

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA

TESE DE DOUTORADO

Título: Recuperação de Efluentes Industriais em Colunas Pulsadas

Autor: Carlos Ernando da Silva

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP
como parte dos requisitos necessários á obtenção do
grau de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

J u n h o / 9 8
C a m p i n a s / S P
B r a s i l

31/03
08/07



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Si38r
V.	Ex.
TOMBO	BC/34923
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	04/09/98
N.º CPD	

CM-00116009-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38r

Silva, Carlos Ernando da

Recuperação de efluentes industriais em colunas
pulsadas. / Carlos Ernando da Silva.--Campinas, SP:
[s.n.], 1998.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Meio ambiente. 2. Resíduos industriais. I.
Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 26 de junho de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Orientador



Dr. Rubens Martins Moreira

CDTN/CNEN



Prof. Dr. Pedro Luiz Onofre Volpe

UNICAMP/IQ



Prof. Dra. Ana Maria Frattini Filet

UNICAMP/FEQ/DESQ



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

UNICAMP/FEQ/DESQ

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado, defendida pelo Eng.
Carlos Ernando da Silva, e aprovada pela Comissão Julgadora em 26/06/98.



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Elias Basile Tambourgi pela orientação e inventivo constante em todo este período em que trabalhamos juntos.

Ao prof. Dr. Geoffrey W. Stevens e Prof. Dr. H.R. Clive Pratt da University of Melbourne pela orientação no programa de doutorado sanduíche.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CDTN em Belo Horizonte, que através de um programa de cooperação e integração possibilitou o desenvolvimento do presente trabalho, disponibilizando sua infra-estrutura e recursos humanos.

Um agradecimento especial a toda equipe técnica do CDTN pelo apoio e acompanhamento da parte experimental.

Ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

À prof. Solange Vaz Coelho, Departamento de Engenharia Química da UFMG, e à Jeaneth dos Santos Benedetto, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CDTN, pelo apoio e incentivo dedicados à realização deste trabalho.

A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e em especial ao José Vicente H. D'Ângelo.

A minha mãe, irmãos e sobrinhos que com incentivo, apoio e compreensão constantes tornaram este trabalho possível.

RESUMO

A produção brasileira de aço inoxidável é estimada em 290 mil toneladas anuais. Nas etapas finais da produção é realizado o tratamento da superfície do aço para remoção da camada de óxidos presentes, através da etapa denominada decapagem ácida.

A solução da decapagem é composta pelos ácidos nítrico e fluorídrico e é utilizada até que a concentração de íons férricos atinja um valor entre 40 - 80 g/l, sendo então descartada. O efluente contém cerca de 50 % dos ácidos não utilizados, além dos metais dissolvidos (ferro, níquel e cromo).

No Brasil, o tratamento de efluente da decapagem ácida é realizado através do método de neutralização/precipitação gerando um grande volume de sólidos a serem depositados em áreas apropriadas, além do efluente líquido resultante possuir níveis de constituintes em desacordo com a legislação ambiental vigente.

O estudo aqui desenvolvido tem como objetivo a avaliação técnica do processo para recuperação dos constituintes do efluente da decapagem ácida, com enfoque na recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico para retorno ao processo.

Numa primeira etapa, o ferro foi recuperado através da técnica de extração por solventes em uma cascata de misturadores-decantadores, apresentando um índice de recuperação acima de 99 %.

Os estudos realizados permitiram a recuperação de 99 % do ácido nítrico e 80 % do ácido fluorídrico através da técnica de extração por solventes em colunas pulsadas, utilizando o Tributilfosfato-TBP diluído em isoparafina como solução orgânica. Os ácidos recuperados podem ser retornados à etapa de decapagem para compor a solução ácida.

O níquel e cromo presentes no efluente resultante podem ser recuperados por precipitação e conversão em compostos para retorno ao processo de produção do aço ou recuperados como compostos individuais de alto valor agregado.

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica na recuperação dos constituintes do efluente da decapagem ácida, fornecendo informações necessárias para subsidiar um estudo de pré-viabilidade econômica e análise de mercado, para decisão sobre a viabilidade da comprovação do processo em uma planta semi industrial a ser instalada junto a unidade de decapagem do ácido inoxidável.

ABSTRACT

About 290.000 tons of stainless steel is produced annually in Brazil. This quantity is pickling along the production line to remove the surface of oxides, which form in the finishing stages of the steelmaking process.

The pickling bath is a mixture of nitric and hydrofluoric acids and is used until the iron concentration has reached 40 - 80 g/L. At this stage, the bath contain about 50 % unused acids in addition to dissolved metals.

In Brazil, the neutralization/precipitation method is applied for the treatment of the waste from the pickling process, generating a large amount of sludge and discharge of a large quantity of nitric nitrogen.

The aim of this study was develop a process to recover both acids and metals values from a stainless steel pickling bath.

In a first step, over 99 % of iron were recovered by solvent extraction in a mixer-settler cascade, using di-2-ethyl-hexil phosphoric acid 30 % v/v as solvent.

The recovery of 99 % of HNO₃ and 80 % of HF was achieved by solvent extraction in a pulsed column, using TBP 75 % v/v in isoparafine as the organic solvent.

The other metals, Cr and Ni, can be precipitated and converted to recycle to the metal process or recovered as individual compounds.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	6
2.2 - COLUNAS DE FLUXO PULSADO	8
2.2.1 - HIDRODINÂMICA.....	9
2.2.2 - O FENÔMENO DA DISPERSÃO AXIAL.....	13
2.2.2.1 - Modelos da Dispersão Axial.....	17
2.2.2.2 - Medidas da Dispersão Axial	22
2.2.2.3 - Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial	26
2.2.3 -DIÂMETRO DE GOTA	36
2.2.3.1 - Estimativa do Diâmetro de Gota.....	36
2.2.4 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA - HOLDUP	49
2.2.5 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	56
CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL.....	60
3.1 - MONTAGEM EXPERIMENTAL	61
3.1.1 - COLUNA PULSADA.....	61
3.1.2 - CASCATA DE MISTURADORES-DECANTADORES	64
3.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
3.2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA	66
3.2.2 - PONTO DE INUNDAÇÃO DA COLUNA	66
3.2.3 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA (HOLDUP).....	67
3.2.4 - LEVANTAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	67
3.2.5 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	68
3.3 - MATERIAIS	69
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1 - ESTUDO PRELIMINAR DA EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS	71
4.1.1 - CONDICIONAMENTO DO EFLUENTE	71
4.1.2 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE	76

4.1.3 - TEMPO DE REAÇÃO DE EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS	78
4.1.4 - CONSIDERAÇÕES DO ESTUDO PRELIMINAR.....	80
4.2 - ESTUDO HIDRODINÂMICO DA COLUNA PULSADA	81
4.2.1 - REGIMES DE OPERAÇÃO DA COLUNA PULSADA	81
4.2.2 - INUNDAÇÃO DA COLUNA	82
4.2.3 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA	84
4.2.3.1 - Influência da Frequência de Pulsação na Retenção da Fase Dispersa	84
4.2.3.2 - Influência da Vazão da Fase Dispersa na Retenção da Fase Dispersa	86
4.2.3.3 - Influência da Amplitude na Retenção da Fase Dispersa	88
4.3 - RECUPERAÇÃO DOS ÁCIDOS E METAIS	90
4.3.1 - RECUPERAÇÃO DE FERRO.....	92
4.3.1.1 - Caracterização Química do Efluente.....	93
4.3.1.2 - Tempo de Reação de Extração de Ferro	93
4.3.1.3 - Dados de Equilíbrio do Sistema.....	95
4.3.1.4 - Testes Contínuos de Extração.....	98
4.3.2 - RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS	102
4.3.2.1 - Caracterização Química do Efluente Após a Extração de Ferro.....	103
4.3.2.2 - Condicionamento do Efluente.....	103
4.3.2.3 - Dados de Equilíbrio do Sistema.....	104
4.3.2.4 - Testes Contínuos de Extração na Coluna Pulsada	109
4.3.2.5 - Testes Contínuos de Reextração na Coluna Pulsada	115
4.3.2.6 - Avaliação de Desempenho de Extração na Coluna Pulsada	118
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	121
CAPÍTULO 6 - NOMENCLATURA.....	124
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	129
CAPÍTULO 8 - ANEXOS.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema geral da Técnica de Extração por Solvente	7
Figura 2.2 - Formas de escoamento.....	15
Figura 2.3 - Perfis de concentração para escoamento	16
Figura 2.4 - Efeito da dispersão axial.....	16
Figura 2.5 - Modelo em estágios	20
Figura 2.6 - Modelo diferencial.....	21
Figura 2.7 - Injeção de traçador estado estacionário	25
Figura 2.8 - Injeção de traçador estado transiente	25
Figura 2.9 - Injeção de traçador fase estacionária	25
Figura 2.10 - Modelo de escoamento após os pratos	40
Figura 3.1 - Foto e diagrama esquemático da coluna pulsada.....	63
Figura 3.2 - Cascata de misturadores-decantadores Sonal-Polux	65
Figura 3.3 - Cascata de misturadores-decantadores do CDTN	65
Figura 4.1 - Influência da Quantidade de Ácido no Condicionamento do Efluente.	75
Figura 4.2 - Influência da concentração do TPB na extração dos ácidos	77
Figura 4.3 - Tempo de reação da extração dos ácidos.....	79
Figura 4.4 - Curvas de inundação da coluna pulsada	83
Figura 4.5 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa	84
Figura 4.6 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa	85
Figura 4.7 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa	85
Figura 4.8 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção	86
Figura 4.9 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção da fase dispersa	87
Figura 4.10 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção da fase dispersa	87
Figura 4.11 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa.....	88
Figura 4.12 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa.....	89
Figura 4.13 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa.....	89
Figura 4.14 - Rotas de processo para tratamento do efluente do banho de decapagem.	91
Figura 4.15 - Tempo de reação de extração de ferro	94
Figura 4.16 - Curva de equilíbrio de extração de ferro.	97
Figura 4.17 - Curva de equilíbrio de reextração de ferro.	97
Figura 4.18 - Curva e equilíbrio de extração dos ácidos (individuais).....	106
Figura 4.19 - Curva e equilíbrio de reextração dos ácidos (total)	106

Figura 4.20 - Curva e equilíbrio de reextração dos ácidos (individuais)	108
Figura 4.21 - Curva e equilíbrio de reextração dos ácidos.....	108
Figura 4.22 - Diagrama de resultados do ensaio AE-HX1	112
Figura 4.23 - Diagrama de resultados do ensaio AE-HX2.....	113
Figura 4.24 - Diagrama de resultados do ensaio AE-HX3.....	114
Figura 4.25 - Diagrama de resultados do ensaio AR-AC1.....	116
Figura 4.26 - Diagrama de resultados do ensaio AR-AC2.....	117
Figura 4.27 - Curva de equilíbrio de extração de ácidos, linearizada	119

