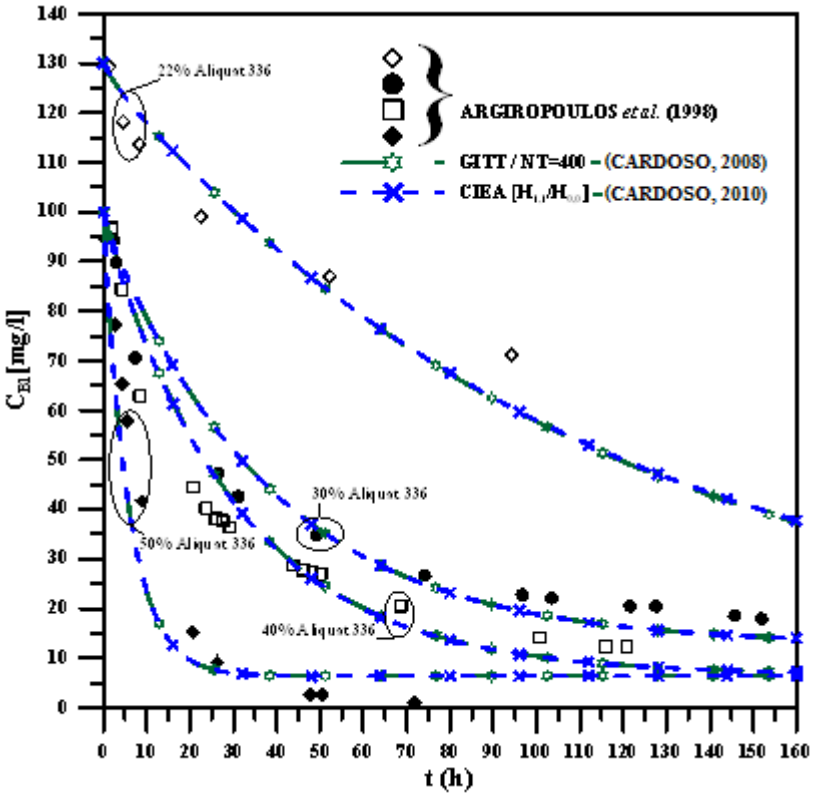


Figura 2.30 - Comparação dos resultados de extração de Au(II) obtidos através da CIEA [$H_{1,1}/H_{0,0}$] e GITT, para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana (CARDOSO, 2010).

Os resultados apresentados mostram uma excelente aproximação com dados encontrados na literatura tanto sobre estudos teóricos quanto experimentais, para o mesmo problema físico, comprovando a eficiência da aplicação da CIEA na descrição do comportamento de extração de Au(II) utilizando membranas liquida suportadas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a descrição da área de estudo, dos materiais utilizados durante o trabalho, bem como a metodologia empregada na realização dos testes de extração, tanto por contato direto quanto em membrana, além de outros experimentos que complementam o trabalho. Todos foram executados nas dependências dos laboratórios do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) e de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM), ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

3.1 – ÁREA DE ESTUDO

A Usina Hidrometalúrgica de Carajás (UHC) está localizada na Mina do Sossego no município de Canaã de Carajás, estado do Pará, conforme mostra Figura 3.1.

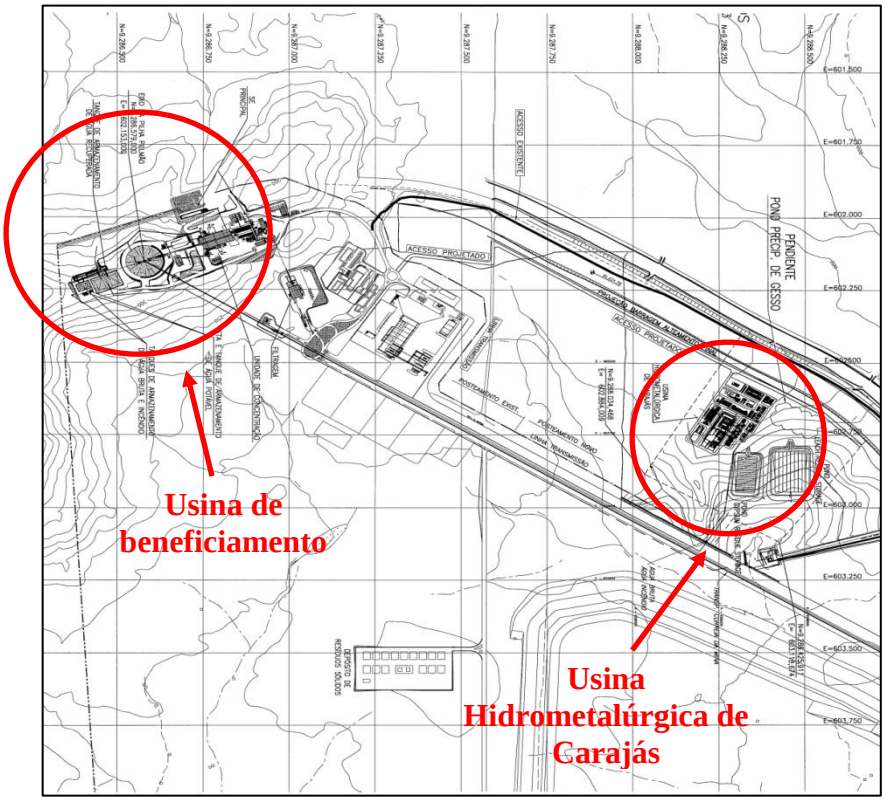


Figura 3.1 - Localização da UHC e Usina do Sossego (OLIVEIRA e LIMA, 2008).

Esta seção aborda a descrição do processo da UHC. A separação segue basicamente o diagrama de blocos simplificado apresentado na Figura 3.2. O fluxograma geral do processo é apresentado na Figura 3.3, indicando o *pond* de rejeitos de onde foi retirada a amostra estudada.

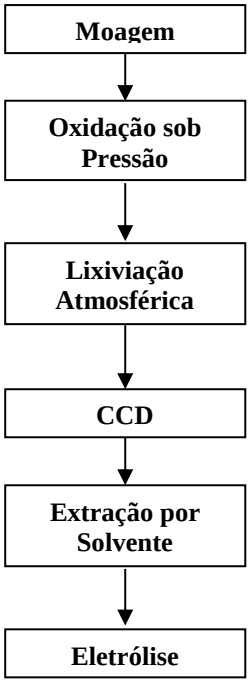


Figura 3.2 – Diagrama de Blocos Simplificado do processo da UHC.

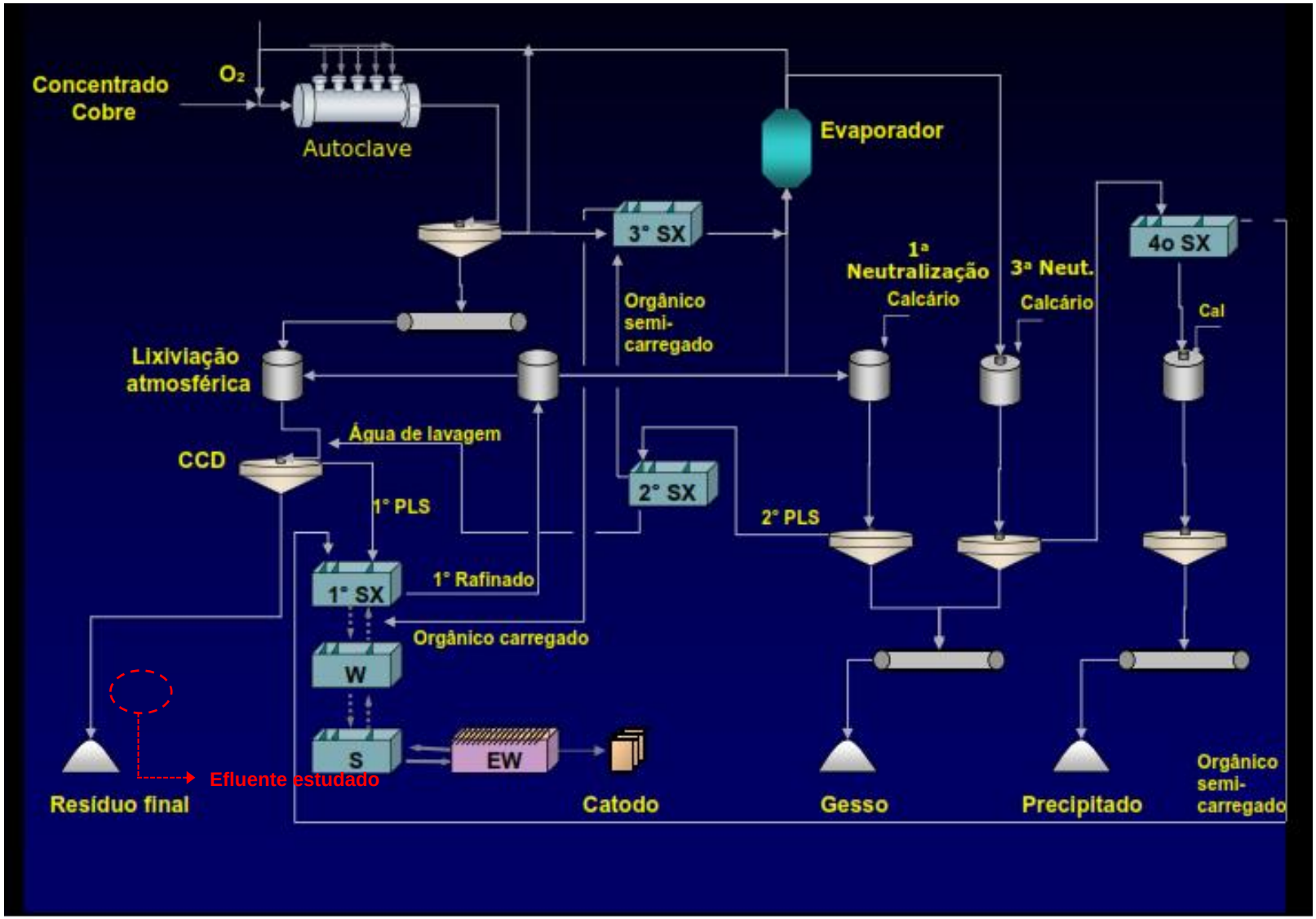


Figura 3.3 – Fluxograma geral do processo da UHC (OLIVEIRA e LIMA, 2008).

3.2 - INSUMOS UTILIZADOS

Para a execução dos procedimentos experimentais foram necessários os seguintes insumos e reagentes: Sulfato de Níquel anidro, 98% de pureza, Sulfato de Cobre anidro, 97%; Ácido Sulfúrico P.A., 97%; Ácido Clorídrico P.A., 32%; Hidróxido e Amônio P.A., 32%; Querosene desodorizado grau técnico; 1-Octanol, 99%; Decalina (deca-hidro naftaleno), 99%, ambos da marca Vetec; água ultrapura, produzida por equipamento Millipore, modelo Milli-Q; Exxol D80 (Hidrocarboneto alifático desaromatizado) 100%, Exxonmobil Chemical, Cyanex 272 (Ácido fosfínico bis (2,4,4 – trimetilpentil)), 85%, Cytec; Lix-84i (2-hidroxi-5 nonilacetofenona), 98%, Cognis.

Para a realização dos testes no sistema de contactor com membranas foram utilizados módulos comerciais com membranas microporosas (*FiberFlo*®, *Minntech Co. EUA*), conforme mostra a fotografia exposta na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Fotografia do módulo de membranas microporosas.

A parte externa do módulo é composta de Policarbonato, possuindo para o lúmen da membrana e para o casco uma entrada uma saída, de acordo com a Figura 3.4. As membranas microporosas são compostas de Polietersulfona (PES) e diâmetro médio de poros de aproximadamente 0,03 µm. Entre o lúmen o casco do módulo existe uma vedação a base de resinas epoxídicas, a fim de não haver mistura entre as fases. As especificações detalhadas das fibras e do módulo estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações das fibras e do módulo utilizado na realização dos experimentos.

	Especificações	
Fibras	Diâmetro externo	300 µm
	Diâmetro interno	240 µm
	Material	Polietersulfona (PES)
	Tamanho de poros	0,03 µm
	Porosidade	30%
	Tortuosidade	2,6 T
Módulos	Comprimento útil	10 cm
	Número de fibras	≅ 2200
	Área útil	0,2 m^2
	Densidade de empacotamento	7976(m^2/m^3)
	Diâmetro hidráulico (casco)	1,61 cm
	Material	Policarbonato

3.3 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ESTUDADO

O efluente caracterizado foi retirado da etapa de extração líquido-líquido por contato direto de uma planta hidrometalúrgica de cobre conforme mencionado no item 3.1. A separação sólido-líquido da amostra coletada foi realizada por decantação por um período de 24 horas, em seguida o sobrenadante foi filtrado a vácuo utilizando kitassato e papel filtro (ε=6µm) para a retirada dos particulados em suspensão, enquanto que a fase sólida foi pesada e em seguida submetida a uma secagem a 130˚C.

A análise da fase líquida do efluente foi realizada no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais, Pólo BioRio, Ilha do Fundão, RJ, por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AOS) por aspiração direta, marca Perkin Elmer, modelo Optima 7000 DV utilizando a metodologia *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition 2005*.

A caracterização físico-química da fase sólida foi realizada no Laboratório de Caracterização- Núcleo de Catálise-NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X, marca Rigaku, modelo, modelo RIX 3100 e um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex, com radiação de CuKα (30kV e 15mA), sendo o intervalo $2^o < 2\Theta < 90^o$ com passo de 0,05º e aquisição de 2 segundos por passo. Os parâmetros dos compostos foram analisados através do software Unitcell.

3.4 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COBRE POR CONTATO DIRETO

Incialmente foram realizados experimentos de extração líquido-líquido de cobre por contato direto em bateladas, a partir de soluções sintéticas de sulfato de cobre em meio aquoso, com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros relevantes do processo. Os parâmetros investigados com suas respectivas faixas de operação estão descritos na Tabela 3.2. A escolha dos parâmetros, bem como a faixa de operação foi realizada a partir dos dados observados na literatura, como já mencionado no Capítulo 3.

Tabela 3.2 – Parâmetros estudados na extração e suas variações.

Parâmetro	Variação
Extratante	Cyanex 272; LIX 84I
Solvente	Octanol; Querosene; Decalina; Exxol D80
pH de extração	1,0;2,0;3,0;4,0;6,0
Solução de re-extração	H_2SO_4; HCl

3.4.1 - Influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre

Para o estudo de recuperação do cobre, verificou-se primeiramente a influência do tipo de extratante, solvente, e solução de re-extração (*strip*), mantendo-se aos outros parâmetros constantes, de acordo com a Tabela 3.3. A determinação da concentração do metal foi tomada com base na composição do efluente estudado, conforme será mostrado no capítulo 4.

Tabela 3.3 – Procedimento experimental adotado para investigar a influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre.

Experimento	Extratante	Solvente	Strip	C. Metal(g/L)	C.Ext (%)	C.Strip (M)	pH	T (˚C)
01	Cyanex 272	Octanol	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
02	Cyanex 272	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
03	Cyanex 272	Decalina	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
04	Cyanex 272	Octanol	HCl	1,194	20	2	4	25
05	Cyanex 272	Querosene	HCl	1,194	20	2	4	25
06	Cyanex 272	Decalina	HCl	1,194	20	2	4	25

Tabela 3.3 - Continuação

07	LIX 84I	Octanol	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
08	LIX 84I	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
09	LIX 84I	Decalina	H_2SO_4	1,194	20	2	4	25
10	LIX 84I	Octanol	HCl	1,194	20	2	4	25
11	LIX 84I	Querosene	HCl	1,194	20	2	4	25
12	LIX 84I	Decalina	HCl	1,194	20	2	4	25

Para tal, em tubos de polipropileno de 50 mL do tipo Falcon, foram adicionados 20 mL de solução de sulfato de níquel contendo 0,67 g/L do metal, e 20 mL de solução extratante/diluente 20% (v/v). Os mesmos foram levados para agitação a 120 rpm em incubadora, em ambiente à temperatura controlada (25°C) por 60 minutos. O ajuste do pH foi feito a partir de soluções de ácido sulfúrico 0,5M e hidróxido de amônia 20% (v/v).

Depois de completado o período de agitação, a mistura foi centrifugada (Eppendorf 5810R) a 2465g por 15min, para a completa separação das fases. Foram recolhidas amostras da fase aquosa, e a concentração foi determinada por ICP. A concentração de metal na fase orgânica foi determinada por balanço de massa.

3.4.2 – Influência do pH nas etapas de extração e re-extração

Na investigação da influência do pH na recuperação de cobre por contato direto, variou-se também o tipo de extratante, tipo de solvente e solução de *strip* para cada faixa de pH, de acordo com a Tabela 3.4, a fim de se avaliar a correlação entre essas variáveis e o pH no processo de recuperação do metal.

Tabela 3.4 – Procedimento experimental adotado para investigar a influência do pH nas etapas de extração e re-extração.

Experimento	Extratante	Solvente	Strip	C. Metal(g/L)	C.Ext (%)	C.Strip (M)	pH	T (˚C)
13	Cyanex 272	Octanol	H_2SO_4	1,194	20	2	2,0	25
14	Cyanex 272	Octanol	H_2SO_4	1,194	20	2	4,0	25
15	Cyanex 272	Octanol	H_2SO_4	1,194	20	2	6,0	25
16	Cyanex 272	Octanol	HCl	1,194	20	2	2,0	25
17	Cyanex 272	Octanol	HCl	1,194	20	2	4,0	25

Tabela 3.4 - Continuação

18	Cyanex 272	Octanol	HCl	1,194	20	2	6,0	25
19	Cyanex 272	Decalina	H_2SO_4	1,194	20	2	2,0	25
20	Cyanex 272	Decalina	H_2SO_4	1,194	20	2	4,0	25
21	Cyanex 272	Decalina	H_2SO_4	1,194	20	2	6,0	25
22	Cyanex 272	Decalina	HCl	1,194	20	2	2,0	25
23	Cyanex 272	Decalina	HCl	1,194	20	2	4,0	25
24	Cyanex 272	Decalina	HCl	1,194	20	2	6,0	25
25	Cyanex 272	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	2,0	25
26	Cyanex 272	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	4,0	25
27	Cyanex 272	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	6,0	25
28	Cyanex 272	Querosene	HCl	1,194	20	2	2,0	25
29	Cyanex 272	Querosene	HCl	1,194	20	2	4,0	25
30	Cyanex 272	Querosene	HCl	1,194	20	2	6,0	25
31	Cyanex 272	Exxol D80	H_2SO_4	1,194	20	2	2,0	25
32	Cyanex 272	Exxol D80	H_2SO_4	1,194	20	2	4,0	25
33	Cyanex 272	Exxol D80	H_2SO_4	1,194	20	2	6,0	25
34	Cyanex 272	Exxol D80	HCl	1,194	20	2	2,0	25
35	Cyanex 272	Exxol D80	HCl	1,194	20	2	4,0	25
36	Cyanex 272	Exxol D80	HCl	1,194	20	2	6,0	25
37	LIX 84I	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	2,0	25
38	LIX 84I	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	4,0	25
39	LIX 84I	Querosene	H_2SO_4	1,194	20	2	6,0	25
40	LIX 84I	Querosene	HCl	1,194	20	2	2,0	25
41	LIX 84I	Querosene	HCl	1,194	20	2	4,0	25
42	LIX 84I	Querosene	HCl	1,194	20	2	6,0	25

3.4.3 – Influência da solução de re-extração na recuperação do cobre

Pata se verificar o efeito do tipo de solução de re-extração na recuperação do cobre, utilizou-se como soluções, Ácido Sulfúrico e Clorídrico, ambas na concentração de 2M. Estas, por sua vez, foram variadas também em função do tipo de extratante, solvente e faixa de pH, a fim de se determinar uma correlação de interdependência entre as variáveis. Os experimentos selecionados para estudar esse efeito á foram incluídos nas Tabelas 3.3 e 3.4.

3.5 – SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS UTILIZANDO CONTACTORES POR MEMBRANAS

A fim de se comparar o processo de extração por contato direto com o processo de contactores com membranas, foi construído um protótipo de separação por membranas em escala de bancada. O projeto foi planejado, dimensionado e executado pelo autor em parceira com a empresa PAM Membranas Seletivas Ltda., sediada no Parque Tecnológico Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, RJ.

3.5.1 – Montagem do sistema de contactor com membranas

O protótipo consiste em um sistema contínuo de extração e re-extração de metais em meio aquoso utilizando membranas poliméricas do tipo fibra-oca como meio contactor conforme mostra a representação esquemática descrita na Figura 3.5.

A Figura 3.6 apresenta um *layout* do projeto do sistema de contactores com membranas e a Tabela 3.5 contém a nomenclatura, bem como as especificações dos componentes utilizados na confecção do sistema.