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Geometria básica para colunas pulsadas	9
Tabela 2.2 - Estudos da dispersão axial em colunas de extração.....	31
Tabela 2.3 - Estimativa do d_{32} em Colunas pulsadas e de pratos recíprocos	45
Tabela 2.4 - Modelos e correlações para o holdup da fase dispersa.....	53
Tabela 3.1 - Geometria básica da coluna pulsada	61
Tabela 3.2 - Caracterização química do efluente do banho de decapagem.....	69
Tabela 4.1 - Composição analítica do efluente do banho de decapagem.....	72
Tabela 4.2 - Condições Experimentais e Resultados dos Ensaios no Condicionamento do Efluente	75
Tabela 4.3 - Condições experimentais e resultados dos ensaios da influência da concentração do extratante.....	77
Tabela 4.4 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de tempo de reação de extração dos ácidos.....	79
Tabela 4.5 - Condições operacionais dos ensaios do regime de operação da coluna.....	81
Tabela 4.6 - Condições experimentais dos testes de inundação.....	82
Tabela 4.7 - Caracterização química do efluente do banho de decapagem.....	93
Tabela 4.8 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de tempo de reação de extração-reextração de ferro.....	94
Tabela 4.9 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ferro	99
Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios contínuos de extração de ferro - EFE-M1	99
Tabela 4.11 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ferro	101
Tabela 4.12 - Resultados dos ensaios contínuos de extração de ferro - EFE-M2	101
Tabela 4.13 - Caracterização química do efluente após a extração de ferro	103
Tabela 4.14 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ácidos	109
Tabela 4.15 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de reextração de ácidos	115
Tabela 4.16 - Propriedades físicas do sistema.....	118
Tabela 4.17 - Resultados de simulação do processo	119

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O banho de decapagem ácida é um processo industrial utilizado para remover a camada superficial de óxidos formada nas etapas finais da produção do aço. Os óxidos são dissolvidos em solução aquosa de ácido sulfúrico ou clorídrico e em menor escala, de ácido fosfórico. A solução ácida composta pelo ácido nítrico e fluorídrico é utilizada para o banho de decapagem no processo de produção do aço inoxidável.

A camada superficial de óxidos dissolve-se na forma de sulfatos, cloreto, nitrato ou fluoretos, dependendo do agente de decapagem utilizado. Após a decapagem o aço é lavado com água para remoção de todo o ácido e dos óxidos dissolvidos e levado para as etapas seguintes de produção.

A produção brasileira anual de aço inoxidável é estimada em 290 mil, gerando um volume de 7.200 m³ de efluente proveniente da etapa de decapagem ácida.

A solução da decapagem é composta pelos ácidos nítrico e fluorídrico e é utilizada até que a concentração de íons férricos atinja um valor entre 40 - 80 g/l, sendo então descartada. O efluente contém cerca de 50 % dos ácidos não utilizados, além dos metais dissolvidos.

O efluente industrial gerado na decapagem ácida é de difícil controle de impacto ambiental, devido principalmente ao seu elevado conteúdo de nitrogênio. Em função de seus constituintes e corrosividade, este efluente é classificado como perigoso na legislação ambiental de todos os países.

Os tratamentos aplicados no efluente gerado na decapagem ácida do aço inoxidável podem ser divididos em dois grupos principais:

- neutralização com consequente precipitação;
- recuperação dos constituintes do efluente.

A neutralização é realizada em tanques abertos pela adição de hidróxido de cálcio. Este tratamento consiste no aumento do pH do efluente em torno de 9. Neste nível de pH o ferro, cromo e níquel presentes no efluente precipitam na forma de uma pasta gelatinosa de hidróxidos destes metais e o fluoreto na forma de CaF₂. A separação do precipitado é realizada

por filtração e a torta de hidróxidos e fluoreto é disposta em área apropriada, tendo em vista que são necessários 20 anos para sua estabilização. O efluente líquido resultante deste tratamento ainda contém um elevado teor de nitrogênio nítrico (ABNT 9896, 1983), não atendendo às especificações dos limites máximos permitidos para o lançamento nos cursos d'água.

A recuperação dos constituintes do efluente da decapagem ácida aparece como uma perspectiva de redução do impacto ambiental e a possibilidade de obtenção de subprodutos de valor agregado considerável.

Rydberg et al (1973) realizaram um estudo para a recuperação dos constituintes de efluente de decapagem ácida de uma planta sueca, cuja produção de aço inoxidável atinge 70.000 toneladas/ano . Após o tratamento obteve-se um efluente constituído apenas de Na_2SO_4 . Neste processo, H_2SO_4 é adicionado ao banho de decapagem e os ácidos nítrico e fluorídrico são recuperados pela técnica de extração por solventes, utilizando-se o TBP em querosene como solvente orgânico. Os ácidos são reextraídos com água em uma concentração suficiente para utilização direta na solução de decapagem. Os metais presentes (Fe, Ni e Cr) são precipitados a partir do refinado da extração como hidróxidos e convertidos em compostos destes metais.

Kreppler (1978) apresentou um trabalho para a recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico enfocando a parte química do processo de extração por solvente. Sato et al (1985) e McArdle et al (1989) estudaram a recuperação destes ácidos através da técnica de membrana iônica.

A Nippon Stainless Steel Corporation (1987) instalou em 1984 uma planta para recuperação dos ácidos pela técnica de membrana de troca iônica. A técnica utiliza uma membrana que permite a permeação seletiva dos ácidos nítrico e fluorídrico, apresentando uma taxa de recuperação de 99 % para o HNO_3 e 51 % para o HF.

Saracco e Onofrio (1993) apresentaram um processo para o tratamento de efluente de banho de decapagem ácida de um empreendimento italiano. Numa primeira etapa, o CaO é adicionado até o efluente atingir um pH 9, permitindo a precipitação do metais presentes na forma de hidróxidos e parte do fluoreto como CaF_2 . O precipitado é filtrado e o efluente contendo ácido nítrico é concentrado antes de uma etapa de acidificação com H_2SO_4 e HF. Nesta etapa o Ca restante é precipitado na forma de sulfato e fluoreto e após nova filtração o efluente contendo

basicamente ácido nítrico é reciclado ao banho de decapagem, apresentando uma taxa de recuperação de 83 %.

No presente trabalho estudou-se o tratamento do efluente de banho de decapagem ácida do aço inoxidável, analisando-se para isso, as condições químicas, hidrodinâmica e de processo do sistema.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica abrangendo os aspectos da técnica de extração por solventes e dos parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa relativos à coluna pulsada.

O detalhamento da parte experimental, bem como os procedimentos experimentais utilizados no presente trabalho, são descritos no capítulo 3.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos experimentos realizados. Neste capítulo, é apresentado primeiramente, os resultados do estudo preliminar, os quais direcionaram o desenvolvimento dos ensaios contínuos nas unidades piloto de extração por solvente.

As conclusões encontradas e as sugestões para o novos trabalhos são abordadas no capítulo 5.

A descrição da nomenclatura e referências bibliográficas utilizadas são apresentadas nos capítulos 6 e 7, respectivamente. Finalmente, no capítulo 8 são apresentados os anexos contendo as planilhas de testes de todos os experimentos desenvolvidos no capítulo 4.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A extração por solventes ou extração líquido-líquido implica na transferência de um soluto ou espécie metálica dissolvida em uma fase aquosa (alimentação) para outra fase imiscível, conhecida como solvente ou fase orgânica, com o objetivo de promover uma separação das outras espécies presentes na solução. As correntes finais após a extração são denominadas como extrato (fase orgânica) e refinado (fase aquosa).

Toda extração necessariamente comporta uma reextração da espécie extraída e promove ao mesmo tempo a regeneração do solvente para uma nova extração. A regeneração do solvente pode necessitar de uma etapa adicional denominada lavagem.

A figura 2.1 apresenta o aspecto geral da técnica de extração por solventes.

A extração e reextração se processam pela dispersão de uma fase na outra em forma de pequenas gotas, que favorecem a transferência de massa e se realiza como por exemplo, através de agitação mecânica.

Como técnica de processo, a extração por solventes apresenta muitas vantagens e no caso da purificação de metais serve para a eliminação de impurezas, concentração de metal ou metais desejados até um ponto em que o processamento posterior mostra-se rentável e para a conversão do metal a formas que simplifiquem sua recuperação posterior. Do ponto de vista operacional, por tratar-se de um circuito de líquidos é de fácil manipulação e permite processar grandes volumes, apresentando ainda a possibilidade de incluir outras etapas intermediárias, como por exemplo a precipitação durante a etapa de reextração.

A seleção do tipo de extrator é complicada devido a grande variedade de contactores disponíveis e o extenso número de variáveis de projeto a serem especificadas (Pratt, 1954; Logsdail et al, 1971; Hason, 1978; Reissinger et al, 1978). Blass et al (1986) verificaram que existe mais de 25 diferentes tipos de extratores em uso industrial. Os equipamentos de maior importância industrial podem ser divididos em duas categorias principais: extratores em estágios e extratores diferenciais. A primeira categoria é identificada por uma série de estágios formados por misturadores-decantadores, onde as fases são contactadas até o equilíbrio e em seguida separadas, antes de serem enviadas aos estágios seguintes. Na segunda categoria, as

correntes dos líquidos escoam continuamente em contracorrente, sendo a eficiência obtida em função do número de estágios utilizados.

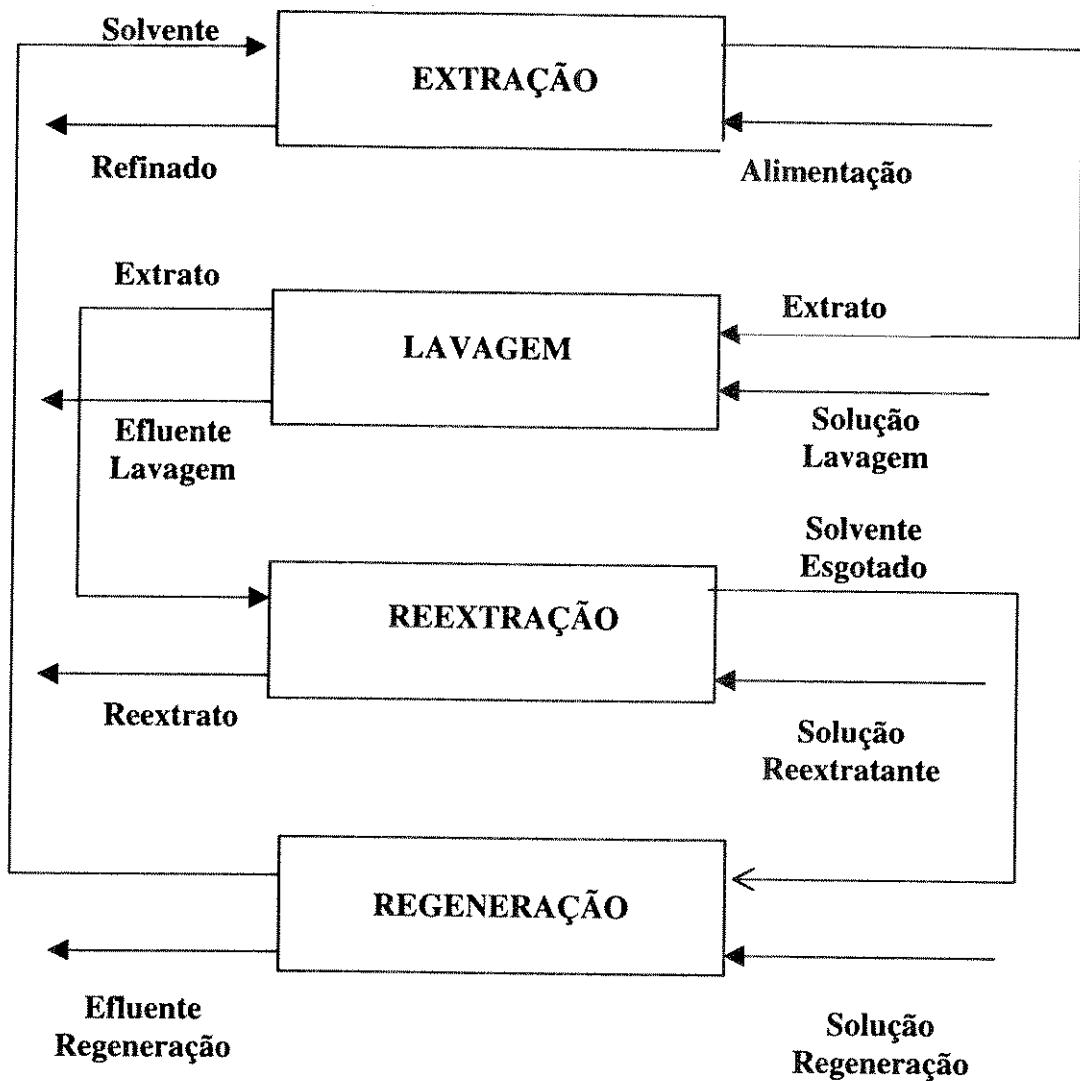


Figura 2.1 - Esquema geral da Técnica de Extração por Solvente

Os extratores em estágios geralmente apresentam altas eficiências para cada um dos estágios e consequentemente um melhor “scale-up” pode ser obtido. Porém, como as fases devem ser separadas após atingir o equilíbrio, os compartimentos de decantação devem ser relativamente grandes.

Os extratores diferenciais são mais compactos e normalmente ocupam menos espaço, quando comparados com os extratores em estágios. Nestes equipamentos, o fluxo em contracorrente é processado em função da diferença de densidades entre os fluidos. Esta categoria de extratores pode ser dividida em três classes principais:

- extratores com apenas a ação da gravidade
- extratores mecanicamente agitados
- extratores agitados por pulsação

A descrição e os métodos de seleção de equipamentos são apresentados em várias publicações (Morello et al, 1950; Pratt, 1954; Von Berg, 1952; Laddha et al, 1976, Resissinger et al, 1978; Pratt, 1983(c), Lo et al, 1983; Schweitzer, 1988). Estes métodos são de grande importância na avaliação preliminar de equipamentos, entretanto uma seleção apropriada do tipo de equipamento requer um estudo detalhado das características do processo e a decisão final é baseada na viabilidade técnica e econômica, além de considerações sobre a segurança do processo (Baird, 1991).

Stichlmain (1980), Von Fisher et al (1983) e Pilhofer et al (1986) apresentaram em seus trabalhos uma comparação no desempenho da transferência de massa para diferentes tipos de equipamentos. As colunas de extração são geralmente mais apropriadas para o processamento de grandes volumes e elevado número de estágios teóricos do que a cascata de misturadores-decantadores.

2.2 - COLUNAS DE FLUXO PULSADO

Van Dijck (1935) propôs que a eficiência de extração de uma coluna de pratos perfurados poderia ser aumentada através da pulsação dos fluidos ou do deslocamento dos pratos. Isto foi a chave para o desenvolvimento das colunas pulsadas e de pratos recíprocos. A parte interna da coluna consiste em uma série de pratos perfurados, montados sobre uma haste de sustentação com uma distância mínima entre os pratos e a parede da coluna para evitar a formação de canais no escoamento. A pulsação senoidal tem sido a forma de agitação mais amplamente utilizada e é caracterizada pela velocidade do pulso (A_f), onde A é o comprimento total do deslocamento do fluido na coluna.

Inicialmente o diâmetro dos furos era selecionado para que nenhum escoamento das fases ocorresse na ausência de pulsação do sistema. Entretanto, muitos estudos sobre colunas pulsadas tem sugerido adotar uma geometria padrão usando 3 mm para o diâmetro dos furos, com um arranjo triangular, obtendo uma área livre igual a 23 %, e o espaçamento de 50 mm entre os pratos.

Na tabela 2.1 são apresentadas as faixas dos valores comumente utilizados na geometria dos pratos (Logsdail et al, 1983).

Tabela 2.1 - Geometria básica para colunas pulsadas.

Variável	Dimensões
D_c	10 - 2500 mm
d_h	0,83 - 4,78 mm
ϵ	0,10 - 0,60 mm
H_c	12,5 - 100 mm

2.2.1 - HIDRODINÂMICA

As colunas de fluxo pulsado e pratos recíprocos exibem dois regimes distintos de operação, mistura-decantação e emulsão. A operação em regime de emulsão é mais apropriado para transferência de massa, entretanto, ambos os regimes tem sido apresentados na literatura. No regime de mistura-decantação a inundação é causada pela insuficiência de pulsação enquanto que no regime de emulsão, a inundação resulta da emulsificação intensiva da fase dispersa. A literatura apresenta um grande número de correlações para a estimativa da velocidade de inundação as quais serão discutidas a seguir.

Sege et al (1954), assumindo que na ausência de pulsação nenhum escoamento das fases ocorre, propuseram que para o regime de mistura-decantação a capacidade da coluna era igual ao volume pulsado, assim:

$$(V_d)_f + (V_c)_f = 2Af \quad 2.1$$

Doronin et al (1965) verificaram que esta correlação era aplicável para o sistema querosene (d)-água (c) em uma coluna pulsada, usando furos com diâmetro de 1 mm, apresentando uma área livre de 15 %. Entretanto, para sistemas com baixa tensão interfacial ou diâmetro de furos e área livre grandes, onde o tamanho da gota é menor que o diâmetro dos furos, a equação 2.1 teria uma aplicação limitada. McAllister et al (1966, 1967) apresentaram correlações para estimativa da inundação para o regime de mistura-decantação em função da forma de introdução e remoção das fases.

No regime de emulsão, a inundação ocorre quando as gotas formadas apresentam uma velocidade de sedimentação menor que a velocidade superficial da fase contínua. Estas gotas acumulam na seção de separação da coluna e eventualmente deixam a coluna com a fase contínua. Thornton (1957, 1954) caracterizou o ponto de inundação em colunas pulsadas com área livre pequena como:

$$(V_d)_f = 2 \bar{V}_0 (x_d)_f^2 (1 - (x_d)_f) \quad 2.2$$

$$(V_c)_f = \bar{V}_0 (1 - 2(x_d)_f) (1 - (x_d)_f)^2 \quad 2.3$$

onde \bar{V}_0 é a velocidade característica da gota dada por:

$$\bar{V}_0 = 0,6 \left(\frac{\gamma}{\mu_c} \right) \left(\frac{\rho_c \gamma^4}{\psi \mu_c^5 g_c} \right)^{0,24} \left(\frac{d_h \rho_c \gamma}{\mu_c^2} \right)^{0,90} \left(\frac{\mu_c^4 g}{\Delta \rho \gamma^3} \right)^{1,01} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{1,8} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0,3} \quad 2.4$$

e,

$$(x_d)_f = 2 [3 + (1 + 8R)]^{-1} \quad 2.5$$

$$\Psi_T = \frac{\pi^2 (1 - \epsilon^2) N (fA)^3}{2 \epsilon^2 C_0^2 L g_c} \quad 2.6$$

para pulsação senoidal. Posteriormente, Groenier et al (1966) modificaram a equação 2.4, obtendo:

$$V_0 = 0,0203 \left(\frac{\gamma}{\mu_c} \right) \left(\frac{\rho_c \gamma^4}{\psi_T \mu_c^5 g_c} \right)^{0,32} \left(\frac{d_h \rho_c \gamma}{\mu_c^2} \right)^{0,47} \left(\frac{\mu_c^4 g}{\Delta \rho \gamma^3} \right)^{0,81} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,98} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0,12} \quad 2.7$$

Smoot et al (1959) correlacionaram os dados de inundação no regime de emulsão de vários trabalhos, nos quais a área livre variava entre 8,1 - 62 %, e apresentaram a seguinte correlação:

$$(V_c + V_d)_f = 0,527 \left(\frac{\gamma}{\mu_c} \right) \left(\frac{V_d}{V_c} \right)^{0,014} \left(\frac{\rho_c \gamma^4}{\psi_T \mu_c^5 g_c} \right)^{0,207} \left(\frac{d_h \rho_c \gamma}{\mu_c^2} \right)^{0,458} \\ \left(\frac{\mu_c^4 g}{\Delta \rho \gamma^3} \right)^{0,81} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{0,20} \quad 2.8$$

McAllister et al (1967) combinaram seus dados com outros apresentados na literatura para obter:

$$\ln \left(\frac{V_c + V_d}{\Delta_c + \Delta_d} \right) = -3,741 + 0,25681 \ln X_M - 0,07194 (\ln X_M)^2 \\ + 0,006191 (\ln X_M)^3 - 1,0341 \ln Y_M + 0,09096 (\ln Y_M)^2 \\ + 0,1424 \ln \left(\frac{V_c}{V_d} \right) - 0,1807 \ln \left(\frac{A}{H_c} \right) \\ + 0,07198 \left[\frac{(\ln X_M)}{(\ln Y_M)} \right] \quad 2.9$$

onde

$$X_M = \left[\frac{(\Delta \rho d_h \epsilon^2)}{(\rho_c \pi_M^2)} \right] \quad 2.10$$

$$Y_M = [(\mu_c \pi_V) / (\epsilon \gamma)] \quad 2.11$$

Berger et al (1978, 1985) verificaram que a correlação acima não estimava as curvas no artigo original e propuseram:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{V_c + V_d}{\Delta_c + \Delta_d}\right) = & -3,741 + 0,25681 \ln X_B - 0,07194 (\ln X_B)^2 \\ & + 0,006191 (\ln X_B)^3 - 1,0341 \ln Y_M - 0,09096 (\ln Y_M)^2 \\ & - 0,0008898 (\ln Y_M)^3 + 0,1424 \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right) \\ & - 0,1807 \ln\left(\frac{A}{H_c}\right) + 0,07198 \left[\frac{(\ln X_B)}{(\ln Y_M)} \right] \end{aligned} \quad 2.12$$

onde

$$X_B = \left[\left(\Delta \rho d_h \varepsilon^2 g \right) / \left(\rho_c \pi_M^2 \right) \right] \quad 2.13$$