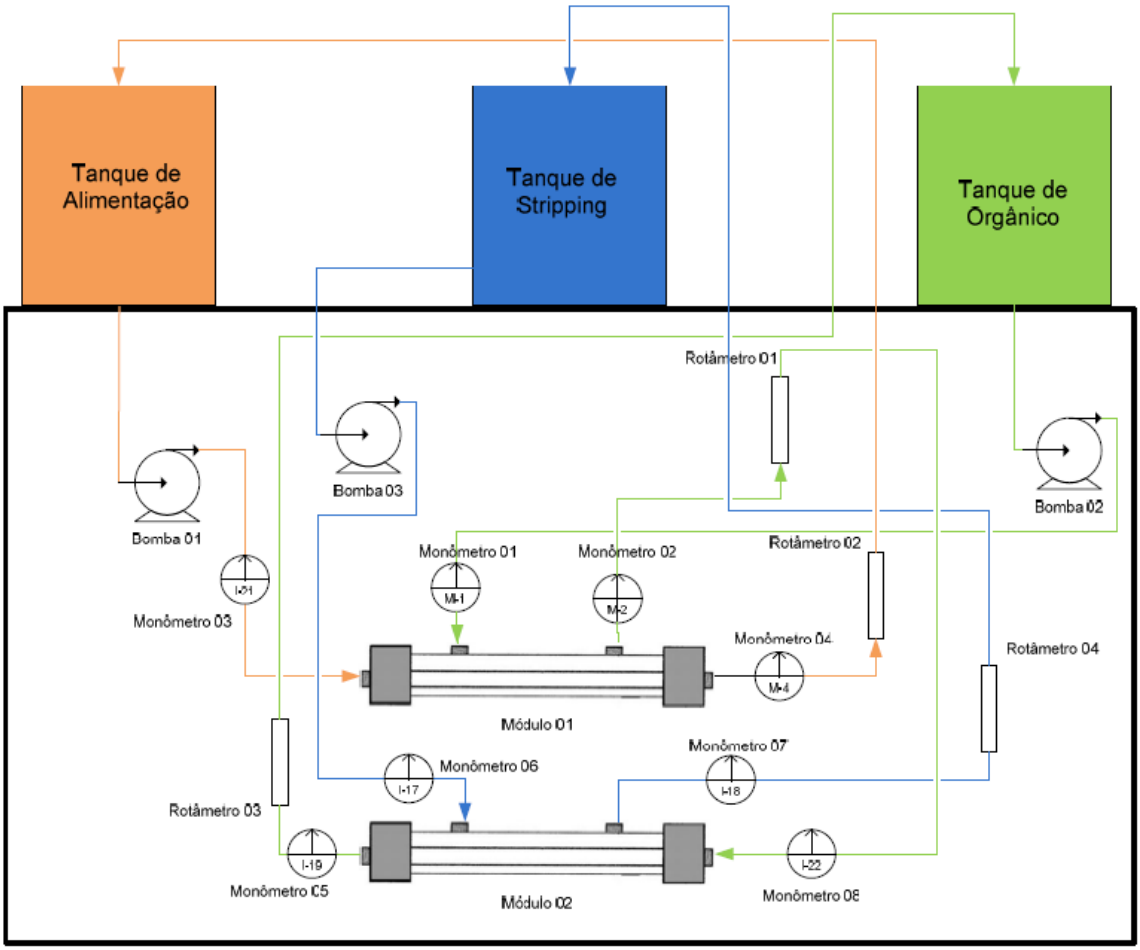


Figura 3.5 – Representação esquemática do sistema de extração de metais por contactores com membranas.

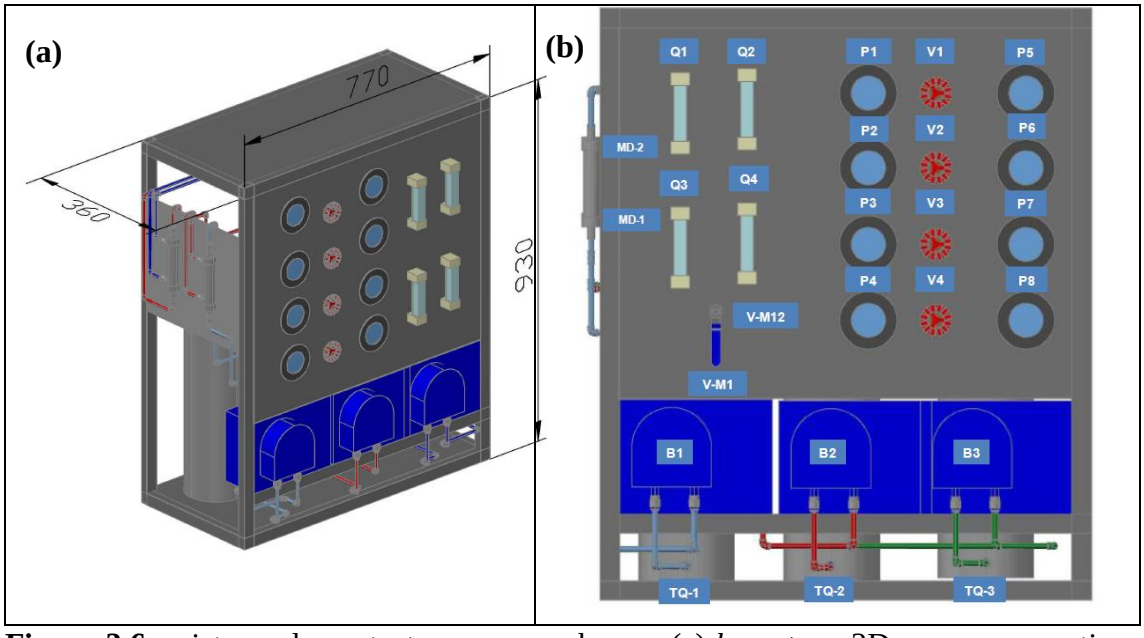


Figura 3.6 – sistema de contactor com membranas (a) *layout* em 3D com as respectivas cotas em milímetros; (b) Painel de controle do sistema com a descrição dos seus componentes.

Tabela 3.5 – Nomenclatura adotada nas especificações dos componentes do sistema de contactor com membranas.

Código	Descrição
MD-1	Módulo de extração
MD-2	Módulo de re-extração
Q1	Vazão de saída do aquoso no módulo de extração
Q2	Vazão de saída do orgânico no módulo de extração
Q3	Vazão de saída do aquoso no módulo de re-extração
Q4	Vazão de saída do orgânico no módulo de re-extração
P1	Pressão de entrada do aquoso no módulo de extração
P2	Pressão de saída do aquoso no módulo de extração
P3	Pressão de entrada do orgânico no módulo de extração
P4	Pressão de saída do orgânico no módulo de extração
P5	Pressão entrada do aquoso no módulo de re-extração
P6	Pressão de saída do aquoso no módulo de re-extração
P7	Pressão de entrada do orgânico no módulo de re-extração
P8	Pressão de saída do orgânico no módulo de re-extração
V1	Válvula de ajuste de pressão de linha de aquoso no módulo de extração
V2	Válvula de ajuste de pressão de linha de orgânico no módulo de extração
V3	Válvula de ajuste de pressão de linha de aquoso no módulo de re-extração
V4	Válvula de ajuste de pressão de linha de orgânico no módulo de re-extração
V-M1	Válvula de seleção do modo de operação, somente extração (módulo 1)
V-M2	Válvula de seleção do modo de operação, extração e re-extração de forma contínua (módulos 1 e 2)
TQ-1	Tanque armazenamento da alimentação (metal)
TQ-2	Tanque armazenamento do extratante orgânico
TQ-3	Tanque armazenamento da solução de *stripping*
B1	Bomba peristáltica de sucção do tanque de alimentação
B2	Bomba peristáltica de sucção do tanque de orgânico
B3	Bomba peristáltica de sucção do tanque de da solução de *stripping*

O sistema é composto 04 (quatro) rotâmetros (Aplittech 1900) na faixa de 3-35 l/h para a medição das vazões de entrada e saída das fases aquosas e orgânica, 08 (oito) manômetros de 0-0,5bar em inox para controle das pressões de entrada e saída dos módulos de extração e re-extração, 04 (quatro) válvulas gaveta, em inox, para controle de vazão e

ajuste de pressão de diferentes correntes do processo, 03 (três) bombas peristálticas (Provitec AWG 5900) com vazão regulável eletronicamente entre 5 e 25 l/h, além de 03 (três) barriletes de 05 litros em PVC para armazenamento das soluções de alimentação, orgânico e *stripping*.

O mesmo foi projetado de tal forma que se possa operar nas três principais configurações de contactores com membranas para extração líquido-líquido, ou seja, membranas líquidas suportadas em fibra-oca (HFSLM), extração por solvente não dispersiva através de fibra-oca (HFNDSX) e pseudo-emulsão e re-extração dispersiva através de fibra-oca (PEHFSD), conforme já mencionados na Seção 2.5. No entanto, este trabalho irá se concentrar apenas no segundo modo de operação, HFNDSX, os demais modos serão sugeridos para trabalhos posteriores.

3.5.2 – Testes de extração e re-extração utilizando o sistema de contactor com membranas

A determinação dos parâmetros e da faixa de operação para os testes no sistema de contactor por membranas foram realizados a partir dos melhores resultados experimentais obtidos na extração líquido-líquido por contato direto. Estes por sua vez serão repetidos, a fim de se comparar os dois processos e, consequentemente, se determinar a eficiência do processo proposto neste trabalho. A vazão de operação nas linhas de alimentação, orgânico e *strip*, serão mantidas constantes, ambas a 1,94 cm^3/s. Para compor o sistema de agitação, foram acoplados aos tanques agitadores mecânicos de hélice (RW20 Digital, IKA), mantidos a agitação constante de 320 rpm.

Serão investigados a concentração do extratante, tempo de operação, e a influência do pH constante e variável durante o processo. Além disso, será determinada a cinética de extração do cobre.

3.6 – MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

A modelagem matemática foi realizada na forma de um sistema de equações diferenciais parciais resultantes do balanço de massa no sistema de contactor com membranas (balanço nos tanques de alimentação e orgânico, na fase aquosa que escoa no interior das fibras e na fase orgânica que escoa na parte externas as fibras), projetado neste trabalho. A solução do problema físico, resultante do modelo matemático do processo de separação, foi realizada por meio da Técnica das Integrais Acopladas (CIEA), através das aproximações integrais de Hermite (HERMITE, 1878), e do método das linhas. Comparando a solução encontrada com os resultados experimentais de extração do metal obtido para o mesmo problema físico. Para tal foi feita a implementação de um código computacional que será importante na simulação computacional do fenômeno de separação de metais utilizando o processo de contactores com membranas.

Um processo de separação com membranas do tipo fibra-oca para a separação de metais é ilustrado na Figura 3.7, a qual apresenta uma ampliação do mecanismo de transporte num único módulo cilíndrico do conjunto de módulos que compõe o dispositivo de separação mássica. O modelo apresentado neste trabalho foi desenvolvido com base nas seguintes hipóteses (KIM e STROEVE, 1990; MARJANI, 2011; CARDOSO, 2014):

- Membrana do tipo fibra-oca de geometria cilíndrica com dimensões regulares e simétricas de caráter hidrofóbico, que apresenta em seus poros o extratante orgânico responsável pela separação do metal de interesse;
- Processo em regime transiente sob condição isotérmica;
- Os fluidos que compõem o sistema possuem propriedades físicas constantes;
- Corrente de alimentação (afluente) é uma solução aquosa que contém a espécie de interesse, inicialmente C_{A0}, que é assumido ser um fluido newtoniano;
- A corrente efluente é uma solução orgânica composta por um extratante que possui afinidade com o metal de interesse em concentração C_B em excesso em relação à estequiometria diluído em solvente, que é assumido ser um fluido newtoniano;
- O escoamento no Afluente e Efluente é considerado empistonado e completamente desenvolvido no interior das fibras e no casco do módulo, admitindo uma velocidade média u_0 e u_m, respectivamente;
- A concentração do metal de interesse no poro é baixa, logo o transporte mássico não afeta a vazão volumétrica;

- Reação de troca iônica e complexação ocorrem somente na superfície interna da membrana (interface) e descrita pela lei de ação das massas;
- A velocidade de extração do íon de interesse é influenciada pela cinética de reação química que ocorre no poro da superfície interna da membrana, na interface aquoso-orgânico;
- Equilíbrio de reação do tipo $A + 2HB \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB + 2H^+$
- A membrana apresenta espessura igual à δ, onde $\delta = R_1 - R_0$;
- O transporte de extratante e complexo, na membrana, por difusão são considerados pelos coeficientes de transporte de massa da membrana para o meio orgânico, kw_1 e kw_2;
- As concentrações do extratante e do complexo na membrana são relacionadas com as concentrações, de extratante e complexo, no meio orgânico através dos coeficientes de partição;
- Escoamento em sistema contracorrente entre as correntes de afluente e efluente,
- Em z = 0 a concentrações de entrada da espécie A é igual à concentração da mesma no tanque de alimentação, $C_{A_M} = C_{A_{TA}}$, respectivamente;
- Em r = 0 foi adotado a primeira derivada da concentração igual à zero, devido às características simétricas da geometria do separador;
- Em r = R_0, deverá ser considerado um balanço material que represente os fluxos envolvidos na superfície da membrana;

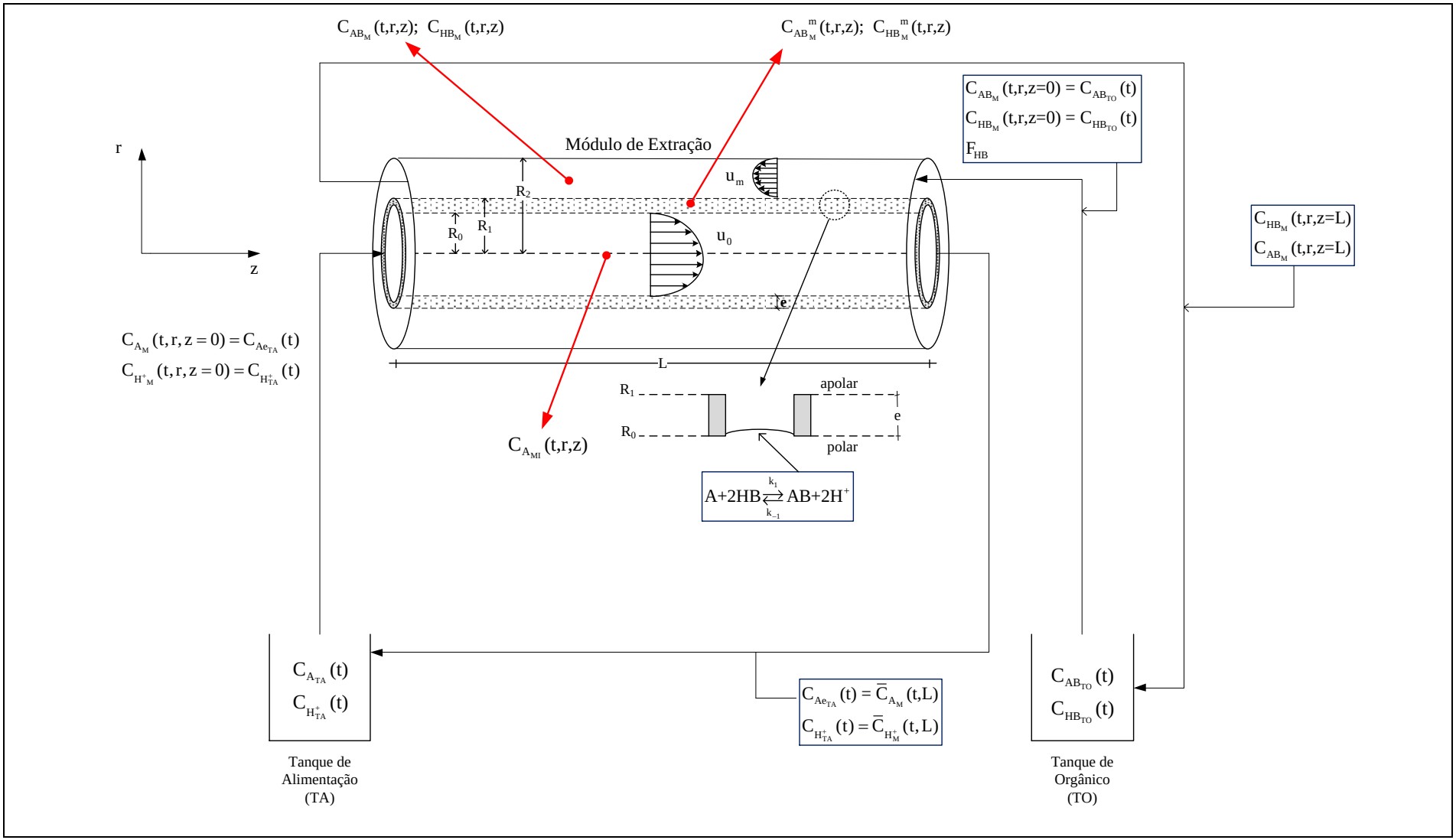


Figura 3.7 - Esquema representativo do módulo de extração contendo uma fibra-oca.

Onde:

$C_{A_{TA}}(t)$ = Concentração do metal no tanque de alimentação, g/L

$C_{H^+_{TA}}(t)$ = Concentração de íons H^+ no tanque de alimentação, g/L

$C_{HB_{TO}}(t)$ = Concentração do extratante no tanque de orgânico, g/L

$C_{AB_{TO}}(t)$ = Concentração do complexo metal-extratante no tanque de orgânico, g/L

$C_{A_M}(t, r, z = 0)$ = Concentração do metal na entrada do módulo na posição z=0, g/L

$\bar{C}_{A_M}(t,z=L)$ = Concentração média do metal na saída do módulo na posição z=L, g/L

$\bar{C}_{H_M}(t,z=L)$ = Concentração média dos íons H^+ na saída do módulo na posição z=L, g/L

$C_{HB_M}(t,r,z=0)$ = Concentração do extratante na entrada do módulo na posição z=0, g/L

$C_{HB_M}(t,r,z=L)$ = Concentração do extratante na saída do módulo na posição z=L, g/L

$C_{AB_M}(t,r,z=0)$ = Concentração do complexo metal-extratante na entrada do módulo na posição z=0, g/L

$C_{AB_M}(t,r,z=L)$ = Concentração do complexo metal-extratante na saída do módulo na posição z=L, g/L

$C_{AB_M}^{m}(t,r,z)$ = Concentração do complexo metal-extratante no poro da membrana, g/L

$C_{HB_M}^{m}(t,r,z)$ = Concentração do extratante no poro da membrana, g/L

F_{TA}=Vazão volumétrica do meio aquoso na entrada do módulo, L/h

F_{TO}=Vazão volumétrica do meio orgânico na entrada do módulo, L/h

R_0= raio interno da membrana, µm

R_1= raio externo da membrana, µm

R_2= raio interno do módulo, µm

u_0 = velocidade média no interior da membrana do módulo de extração, m/s

u_m = velocidade média no interior do módulo de extração, m/s

L= comprimento do módulo, cm

e= espessura da membrana, µm

A= metal a ser extraído

HB= extratante orgânico

AB= complexo metal-extratante

H^+ = íons hidrogênio

Foram realizados balanços nos tanques contendo a fase aquosa e orgânica, bem como no módulo de extração, no interior das fibras (aquoso) e no casco do módulo (orgânico).