Baird et al (1979, 1984) propuseram a seguinte correlação semi-teórica, baseada na equação de Ergun modificada (Ergun, 1952), para a estimativa da inundação em colunas Karr:

$$(V_c)_f = \frac{(1 - (x_d)_f)^2 V^*}{(x_d)_f^{0,33} [1 - (1/R)] + \left[1 / \left(R(x_d)_f^{0,67} \right) \right]} \quad 2.14$$

onde

$$(x_d)_f = \frac{\left[\left(9/R^2 \right) + \left(54/R \right) + 1 \right]^{0,5} - (7/R) - 1}{10 [1 - (1/R)]} \quad 2.15$$

$$V^* = \frac{d_{32}}{K_B^{0,67}} \left(\frac{g^2 \Delta p^2}{\rho_c \mu_c} \right)^{0,33} \quad 2.16$$

Berger et al (1985) apresentaram uma correlação para estimativa da carga máxima na coluna, como a seguir;

$$(V_c + V_d)_f = (p_1 + p_2 \cdot \gamma + p_3 \cdot \gamma^2)(1 + p_4 \cdot \varepsilon + p_5 \cdot \varepsilon^2) \left[1 + p_6 \cdot \ln \frac{V_c}{V_d} + p_7 \left(\ln \frac{V_c}{V_d} \right)^2 \right] \quad 2.17$$

onde os parâmetros foram determinados experimentalmente como:

$$p_1 = 24,528$$

$$p_5 = 3,247$$

$$p_2 = 2,537$$

$$p_6 = 0,1778$$

$$p_3 = -0,0548$$

$$p_7 = 0,0437$$

$$p_4 = -1,455$$

Nesta correlação os autores consideram que a carga máxima da coluna é função apenas da tensão superficial, da área livre dos pratos e a razão de alimentação.

Lorenz et al (1990) determinaram experimentalmente a capacidade de carga em uma coluna pulsada e comparou os valores com várias correlações presentes na literatura. Os autores verificaram que a correlação proposta por Aufderheide (1985) apresentou resultados satisfatórios para toda a faixa de condições estudadas.

2.2.2 - O FENÔMENO DA DISPERSÃO AXIAL

Anteriormente, os métodos de dimensionamento de colunas de extração assumiam um comportamento empistonado do escoamento de ambas as fases, isto é, todos os elementos do fluido de uma fase tem o mesmo tempo de residência, como apresentado na figura 2.3 (a). Entretanto, na prática desvios do escoamento empistonado ocorrem, resultando em discrepâncias significativas entre o desempenho estimado e observado. Os termos “axial dispersion”, “logitudinal dispersion”, “axial mixing” e “backmixing” tem sido usado na literatura para descrever este comportamento não ideal do escoamento. Segundo Misek e Rod (1971) a dispersão axial pode representar de 60 - 75 % da altura de fabricação da coluna, enquanto Miyauchi (1961) observou que estes valores oscilam em 15 - 95 % nas colunas em escala de laboratório e piloto, dependendo do processo e do tipo de equipamento.

A dispersão axial é um fenômeno que ocorre normalmente em equipamentos de contato contínuo, a qual descreve a intensidade com que um produto contido em uma determinada corrente, se dispersa na direção longitudinal no interior de um equipamento ou de um vaso de mistura. O coeficiente de dispersão axial é portanto, o parâmetro que mede a intensidade com

que ocorre a dispersão, sendo determinado a partir de alguns modelos já estabelecidos na literatura, cujas particularidades individuais devem ser adequadas aos equipamentos e experimentos a serem realizados.

A dispersão axial descreve um número de fenômenos de escoamento ocorrendo simultaneamente. Mecklenburgh e Hartland (1974, 1975) e Vermeulen et al (1966) tem distinguido claramente a maldistribuição e a formação de canais no escoamento em larga escala da dispersão axial. As figuras 2.2 (b) e 2.2 (c) apresentam o escoamento do tipo segregado, onde ocorre a formação de canais no escoamento e escoamento reverso do fluido, sem mistura radial. A dispersão axial, figuras 2.2 (d) e 2.2 (e), é classificada como um comportamento do escoamento onde a formação de canais e escoamento reverso ocorrem com algum grau de mistura radial. Quando a mistura radial é significativa, a formação de canais de escoamento tende para um escoamento empistonado, enquanto que o escoamento reverso tende para um fenômeno de escoamento de mistura perfeita. Portanto, a dispersão axial pode ser considerada como um comportamento intermediário entre os casos limites de escoamento empistonado e mistura perfeita. Como a mistura radial é muitas vezes assumida como completa os termos dispersão axial e mistura reversa podem expressar o mesmo comportamento não ideal do escoamento.

A comparação dos perfis de concentração ao longo do comprimento de um contactor para escoamento empistonado, mistura reversa e mistura perfeita é apresentada na figura 2.3.

A mistura reversa apresenta um salto de concentração na entrada do contactor e seu efeito sobre o desempenho de transferência de massa na coluna tem sido descrito por Sleicher (1959) e Miyauchi e Vermeulen (1963a), figura 2.4. O salto na concentração desloca a curva de operação para uma posição mais próxima à curva de equilíbrio resultando numa redução força motriz de transferência de massa e assim uma redução no desempenho. Para propósito de dimensionamento a dispersão axial é caracterizada pelo coeficiente de mistura reversa, α , ou coeficiente de dispersão axial, E .

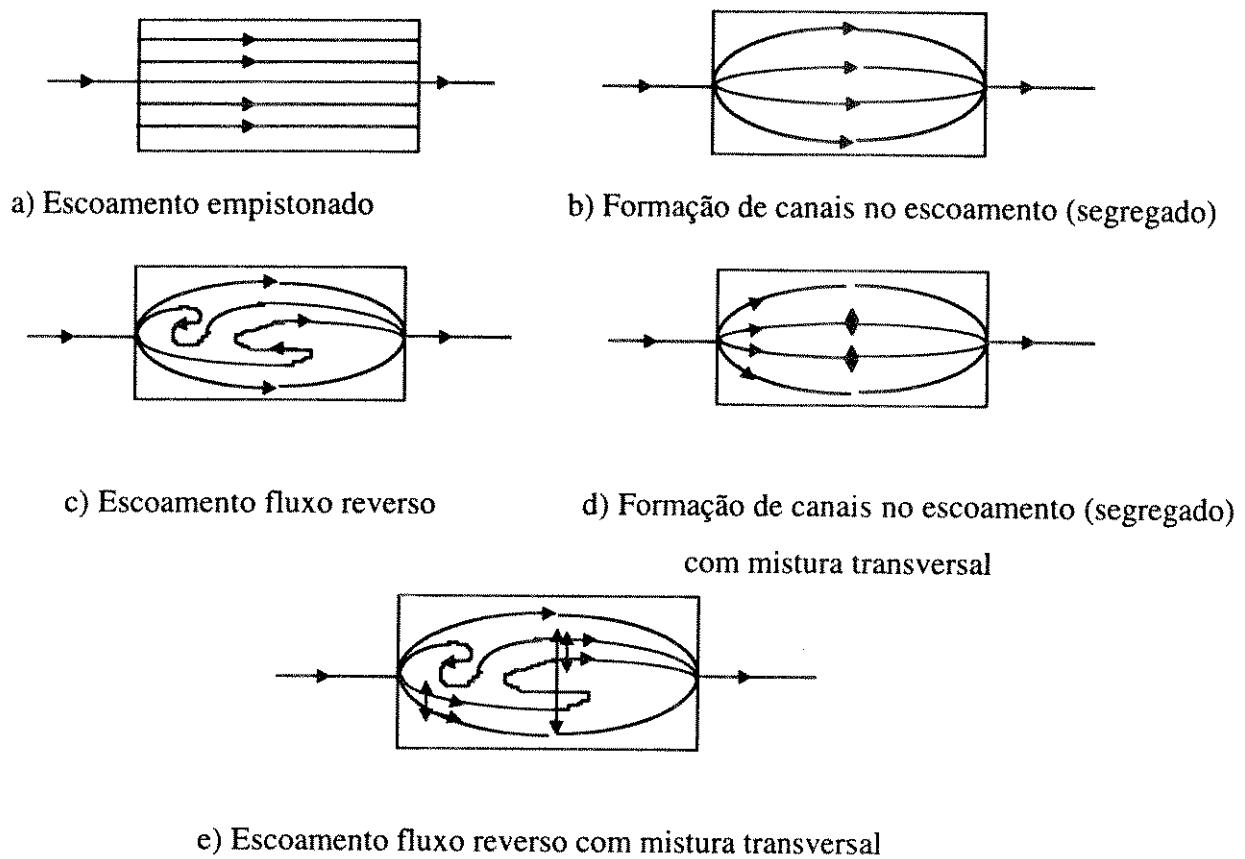


Figura 2.2 - Formas de escoamento

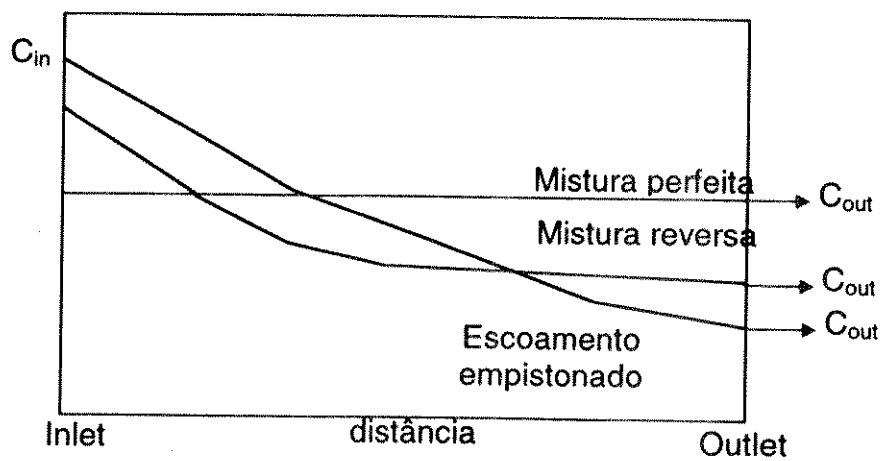


Figura 2.3 - Perfis de concentração para escoamento empistonado, mistura reversa e mistura perfeita

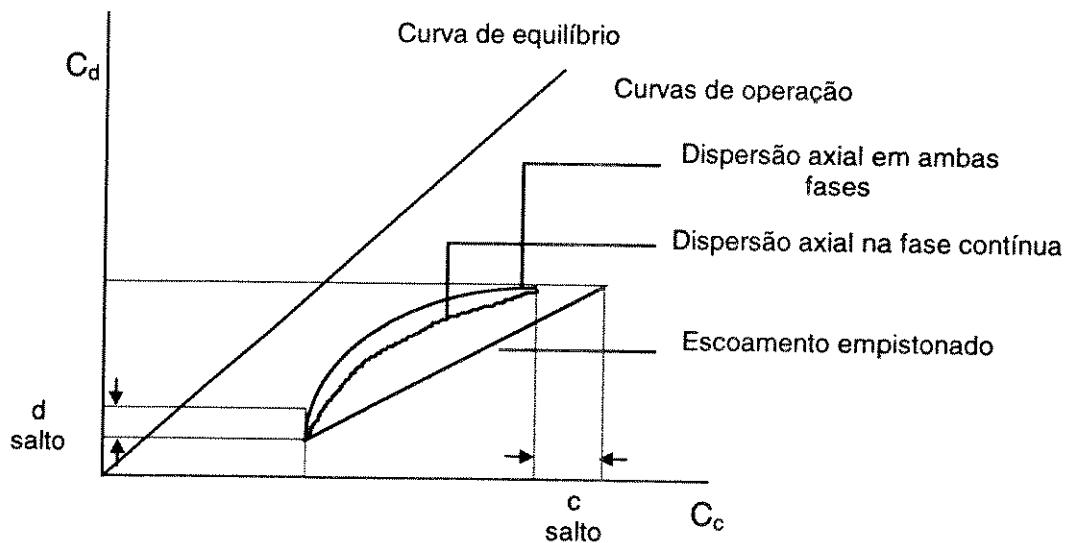


Figura 2.4 - Efeito da dispersão axial

A avaliação da dispersão axial na fase contínua foi primeiramente proposta por trabalhos referentes aos saltos de concentração da fase contínua (“efeito de saída”) em colunas de extração do tipo “spray” (Geankolis et al, 1950; Hafez et al, 1979; Morello et al, 1950), os quais Newman (1952) interpretou como resultado de uma mistura vertical. Desde estes trabalhos precursores as principais causas da dispersão axial na fase contínua tem sido consideradas (Li et al, 1967; Ingham, 1971; Ingham, 1972; Anderson, 1978; Pratt et al, 1983; Pratt, 1983; Fitzpatrick et al, 1984) como:

- (i) Escoamento reverso circulatório crescendo a partir da transferência de energia potencial das gotas da fase dispersa para as vizinhanças da fase contínua.
- (ii) A existência de gradientes de velocidade devido a força de fricção nas superfícies estacionárias.
- (iii) Ingresso da fase contínua nas correntes geradas pelo escoamento das gotas da fase dispersa.
- (iv) Escoamentos circulatórios induzidos pelo tipo de agitação e geometria da coluna de um contactor particular.

Segundo os trabalhos encontrados na literatura (Onley, 1964; Rod, 1971; Vermeulen et al, 1966) as principais causas da dispersão axial na fase dispersa em equipamentos de extração por solventes tem sido atribuídas a:

- (i) Diferença da velocidade das gotas como resultado da existência de uma distribuição de tamanhos de gota.
- (ii) Mistura reversa das gotas pelo ingresso na fase contínua.

2.2.2.1 - Modelos da Dispersão Axial

Basicamente, a literatura apresenta dois modelos, modelo em estágios e modelo diferencial, que descrevem a dispersão axial em equipamentos de mistura.

No modelo em estágios ou fluxo reverso "backflow", figura 2.5, considera-se a coluna como uma série de estágios perfeitamente misturados, sendo os valores do coeficiente de dispersão axial, α_c , determinados a partir de balanços de massa nos vários compartimentos do equipamento. A mistura reversa é assumida como constante através do equipamento e os balanços de massas para o estágio n são dados por:

$$(1 + \alpha_c)c_{c,n-1} - (1 + 2\alpha_c)c_{c,n} + \alpha_c c_{c,n+1} = \frac{K_{oc}a_s SH_c}{Q_c} (c_{c,n} - c_{c,n}^*) \quad 2.18$$

$$\alpha_d c_{d,n-1} - (1 + 2\alpha_d)c_{d,n} + (1 + \alpha_d)c_{d,n+1} = \frac{-K_{oc}a_s SH_c}{Q_d} (c_{c,n} - c_{c,n}^*) \quad 2.19$$

As soluções para as equações 2.18 e 2.19, assumem uma relação de equilíbrio linear, as quais foram apresentadas por Sleicher (1960), Hartland et al (1966, 1975) e Pratt et al (1983).

No modelo diferencial, figura 2.6, a coluna é considerada como um equipamento compacto, em que as medidas da concentração de soluto variam com relação ao tempo e a altura da coluna. Os valores do coeficiente de dispersão axial, E, são portanto, encontrados através de curvas de distribuição de tempos de residência, determinadas utilizando-se medidas de concentração de traçador obtidas no topo do equipamento. Os balanços de massas para um comprimento diferencial da coluna são:

$$E_c \frac{d^2 c_c}{dz^2} - V_c \frac{dc_c}{dz} = K_{oc}a_s (c_c - c_c^*) \quad 2.20$$

$$E_d \frac{d^2 c_d}{dz^2} - V_d \frac{dc_d}{dz} = -K_{oc}a_s (c_c - c_c^*) \quad 2.21$$

As soluções para as equações 2.20 e 2.21 foram apresentadas por Miyauchi (1957, 1963a), Sleicher (1959), Hartland et al (1966, 1967a 1975) e Pratt (1971, 1983).

Segundo Sleicher (1960), Strand et al (1962), Miyauchi et al (1963) e Pratt 1983 as seguintes considerações foram assumidas para ambos os modelos:

- (i) A velocidade média e a concentração de soluto em ambas as fases são constantes dentro de cada estágio (modelo em estágio) ou através de cada seção transversal (modelo diferencial).
- (ii) As taxas de transferência de massa são constantes ao longo da coluna.
- (iii) As fases são imiscíveis ou tem uma miscibilidade constante ao longo da coluna.
- (iv) As vazões volumétricas de ambas as fases são constantes ao longo da coluna.

Para a solução exata das equações para ambos modelos torna-se necessário a substituição sucessiva de N ou L como apresentado por Hartland et al (1966), Mecklenburgh et al (1967a), Mecklenburgh et al (1975), Pratt (1975, 1976, 1983) e Pratt et al (1983). Outros métodos de solução incluem a integração numérica (Mecklenburgh et al, 1969), iteração no contorno, baseado no método de aproximação gráfica de Rod et al (1950, 1964) e soluções diretas por matriz (McSawain et al, 1966; Ricker et al, 1981; Spencer et al, 1981; Steiner et al, 1984).

O dimensionamento de colunas de extração, utilizando quaisquer dos modelos apresentados anteriormente, requer o conhecimento de alguns dos seguintes dados:

- (i) parâmetros da dispersão axial da fase contínua.
- (ii) coeficientes de transferência de massa
- (iii) distribuição do tamanho de gota, incluindo o efeito da coalescência e quebra.
- (iv) holdup da fase dispersa.
- (v) distribuição da velocidade da gota.
- (vi) parâmetros da dispersão axial da fase dispersa em função do tamanho de gota.

Assim, para o sucesso no projeto de colunas torna-se necessário a seleção de métodos confiáveis para estimativa destes parâmetros.