Para a adimensionalização das equações provenientes dos balanços nos tanques e meio aquoso e orgânico, foram usados os seguintes grupos adimensionais:

$$
\begin{aligned}
&X_{A_{TA}}=\frac{C_{A_{TA}}}{C_{A_0}};\quad X_{H^+_{TA}}=\frac{C_{H^+_{TA}}}{C_{A_0}};\quad X_{HB_{TO}}=\frac{C_{HB_{TO}}}{C_{HB_0}};\quad X_{AB_{TO}}=\frac{C_{AB_{TO}}}{C_{HB_0}};\quad X_{H^+_0}=\frac{C_{H^+_0}}{C_{A_0}}\\
&Y_{A_M}=\frac{C_{A_M}}{C_{A_0}};\quad Y_{H^+_M}=\frac{C_{H^+_M}}{C_{A_0}};\quad Y_{HB_M}=\frac{C_{HB_M}}{C_{HB_0}};\quad Y_{AB_M}=\frac{C_{AB_M}}{C_{HB_0}};\quad R=\frac{r}{R_0};\quad \eta=\frac{z}{L};\\
&Y_{A^m_M}=\frac{C_{A^m_M}}{C_{A_0}};\quad Y_{H^m_M}=\frac{C_{H^m_M}}{C_{A_0}};\quad Y_{HB^m_M}=\frac{C_{HB^m_M}}{C_{HB_0}};\quad Y_{AB^m_M}=\frac{C_{AB^m_M}}{C_{HB_0}};\quad \tilde{R}^m_{i_M}=\frac{R^m_{i_M}R_0}{C_{A_0}D_{A_M}}\\
&\tau=\frac{t}{t_c};\quad \gamma_{TA}=\frac{F_{TA}t_c}{V_1};\quad \gamma_{TO}=\frac{F_{TO}t_c}{V_2};\quad \lambda_0=\frac{u_0 t_c}{L};\quad \lambda_m=\frac{u_m t_c}{L};\quad \delta=\frac{C_{HB_0}}{C_{A_0}}\\
&\beta_{A_M}=\frac{D_{AM}t_c}{R_0^2};\quad \beta_{H^+_M}=\frac{D_{H^+_M}t_c}{R_0^2};\quad \tilde{f}_{A_M}=\frac{R_0 f_{A_M}}{C_{A_0}D_{A_M}};\quad \tilde{f}_{H^+_M}=\frac{R_0 f_{H^+_M}}{C_{A_0}D_{H^+_M}};\\
&\tilde{f}_{HB_M}=\frac{f_{HB_M}t_c}{C_{HB_0}};\quad \tilde{f}_{AB_M}=\frac{f_{AB_M}t_c}{C_{HB_0}};\quad \xi\frac{D_{A_M}}{D_{H^+_M}};\quad Bi_{A_M}=\frac{R_0 k_{w_1}s}{D_{A_M}};\quad \tilde{w}=R_0 w\\
&Bi_{H^+_M}=\frac{R_0 k_{w_2}s}{D_{H^+_M}};\quad \varphi_1=wh_{m_1}t_c;\quad \varphi_2=wh_{m_2}t_c;\quad K_1=\frac{R_0 C^2_{A_0}k_1}{D_{A_M}}
\end{aligned}
\qquad \text{(3.1.i-xxxv)}
$$

A reação de complexação é dada da seguinte forma:

$$A + 2HB \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB + 2H^+$$

Foi considerado reação de superfície elementar de segunda ordem reversível com taxa do tipo:

$$r_{A_m} = k_1\left(C_{A^m_M}C^2_{HB^m_M} - \frac{1}{K_{eq}}C_{AB^m_M}C^2_{(H^+)^m_M}\right) \qquad \text{(3.2.a)}$$

Sendo:

$$-r_{A_m} = -\frac{1}{2} r_{HB_m} = r_{AB_m} = \frac{1}{2} r_{H_m^+} \tag{3.2.b}$$

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\left[C_{AB_M^m} C_{H_M^m}^2 \right]}{\left[C_{A_M^m} C_{HB_M^m}^2 \right]} \tag{3.2.c}$$

Onde r_{A_m} é a taxa de formação do metal na superfície onde ocorre a reação, r_{HB_m} do extratante, r_{AB_m} do complexo formado e $r_{H_m^+}$ dos íons hidrogênio, ambas dada em mol.m^2.s; K_{eq} é a constante de equilíbrio, k_1 e k_{-1} são as constantes cinéticas de reação na ordem direta e inversa, respectivamente, dadas em m^7/mol^2.s

Aplicando os grupos adimensionais na Eq. (3.2.a) a equação da taxa de reação fica:

$$\tilde{R}_{i_M}^m = K_1 \delta \left(\delta Y_{A_M^m} Y_{HB_M^m}^2 - \frac{1}{K_{eq}} Y_{AB_M^m} Y_{H_M^m}^2 \right) \tag{3.2.d}$$

3.6.1 – Balanço no tanque de alimentação (TQ-1)

Incialmente foi realizado um balanço de massa no tanque de alimentação para os íons da espécie A (metal) e os íons hidrogênio, da seguinte forma:

$$\frac{dm_A}{dt} = F_{A_{TA}} \left(\bar{C}_{A_M} - C_{A_{TA}} \right) \tag{3.3.a}$$

$$\frac{dm_{H^+}}{dt} = F_{A_{TA}} \left(\bar{C}_{H^+{}_M} - C_{H^+{}_{TA}} \right) \tag{3.3.b}$$

Sendo:

$$C_{A_{TA}} = \frac{m_A}{V_1} \Rightarrow m_A = C_{A_{TA}} V_1 \tag{3.4.a}$$

$$C_{H_{TA}^+} = \frac{m_{H^+}}{V_1} \Rightarrow m_{H^+} = C_{H_{TA}^+} V_1 \tag{3.4.b}$$

Substituindo as Eqs. (3.4.a,b) nas Eqs. (3.3.a,b), respectivamente, tem-se:

$$V_1 \frac{dC_{A_{TA}}}{dt} = F_{TA}\left(\bar{C}_{A_M} - C_{A_{TA}}\right) \tag{3.5.a}$$

$$V_1 \frac{dC_{H^+_{TA}}}{dt} = F_{TA}\left(\bar{C}_{H^+_M} - C_{H^+_{TA}}\right) \tag{3.5.b}$$

Onde, das condições de contorno e iniciais, tem-se:

$$\begin{aligned} &\bar{C}_{A_M} = C_{AM}\left(t, z = L\right) \\ &\bar{C}_{H^+_M} = C_{H^+_M}\left(t, z = L\right) \\ &t = 0 \Rightarrow C_{A_{TA}} = C_{A_0} \\ &\qquad C_{H^+_{TA}} = C_{H^+_0} \end{aligned} \tag{3.6.a-d}$$

Sendo C_{A0} e C_{H^+0} são as concentrações iniciais do metal e íons H^+ presentes no meio aquoso.

Adimensionalizando as Eqs. (3.5.a-3.6.d) resulta nas Eqs. (3.7.a-3.8.d), na forma:

$$\frac{dX_{A_{TA}}}{d\tau} = \gamma_{TA}\left(\tilde{Y}_{A_M} - X_{A_{TA}}\right) \tag{3.7.a}$$

$$\frac{dX_{H^+_{TA}}}{d\tau} = \gamma_{TA}\left(\tilde{Y}_{H^+_M} - X_{H^+_{TA}}\right) \tag{3.7.b}$$

$$\begin{aligned} &\tilde{Y}_{A_M} = Y_{A_M}\left(\tau, R, \eta = 1\right) \\ &\tilde{Y}_{H^+_M} = Y_{H^+_M}\left(\tau, R, \eta = 1\right) \\ &\tau = 0 \Rightarrow X_{A_{TA}} = 1 \\ &\qquad X_{H^+_{TA}} = X_{H^+_0} \end{aligned} \tag{3.8.a-d}$$

3.6.2 – Balanço na fase aquosa do módulo de extração

A equação para representar o processo de transferência de massa no contactor com membranas pode ser obtida obedecendo ao seguinte balanço de massa (BIRD et al., 2002):

$$\begin{pmatrix}\text{Acúmulo}\\ \text{Temporal}\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\text{Transporte}\\ \text{Convectivo}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\text{Transporte}\\ \text{Difusivo}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Taxa de}\\ \text{Reação}\end{pmatrix} \tag{3.9.a}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}+u_z\nabla C_i = D_i\nabla^2 C_i - R_i \tag{3.9.b}$$

Onde C_i, D_i e R_i representam, respectivamente, a concentração, a difusividade e a taxa de reação química da espécie *i* no fluido e u_z representa o perfil de velocidade axial do fluido no interior do módulo de membranas.

Partindo-se das hipóteses de que o processo de transferência de massa encontra-se em regime transiente e de que a reação química ocorre somente na interface fluido aquoso - membrana, o termo que representa a taxa de reação química pode ser desprezado na Eq.(3.9.b), de modo que o balanço de massa é reduzido à Eq.(3.9.c):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}+u_z\nabla C_i = D_i\nabla^2 C_i \tag{3.9.c}$$

Expandindo os termos vetoriais do balanço de massa para uma geometria cilíndrica e admitindo as hipóteses relativas à direção em que ocorrem a difusão (radial) e a convecção (axial), tem-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}+u_z\left[\frac{1}{r}\cancel{\frac{\partial\left(rC_i\right)}{\partial r}}+\frac{1}{r}\cancel{\frac{\partial C_i}{\partial\theta}}+\frac{\partial C_i}{\partial z}\right]=D_i\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\cancel{\frac{\partial^2 C_i}{\partial\theta^2}}+\cancel{\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}}\right] \tag{3.9.d}$$

Portanto, o balanço de massa é simplificado à Eq. (3.9.e):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}+u_z\frac{\partial C_i}{\partial z}=\frac{D_i}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) \tag{3.9.e}$$

Admitindo que no interior das fibras ocorre um escoamento empistonado e completamente desenvolvido, admitindo uma velocidade média u_0, tem-se:

$$u_0 = \frac{F_{TA}}{N.A_i} \tag{3.10}$$

Em que $A_i=\pi d_0^2/4$ é a área da seção transversal no interior das fibras e N o número de fibras contidas no módulo.

Substituindo-se a definição de velocidade média expressa na Eq.(3.10) na Eq.(3.9.e), tem-se a equação diferencial de transferência de massa para a espécies A e íons H^+ no módulo de extração:

$$\frac{\partial C_{A_M}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_{A_M}}{\partial z} = \frac{D_{A_M}}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial C_{A_M}}{\partial r} \right) \qquad 0 < r < R_0,\ z > 0 \tag{3.11}$$

$$\frac{\partial C_{H_M^+}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C_{A_M}}{\partial z} = \frac{D_{H_M^+}}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial C_{H_M^+}}{\partial r} \right) \qquad 0 < r < R_0,\ z > 0 \tag{3.12}$$

Atribuindo a condição inicial e as condições de contorno axial e radial para ambas as espécies, A e H^+, respectivamente, temos:

$$\begin{aligned}
t = 0 \quad &\Rightarrow \quad C_{A_M} = C_{H_M^+} = 0 \\
z = 0 \quad &\Rightarrow \quad C_{A_M}(t, z=0) = C_{A_{TA}}(t) \\
&\qquad\quad C_{H_M^+}(t, z=0) = C_{H_{TA}^+}(t) \\
r = 0 \quad &\Rightarrow \quad \frac{\partial C_{A_M}}{\partial r} = \frac{\partial C_{H_M^+}}{\partial r} = 0
\end{aligned} \tag{3.13.a-d}$$

No entanto para atribuirmos as condições de contorno em $r=R_0$, torna-se necessário um balanço na interface aquoso-membrana, conforme Figura 3.8:

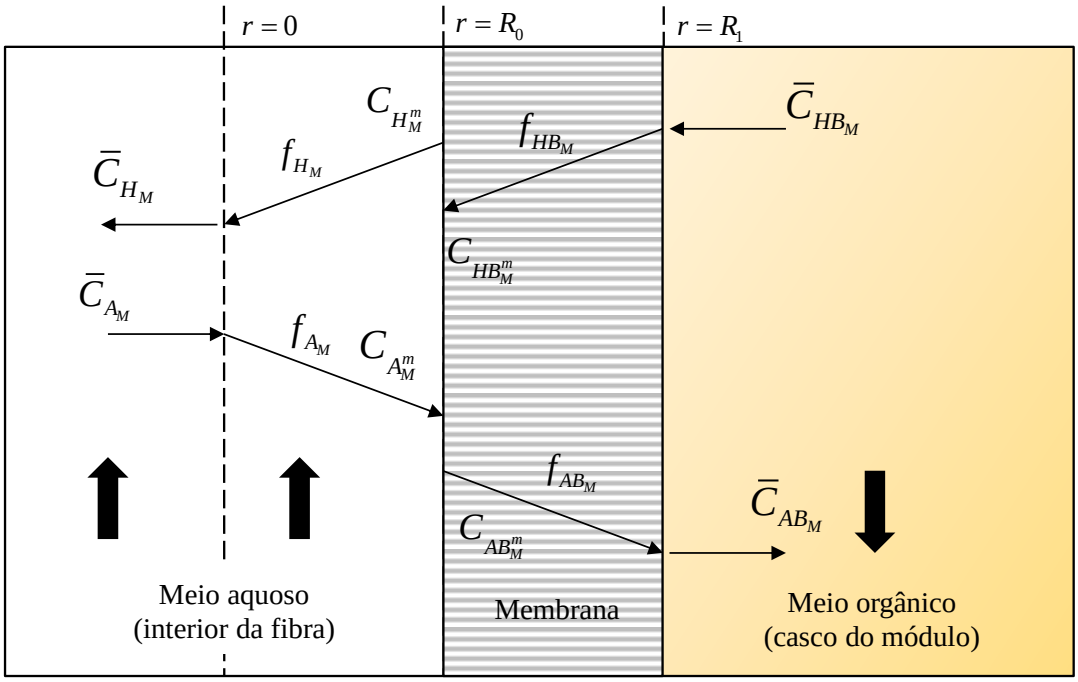


Figura 3.8 – Representação esquemática ampliada do mecanismo de transporte no seio da solução aquosa, orgânica e na fase membrana.

Logo, fazendo o balanço de massa para a espécie A e H^+ em $r=R_0$, levando em consideração as contribuições difusivas e convectivas temos:

$$\begin{pmatrix}\text{Fluxo de}\\ \text{Entrada}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{Fluxo de}\\ \text{Saída}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\text{Termo de}\\ \text{Reação}\end{pmatrix} \tag{3.14.a}$$

$$\left(-D_{A_M}\frac{\partial C_{A_M}}{\partial r}\right)+k_{w_1}s\left(C_{A_M^m}-\bar{C}_{A_M}\right)=\varepsilon R_{A_M^m} \tag{3.14.b}$$

$$\left(-D_{H_M^+}\frac{\partial C_{H_M^+}}{\partial r}\right)+k_{w_2}s\left(C_{H_M^m}-C_{H_M^+}\right)=\varepsilon R_{H_M^m} \tag{3.14.c}$$

Onde k_{w1} e k_{w2} representam os coeficientes de transferência de massa no meio aquoso para as espécies A e H^+, respectivamente e ε é a porosidade da membrana, que por sua vez delimita a área onde de fato ocorre a reação de superfície Os mesmos podem ser determinados pela equação de Levêque (POLING, et. al., 2000):

$$k_{w_i}=1,62\left(\frac{d_0u_0}{D_iL}\right)^{1/3}\frac{D_i}{d_0} \tag{3.15}$$

Onde L é o comprimento efetivo da membrana e D_i a difusividade da espécie i no meio aquoso, d_0 o diâmetro interno da fibra e u_0 a velocidade média do fluido na fase aquosa.

O termo s é denominado fator de forma e está associado à área de transferência de massa da membrana. É uma relação do fluxo de massa através de uma geometria qualquer pelo fluxo de massa em uma geometria plana em condições de estado estacionário. Algumas relações foram apresentadas por NOBLE (1983):

$$s = 1 \qquad \text{Geometria plana} \qquad (3.16.a)$$

$$s = \frac{\delta / R_0}{\ln\left[1/\left(1-\delta/R_0\right)\right]} \qquad \text{Geometria cilíndrica} \qquad (3.16.b)$$

$$s = 1-\left(\delta / R_0\right) \qquad \text{Geometria esférica} \qquad (3.16.c)$$

Onde a espessura δ da membrana para geometrias cilíndricas e esféricas é calculada pela diferença entre os raios externo (R_1) e interno (R_0) da membrana.

Fazendo:

$$f_{A_M} = k_{w_1} s\left(C_{A_M} - C_{A_M^m}\right) + \varepsilon R_{A_M^m} \qquad (3.17.a)$$

$$f_{H_M^+} = k_{w_2} s\left(C_{H_M^+} - C_{H_M^m}\right) - \varepsilon R_{H_M^m} \qquad (3.17.b)$$

Substituindo as Eqs. (3.17.a,b) nas Eqs. (3.14.b,c), temos, em $r=R_0$, como condições de contorno, as seguintes equações de fluxo para ambas as espécies:

$$-D_{A_M} \frac{\partial C_{A_M}}{\partial r} = f_{A_M} \qquad (3.18.a)$$

$$\left(-D_{H_M^+} \frac{\partial C_{H_M^+}}{\partial r}\right) = f_{H_M^+} \qquad (3.18.b)$$

Adimensionalizando as Eqs. (3.11) e (3.12), (3.13.a-d), e (3.17.a,b):

$$\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \eta} = \frac{\beta_{A_M}}{R} \frac{\partial}{\partial R}\left(R \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\right) \qquad 0 < R < 1,\ \eta > 0 \qquad (3.19)$$

$$\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \eta} = \frac{\beta_{H_M^+}}{R} \frac{\partial}{\partial R}\left(R \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right) \qquad 0 < R < 1, \ \eta > 0 \qquad (3.20)$$

$$\begin{aligned}
&\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad && Y_{A_M} = Y_{H_M^+} = 0 \\
&\eta = 0 \quad \Rightarrow \quad && Y_{A_M}(\tau, \eta = 0) = X_{A_{TA}}(\tau) \\
& && Y_{H_M^+}(\tau, \eta = 0) = X_{H_{TA}^+}(\tau) \\
&R = 0 \quad \Rightarrow \quad && \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} = \frac{\partial X_{H_M^+}}{\partial R} = 0 \\
&R = 1 \quad \Rightarrow \quad && -\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} = \tilde{f}_{A_M} \\
& && -\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} = \tilde{f}_{H_M^+}
\end{aligned} \qquad (3.21.a\text{-}f)$$

Onde:

$$\tilde{f}_{A_M} = Bi_{A_M}\left(\tilde{Y}_{A_M} - Y_{A_M^m} \right) + \varepsilon \tilde{R}_{A_M^m} \qquad (3.22.a)$$

$$\tilde{f}_{H_M^+} = \left[Bi_{H_M^+}\left(Y_{H_M^m} - \tilde{Y}_{H_M^+} \right) - \varepsilon \tilde{R}_{H_M^m} \right] \qquad (3.22.b)$$

3.6.3 – Balanço no tanque de orgânico (TQ-2)

De forma análoga ao tanque de alimentação, a metodologia para o tanque de orgânico consiste em um balanço de massa para extratante (HB) e o complexo (AB) formado na interface, da seguinte forma:

$$V_2 \frac{dC_{HB_{TO}}}{dt} = F_{TO}\left(\overline{C}_{HB_M} - C_{HB_{TO}} \right) \qquad (3.23.a)$$

$$V_2 \frac{dC_{AB_{TO}}}{dt} = F_{TO}\left(\overline{C}_{AB_M} - C_{AB_{TO}} \right) \qquad (3.23.b)$$

Das condições de contorno e iniciais, tem-se:

$$\begin{aligned}
&\bar{C}_{HB_M} = C_{HB_M}\left(t, z = L\right)\\
&\bar{C}_{AB_M} = C_{AB_M}\left(t, z = L\right)\\
&t = 0 \Rightarrow C_{HB_{TO}} = C_{HB_0}\\
&\qquad C_{AB_{TO}} = C_{AB_0}
\end{aligned} \qquad (3.24.a\text{-}d)$$

Sendo C_{HB0} e C_{AB0} as concentrações iniciais do extratante e complexo (metal-extratante), respectivamente, presentes no meio orgânico.

Adimensionalizando as Eqs. (3.23.a,b) e (3.24.a-d), fica:

$$\frac{dX_{HB_{TO}}}{d\tau} = \gamma_{TO}\left(\tilde{Y}_{HB_M} - X_{HB_{TO}}\right) \qquad (3.25.a)$$

$$\frac{dX_{AB_{TO}}}{d\tau} = \gamma_{TO}\left(\tilde{Y}_{AB_M} - X_{AB_{TO}}\right) \qquad (3.25.b)$$

$$\begin{aligned}
&\tilde{Y}_{HB_M} = Y_{HB_M}\left(\tau, \eta = 0\right)\\
&\tilde{Y}_{AB_M} = Y_{AB_M}\left(\tau, \eta = 0\right)\\
&\tau = 0 \Rightarrow X_{HB_{TO}} = X_{AB_{TO}} = 0
\end{aligned} \qquad (3.26.a\text{-}d)$$

3.6.4 – Balanço na fase orgânica do módulo de extração

Semelhante ao balanço realizado na fase aquosa tem-se o balanço para as espécies presentes no meio orgânico ($r>R_1$), extratante (HB) e complexo metal-extratante (AB), levando apenas em consideração apenas parcela convectiva ao transporte de massa, da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_{HB_M}}{\partial t} + u_m \frac{\partial C_{HB_M}}{\partial z} = -w\left[h_{m_1}\left(C_{HB_M} - C_{HB_M^m}\right) + R^m_{HB_M}\right] \qquad r > R_1,\ \ z > 0 \qquad (3.27)$$

$$\frac{\partial C_{AB_M}}{\partial t} + u_m \frac{\partial C_{AB_M}}{\partial z} = w\left[h_{m_2}\left(C_{AB_M^m} - C_{AB_M}\right) + R^m_{AB_M}\right] \qquad r > R_1,\ \ z > 0 \qquad (3.28)$$

$$
\begin{aligned}
t = 0 \quad &\Rightarrow \quad C_{HB_M} = C_{AB_M} = 0 \\
z = L \quad &\Rightarrow \quad C_{HB_M}\left(t, z = L\right) = C_{HB_{TO}}\left(t\right) \\
&\qquad\quad C_{AB_M}\left(t, z = L\right) = C_{AB_{TO}}\left(t\right)
\end{aligned}
\qquad \text{(3.29.a-c)}
$$

Onde $w=2\pi R_1\varepsilon/A_L$ determina a área especifica de transferência de massa na região estudada, levando em consideração a porosidade e a área livre (A_L) na região externa as fibras (casco do módulo).