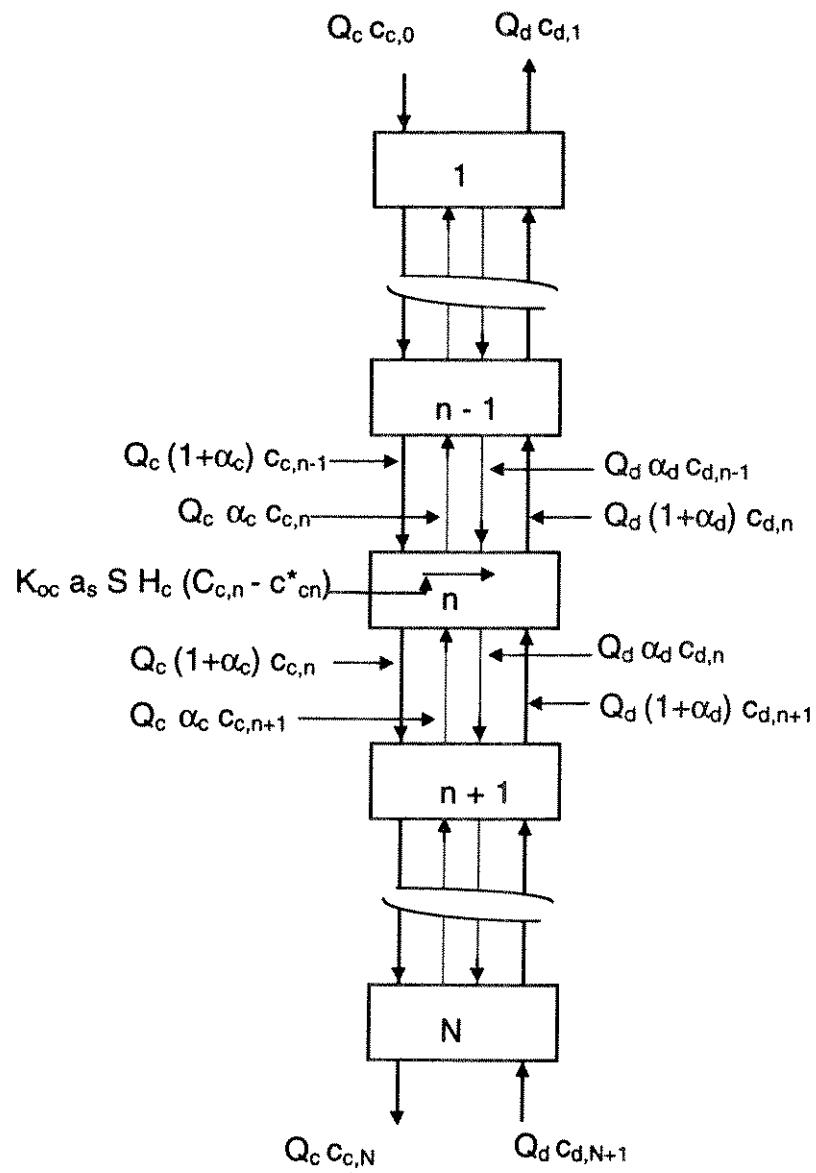


Figura 2.5 - Modelo em estágios

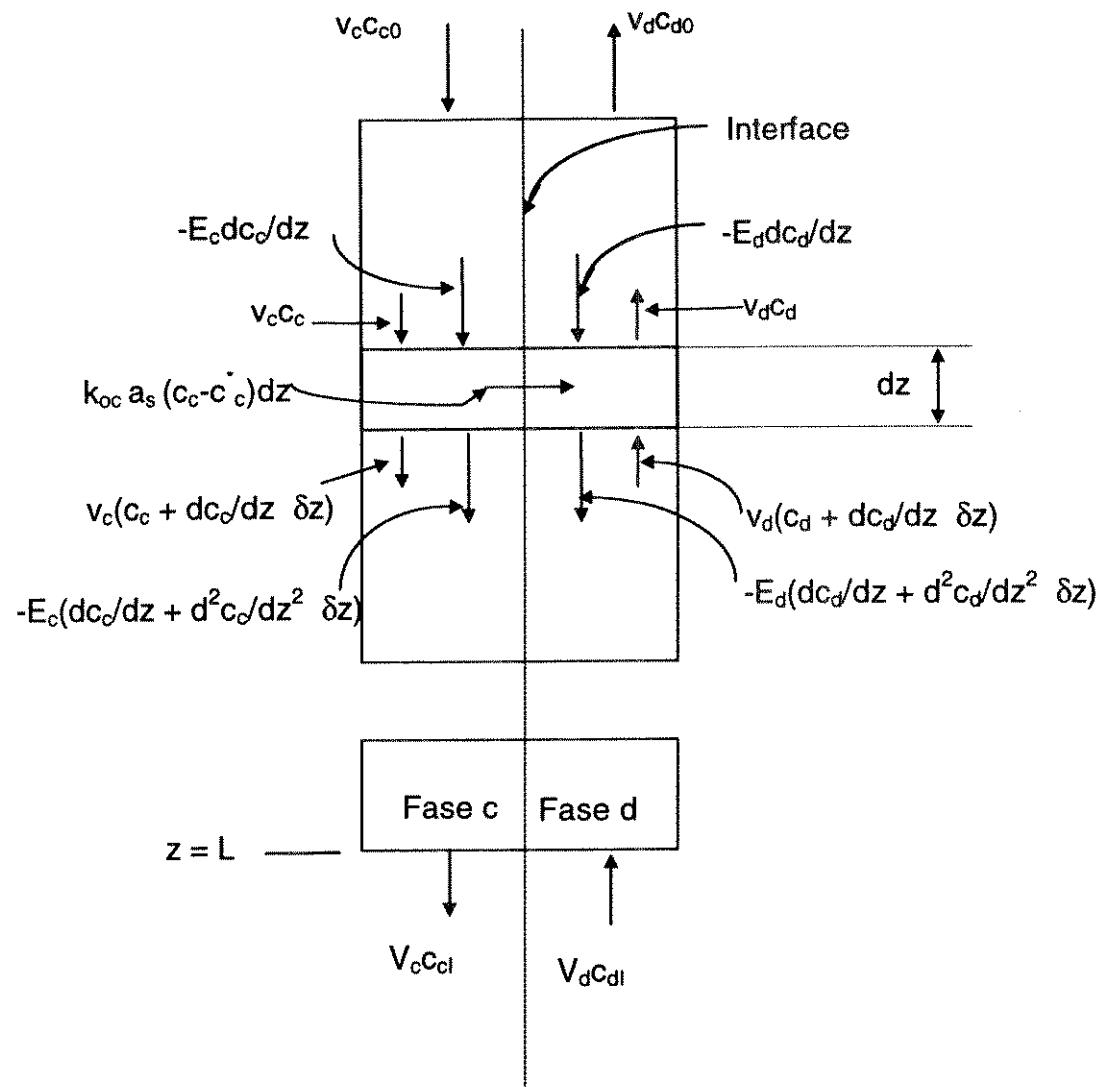


Figura 2.6 - Modelo diferencial

2.2.2.2 - Medidas da Dispersão Axial

I - Técnica da Injeção de Traçador

a) Estado estacionário

Os parâmetros da dispersão axial podem ser determinados pela injeção contínua do traçador, solúvel apenas na fase em estudo, numa posição inferior da coluna, como mostrado na figura 2.7. Quando o sistema atinge o estado estacionário, realiza-se as medidas do perfil de concentração na posição superior ao escoamento na coluna. Sendo o traçador insolúvel na segunda fase, nenhuma transferência de massa ocorre e as equações 2.18 e 2.21 tornam-se:

$$(1 + \alpha_i)c_{i,n-1} - (1 + 2\alpha_i)c_{i,n} + \alpha_i c_{i,n+1} = 0 \quad 2.22$$

$$E_i \frac{d^2 c_i}{dz^2} - V_i \frac{dc_i}{dz} = 0 \quad 2.23$$

As condições de contorno para este tipo de operação são:

$$\text{Modelo fluxo reverso } n = 0 \quad c_{i,n} = c_{c,0}$$

$$n = \infty \quad c_{i,n} = 0$$

$$\text{Modelo diferencial} \quad z = 0 \quad c_i = c_0$$

$$z = -\infty \quad c_i = 0$$

As soluções para as equações acima são, respectivamente:

$$c_{i,n} = c_{i,0} \left[\alpha_i / (1 + \alpha_i) \right]^n \quad 2.24$$

$$c_i = c_0 \exp \left[(V_i z) / (E_i) \right] \quad 2.25$$

As equações 2.24 e 2.25 podem ser resolvidas simultaneamente e obtém-se:

$$E_i = \frac{V_i H_c}{\ln \left[(1 + \alpha_i) / \alpha_i \right]} \quad 2.26$$

O coeficiente de dispersão mostrado nas equações acima é devido apenas a mistura reversa (Pratt et al, 1983) e esta técnica de medida é aplicável apenas na ocorrência do escoamento reverso da fase. Entretanto, não é possível a aplicação deste método para a fase dispersa, tendo em vista a dificuldade tanto na injeção quanto na amostragem do traçador nas gotas.

Este método de medida tem sido utilizado na avaliação da dispersão axial da fase contínua em colunas RDC (Strand et al, 1962; Westerterp et al, 1962; Lelli et al, 1976), colunas Oldshule-Rushton (Gutoff, 1965; Ingham, 1972) e colunas pratos recíprocos (Mar et al, 1959; Sehmel et al, 1964; Schmidt, 1983; Kagan et al, 1965) sob regime de escoamento em uma ou duas fases.

Baird (1974) e Hafez et al (1979) descreveram um método modificado do estado estacionário onde utilizam um indicador de mudança de cor de uma reação ácido-base. Este método é apropriado para medidas em operação de uma única fase, portanto, variações radial na mudança da coloração para operação em duas fases reduz a precisão do método.

b) Estado transiente

Um grande número de variações da técnica de injeção de traçador em regime transiente para medida do coeficiente de dispersão axial é descrito na literatura. Em geral, um fluxo intermitente de traçador é injetado no ponto de entrada da fase em estudo ou preferencialmente, em alguma posição inferior do equipamento como mostrado na figura 2.8. As amostras são coletadas continuamente em uma ou duas posições superior, sendo que uma delas pode ser o ponto de saída, para se obter as curvas de distribuição do tempo de residência (RDT).

Os parâmetros de dispersão axial podem ser obtidos a partir das curvas RDT utilizando uma variedade de métodos:

- (i) Métodos momentos (Fahim et al, 1982; Levenspiel et al, 1957)
- (ii) Método momentos pesados (Ostergaard et al, 1969; Skoop, 1984; Anderssen et al, 1970)
- (iii) Função de transferência ajustada no domínio de Laplace (Hopkins et al, 1969; Ostergaard et al, 1969; Anderssen et al, 1970; Michelson et al, 1970).
- (iv) Análise de Fourier (Clements, 1969; Gangwal et al, 1971; Fahim et al, 1982)

- (v) Análise domínio do tempo (Clements, 1969; Anderssen et al, 1970; Michelsen et al, 1970; Fahim et al, 1982)
- (vi) Método dos máximos (Rozenberg et al, 1970)
- (vii) Método de Vergnes (Vergnes, 1976)

c) Fase estacionária

A técnica de injeção de traçador da fase estacionária também é apresentada na literatura nos trabalhos realizados por Miyuachi et al (1966), Shinnar et al (1972), Buhlmann et al (1983) e Breysse et al (1984), para medida da dispersão axial na fase contínua. Este método foi desenvolvido para ajudar a quantificar a influência da geometria e parâmetros operacionais da coluna sobre a dispersão axial. A coluna é operada sem escoamento do fluido e um pulso do traçador é injetado no centro, como apresentado na figura 2.9. As curvas de resposta são monitoradas nas saídas da coluna e o coeficiente de dispersão axial é obtido a partir do tempo de meia vida das curvas RTD, assim:

$$t_{1/2} \text{ ocorre quando } c = c_0 + \frac{c_\infty - c_0}{2} \quad 2.27$$

e

$$E_c = (0,14z^2) / t_{1/2} \quad 2.28$$

onde z é a distância entre os dois pontos de amostragem.

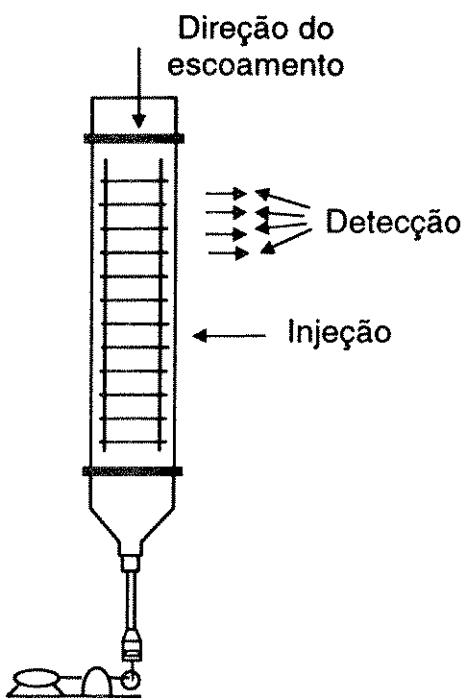


Figura 2.7 - Injeção de traçador estado estacionário

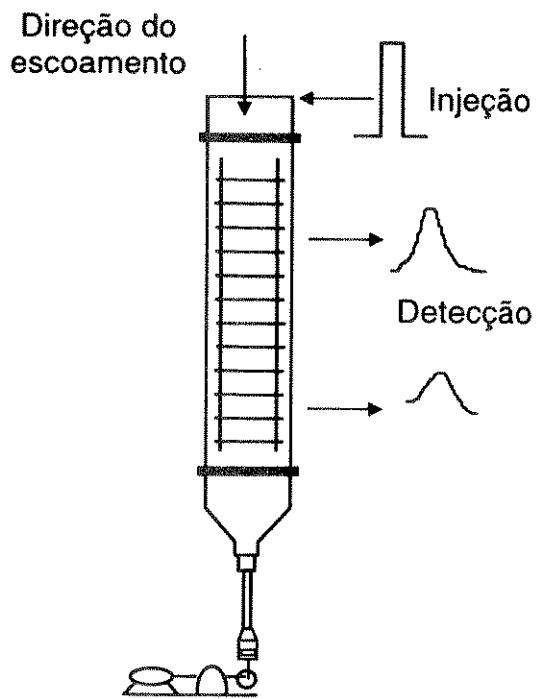


Figura 2.8 - Injeção de traçador estado transiente

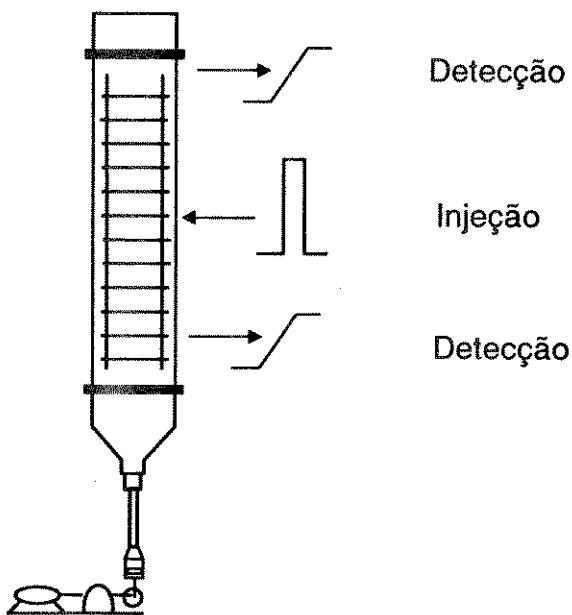


Figura 2.9 - Injeção de traçador fase estacionária

II - Medida do Perfil de Concentração do Sólido

Os parâmetros de dispersão axial obtidos através das técnicas de injeção de traçador na ausência de transferência de massa podem apresentar desvios significativos para condições em que a transferência de massa ocorre, particularmente para sistemas onde ocorrem o efeito de Marangoni. Hatton et al (1982, 1984) em seus trabalhos, sugeriram que as discrepâncias nas medidas da dispersão axial podem aumentar pelas variações na hidrodinâmica e condições físico-químicas e de transferência de massa existentes em diferentes equipamentos. Bensalem (1983, 1985) comparou o coeficiente de dispersão axial da fase contínua em uma coluna de pratos recíprocos na ausência de transferência de massa e para a transferência em ambas as direções e observou diferenças que foram explicadas em termos da influência da transferência de massa sobre o tamanho de gota e holdup da fase dispersa.

De maneira alternativa, os parâmetros da dispersão axial podem ser determinados a partir de perfis de concentração medidos para obter valores que são aplicados em condições onde a transferência de massa ocorre. Assim, os parâmetros de transferência de massa e de dispersão axial podem ser determinados simultaneamente pela análise gráfica da linha de operação (Rod, 1965), através da comparação dos perfis de concentração medidos e estimados (Smoot et al, 1962; Brittan, 1967; Ricker et al, 1981) e pela otimização dos parâmetros através da minimização do erros entre os perfis de concentração medidos e estimados (Spencer, 1981; Heyberger et al, 1983; Rod et al, 1983).

Entretanto, Lei et al (1986) compararam os resultados obtidos pelas técnicas de injeção transiente e dos perfis de concentração e não verificaram diferenças entre os dois métodos.

2.2.2.3 - Estimativa do Coeficiente de Dispersão Axial

A dispersão axial tem sido amplamente estudada em colunas pulsadas e de pratos recíprocos e um resumo destes trabalhos é apresentado na tabela 2.2.

Kagan et al (1965) empregaram uma técnica de injeção de impulso, entretanto, o método para determinação do coeficiente de dispersão axial através dos dados medidos não foi descrito. Os valores do coeficiente de dispersão axial, obtidos pelas técnicas do estado estacionário e estado transiente, foram superiores em operação em uma única fase do que em operação em duas

fases. A correlação apresentada para o sistema querosene (d) - água (c) no estado estacionário foi:

$$E_c = \left[(1,2 \times 10^5 A^{1,2} f^{1,35}) / (V_d + V_c)^{1,4} \right] \quad \text{cm}^2 / \text{s} \quad 2.29$$

Miyauchi et al (1965) correlacionaram os resultados dos experimentos em ambos os regimes de operação, em única e duas fases, da seguinte forma:

$$E_c = \left[\frac{afH_c}{(1-x_d)} \right] \left[\left(\frac{V_c}{af(1-x_d)} \right) \left(\frac{1}{2\beta_m - (1/N)} \right) + \frac{1}{\beta_m} \right] \quad 2.30$$

onde β_m , que representa o número de estágios perfeitamente misturados em série por compartimento, é dado por:

$$\beta_m = 0,57 \epsilon \left(D_c^2 H_c \right)^{0,33} / d_h \quad 2.31$$

Baird (1974) verificou que os dados tanto para a técnica do estado estacionário e transiente de indicador ácido-base apresentaram resultados consistentes para a operação em uma única fase em uma coluna de pratos recíprocos. Para a operação em duas fases o método do estado transiente não mostrou-se apropriado.

Kim et al (1976) investigaram a influência do material dos pratos para operação em uma única fase em uma coluna de pratos recíprocos e correlacionaram os dados como:

$$\text{Pratos aço inox} \quad E_c = 5,56 a^{1,77} f H_c^{-1,32} \quad \text{cm}^2 / \text{s} \quad 2.32$$

$$\text{Pratos de teflon} \quad E_c = 1,98 a^{1,73} f^{0,96} H_c^{-0,67} \mu_c^{-0,078} \quad \text{cm}^2 / \text{s} \quad 2.33$$

Comparando-se os dados para os pratos de aço inox com os valores obtidos por Baird (1974) verifica-se uma boa concordância dos resultados, sugerindo que o diâmetro da coluna não tem influência na dispersão axial na operação em uma única fase. Para operação em duas fases em regime de emulsão utilizando o sistema querosene (d) - água (c), E_c aumentava levemente com V_d em níveis de agitação baixos, diminuía com V_d em níveis de agitação elevados e para níveis intermediários foi apresentada a seguinte correlação:

$$E_c = 5,62 a^{1,41} f^{0,73} H_c^{-0,88} \quad \text{cm}^2 / \text{s}$$

2.34

Hafez et al (1979) entretanto, verificaram que E_c era maior em uma coluna de pratos recíprocos, de diâmetro igual a 15 cm com pequena área livre, para operação em uma única fase, em níveis de agitação baixos e era influenciado por V_c . Nos experimentos em duas fases, E_c exibiu um máximo na taxa de agitação $Af = 0.5 \text{ cm/s}$. Os efeitos de circulação devido a não uniformidade hidráulica foram descritos, sendo mais significantes em valores de V_d e agitações baixos. Portanto, sugeriu-se que o coeficiente de dispersão axial tenderia a aumentar com o aumento do diâmetro da coluna, devido aos efeitos de circulação.

A influência do scale-up sobre a dispersão axial na fase contínua é ainda incerta. Ruyer et al (1974) não observaram nenhum aumento nos valores de E_c no scale-up de uma coluna de 45 para 600 mm de diâmetro em regime de operação em duas fases. Karr (1986) verificou que para operação em uma única fase em colunas Karr E_c aumenta com $D_c^{0,67}$, por outro lado, Aufderheide et al (1986) verificaram uma grande influência de D_c no scale-up do sistema tolueno (d) - água (c), mas apenas um pequeno aumento para o sistema acetato de butila (d) - água (c), entretanto, aumentos similares foram observados em baixas vazões volumétricas. Garg e Pratt (1981) sugeriram que a redução no desempenho de transferência de massa em colunas pulsadas em consequência do scale-up é devida ao aumento da dispersão axial da fase contínua.

Bensalem (1983, 1985) estudou o efeito da transferência de massa para o sistema tolueno (d) - acetona/água (c) e obteve as seguintes correlações:

Sem transferência de massa

$$E_c = 16,2 (Af + V_c)^{-0,707} (V_d)^{-0,425} (x_d)^{0,523}$$

2.35

d→c

$$E_c = 28,04 (Af)^{0,009} (V_c)^{1,95} (V_d)^{-0,82} (x_d)^{0,555}$$

2.36

c→d

$$E_c = 11,05 (Af)^{-0,223} (V_c)^{0,220} (V_d)^{0,06} (x_d)^{0,473} \quad 2.37$$

Mar e Babb (1959) utilizaram o planejamento fatorial e a análise dimensional e obtiveram a seguinte correlação para a estimativa do coeficiente de dispersão axial da fase contínua:

$$E_c = 0,17 (V_c d_h) \left(\frac{\mu_c}{\rho_c V_c t} \right)^{1,45} \left(\frac{t}{d_h} \right)^{0,70} \left(\frac{H_c}{t} \right)^{0,68} \left(\frac{V_d \rho_c t}{\mu_c} \right)^{0,30} \\ \left(\frac{\gamma \rho_c t}{\mu_c^2} \right)^{0,42} \left(\frac{f \rho_c t^2}{\mu_c} \right)^{0,36} \left(\frac{A}{t} \right)^{0,07} \quad 2.38$$

Sehmel e Babb (1964) verificaram que E_c passa por um máximo quando o comportamento da coluna muda de uma operação em regime de mistura-decantação para uma operação em regime de emulsão. Os autores correlacionaram as seguintes expressões para os dois regimes:

Regime de mistura-decantação

$$E_c = 2,581 \times 10^{-5} [4,18 - 6,973 \times 10^2 V_c (f - f_t) + 1,186 \times 10^{-2} \Delta \rho] \quad m^2 / s \quad 2.39$$

Regime de emulsão

$$E_c = 2,581 \times 10^{-5} [6,97 - 1,939 \times 10^{11} V_c^3 (f - f_t)^2 + 1,037 \times 10^{-2} \Delta \rho \\ - 15,75 A + 26,80 A^2] \quad m^2 / s \quad 2.40$$

onde

$$f_t = 0,667 [-3,373 + 3,883 \times 10 \mu_d \gamma \Delta \rho - \ln(A)] \quad s^{-1} \quad 2.41$$

sendo as unidades no sistema internacional.

Tung e Leucke (1986) tentaram obter uma correlação generalizada para estimativa de E_c em operação em duas fases para o regime de emulsão através dos dados publicados. As expressões obtidas são apresentadas a seguir:

$$E_c = 0,250 \frac{H_c V_c}{\epsilon^{1,30}} \left(\frac{d_h}{H_c} \right)^{0,565} \left(\frac{A_f}{V_c} \right)^{0,606} \quad 2.42$$

para a água como fase contínua, a diâmetro da coluna não foi considerado como significante.