Sendo $A_L=A_{mod}-N.A_{ef}$; $A_{mod}= \pi d^2_{mod}/4$; $A_{ef} = \pi d_1^2/4$, A_{mod} a área da seção transversal do módulo, A_{ef} a área efetiva de uma um capilar de membrana ocupada na seção transversal do módulo, d_{mod} o diâmetro interno do módulo, d_0 e d_1 os diâmetros interno externo das fibras, respectivamente, u_m velocidade média no casco do módulo, admitindo que na região externas às fibras ocorre um escoamento empistonado e completamente desenvolvido.

Fazendo:

$$f_{HB_M} = w\left[h_{m_1}\left(C_{HB_M} - C_{HB_M^m}\right) + R^m_{HB_M} \right] \qquad (3.30)$$

$$f_{AB_M} = w\left[h_{m_2}\left(C_{AB_M} - C_{AB_M^m}\right) + R^m_{AB_M} \right] \qquad (3.31)$$

Substituindo as Eqs. (3.30) e (3.31) nas Eqs. (3.27) e (3.28), resulta:

$$\frac{\partial C_{HB_M}}{\partial t} + u_m \frac{\partial C_{HB_M}}{\partial z} = -f_{HB_M} \qquad r > R_1, \;\; z > 0 \qquad (3.32)$$

$$\frac{\partial C_{AB_M}}{\partial t} + u_m \frac{\partial C_{AB_M}}{\partial z} = f_{AB_M} \qquad r > R_1, \;\; z > 0 \qquad (3.33)$$

Adimensionalizando as Eqs. (3.32), (3.33) e (3.29.a-c), resulta em:

$$\frac{\partial Y_{HB_M}}{\partial \tau} + \lambda_m \frac{\partial Y_{HB_M}}{\partial \eta} = -\tilde{f}_{HB_M} \qquad R > 1, \quad \eta > 0 \qquad (3.34)$$

$$\frac{\partial Y_{AB_M}}{\partial \tau} + \lambda_m \frac{\partial Y_{AB_M}}{\partial \eta} = \tilde{f}_{AB_M} \qquad R > 1, \quad \eta > 0 \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned} &\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad Y_{HB_M} = Y_{AB_M} = 0 \\ &\eta = 1 \quad \Rightarrow \quad Y_{HB_M}(\tau, \eta = 1) = X_{HB_{TO}}(t) \\ &\qquad\quad\;\; Y_{AB_M}(\tau, \eta = 1) = X_{AB_{TO}}(t) \end{aligned} \tag{3.36.a-c}$$

Onde:

$$\tilde{f}_{HB_M} = \varphi_1 \left(Y_{HB_M} - Y_{HB_M^m} \right) + \frac{\tilde{w}\beta_{A_M}}{\delta} \tilde{R}^m_{HB_M} \tag{3.37.a}$$

$$\tilde{f}_{AB_M} = \varphi_2 \left(Y_{AB_M^m} - Y_{AB_M} \right) + \frac{\tilde{w}\beta_{A_M}}{\delta} \tilde{R}^m_{AB_M} \tag{3.37.b}$$

Da impossibilidade de se obter informações a respeito das concentrações das espécies HB e AB na membrana, utilizou-se a definição de coeficiente de distribuição, conforme descrito na seção 2.7.1.2. Nesta análise o coeficiente de distribuição na interface aquoso-orgânico, conforme descrito na Figura 3.8, da espécie HB (H_{HB}) e AB (H_{AB}), são definidos como:

$$H_{AB} = \frac{C_{AB_M^m}}{C_{AB_M}} \quad ; \quad H_{HB} = \frac{C_{HB_M^m}}{C_{HB_M}} \tag{3.38.a,b}$$

Adimensionalizando as Eqs.(3.38.a,b), temos:

$$H_{HB} = \frac{Y_{HB_M^m}}{Y_{HB_M}} \quad ; \quad H_{AB} = \frac{Y_{AB_M^m}}{Y_{AB_M}} \tag{3.38.c,d}$$

Onde $H_{HB} < 1$ e $H_{AB} > 1$.

Substituindo as Eqs. (3.38.c,d) nas Eqs. (3.37.a,b), respectivamente, temos:

$$\tilde{f}_{HB_M} = \varphi_1 \left[Y_{HB_M} \left(1 - H_{HB} \right) \right] + \frac{\tilde{w}\beta_{A_M}}{\delta} \tilde{R}^m_{HB_M} \tag{3.39.a}$$

$$\tilde{f}_{AB_M} = \varphi_2 \left(Y_{AB_M^m} - Y_{AB_M} \right) + \frac{\tilde{w}\beta_{A_M}}{\delta} \tilde{R}^m_{AB_M} \tag{3.39.b}$$

3.6.5 – Aplicação da CIEA nas EDPs para o meio aquoso

Com o objetivo de eliminar a coordenada radial nas EDPs provenientes dos balanços realizados no meio aquoso, utilizou-se a técnica das Integrais Acopladas (CIEA) através das aproximações de Hermite, conforme mencionado na seção 2.8.1, integrando as EDPs em R[0,1], da seguinte forma:

$$\int_0^1 R\left\{\frac{\partial Y_i}{\partial \tau}+\lambda_0\frac{\partial Y_i}{\partial \eta}=\frac{\beta_i}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R\frac{\partial Y_i}{\partial R}\right)\right\}dR \qquad \therefore \qquad \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \tau}+\lambda_0\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \eta}=2\beta_i\left.\frac{\partial Y_i}{\partial R}\right|_{R=1} \quad (3.40.a,b)$$

Aplicando a Eq. (3.40) nas Eqs. (3.19) e (3.20) e identificando as definições das Eqs. (3.22.a,b) nas equações resultantes, fica:

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{A_M}}{\partial \tau}+\lambda_0\frac{\partial \tilde{Y}_{A_M}}{\partial \eta}=-2\beta_{A_M}\tilde{f}_{A_M} \quad (3.41.a)$$

$$\frac{\partial \tilde{Y}_{H_M^+}}{\partial \tau}+\lambda_0\frac{\partial \tilde{Y}_{H_M^+}}{\partial \eta}=-2\beta_{H_M^+}\tilde{f}_{H_M^+} \quad (3.41.b)$$

No presente estudo, considera-se a aproximação do tipo $H_{1,1}$, a qual corresponde à regra de integração do trapézio corrigida, da seguinte forma:

$$H_{1,1}=\int_0^h f(x)\,dx \cong \frac{h}{2}\left[f(0)+f(h)\right]+\frac{h^2}{12}\left[f'(0)-f'(h)\right] \quad (3.42)$$

A fim de se determinar a concentração na membrana (R=1), das espécies A e H^+, ou seja, $Y_{A_M^m}=Y_{A_{M(1)}}$ e $Y_{H_M^m}=Y_{H_{M(1)}^+}$,partindo-se inicialmente da definição de potencial médio, tem-se respectivamente:

$$\tilde{Y}_{A_M}(\tau,\eta)=2\int_0^1 R Y_{A_M}(\tau,\eta,R)\,dR \quad (3.43.a)$$

$$\tilde{Y}_{H_M^+}(\tau,\eta)=2\int_0^1 R Y_{H_M^+}(\tau,\eta,R)\,dR \quad (3.43.b)$$

Aplicando $H_{1,1}$ nos potencias médios descritos nas Eqs. (3.43.a,b):

$$\frac{\tilde{Y}_{A_M}}{2} = \int_0^1 RY_{A_M}\,dR = \frac{1}{2}\left[\left(RY_{A_M}\right)\Big|_{R=0} + \left(RY_{A_M}\right)\Big|_{R=1}\right] + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial}{\partial R}\left(RY_{A_M}\right)\Big|_{R=0} - \frac{\partial}{\partial R}\left(RY_{A_M}\right)\Big|_{R=1}\right]$$

$$\frac{1}{2}\tilde{Y}_{A_M} = \frac{1}{2}Y_{A_M(1)} + \frac{1}{12}\left[\left(Y_{A_M} + R\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\right)\Big|_{R=0} - \left(Y_{A_M} + R\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\right)\Big|_{R=1}\right]$$

$$\tilde{Y}_{A_M} = \frac{5}{6}Y_{A_M(1)} + \frac{1}{6}Y_{A_M(0)} + \frac{1}{6}\tilde{f}_{A_M} \qquad (3.44.a)$$

Analogamente para a espécie H^+:

$$\tilde{Y}_{H_M^+} = \frac{5}{6}Y_{H_M^+(1)} + \frac{1}{6}Y_{H_M^+(0)} + \frac{1}{6}\tilde{f}_{H_M^+} \qquad (3.44.b)$$

Aplicando $H_{1,1}$ na derivada dos potenciais, para ambas as espécies:

$$\int_0^1 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\,dR = Y_{A_M(1)} - Y_{A_M(0)} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\Big|_{R=0} + \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R}\Big|_{R=1}\right] + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial^2 Y_{A_M}}{\partial R^2}\Big|_{R=0} \frac{\partial^2 Y_{A_M}}{\partial R^2}\Big|_{R=1}\right]$$

$$\int_0^1 \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R}\,dR = Y_{H_M^+(1)} - Y_{H_M^+(0)} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R}\Big|_{R=0} + \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R}\Big|_{R=1}\right] + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial^2 Y_{H_M^+}}{\partial R^2}\Big|_{R=0} \frac{\partial^2 Y_{H_M^+}}{\partial R^2}\Big|_{R=1}\right]$$

$$Y_{A_M(1)} - Y_{A_M(0)} = -\frac{1}{2}\tilde{f}_{A_M} + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial^2 Y_{A_M}}{\partial R^2}\Big|_{R=0} \frac{\partial^2 Y_{A_M}}{\partial R^2}\Big|_{R=1}\right] \qquad (3.45.a)$$

$$Y_{H_M^+(1)} - Y_{H_M^+(0)} = -\frac{1}{2}\tilde{f}_{H_M^+} + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial^2 Y_{H_M^+}}{\partial R^2}\Big|_{R=0} \frac{\partial^2 Y_{H_M^+}}{\partial R^2}\Big|_{R=1}\right] \qquad (3.45.b)$$

Aplicando $H_{1,1}$ em $\int_0^1 R^2 \frac{\partial Y_i}{\partial R}\,dR$, fazendo:

$$I = R^2 Y\Big|_0^1 - 2\int_0^1 RY_i\,dR = Y_i\Big|_{R=1} - \tilde{Y}_i \qquad (3.46)$$

Aplicando $H_{1,1}$, identificando a definição de potencial médio e substituindo a condição de contorno das Eqs. (3.22.a,b) na Eq. (3.46), para ambas as espécies, A e H^+, respectivamente, temos:

$$I = \frac{1}{2}\left[\cancel{\left(R^2 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} \right)\Big|_{R=0}} + \left(R^2 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} \right)\Big|_{R=1} \right] + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial}{\partial R}\cancel{\left(R^2 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} \right)\Big|_{R=0}} + \frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} \right)\Big|_{R=1} \right] \tag{3.47.a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Y_{A_M}}{\partial R^2} \right)\Big|_{R=1} = 12\left(Y_{A_M(1)} - \tilde{Y}_{A_M} \right) - 4\tilde{f}_{A_M} \tag{3.47.b}$$

$$I = \frac{1}{2}\left[R^2 \cancel{\left(\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right)\Big|_{R=0}} + R^2 \left(\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right)\Big|_{R=1} \right] + \frac{1}{12}\left[\frac{\partial}{\partial R}\cancel{\left(\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right)\Big|_{R=0}} + \frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right)\Big|_{R=1} \right] \tag{3.47.c}$$

$$\left(\frac{\partial^2 Y_{H_M^+}}{\partial R^2} \right)\Big|_{R=1} = 12\left(Y_{H_M^+(1)} - \tilde{Y}_{H_M^+} \right) - 4\tilde{f}_{H_M^+} \tag{3.47.d}$$

Da EDP em R=1, para ambas as espécies, de acordo com as Eqs. (3.19) e (3.20), temos:

$$\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \eta} = \frac{\beta_{A_M}}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial R} \right) \qquad 0 < R < 1,\ \eta > 0 \tag{3.48}$$

$$\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \eta} = \frac{\beta_{H_M^+}}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left(R \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial R} \right) \qquad 0 < R < 1,\ \eta > 0 \tag{3.49}$$

Identificando e substituindo a segunda derivada nas equações acima, com as Eqs. (3.44.a,b), temos que em R=1:

$$\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \eta} = \beta_{A_M}\left[12\left(Y_{A_M(1)} - \tilde{Y}_{A_M} \right) - 5\tilde{f}_{A_M} \right] \tag{3.50.a}$$

$$\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \eta} = \beta_{H_M^+}\left[12\left(Y_{H_M^+(1)} - \tilde{Y}_{H_M^+} \right) - 5\tilde{f}_{H_M^+} \right] \tag{3.50.b}$$

ou,

$$\frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{A_M}}{\partial \eta} = F_{A_M(1)} \qquad (4.50.c)$$

$$\frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \tau} + \lambda_0 \frac{\partial Y_{H_M^+}}{\partial \eta} = F_{H_M^+(1)} \qquad (3.50.d)$$

Sendo:

$$F_{A_M(1)} = \beta_{A_M}\left[12\left(Y_{A_M(1)} - \tilde{Y}_{A_M}\right) - 5\tilde{f}_{A_M}\right] \qquad (3.50.e)$$

$$F_{H_M^+(1)} = \beta_{H_M^+}\left[12\left(Y_{H_M^+(1)} - \tilde{Y}_{H_M^+}\right) - 5\tilde{f}_{H_M^+}\right] \qquad (3.50.f)$$

Onde:

$$Y_{A_M(1)} = Y_{A_M^m} \quad ; \quad Y_{H_M^+(1)} = Y_{H_M^m} \qquad (3.50.g,h)$$

$$\begin{aligned} &\tau = 0 \Rightarrow \tilde{Y}_{A_M} = \tilde{Y}_{A_M(1)} = 1 \quad ; \quad \tilde{Y}_{A_M} = \tilde{Y}_{A_M(1)} \\ &\eta = 0 \Rightarrow \tilde{Y}_{A_M} = \tilde{Y}_{A_M(1)} = X_{A_{TA}} \quad ; \quad \tilde{Y}_{A_M} = X_{H_{TA}^+} \end{aligned} \qquad (3.50.i-k)$$

Dessa forma, a partir das Eqs. (3.50.e,f) e as condições de contorno e inicial presentes nas Eqs. (3.50.i-k), pode-se determinar as concentrações das espécies A e H^+ na membrana na fase aquosa.

Portanto, foi desenvolvido um código em linguagem de programação FORTRAN 90/95. A rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) foi utilizada para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias, resultante da aplicação das aproximações de Hermite $H_{1,1}$ nas equações do modelo físico.

Para a obtenção dos resultados foi utilizada uma plataforma computacional Intel (R) Core (TM) i5 - 2.27GHz do Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos da FEQ-ITEC/UFPA através de um algoritmo numérico para o problema de valor inicial, empregando a sub-rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) com tolerância de cálculo de $1x10^{-8}$ definida pelo usuário.

Os parâmetros de entrada necessários para a alimentação do modelo foram estimados experimentalmente, a partir de correlações semi-impíricas ou de trabalhos publicados retirados da literatura, a Tabela 3.6 descreve os parâmetros mencionados, bem como suas referências.

Tabela 3.6 – Parâmetros dimensionais utilizados na modelagem do problema físico.

Parâmetro	Valor	Referência
hm_1 (m/s)	$7{,}43x10^{-6}$	BREEMBROEK *et. al.* (1998)
hm_2 (m/s)	$4{,}51\ x10^{-6}$	BREEMBROEK *et. al.* (1998)
H_{HB}	0,7	Autor
H_{AB}	1,9	Seção 4.2.4
kw_1 (m/s)	$9{,}73x10^{-6}$	Eq. (3.15)
kw_2 (m/s)	$6{,}88x10^{-6}$	Eq. (3.15)
K_{eq}	5,88	URTIAGA *et al.* (2005)
k_1 ($m^7/mol^2.s$)	1,008	URTIAGA *et al.* (2005)
k_{-1} ($m^7/mol^2.s$)	$1{,}1714x10^{-1}$	Eq. (2.4.a)
D_{A_M} (m/s)	$3{,}7x10^{-9}$	LIN *et al*. (2001)
$D_{H_M^+}$ (m/s)	$2{,}2x10^{-9}$	URTIAGA *et al.* (2005)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os resultados obtidos nos testes experimentais realizados, começando pela caracterização do efluente real estudado e da morfologia da membrana utilizada. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados dos testes de extração por contato direto. Após isso foi escolhido um dos extratores para avaliar o efeito das variáveis operacionais, como concentração do extratante, tempo de operação e cinética de extração na recuperação de cobre, buscando verificar a viabilidade de uma aplicação futura deste processo em substituição a extração por solventes de contato direto. Finalizando, são apresentados os resultados obtidos a partir da modelagem e metodologia de solução propostas, conforme descrito no Capítulo 3.

4.1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE ESTUDADO

4.1.1 – Pré-tratamento do rejeito

Conforme foi mencionado no item 3.2, inicialmente foi realizado um pré-tratamento no rejeito, a fim de se separar as fases e caracterizá-las, bem como se definir as propriedades físicas do rejeito bruto. A Figura 4.1 mostra os resultados do pré-tratamento do rejeito.

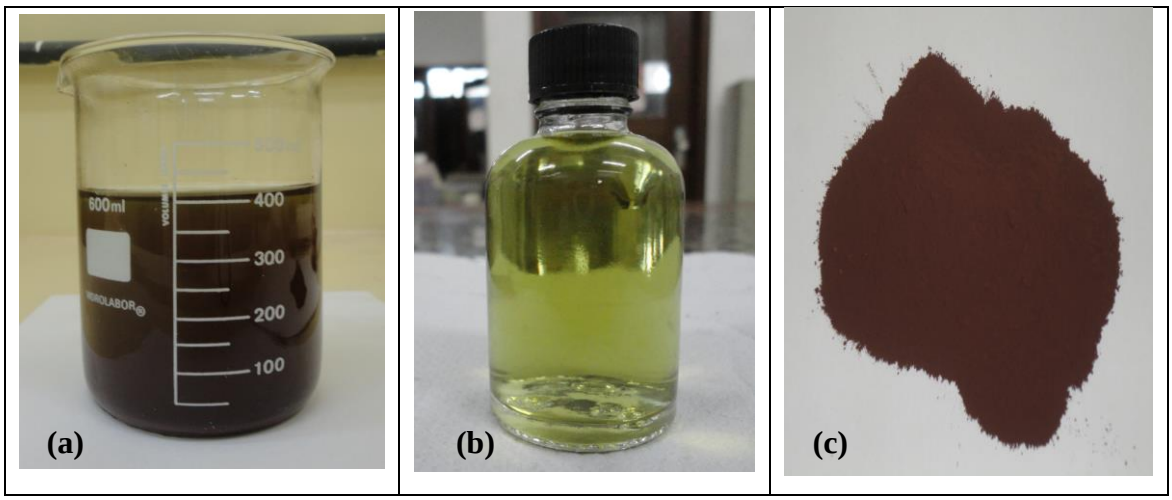


Figura 4.1 - Pré – tratamento do rejeito: (a) Polpa do rejeito bruto; (b) fase aquosa do rejeito após filtração; (c) fase sólida do rejeito após secagem.

A Tabela 4.1 apresenta a caracterização realizada no rejeito bruto, a fim de se determinar algumas de suas propriedades físicas, como densidade da polpa, fase sólida e liquida, bem como a porcentagens de sólidos presentes na mistura.

Tabela 4.1 - Caracterização do rejeito bruto

Mineralogia	Valores
Porcentagem de sólidos (%)	50,0
Densidade de polpa (g/cm^3)	1,421
Densidade dos sólidos (g/cm^3)	2,70
Densidade do líquido (g/cm^3)	1,0

4.1.2 – Composição química da fase sólida

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da análise de Fluorescência de Raio – X (FRX) realizada em uma amostra retirada da fase sólida do rejeito após secagem, conforme mostra a Figura 4.1(c). Os resultados mostram que a fase sólida e composta predominantemente de hematita (Fe_2O_3), 49,67% e SO_3, 39,34%, o que comprova a ausência de metais de interesse nesta fase.

Tabela 4.2 - Caracterização da fase sólida

Determinações	Composição (%)
CuO	2,34
Fe_2O_3	49,67
CaO	1,42
SO_3	39,34
P_2O_5	0,43
SiO_2	5,17
MgO	1,35
Na_2O	0,28

4.1.3 - Difratometria de Raios X

No difratograma mostrado na Figura 4.2 observam-se os picos predominantes característicos do mineral Hematita (ICSD # 87-1166) e do composto Óxido de Enxofre (ICSD # 72-1664), comprovando os resultados obtidos na análise pelo método de Fluorescência de Raio-X.

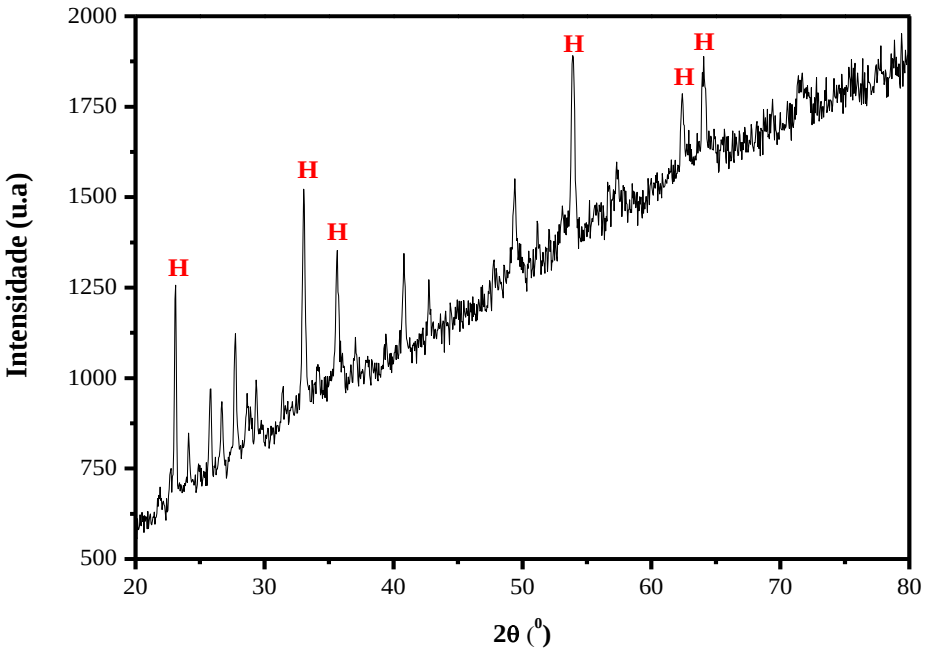


Figura 4.2 – Difratograma da fase sólida do rejeito.

4.1.4 – Composição química da fase aquosa

A composição química da fase aquosa, após centrifugação e remoção dos sólidos, pode ser vista na Tabela 4.3. Observa-se que o principal elemento presente é o cobre, seguido cálcio, ferro, magnésio, alumínio e níquel. No entanto, a presença de Ca e Mg é proveniente das etapas de precipitação das impurezas e neutralização do rejeito antes do seu armazenamento. Sendo assim, observamos que o Cu possui concentração aproximadamente 4 vezes maior que o segundo metal de interesse (Ferro).

Tabela 4.3 - Caracterização da fase aquosa.

Elemento	C (mg/L)	Elemento	C (mg/L)	Elemento	C (mg/L)	Elemento	C (mg/L)
Al	159,135	**Mn**	6,835	**Cr**	5,33	**Mg**	204,05
Ba	< 0,01	**Na**	1,373	**Cu**	1.196,08	**V**	0,4148
Be	0,016	**Ni**	128,61	**Sr**	2,018	**Zn**	10,583
Ca	322,195	**P**	< 0,07	**Ti**	< 0,04		
Cd	0,1884	**Pb**	0,122	**Fe**	277,65		
Co	37,574	**Sn**	1,802	**Li**	0,118		

4.2 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COBRE POR CONTATO DIRETO

4.2.1 – Resultados da Influência dos tipos de extratante e solventes na recuperação do cobre

A partir da Figura 4.3, pode-se observar que, entre os extratantes, o que obteve maior grau de extração foi o LIX 84I, aproximadamente 98% usando querosene como diluente. A eficiência de extração com Cyanex 272 foi inferior a 35%, independente do diluente utilizado. Acredita-se que os baixos resultados são em função do pH inicial de operação utilizado (pH=4). Esta suposição poderá ser confirmada nos resultados dos testes da influência do pH na extração, conforme será mostrado adiante. Sendo assim, na Seção 4.3, será realizada uma breve análise do comportamento do solvente em função da variação do pH.

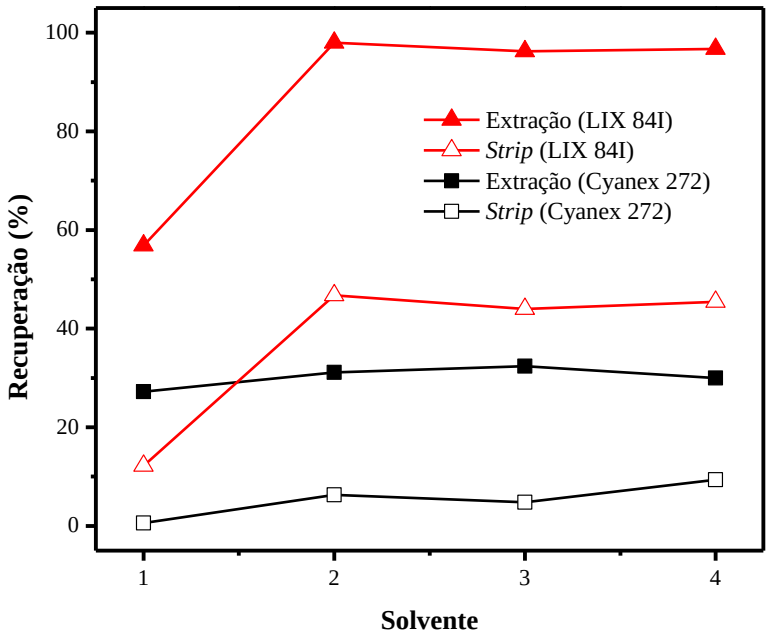


Figura 4.3 – Influência do tipo de extratante e solvente na recuperação de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 e LIX 84I como extratantes e Octanol (1), Querosene (2) Decalina (3) e Exxol D80 (4) como solventes, pH inicial=4, T=25˚C, [Cu]=1,194 g/L, [Extratante]=20%(v/v).

4.2.2 – Resultados da Influência do pH nas etapas de extração e re-extração

A partir da Figura 4.4, observa-se que na extração de cobre utilizando Cyanex 272 como extratante, obteve-se melhores resultados de extração com pH=6, chegando a 99,99% na presença de querosene. Este, por sua vez, mostrou ser o melhor solvente em diferentes faixas de pH, com pequena vantagem em relação ao Octanol; no entanto, por se tratar de um solvente mais barato e mais acessível, torna-se a melhor opção de uso. Além disso, o querosene também se mostrou um bom diluente para o extratante LIX 48I.

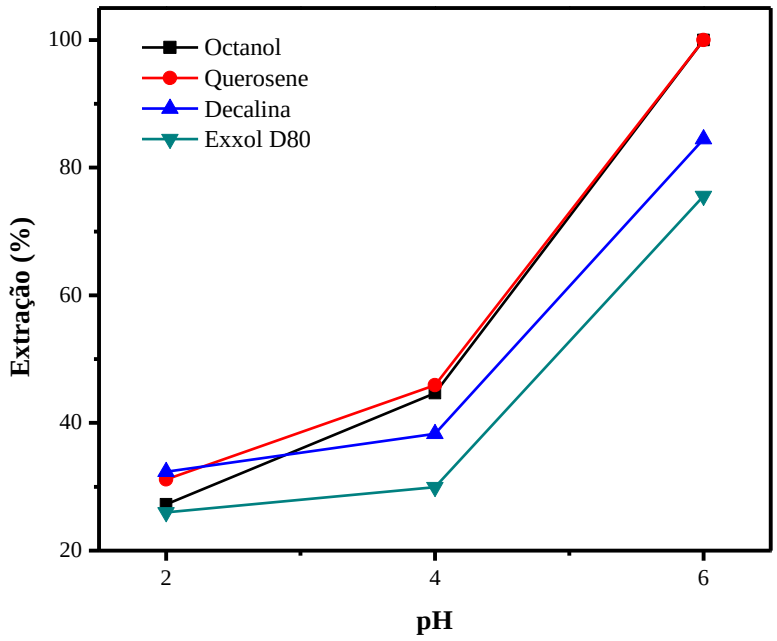


Figura 4.4 - Influência do pH em função do solvente na etapa de extração de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 como extratante, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).

Os resultados obtidos utilizando LIX 84I em querosene estão descritos na Figura 4.5. Diferente da extração de cobre utilizando Cyanex 272, quando se utilizou LIX 84I como extratante, o pH ótimo de operação em relação ao desempenho do extratante mostrou estra na faixa de 4,0, mostrando estar de acordo com a maioria dos resultados encontrados na literatura, sob as mesmas condições de operação.

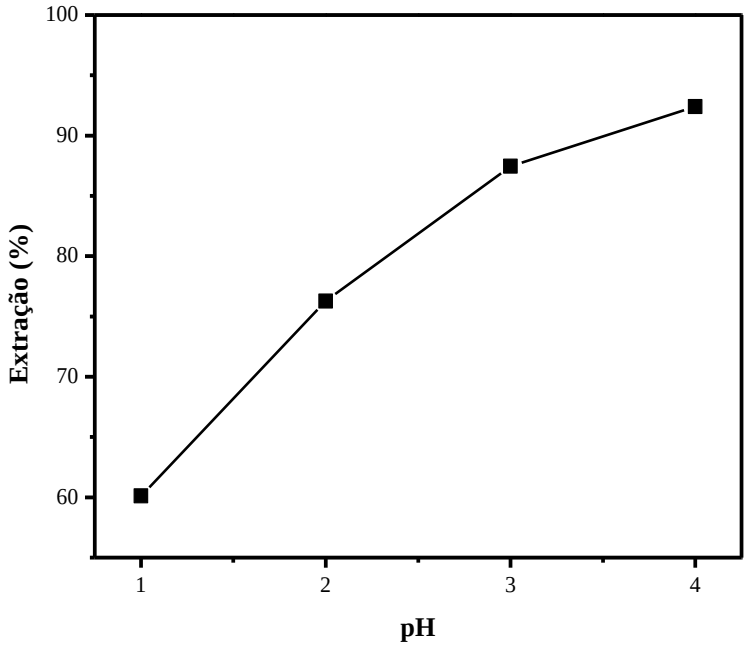


Figura 4.5 - Influência do pH na extração por solvente de cobre em batelada utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).

4.2.3 – Resultados da Influência da solução de *strip* na recuperação do cobre

Inicialmente, as soluções de *strip,* H_2SO_4 e HCl, foram testadas para ambos os extratantes e solventes, como mostra a Figura 4.6. Através deste pode-se observar que o H_2SO_4 mostrou ser a melhor solução de *strip* para a maioria dos solventes utilizados, obtendo-se maior eficiência (46,75%) quando utilizando LIX 84I como extratante e querosene como solvente, na faixa de pH adotada.

Posteriormente foi verificada a influência da solução de *strip* na re-extração em função do pH de operação, somente para o Cyanex 272 como extratante e querosene como solvente, visando melhorar o desempenho desse sistema. Os resultados estão expressos na Figura 4.7. Observa-se que neste caso, a melhor solução de *strip* foi o HCl. Além disso, obteve-se uma melhora significativa na eficiência no processo, apresentando um percentual de extração de 55,36% em pH=6.

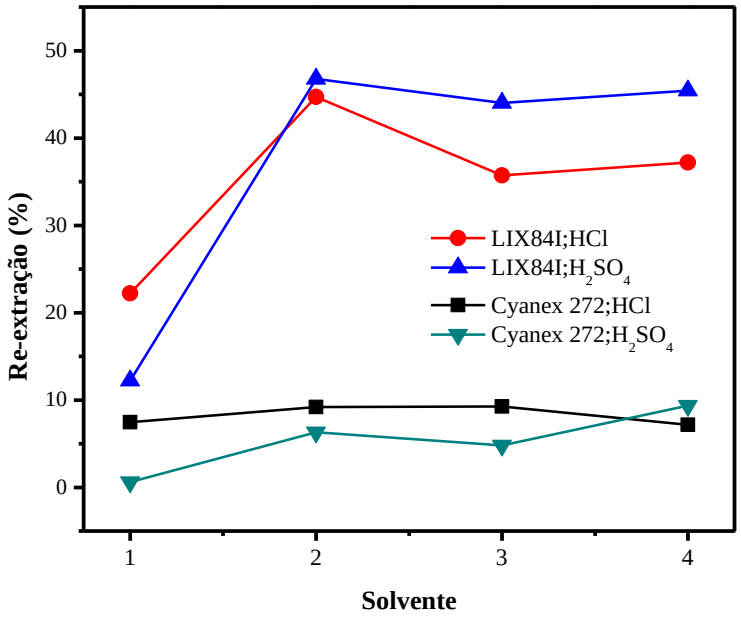


Figura 4.6 - Influência da solução de *strip* e do solvente na re-extração de cobre em batelada utilizando Cyanex 272 como extratante, Octanol (1), Querosene (2) e Decalina (3), Exxol D80 (4) como solventes, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v), *Strip* = 2M.

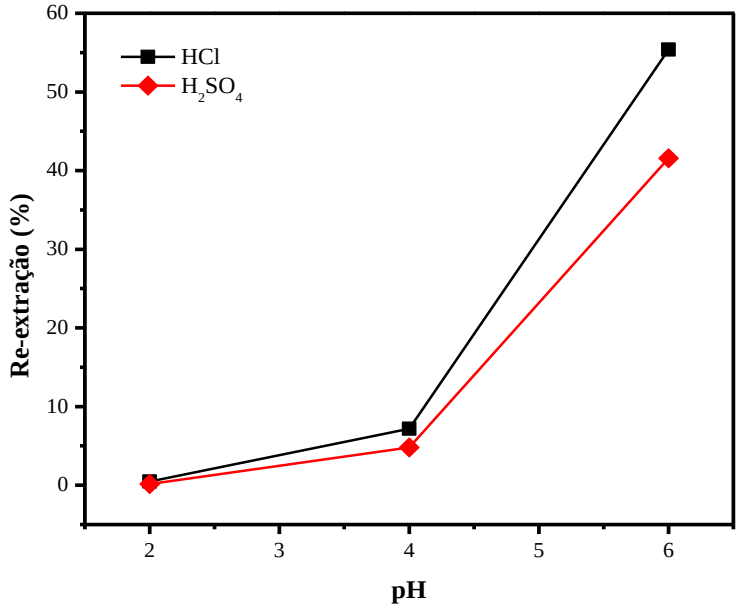


Figura 4.7 – Influência da solução de *strip* em função do pH inicial na re-extração utilizando Cyanex 272 como extratante, Querosene como solvente, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).

Conforme pode-se observar através das Figuras 4.6 e 4.7, independentemente do tipo de extratante, solventes utilizados, faixa de pH operada e solução de *strip*, todos os resultados de recuperação do metal na etapa de re-extração foram inferiores a 60%, sendo assim consideradas baixas. Acredita-se que o processo de extração em batelada tenha favorecido a estabilidade termodinâmica do complexo orgânico-metal formado após a etapa de extração, em função da própria natureza das ligações formadas entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, sendo predominantemente coordenadas, conforme descrito no Capítulo 2 deste trabalho.

Esse fator acrescido a disponibilidade de ligantes não reagidos presentes nas vizinhanças dos complexos formados, dificultam as interações entre o complexo e os íons presentes na solução de *strip* na etapa de re-extração, o que não ocorre em uma unidade misturador-separador convencional no sistema extração por solvente contínuo, dessa forma, levando a baixa recuperação do metal nesta etapa. No entanto, estudos mais aprofundados acerca desse comportamento se tornam necessários para uma maior compreensão dos resultados obtidos.

4.2.4 – Determinação do Coeficiente de Distribuição

Conforme já mencionado no item 2.4, a determinação experimental do coeficiente de distribuição ou partição é de fundamental importância no equilíbrio químico em processos de extração liquido, consequentemente o controle do pH torna-se uma ferramenta importante na eficiência do processo.

A partir da estequiometria da reação de complexação descrita na Eq. (2.1), da Eq.(2.6) e dos resultados experimentais neste estudo, permite-nos a construção do gráfico linear de logD *versus* pH, onde a inclinação (*slope*) da reta é igual ao coeficiente de distribuição e, consequentemente, igual a valência do metal, neste caso igual a 2. Uma vez que a concentração do extratante exceda a do metal em até duas ordens de grandeza, esta condição se mantém, pois a inclinação da reta permanece próximo dos valores esperados (SOLE, 1995). Os valores obtidos para D estão descritos na Figura 4.8. Os resultados apresentados possuem boa aproximação com os encontrados na literatura, mostrando-se assim satisfatórios.

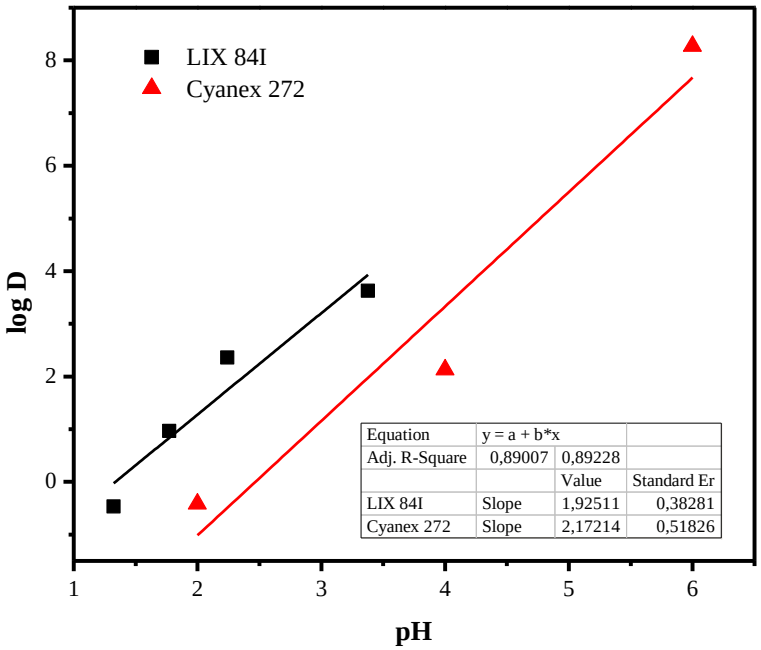


Figura 4.8 – Determinação do coeficiente de distribuição através da linearização do plote de log D *versus* pH.

Portanto, com base resultados obtidos através do estudo de extração por solvente em batelada por contato direto mostrados até aqui, selecionou-se para prosseguir a extração no sistema de contactor com membranas utilizando LIX 84I como extratante, querosene como diluente, ácido sulfúrico como solução de *strip* e pH inicial igual 4. A partir dessas condições foi verificado a influência da concentração de extratante (0, 5, 10 e 20%), tempo de operação (30, 60 e 80min), processo a pH constante e variável, além da investigação da cinética de reação e, consequentemente, a determinação de parâmetros como a taxa e constante de reação de complexação.

4.3 – SISTEMA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE METAIS POR CONTACTOR COM MEMBRANAS

4.3.1 – Resultados da montagem do sistema de contactor com membranas

A partir da representação esquemática e do layout expressos nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente e das especificações da Tabela 3.5, foi desenvolvido o

sistema de extração de metais através contactor com membranas. O resultado deste trabalho está expresso na Figura 4.9.

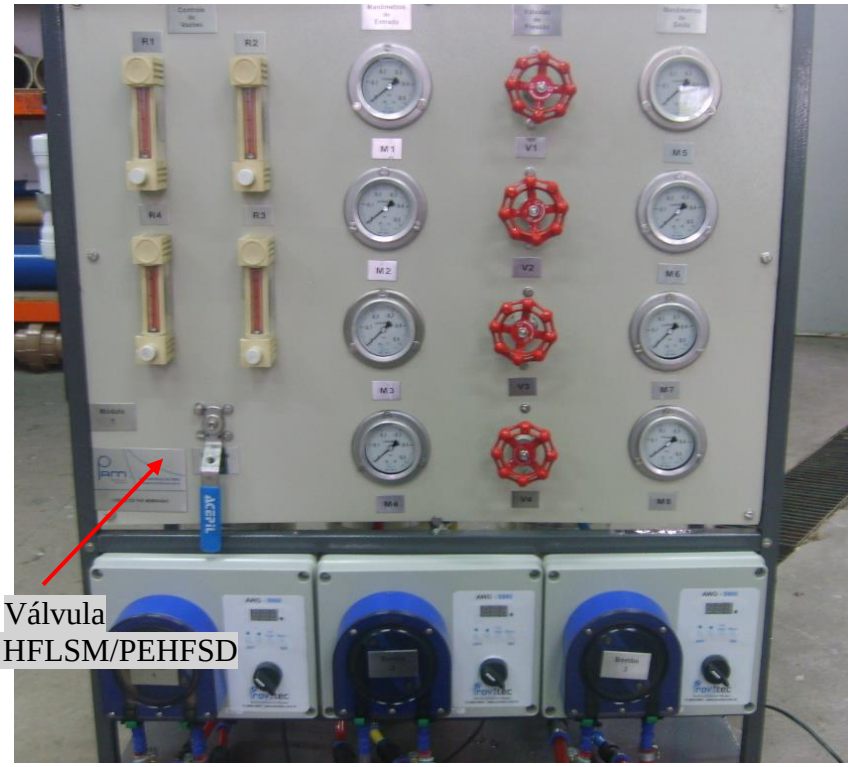


Figura 4.9 – Vista frontal do protótipo em escala piloto do sistema de extração de metais por membranas contactores.

Pode-se observar que foi adicionada ao sistema uma válvula de seleção para a escolha do modo de operação, de acordo com a configuração de extração, conforme já mencionado na Seção 2.5.1. A Tabela 4.4 contém as especificações de todos os componentes utilizados na montagem do sistema.

4.3.2 – Resultados dos Testes de extração e re-extração utilizando o sistema de contactor por membranas

4.3.2.1 – Influência da concentração do LIX 84I na extração de cobre

Embora se tenha observado nos testes de extração por contato direto que o extratante Cyanex 272 obteve um desempenho um pouco superior ao LIX 84I (extração de 99,9% em pH=6 para o Cyanex 272 e extração de 98% em pH=4 para LIX 84I), optou-se pela escolha do LIX 84I nos testes com contactor com membranas pois o

mesmo é menos sensível a pequenas alterações no pH de extração em relação ao Cyanex 272 (Figuras 4.3 e 4.4), além de ser mais amplamente difundido na literatura para esta aplicação. Sendo assim, para se verificar a influência da concentração de extratante na extração de cobre, utilizaram-se as concentrações de 0, 5, 10 e 20% (v/v) de LIX 84I em querosene. O teste inicial, sem a presença do extratante, tem o objetivo de comprovar a real influência do mesmo na extração de cobre. A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos.

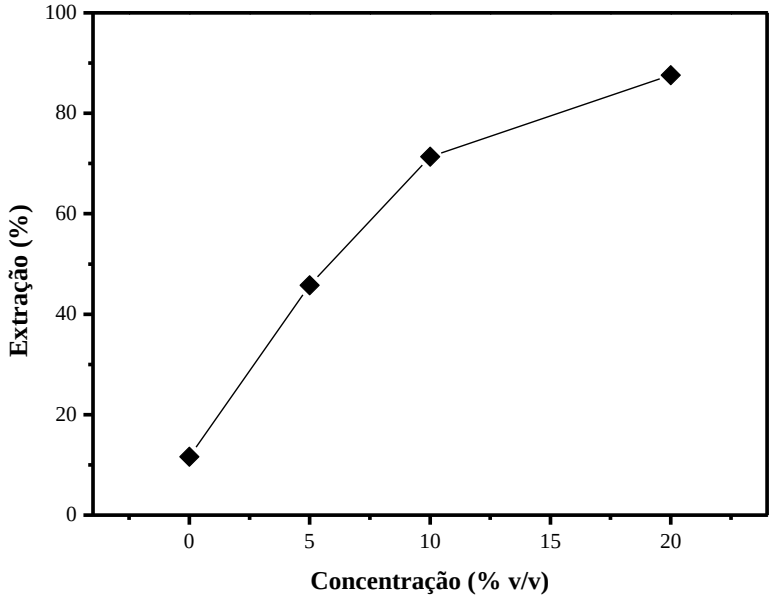


Figura 4.10 - Influência da concentração do extratante LIX 84I na extração de cobre utilizando querosene como solvente, pH inicial=4,0, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=0, 10 e 20%(v/v), tempo = 30 min.

Pode-se observar que quanto maior a concentração de extratante, maior a extração de cobre, obtendo-se uma extração de 81,27% utilizando-se 20% de LIX84I. Este comportamento pode ser explicado pelo Princípio de Le Châtelier (seção 2.4); no entanto, uma vez em equilíbrio, o aumento da concentração de extratante pode aumentar as forças viscosas do sistema, aumentando assim a resistência ao transporte difusivo de massa, consequentemente reduzindo a extração do metal.

Já a transferência de massa entre as fases aquosa e orgânica, ocasionando na extração de 11,65% de cobre mesmo sem a presença de LIX 84I, pode ser explicada pela difusão do cobre através do poro da membrana, tendo como força motriz a diferença de concentração entre as fases.

4.3.2.2 – Influência do tempo de operação na recuperação de cobre

No estudo da influência do tempo de operação na recuperação do cobre, realizou-se inicialmente experimentos sem a correção de pH. Foram acoplados ao tanque de alimentação um pHmetro e um condutivímetro, a fim de se acompanhar a variação de pH e condutividade elétrica na fase aquosa da extração, conforme mostra a Figura 4.12. Observou-se que, após 60 minutos, não se tinha mais uma variação dos parâmetros citados, encerrando-se assim os experimentos. Os resultados da recuperação do cobre em função do tempo estão expressos na Figura 4.11.

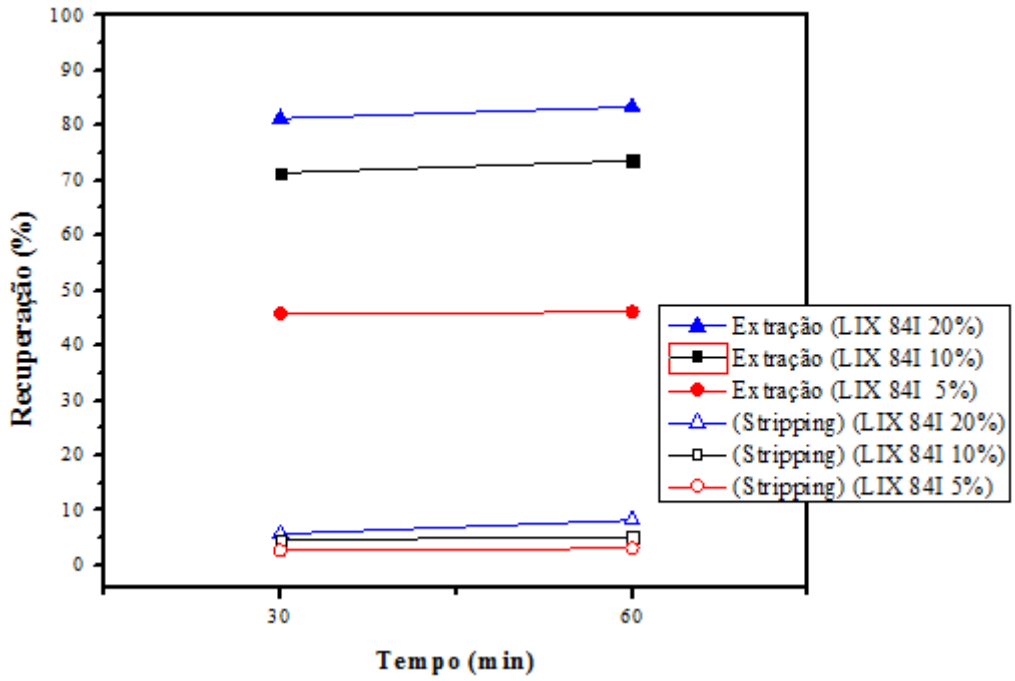


Figura 4.11 - Influência do tempo de operação na recuperação do cobre utilizando LIX 84I como extratante e Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=5, 10 e 20%(v/v), tempo = 30 e 60 min.

A partir da Figura 4.11, pode-se verificar também que não ocorre variação significativa tanto na extração, quanto na re-extração nas diversas concentrações de extratantes, chegando a uma eficiência de 83,32% na extração após 60 minutos de operação utilizando LIX 84I 20% (v/v). Já na etapa de re-extração, obteve-se eficiências muito pequenas, todas abaixo de 10% (v/v). A discussão sobre este fato será realizada mais adiante.

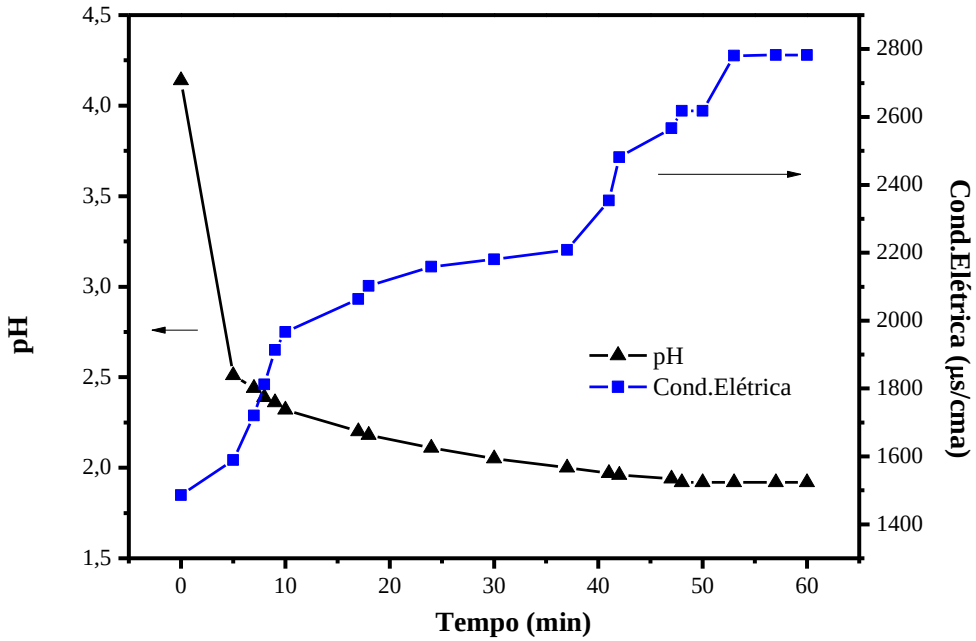


Figura 4.12 - Variação do pH e da condutividade elétrica ao longo do tempo na extração de cobre por membranas contactores utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).

Em seguida, foi verificado a influência do tempo sendo feita a correção de pH, afim de mantê-lo constante ao inicial igual a 4, utilizando as melhores condições dos experimentos realizados anteriormente. Novamente foram colocados um pHmetro e um condutivímetro apara acompanhar o processo. Observou-se que à medida que as correções de pH eram feitas, o mesmo continua a decair enquanto que a condutividade elétrica aumentava, até que após 80 minutos não se observou mais uma variação significativa, encerrando-se o experimento. Os resultados deste estão expressos nas Figuras 4.13 e 4.14.

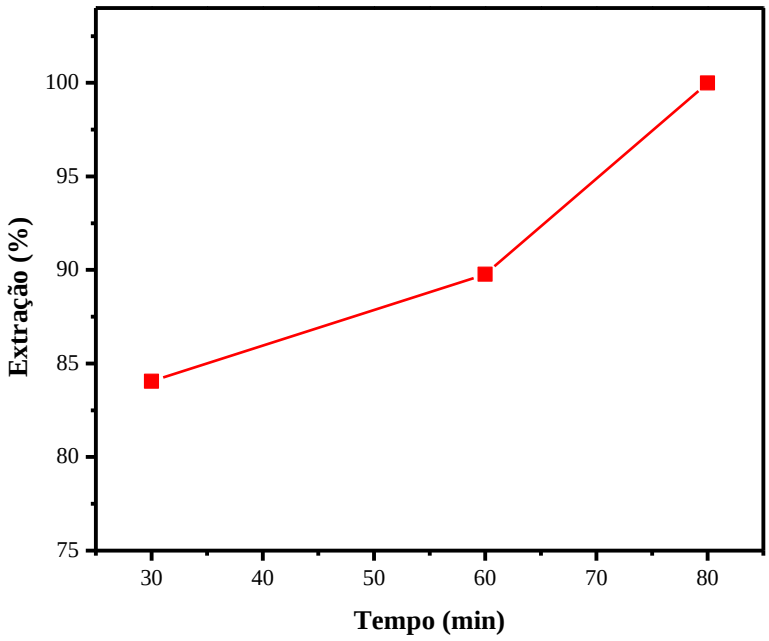


Figura 4.13 - Influência do tempo de operação na recuperação do cobre utilizando LIX 84I como extratante e Querosene como solvente e pH (constante)=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v), tempo = 30, 60 e 80min.

A Figura 4.12 mostra que, mantendo-se o pH de operação constante com o tempo, desloca-se o equilíbrio que, incialmente, ocorria em 60 minutos (Figura 4.10), aumentando assim a eficiência da extração em até aproximadamente 100%. A Figura 4.14 mostra o perfil da condutividade elétrica e do pH, bem como suas correções ao longo do tempo.

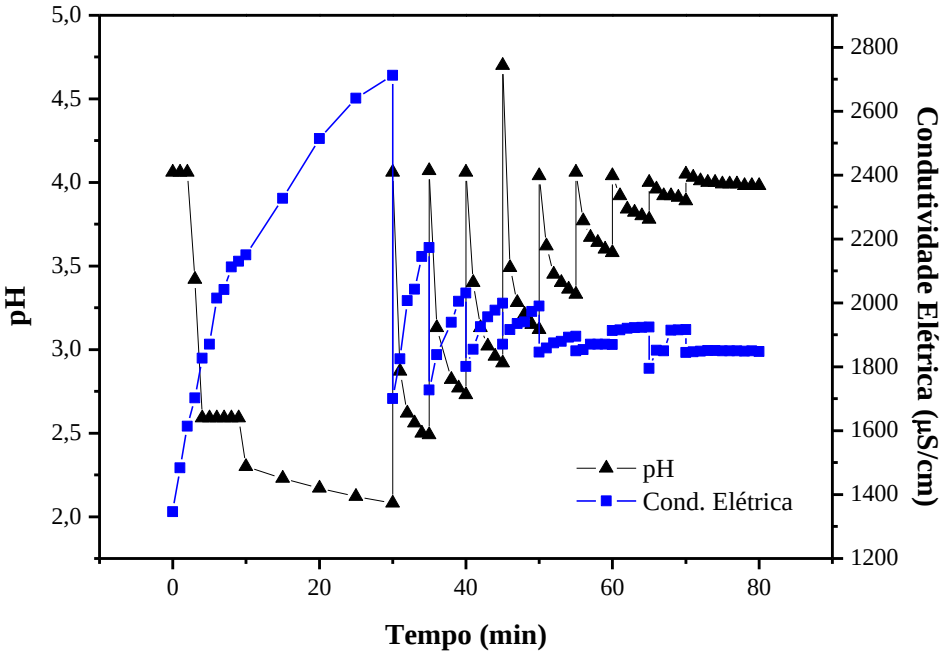


Figura 4.14 - Variação e correções do pH e da condutividade elétrica ao longo do tempo na extração de cobre por membranas contactores utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v).

4.3.3 – Resultados da Cinética de extração e re-extração do cobre utilizando o sistema de contactor por membranas

Para determinação da constante cinética da reação de complexação foi testado o modelo desenvolvido por SILVEIRA (1996). Neste modelo considera-se a uma reação reversível de 2º ordem do tipo:

$$A + 2B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D \qquad (4.1)$$

onde A, B, C e D neste caso correspondem ao íon cobre (Cu^{2+}), extratante, complexo metal-extratante e íons H^+, respectivamente.

Mediante simplificações, considerando que não existam produtos no início da reação (C_C=C_D=0) e que a concentração inicial de B é muito maior que A, C_{B0}>>C_{A0}, considerando então C_B constante, recaindo em uma reação irreversível de pseudo-primeira ordem, obteve-se então a equação da taxa de reação em função da

conversão, conforme mostra a equação 4.1.

$$(-r_A) = kC_A C_B = kC_{A0}(1 - X_A)(M - X_A) \quad (4.2)$$

Onde $M=C_{B0}/C_{A0}$. Sabendo que:

$$(-r_A) = \frac{C_{A0}(dX_A)}{dt} \quad (4.3)$$

Igualando-se as Eqs. (4.2) e (4.3), rearranjando e aplicando o método das derivadas parciais, encontrou a equação 4.4 para determinação da constante cinética de consumo de A.

$$t = \ln\left[\frac{M - 2X_A}{M(1 - X_A}\right]\frac{1}{C_{A0}(M-2)k} \quad (4.4)$$

A partir dos resultados cinéticos obtidos e descritos na Figura 4.15, montou-se a Tabela 4.4 que mostra o grau de extração do componente A, dado pela sua fração mássica em função do tempo de reação.

Tabela 4.4 – Fração mássica de Cu(II) na alimentação em função do tempo e reação.

t(min)	0	1	2	3	4	5	7	9	11	18	21
X_A	0	0,39	0,40	0,50	0,52	0,59	0,73	0,74	0,78	0,81	0,83
t(min)	24	27	30	33	36	39	42	45	48	51	54
X_A	0,84	0,87	0,89	0,89	0,91	0,93	0,93	0,94	0,95	0,95	0,95
t(min)	57	60	63	66	69	72	75	78	80		
X_A	0,96	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99		

De posse dos dados da Tabela 4.4 e da Eq. (4.4), utilizou- se o *software Statistica v.7.0*, a partir os algoritmos de regressão linear disponíveis, a fim de se obter o coeficiente cinético k_1. Dessa forma, pode-se estruturar a Tabela 4.5, da seguinte forma:

Tabela 4.5 – Parâmetros estimados utilizando a regressão não-linear no software Statistica.

Método	R^2	Variância	k (L/mol.s)	r_A (mol/L.s)
Quasi-Newton	0,982527	0,96536	2,011309	$1,955x10^{-02}$

A Figura 4.15 mostra os ajustes satisfatórios para o modelo de regressão utilizado.

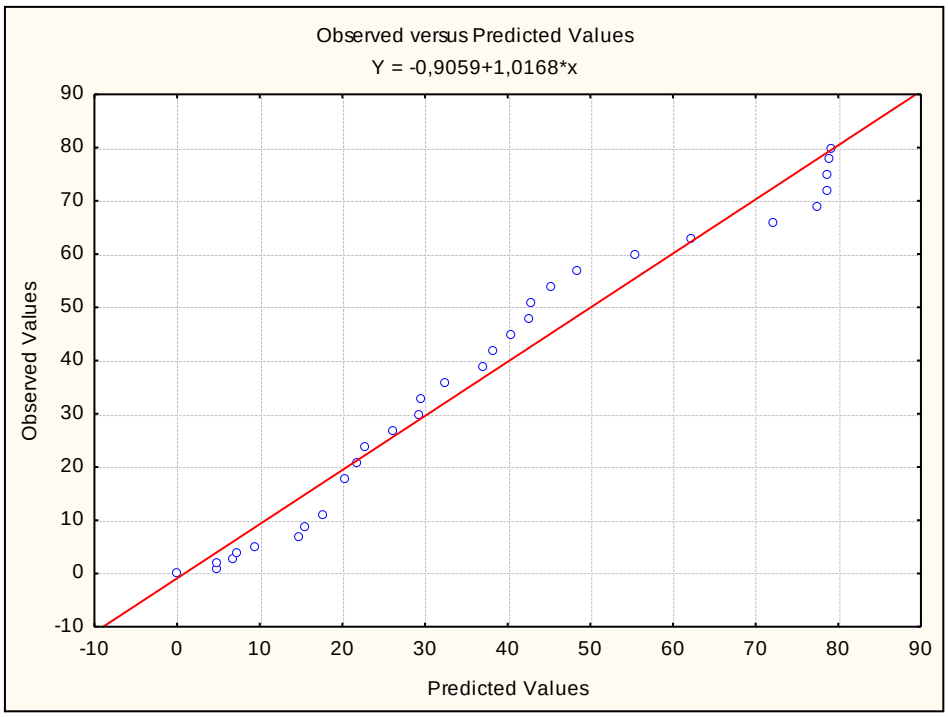


Figura 4.15 - Comparação entre os valores preditos e os observados para a extração de cobre utilizando o sistema de contactor com membranas.

As curvas experimentais da cinética de extração e re-extração do cobre exibidas na Figura 4.16 evidenciam que a maior parte da extração ocorre nos cinco primeiros minutos e, praticamente se estabiliza após 30 minutos até o completo equilíbrio do sistema em 60 minutos de operação, alcançando uma eficiência de 96%, sendo superior aos valores encontrados incialmente (Figura 4.10), enquanto que a re-extração ocorre de uma forma mais lenta, no entanto, ao final do processo se obteve um rendimento de 93,65%, muito superior aos valores anteriores.

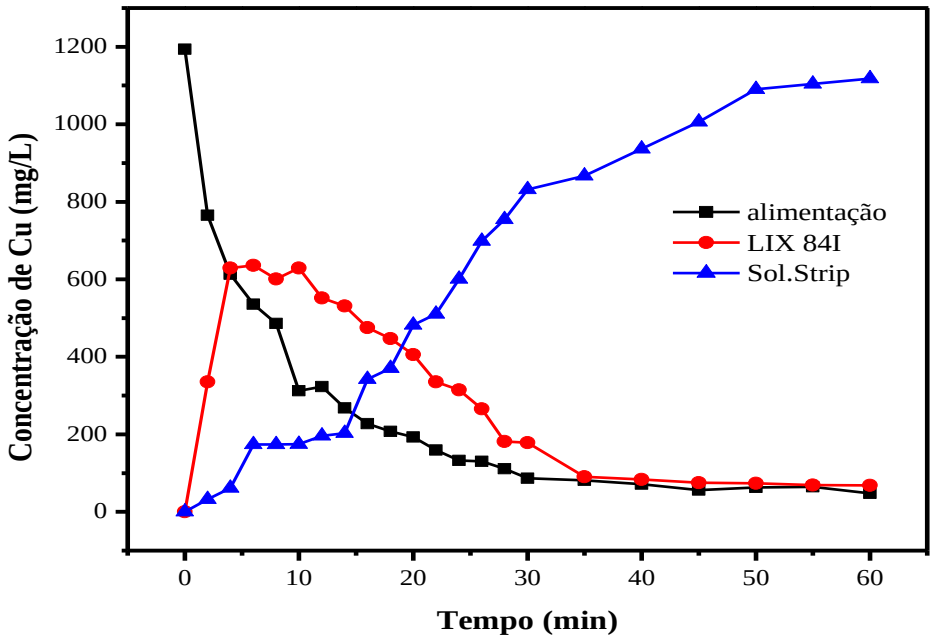


Figura 4.16 - Cinética de extração e re-extração do cobre através do sistema de contactor com membranas utilizando LIX84I como extratante, Querosene como solvente, pH inicial=4, T=25˚C, Cu=1,194 g/L, Extratante=20%(v/v), Strip (H_2SO_4)=2M.

Ao contrário dos testes para verificação da influência do tempo na recuperação de cobre, que foram conduzidos em batelada (ou seja, primeiro se realizou a extração por meio do fluxo em contra-corrente das fases aquosa e orgânica e, posteriormente a re-extração, colocando em contato no outro módulo de contactor a fase orgânica carregada com a solução de *strip* pelo mesmo período de tempo), para realização da análise da cinética de extração e re-extração da recuperação do cobre, o processo foi feito de forma contínua, utilizando-se os dois módulos de extração e re-extração ao mesmo tempo.

Este procedimento pode explicar o aumento da eficiência na etapa de extração, sobretudo na re-extração, uma vez que o equilíbrio dinâmico entre íons cobre com as moléculas de extratantes, mantendo a fase orgânica sempre carregada, favorece a re-extração, até a completa exaustão do metal na alimentação juntamente com sua descomplexação através da solução de *strip* contendo o ácido forte.

4.4 – RESULTADOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO

4.4.1 – Comparação entre resultados experimentais e simulados através do modelo proposto

Na presente análise o modelo matemático desenvolvido para descrever o problema físico, conforme descrito no item 3.6, teve como objetivo principal a comparação dos resultados obtidos experimentais e simulados, através da curva da cinética de extração, como apresentado na Figura 4.16, a fim de validar o modelo proposto No entanto, como o modelo comtempla somente o processo de extração até a formação do complexo metal-extratante, a curva de re-extração não pôde ser analisada. O comportamento da curva experimental da concentração do complexo formado em relação ao tempo apresentado a seguir (Figura 4.17) foi obtido pela diferença de concentração em relação a do metal no mesmo instante de tempo.

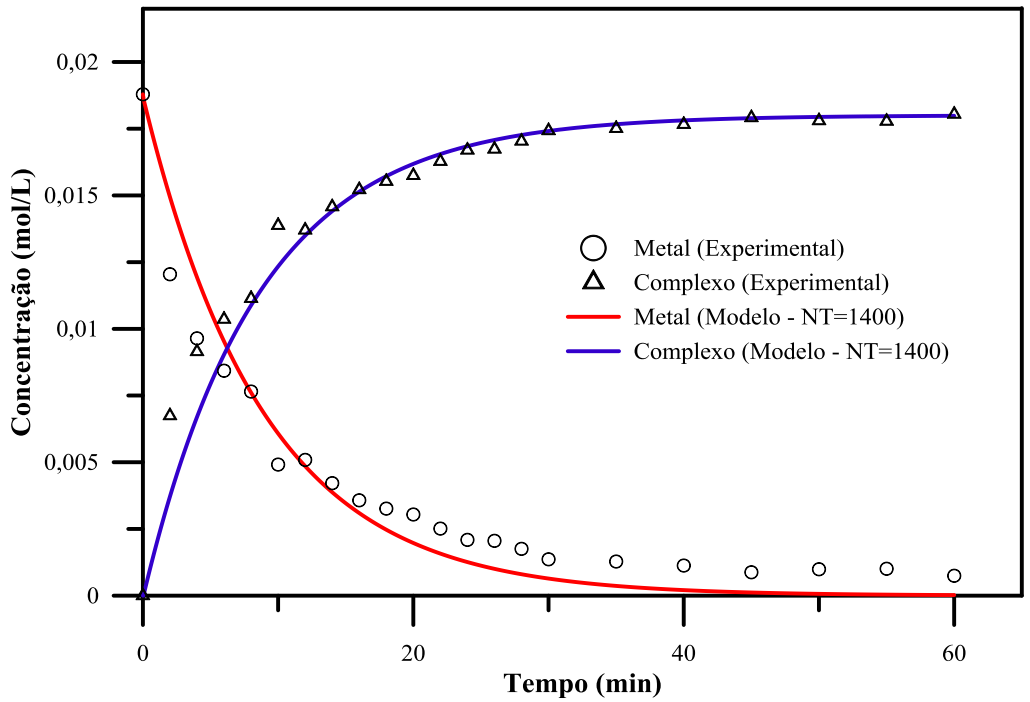


Figura 4.17 – Comparação dos resultados experimentais com o modelo proposto através da cinética de extração do cobre através do sistema de contactor com membranas utilizando LIX84I como extratante.

Os resultados apresentados na Figura 4.17 mostram uma boa aproximação do modelo matemático em relação aos dados experimentais, quando usado número de termos (NT) igual a 1400, obtidos através de uma análise de convergência gráfica, conforme descrito a seguir.

A Figura 4.18 apresenta a comparação entre curva experimental da variação temporal do pH no tanque de aquoso durante a extração do cobre e a obtida através da simulação utilizando modelo desenvolvido no presente trabalho. Os resultados mostram que houve uma aproximação razoável entre os dados expostos.

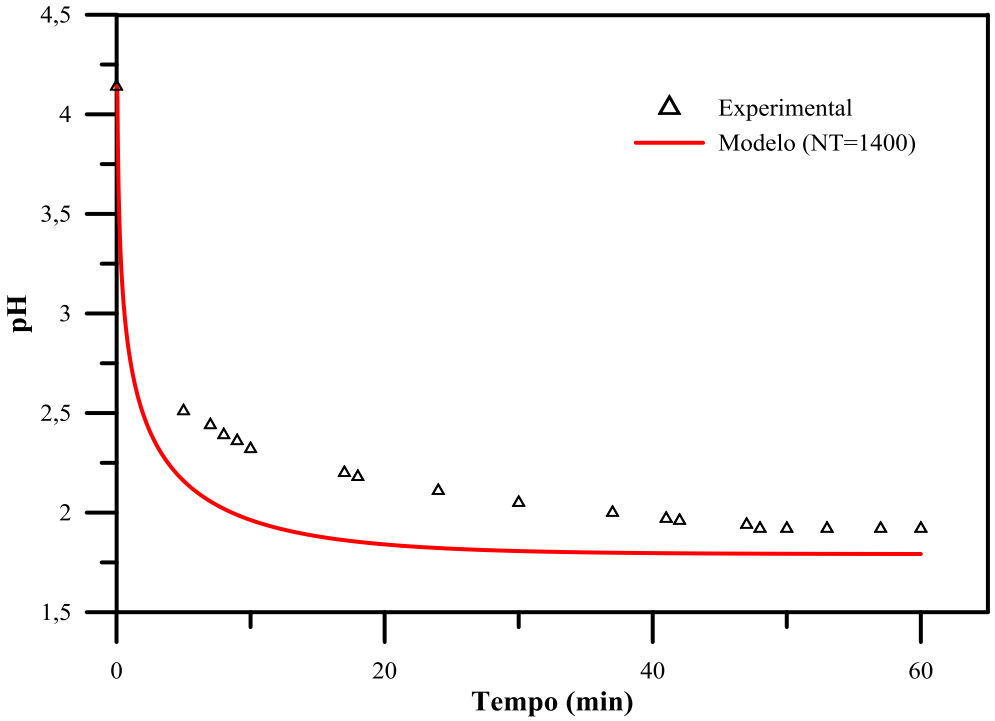


Figura 4.18 - Comparação dos resultados experimentais e simulados da curva de variação temporal do pH no tanque de aquoso durante a extração do metal.

4.4.2 – Análise de convergência

O algoritmo foi truncado em vários números de intervalos para a coordenada axial. O objetivo de se truncar o algoritmo em vários intervalos e realizar uma análise de convergência de malha é buscar uma convergência numérica para os potenciais das concentrações e conhecer as limitações do código computacional construído.

Para tal, foi realizada uma análise individual nos perfis de concentração do metal, extratante e íons H+ através da variação do pH. Utilizou-se números na faixa de 400-1400 intervalos.

Na Figura 4.19, ilustra-se o comportamento gráfico da convergência da cinética de extração do cobre através do perfil de concentração do metal, enquanto que na Figura 4.20 é apresentado a variação de pH no tanque de alimentação da fase aquosa contendo o metal. Em ambos os casos, observa-se que não houve mudanças significativas no perfil de concentração independente do número de termos utilizados, ficando as linhas sobrepostas para ordem de truncamento utilizada.

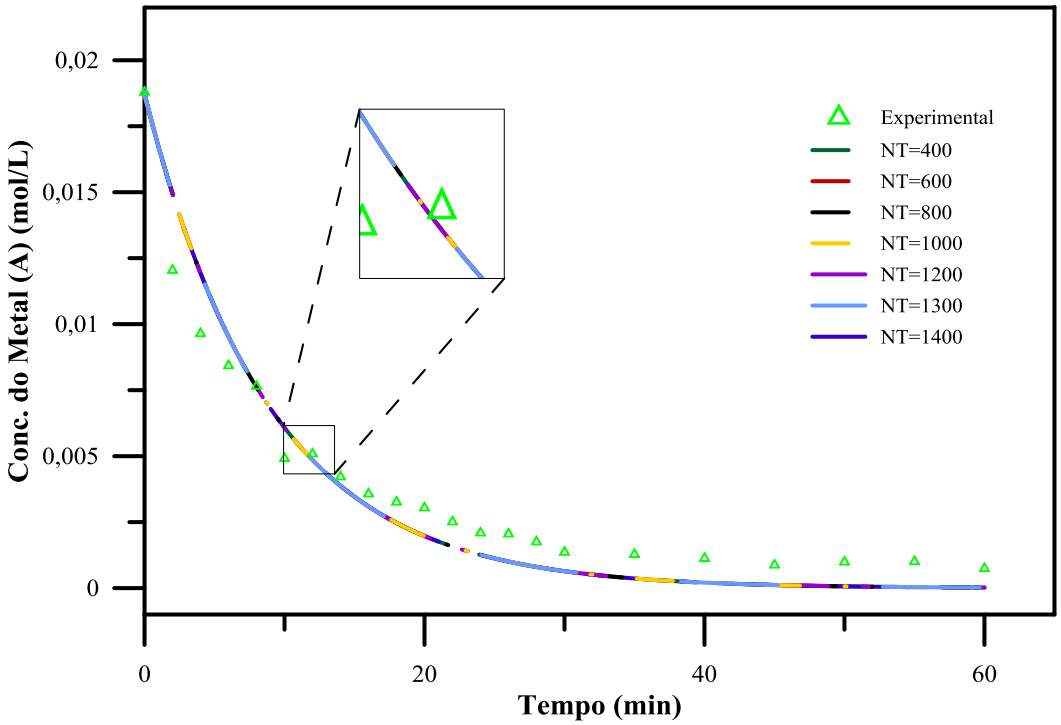


Figura 4.19 – Análise gráfica de convergência para a cinética de extração do cobre através do perfil de concentração do metal utilizando o sistema de contactor com membranas.

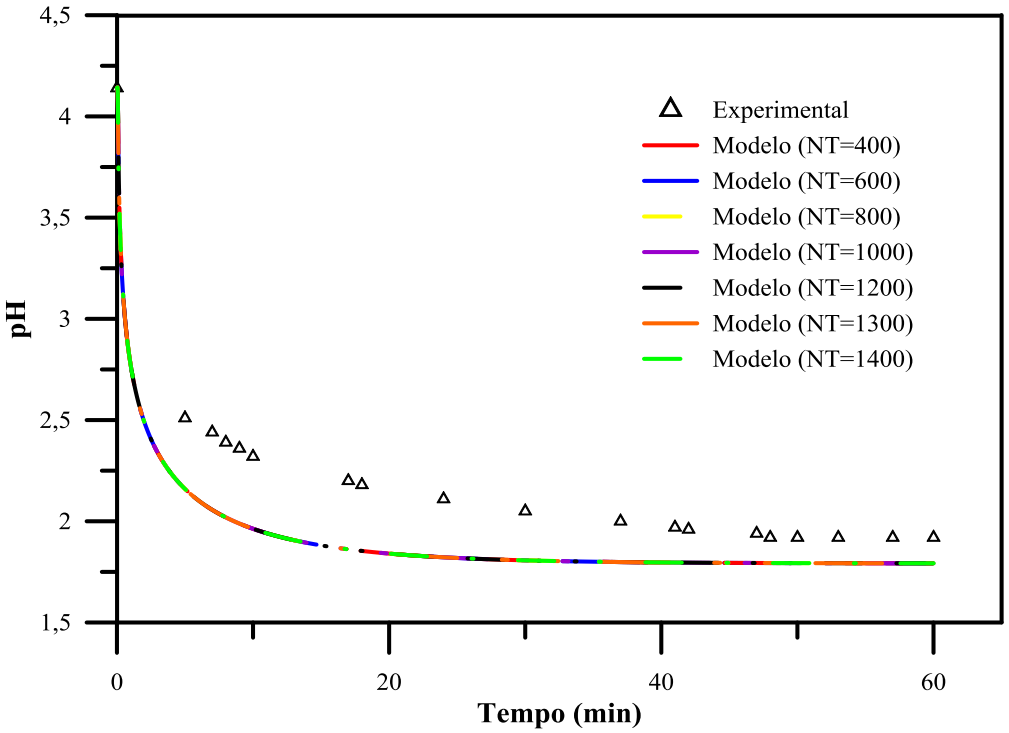


Figura 4.20 – Análise gráfica de convergência para a variação do pH no tanque de alimentação utilizando o sistema de contactor com membranas.

Na Figura 4.21, ilustra-se o comportamento gráfico da convergência da cinética de extração do cobre através do perfil de concentração da formação do complexo metal-extratante presente no tanque de orgânico. Conforme se pode observar, ao contrário dos comportamentos obtidos para o metal (Figura 4.19) e pH (Figura 4.20), o algoritmo não convergiu imediatamente para o número de intervalos analisados, no entanto, à medida que aumentou-se o número de intervalos, as curvas começam a se aproximar ficando quase que sobrepostas na faixa entre 1300 e 1400 intervalos, podendo-se considerar sem significância física preponderante.

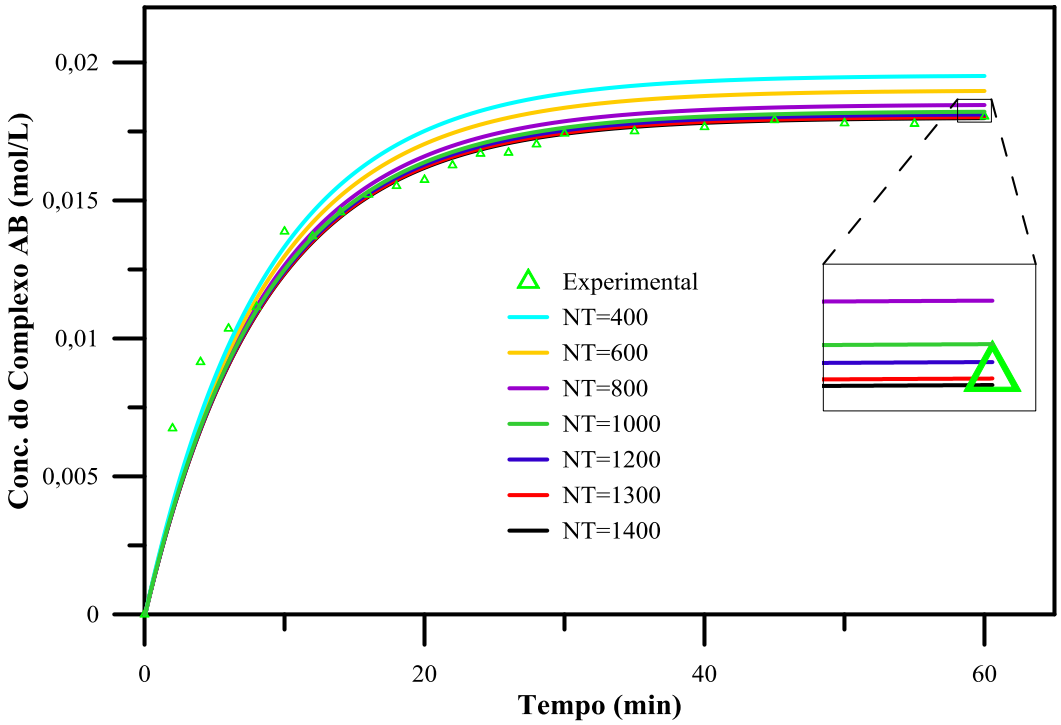


Figura 4.21 – Análise gráfica de convergência para a cinética de complexação metal-extratante (AB) utilizando o sistema de contactor com membranas.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – CONCLUSÕES GERAIS

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que uso de contactores com membranas na extração líquido-líquido de cobre é uma tecnologia promissora e viável, tendo potencial para substituir o método de extração por solvente por contato direto adotado atualmente em processos hidrometalúrgicos, ou mesmo acopla-lo ao método convencional, a fim de se otimizar o processo, aumentando a seletividade, reduzindo custos e gerando menos passivos ambientais.

A caracterização do rejeito estudado, mostrou que após deixar a última etapa SX o mesmo ainda continha uma considerável concentração de cobre, 1,196 g/L, viabilizando assim o estudo para a possível aplicação de contactores para o aproveitamento do metal descartado.

Nos testes de extração de cobre por contato direto, ambos os extratantes mostraram ser eficientes, LIX 84I 20% (v/v) na presença de querosene obteve 98% de extração em pH=4,enquanto que o Cyanex 272 à 20% (v/v) na presença de querosene e octanol obteve 99,99% e 99,97%, respectivamente, em pH=6. Concluiu-se também que H_2SO_4 a melhor solução de *strip* na re-extração quando utilizado LIX 84I como extratante alcançando uma eficiência de 46,75% em pH=4, enquanto que para o Cyanex 272 o HCl mostrou-se melhor, chegando a obter 55,36% em pH=6, ambos na presença de querosene como solvente. A conclusão de todos os testes revelaram pH=4 e pH=6 como sendo a melhor condição para a extração do cobre quando utilizado LIX 84I e Cyanex 272 como extratante, respectivamente.

Nos testes de recuperação de cobre utilizando o sistema de contactor com membranas montado, a melhor concentração de extratante mostrou ser 20%(v/v) de LIX 84I na presença de querosene. Os testes de tempo de operação a pH variável mostraram que não ocorre variação significativa tanto na extração, quanto na re-extração nas diversas concentrações de extratantes, chegando ao equilíbrio após 60 minutos, com uma eficiência de 83,32% na extração utilizando LIX 84I 20% (v/v). A avaliação do tempo de reação mantendo pH de extração constante e igual a 4 mostrou que houve um

deslocamento do equilíbrio formado inicialmente após 60 minutos, vindo o sistema a alcançar novamente um novo estado de equilíbrio após 80 minutos de contato entre as fases através do módulo de contactor, consequentemente aumento a eficiência para aproximadamente 100%, extraindo totalmente o metal contido inicialmente na fase de alimentação.

Ainda no sistema contactor, o estudo da cinética de extração e re-extração mostrou que aproximadamente 55% do metal contido na alimentação foi extraído nos 5 primeiros minutos, alcançando o equilíbrio em apenas 60 minutos de operação. A etapa de re-extração mostrou ser mais lenta, alcançando 55% de re-extração somente após aproximadamente 25 minutos. Ainda, o processo de recuperação de cobre usando o sistema de contactor com membranas, mostrou ser muito mais eficiente quando operado de forma continua, sobretudo na etapa de re-extração.

De uma forma geral o sistema de extração líquido-líquido com contactores por membranas, dimensionado, montado e testado neste trabalho, mostrou ser eficiente e de fácil operação. O mecanismo de controle entre as fases externas e internas da membrana mostrou-se eficaz, não havendo mistura entre as fases, consequentemente sem coalescências e/ou emulsões. No entanto, o contato excessivo do módulo de re-extração com as soluções de *strip* (ácidos fortes) provocaram com o tempo o "inchamento" da resina epoxílica que promove a vedação entre as fases no módulo, chegando a quebrar a estrutura de policarbonato que reveste o módulo.

O modelo matemático desenvolvido para representar o problema físico, bem como a metodologia de solução proposta mostraram ser eficientes. Observou-se que a aplicação da CEIA na solução das equações do balanço de massa nas fases tanque, aquoso e orgânico para as espécies A, H^+, HB e AB, conduziu para resultados satisfatórios, pois o modelo matemático solucionado conseguiu acompanhar a tendência física da extração de cobre em membrana fibra oca utilizando um sistema de contactores, sendo este modelo validado através dos dados experimentais também obtidos neste estudo.

A análise de convergência do modelo mostrou que, para os casos estudos, não houve limitações em relação ao código computacional desenvolvido, tendo todos os casos convergidos em no máximo 1400 intervalos. No entanto, a partir de 1000 intervalos, observou-se um aumento significativo no tempo computacional chegando a alcançar um custo computacional de aproximadamente 55 horas para 1400 intervalos.

5.2 – SUGESTÕES

Como sugestões de trabalhos que podem ser feitos, no intuito de promover a continuação da pesquisa desenvolvida neste presente estudo propõe-se:

- Realização de mais estudos experimentais no sistema de contactor com membranas desenvolvido, a fim de analisar o efeito de outros parâmetros relevantes no processo como velocidade de escoamento, concentrações do metal, extratante e solução de *strip*, assim como a influência de outros metais presentes em solução ou mesmo efluentes reais da indústria;
- Testes experimentais utilizando outros materiais de membranas, outras morfologias como membranas compostas, além do outros polímeros de vedação dos módulos, mais resistentes aos ataques ácidos;
- Ampliar o modelo matemático desenvolvido de tal forma que venha a comtemplar a simulação dos processos de extração e re-extração conjuntas;
- Realizar um estudo teórico dos parâmetros adimensionais utilizados e seus efeitos no processo de separação do metal, comparado com dados experimentais obtidos;
- Desenvolver novas metodologias de solução como a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT), a fim de comparar com os resultados obtidos neste trabalho;
- Aplicar a teoria de Problemas Inversos (ÖZISIK e ORLANDE, 2000) para a estimativa de parâmetros, a partir dos resultados obtidos no Capítulo 4.

REFERÊNCIAS

ABACI, H. E., 2008, Modeling of Hemodialysis Operation. M.Sc. Thesis, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turkey.

AGRAWAL, A., MANOJ, M.K. KUMARI, S., BAGCHI, D., KUMAR, V., PANDEY, B.D., 2008, "Extractive separation of copper and nickel from copper bleed stream by solvent extraction route", ***Minerals Engineering***, vol. 21, pp. 1126–1130.

ALGUACIL, F. J., ALONSO, M., LOPEZ, F., A., DELGADO, A. L., 2010, "Pseudo-Emulsion Membrane Strip Dispersion (PEMSD) Pertraction of Chromium(VI) Using CYPHOS IL101 Ionic Liquid as Carrier", ***Environ. Sci. Technol.*** vol., 44, pp. 7504–7508.

AMARAL, R. A., 2009, Remoção de CO_2 e H_2S do Gás Natural por Contactores com Membranas. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARGIROPOULOS, G. A.; CATTTRALL, R. W.; HAMILTON, I. C.; KOLEV, S. D.; PAIMIN, R., 1998, "The Study of a Membrane for Extracting Gold (III) from Hydrochloric Acid Solutions", ***J. Membr. Sci.***, vol. 138, p. 279-285.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications.** 2 ed. Inglaterra: John Wiley and Sons Ltda, 2004. 545p.

BORZANI, W., SCHMIDEL, W., AQUARONE, E., LIMA, U. A., **Biotecnologia Industrial**, 1ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, vol. III, p. 485 - 512, 2001.

BOYADZHLEV, L., LAZAROVA, Z., 1995, "Membrane Contactors". In: Noble, R. D., Stern, S. A. (eds), ***Membrane Separations Technology. Principles and Applications***, chapter 07, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B. V.

BREEMBROEK G. R. M., VAN STRAALEN A., WITKAMP G. J., VAN ROSMALEN G.M., 1998, "Extraction of cadmium and copper using hollow fiber supported liquid membranes", ***Journal of Membrane Science***, vol.146, pp. 185-195.

CAPANEMA, L.X.L., CIMINELLI, V.S.T., 2003, "An investigation of acid rock drainage (ARD) occurrence in a gold mine located in a Southeastern Brazil region". ***REM - Revista Escola de Minas***, v. 56, n.3, p.201-206.

CARDOSO, S. A.; MACÊDO, E. N.; QUARESMA, J. N. N., 2014, "Improved lumped solutions for mass transfer analysis in membrane separation process of metals", ***International Journal of Heat and Mass Transfer,*** vol. 68, pp. 599–611.

CARDOSO, S. A.; MACÊDO, E. N.; QUARESMA, J. N. N.; COTTA, R. M. A., 2008, *Computational Simulation of Metal Extraction Process Using Polymeric Membranes through the Hybrid Solution of the Species Transport Equations*. **In**: 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – ENCIT 2008, Belo Horizonte.

CARDOSO, S., 2010, A técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membrana difusivas poliméricas. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

CLARK, W. R., GAO, D., 2002, "Properties of Membranes Used for Hemodialysis Therapy", Seminars in Dialysis, v.15, n.1 (Jan), pp. 191-195.

CHAVES, A. P., 2006, "Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Flotação – O Estado da Arte no Brasil", Ed. Signus, São Paulo, v.4, 2006.

CORRÊA, E. J.; COTTA, R. M., 1998, "Enhanced lumped differential formulations of diffusion problems", ***Applied Mathematical Modelling***. vol. 22, pp. 137-152.

COTTA, R. M.; MIKHAILOV, M. D., 1997, **Heat Conduction: Lumped Analysis, Integral Transform, Symbolic Computation**, John Wiley & Sons.

CRISCUOLI A., 2009, "Basics in membrane contactors", In Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations. Eds. E. Drioli, L. Giorno, WILEY-VCH Varlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 1st ed., pp. 449-46.

CREMASCO, M. A., 2002, **Fundamentos de transferência de massa**, Editora Unicamp, 2 ed., São Paulo, SP, Brasil.

CYTEC, 2008. "Cyanex 272 Extractant", Cytec Industries Inc., <http://www.cytec.com>. Acessado em 06/08/2011.

DAMAK, K., AYADIA, A., SCHMITZB, P., ZEGHMATI, B., 2004, "Modeling of crossflow membrane separation processes under laminar flow coditions in a tubular membrane" **Desalination**, vol. 168, p.231-239.

DAUGIRDAS J. T., BLACK P.G., ING T.S., 2007, "Handbook of Dialysis". 4th ed. Philadelphia, PA:Lippincott Williams & Wilkins, Wolters Kluwer Business.

DE ANDRADE, M. L. A, CUNHA, L. M. S, GRANDA, G.T., 2001, O cobre brasileiro em ascensão no cenário mundial, Banco Nacional de Desenvolvimento Social – BNDS.

DONEGAN, S., 2006, "Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations", ***Minerals Engineering***, vol. 19, pp. 1234–1245.

DRIOLI, E., CRISCUOLI, A., CURCIO, E., 2005, **Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities**, Elsevier B.V., vol.11, pp 1-502.

ESPER, J. A. M. M.; CIMINELLI, V.S.T.; AMARAL, R. D., 2005, "XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa", UFRN, Natal, RN, Anais, v.2, p. 48-55.

FOUADA, E. A., BART, H.J., 2008, "Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor", ***Journal of Membrane Science***, vol.307, pp. 156–16.

GAWROŃSKI, R., WRZESIŃSKA, B., 2000, "Kinetics of Solvent Extraction in Hollow-Fiber Contactors", ***Journal of Membrane Science***, v. 168, pp. 213-222.

GUPTA, S., CHAKRABORTY, M., MURTHY, Z.V.P., 2013, “Optimization of process parameters for mercury extraction through pseudo-emulsion hollow fiber strip dispersion system”. ***Separation and Purification Technology***, vol. 114, pp. 43–52.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, **Processos de Separação por Membranas**, 1 ed. E-papers Serviços Editorais Ltda, Escola piloto de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HEIN, H., 2005, “The importance of the wash stage in copper solvent extraction”, In: Plume, J. M., Prada, J. H. (eds), ***Hydro-Copper 2005 - III International Workshop copper hydrometallurgy***, pp. 425-436, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

HERMITE, M. C., 1878, “Sur la formule d’interpolation de lagrange”. ***J. Crelle***. vol. 84.

ICSG, 2013, The Word Copper Factbook 2013, International Copper Study Group, Lisbon, Portugal.

JESSOP, J. THOMPSON, M., 2002, **The international Copper Industry**, WoodHead Publishing, 1st., Cambridge, England.

KESHAVARZ, P., AYATOLLAHI, S., FATHIKALAJAHI, J., 2008a, “Mathematical modeling of gas-liquid membrane contactors using random distribution of fibers”, ***Journal of Membrane Science,*** vol. 325, pp. 98-108.

KESHAVARZ, P., FATHIKALAJAHI, J., AYATOLLAHI, S. 2008b, “Mass transfer analysis and simulation of a hollow fiber gas-liquid membrane contactor”, ***Iranian Journal of Science & Technology,*** vol. 32, n. B6, pp. 585-599.

KIM, J.-I., STROEVE, P., 1998, “Mass transfer in separation devices with reactives hollow fibers”, ***Chemical Engineering Science,*** vol. 41, pp. 247-257.

KIM, J. I., STROEVE, P., 1989a, "Uphill transport in mass separation devices with reactives membranes: counter-transport", ***Chemical Engineering Science,*** vol. 44, pp. 1101-1111.

KIM, J. I., STROEVE, P., 1989b, "Selective and enhanced maw separation in hollow fiber membranes with facilitated ion-pair transport", ***Journal of Membrane Science,*** vol.45, pp.99-114.

KIM, J.I., STROEVE, P., 1990, "Uphill transport of a dilute solute in mass separation devices with co-transport membranes", ***Journal of Membrane Science,*** vol. 49, pp. 37-53.

KOLFF W.J., BERK H.TH.J., NURSE M., 1944, "The Artificial Kidney: a dialyser with a great area", ***Journal of the American Society of Nephrology***, vol.21, pp. 1959-1965.

KRONEMBERGER F. A., 2007, Produção de Ramnolipídeos por *Pseudomonas Aeruginosa* PA1 em biorreator com oxigenação por contactor de membranas, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIN, S., JUANG, R., 2002, "Removal of free and chelated Cu(II) ions from water by a nondispersive solvent extraction process", ***Water Research***, vol.36, pp. 3611 – 3619.

LIN, S., JUANG, R., 2001, "Mass-transfer in hollow-fiber modules for extraction and back-extraction of copper(II) with LIX64N carriers", ***Journal of Membrane Science***, vol. 188, pp. 251–262.

LLOYD, P. J. D., 2004. "Principles of industrial solvent extraction. Solvent extraction in principles and Practice", 2nd ed. eds. Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G. R., pp. 339-366. New York: Marcel Dekker.

LOPES, D. F. 2005, Transporte de contaminantes em meios porosos: aplicação da Técnica da Transformada Integral. 2005. 130f. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

MARJANI, A., SHIRAZIAN, S., 2011, “Simulation of heavy metal extraction in membrane contactors using computational fluid dynamics”. Desalination, vol. 281, pp. 422–428.

MENNIG, J.; AUERBACH, T.; HÄLG, W., 1983, “Two point hermite approximation for the solution of linear initial value and boundary value problems”, ***Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg***. vol. 39, pp. 199-224.

MME – Ministério de Minas e Energia, 2009, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). Site institucional. Disponível em http://www.mme.gov.br/site/menu/. Acessado em 11/02/2013.

MIHOVILOVIC, D. E. M., 2001, Hidrometalurgia Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. 1ra. Ed., Santiago: Andros Impresores Ltda, pp. 4 – 10, 267 – 312 e 315 – 332.

MARRIOTT, J., SORENSEN, E., 2003, “A general approach to modelling membrane modules” ***Chemical Engineering Science***, vol. 58, pp. 4975-4990.

MORAES, L.S., 2011, Extração Líquido-Líquido de Ácido Succínico usando contactores com membranas de fibra-oca. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

NAGY, E., HADIK, P. 2002, “Analysis of mas transfer in hollow-fiber membranes”, ***Desalination***, v. 145, p.147-152.

NOBLE, R. D. 1983, “Shape factor in facilitated transport through membranes” ***Ind. Eng. Chem. Fundam,*** vol. 22, p.139-144.

NUNES, S. P. e PEINEMANN, K., 2006, “Membrane Technology in the Chemical Industry”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2ª edição, p. 340.

OLIVEIRA, K. B., LIMA, L. C. G., 2008, "Uma nova tendência tecnológica em hidrometalurgia: UHC – Usina Hidrometalúrgica de Carajás", Monografia, Especialização em Tecnologia Mineral, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

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

PABBY, A. K., SASTRE, A. M., 2013, "State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes". ***Journal of Membrane Science,*** vol. 430, pp.263–303.

PABBY, A. K., SASTRE, A. M., 2008, "Hollow Fiber Membrane-Based Separation Technology: Performance and Design Perspectives", In: Aguilar, M., Cortina, J. L. (eds), ***Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials***, chapter 4, CRC, 1st. ed., USA.

PARHI, P.K., SARANG, K., 2008, "Separation of copper, zinc, cobalt and nickel membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272 ions by supported liquid", ***Separation and Purification Technology***, vol. 59, pp. 169–174.

PANÃO, I.S.A., 2007, Remoção de Cobre de Lixívias Sulfúricas por Cementação. Dissertação de M.Sc., Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal.

PAM MEMBRANAS SELETIVAS, "Especificações técnicas – membranas de microfiltração", Disponível em: < http://www.pam-membranas.com.br>, Acessado em: 19/12/2013.

POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONELL, J.P., 2000, **"The Properties of Gases and Liquids"**, McGraw-Hill, 5 ed., New York.

PORTER, M. C., 1990, Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, New York.

PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1988, "Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules", ***AIChE Journal***, vol. 34, n.2 (Feb.), pp. 177-188.

QIN, Y., CABRAL, J. M. S., 1998, "Lumen mass transfer in hollow-fiber membrane processes with nonlinear boundary conditions" ***AIChE Journal,*** vol. 44, n.4, pp. 836-848, 1998.

RATHORE, N.S., SONAWANE, J.V., KUMARA, A., VENUGOPALAN, A.K., SINGH, R.K., BAJPAI, D.D., SHUKLA, J.P., 2001, "Hollow fiber supported liquid membrane: a novel technique for separation and recovery of plutonium from aqueous acidic wastes". ***Journal of Membrane Science***, vol. 189, pp. 119–128.

REDDY, B. R., PRIYA D. N, 2005, "Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I". ***Separation and Purification Technology***, vol. 45, pp.163–167.

REED, B. W., SEMMENS, M. J., CUSSLER, E. L., 1995, "Membrane Contactors". In: Noble, R. D., Stern, S. A. (eds), ***Membrane Separations Technology. Principles and Applications***, chapter 10, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B. V.

RIBEIRO, J. A. S, 2001, "Balanço Mineral 2001". ***Departamento Nacional de Pesquisa Mineral – DNPM***, <http://www.dnpm.gov.br>. Acessado em 14/02/2013.

RICHARDSON, H. W., 1997, **Handbook of Copper Compounds and Application**, CRC, 1st. ed., USA.

SCHLESINGER, M. E., KING, M. J., SOLE, K. C., DAVENPOR, W. G., 2011, **Extractive Metallurgy of Copper**, Elsevier B.V, 5st ed., Amsterdam, The Netherlands.

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

SHIH-YAO, B., H., WIENCEK, J. M., 1998, "Emulsion-Liquid-Membrane Extraction of Copper Using a Hollow-Fiber Contactor", ***AIChE Journal***, vol. 44, pp. 570–581.

SILVA, R. L., 1998, A técnica das equações integrais acopladas para as equações de Navier-Stokes em escoamentos laminares tridimensionais em dutos retangulares. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, PA, Brasil.

SILVEIRA, B.I, 1996, **"Cinética Química das Reações Homogêneas"**, vol.1, São, Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda.

SIRKAR, K. K., 2008, "Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes An Overview", **Ind. Eng. Chem. Res**., vol.47 (15), pp 5250–5266.

SOLE, K. C., HISKEY, J. B., 1995, "Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301", ***Hydrometallurgy***, vol. 37, pp. 129-147.

SOLE, K., C., 2008, "Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications", In: Aguilar, M., Cortina, J. L. (eds), ***Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials***, chapter 5, CRC, 1st. ed., USA.

SONAWANE, J.V., PABBY, A. K., SASTRE, A.M., 2007, "Au(I) extraction by LIX-79/n-heptane using the pseudo-emulsion-based hollow-fiber strip dispersion (PEHFSD) technique", ***Journal of Membrane Science***, vol.300, pp. 147–155.

SONAWANE, J. V., PABBY, A. K., SASTRE, A. M., 2010, "Pseudo-emulsion based hollow fibre strip dispersion (PEHFSD) technique for permeation of Cr(VI) using Cyanex-923 as carrier", ***Journal of Hazardous Materials*** vol.174, pp. 541–547.

STANOJEVIÓ, M., LAZAREVIÓ, B.,RADIÓ, D. Review of membrane contactors designs and applications of different modules in industry. FME Transactions, v.31, p.91-98, 2003.

SWAIN, B., JEONG, J., LEE, J., LEE, G., 2007, "Extraction of Co(II) by supported liquid membrane and solvent extraction using Cyanex 272 as an extractant: A comparison study", ***Journal of Membrane Science***, vol. 288, pp. 139–148.

SWAIN, B., JEONG, J., LEE, J., LEE, G., 2007, “Separation of Co(II) and Li(I) by supported liquid membrane using Cyanex 272 as mobile carrier”, ***Journal of Membrane Science***, vol. 297, pp. 253–261.

TSAKIRIDIS, P.E., AGATZINI-LEONARDOU, S., 2005, “Solvent extraction of aluminium in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272”, ***Hydrometallurgy***, vol. 80, pp. 90– 97.

URTIAGA, A. M., IRABIEN, J. A., STROEVE, P., 1992, “Effect of a variable solute distribution coefficient on mass separation in hollow fibers”, ***Ind. Eng. Chem. Res.,*** vol.31, pp.1362-1366.

URTIAGA, A., ABELLÁN, M.J., IRABIEN, J.A., ORTIZ, I., 2005, “Membrane contactors for the recovery of metallic compounds Modelling of copper recovery from WPO processes”, ***Journal of Membrane Science***, vol. 257, pp. 161–170.

VALDÉS, H., ROMERO, J., SANCHEZ, J., BOCQUET, S., RIOS, G.M., VALENZUELA, F., 2009, “Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid–liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous solutions”, ***Chemical Engineering Journal***, vol.151, pp.333–341.

VALENZUELA, F., BASUALTO, C., TAPIA, C., SAPAG, J., 1999, “Application of hollow-fiber supported liquid membranes technique to the selective recovery of a low content of copper from a Chilean mine water”. ***Journal of Membrane Science***, vol. 155, pp. 163-168.

VILT, M.E., 2010, Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion for Recovery of Cephalexin. Ph.D Thesis, The Ohio State University, Ohio, USA.

WALLIS, T. L., CHLUMSKY, G. F., 1999, “Economic considerations is SX / EW operations”, In: Jer-gensen, G. V (ed), ***“***Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology”, ***Society for Mining, Metallurgy and Exploration,***. vol. 2, pp. 89-91, Littleton, CO.

YOUNAS, M., DRUON-BOCQUET, S., SANCHEZ, J., 2011, “Experimental and theoretical mass transfer transient analysis of copper extraction using hollow fiber membrane contactors”, ***Journal of Membrane Science***, vol. 382, pp. 70–81.

ZHANG, W., CUI, C., HAO Z., 2010, “Transport Study of Cu(II) Through Hollow Fiber Supported Liquid Membrane”, Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 18(1), pp. 48-54.

ZHENG, H., CHEN, J., WANG, B., ZHAO, S., 2013, “Recovery of Copper Ions from Wastewater by Hollow Fiber Supported Emulsion Liquid Membrane”, ***Chinese Journal of Chemical Engineering***, vol. 21(8), pp. 827—834.