Prvc (1987) em sua tese de doutorado apresentou correlações tanto para o regime de operação em uma única fase quanto para duas fases. As correlações apresentadas foram baseadas na análise dimensional e nos modelos físicos para descrever o comportamento do sistema.

Em contraste com as várias pesquisas da dispersão axial da fase contínua em colunas pulsadas e de pratos recíprocos ainda não é possível estimar com precisão os parâmetros da dispersão axial para os cálculos dos projetos de colunas. As correlações atualmente disponíveis são limitadas para os sistemas, geometria da coluna e faixas de operação particular.

Tabela 2.2 - Estudos da dispersão axial em colunas de extração.

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Técnica de medidas	Observações
Kagan et al (1965)	1 - única fase - água 2 - Querosene (d) água (c) 3 - CCl ₄ (d) água (c)	D _c = 5,6 cm H _c = 5,0 cm d _h = 0,20 cm ε = 0,082 Coluna pulsada	1 - método impulso (sistemas 1 e 2) 2 - estado estacionário (sistemas 1, 2 e 3) traçador azul de metileno	Resultados do método impulso bem maiores que para o método do estado estacionário
Miyuchi et al (1965)	1 - única fase - água 2 - MIBK (d) água (c)	D _c = 3,2 e 5,4 cm H _c = 3,0; 5,0; 7,0 cm d _h = 0,30 cm ε = 0,19 Coluna pulsada	transiente injeção traçador KCl injeção na entrada detecção em um único ponto	1 - apenas operação em emulsão 2 - Para Pe ≤ 8 vezes requerido para alcançar a concentração máxima usada para determinar E. 3 - Para Pe ≥ 10 valor de concentração máximo usado para determinar E
Baird (1974)	1 - única fase - água 2 - querosene (d) água (c)	D _c = 15 cm H _c = 2,73; 5,30 cm d _h = 1,37 cm ε = 0,61 Coluna pratos recíprocos	1 - método estado estacionário com indicador ácido-base (sistemas 1 e 2) 2 - método transiente com indicador ácido-base (sistema 1)	

Tabela 2.2 - continuação

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Técnica de medidas	Observações
Kim et al (1976)	1 - única fase - água 2 - Querosene (d) água (c)	$D_c = 5,08\text{ cm}$ $H_c = 2,54\text{ cm}$ $d_h = 1,43; 1,36\text{ cm}$ $\epsilon = 0,57; 0,49$ pratos aço inox e teflon - Coluna de pratos recíprocos	método transiente indicador ácido-base	
Hafez et al (1979)	1 - única fase - água 2 - querosene (d) água (c)	$D_c = 14,96\text{ cm}$ $H_c = 2,6; 5,2; 7,7\text{ cm}$ $d_h = 1,47\text{ cm}$ $\epsilon = 0,581$ Coluna de pratos recíprocos	1 - método transiente indicador ácido-base 2 - injeção pulso usando NaCl ou NH ₄ Cl	Para o método de injeção em pulso E_c foi determinado usando o método de momentos
Rao et al (1978)	1 - única fase - água 2 - 30% TBP/querossene (d) água (c)	$D_c = 5,08\text{ cm}$ $H_c = 5; 10\text{ cm}$ $d_h = 0,30\text{ cm}$ $\epsilon = 0,23$ Coluna pulsada	técnica injeção transiente, solução fluorescente e traçador KCl	variância experimental das RTD comparadas com as curvas teóricas para determinar E_c
Mar et al (1959)	1 - hexano (d) água (c) 2 - benzeno (d) água (c) 3 - CCl ₄ (d) água (c)	$D_c = 5,08\text{ cm}$ $H_c = 7,6; 15,2\text{ cm}$ $d_h = 0,16; 0,32\text{cm}$ $\epsilon = 0,23$ Coluna pulsada	1 - estado estacionário 2 - injeção impulso, traçador nitrato férrico	E_c foi determinado usando o método de momentos

Tabela 2.2 - continuação

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Técnica de medidas	Observações
Sehmel and Babbl (1964)	1 - hexano (d) água (c) 2 - benzeno (d) água (c) 3 - MIBK (d) água (c)	D _c = 5,0 cm H _c = 5,03 cm d _h = 0,32 cm ε = 0,23 Coluna pulsada		estado estacionário traçador sulfato de cobre
Neibuhr e Vogelpohl (1980)	querosene (d) água (c)	D _c = 15,3 cm H _c = 2,5 cm d _h = 0,3-0,8 cm ε = 0,092-0,18 Coluna pulsada		injeção transiente usando dois pontos de detecção
RamaRao et al (1983)	querosene (d) água (c)	D _c = 5,08 cm H _c = 5; 10 cm d _h = 0,30 cm ε = 0,23 Coluna p. recíprocos		injecção pulso na entrada, detecção na saída. traçador NaCl
Schmidt (1983)	1 - única fase HNO ₃ 2 - 30 % TBP (d) água (c)	D _c = 10 cm H _c = 5 cm d _h = 0,4; 0,5 cm ε = 0,29; 0,146 Coluna pulsada		estudo estacionário
Schmidt (1983)	tolueno (d) acetona-água (c)	D _c = 7,6 cm H _c = 2,54 cm d _h = 1,6 cm ε = 0,58 Coluna pratos recíprocos		transiente um ponto de detecção
				análise de Fourier e domínio do tempo

Tabela 2.2 - continuação

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Técnica de medidas	Observações
Hussain e Slater (1986)	única fase - água	$D_c = 7,6 \text{ cm}$ $H_c = 5-25 \text{ cm}$ $d_h = 0,32-0,65 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,09-0,40$ Coluna pulsada	fase estacionária traçador HCl	
Aufderheide Vogelpohl (1986)	e 1 - tolueno (d) água (c) 2 - acetato butila (d) água (c)	$D_c = 8,0; 22,5 \text{ cm}$ $H_c = 10 \text{ cm}$ $d_h = 0,2 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,22$ Coluna pulsada	injeção transitória usando dois pontos de detecção. traçador sal	
Rouyer et al (1974)	30 % TBP/querosene (d) água (c)	$D_c = 4,5; 60 \text{ cm}$ Coluna p. recíprocos	injeção transitória usando dois pontos de detecção	
Karr e Ramanujam (1986)	1 - única fase água 2 - heptano (d) água (c)	$D_c = 2,54; 50,8 \text{ cm}$ $H_c = 3,02; 5,56 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,584$ Coluna pratos recíprocos	injeção transitória usando dois pontos de detecção traçador cloreto amônio	
Reissinger (1983)	tolueno (d) acetona-água (c) transf. massa c → d	$D_c = 15,0 \text{ cm}$ $H_c = 10 \text{ cm}$ $d_h = 0,2 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,23$ Coluna pratos pulsantes	transiente dois pontos de detecção, usando NaCl como traçador	análise domínio do tempo

Tabela 2.2 - continuação

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Técnica de medidas	Observações
Novotny et al (1970)	única fase - água	$D_c = 5,16 \text{ cm}$ $H_c = 2,5-15 \text{ cm}$ $d_h = 0,15; 0,25; 0,30 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,029-0,146$ Coluna pratos recíprocos	injeção estacionário traçador estado	
Nemecek e Prochazka (1974)	1 - TCE (d) água (c)	$D_c = 5 \text{ cm}$ $H_c = 5-15 \text{ cm}$ $d_h = 0,25; 0,35 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,044-0,192$ Coluna pratos recíprocos	injeção estacionário traçador estado	traçador cromato de potássio

2.2.3 - DIÂMETRO DE GOTA

O conhecimento do diâmetro de gota em equipamentos de extração líquido-líquido é necessário nas etapas de modelamento e dimensionamento. A área interfacial disponível para transferência de massa e o grau de “backmixing” da fase contínua são ambos função do diâmetro de gota.

Observa-se uma distribuição do diâmetro de gotas em colunas agitadas a qual é determinada pelas taxas de coalescência e ruptura. Quando as gotas movem através da coluna elas alcançam um equilíbrio ou uma distribuição de tamanhos no estado estacionário, onde estas taxas são iguais. O diâmetro médio de gotas é geralmente caracterizado pelo diâmetro de Sauter , d_{32} , definido por:

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \quad 2.43$$

Gotas com diâmetros maiores que d_{32} movem mais rapidamente através da coluna, transferindo menos soluto em comparação com gotas de diâmetros menores, as quais residem na coluna por um período de tempo maior. Portanto, a taxa de transferência de massa e a concentração de soluto em qualquer seção transversal da coluna será uma função do diâmetro de gota e a presença de distribuição do diâmetro de gota induz uma redução no desempenho de transferência de massa. Entretanto, em colunas pulsadas a escolha do diâmetro de Sauter para caracterizar a fase dispersa tem apresentado resultados satisfatórios na estimativa do desempenho de transferência de massa como descrito por Garg e Pratt (1982, 1984).

O diâmetro médio de gota depende da geometria do contactor, das propriedades físicas do sistema e do grau de agitação. O aumento da agitação promove uma redução no diâmetro de gota resultando o aumento da transferência de massa, às custas de uma redução na capacidade de carga da coluna (inundação).

A seguir serão apresentados os métodos disponíveis na literatura para estimativa do diâmetro médio de Sauter, d_{32} , em colunas pulsadas.

2.2.3.1 - Estimativa do Diâmetro de Gota

A maioria dos modelos e correlações encontrados na literatura para a estimativa do diâmetro de gotas em colunas de extração líquido-líquido agitadas tem sido baseados na teoria da turbulência isotrópica proposta por Kolmogorov (1949) e estendida por Hinze (1955). Nestes modelos assume-se um campo de escoamento turbulento isotrópico homogêneo , isto é, $v_x' = v_y' = v_z'$. Se o diâmetro de gota é maior que o diâmetro mínimo dos turbilhões, a taxa de ruptura da gota apresenta apenas uma dependência da energia de dissipação por unidade de massa de fluido. As forças dinâmicas devido aos turbilhões tendem a romper as gotas; entretanto, estas são balanceadas pelas forças interfaciais que atuam na redução da energia de superfície. O balanço destas duas forças opostas permite a estimativa do diâmetro máximo estável, d_{max} , da seguinte forma:

$$d_{max} = K_1 \left(\frac{\gamma}{\rho_c} \right)^{0.6} (\psi)^{-0.4} \quad 2.44$$

onde K_1 é uma constante dependente das propriedades físicas do sistema e da fase dispersa e ψ é a potência de dissipação por unidade de massa do fluido.

Jealus e Johnson (1955), desconsiderando a pressão recuperada quando o fluido é pulsado através dos pratos perfurados, derivaram a seguinte expressão para a potência dissipada por unidade de massa de fluido em colunas pulsadas:

$$\Psi_J = \left[\left(\frac{N(1-\varepsilon^2)}{2\varepsilon^2 C_0^2 L} \right) \left(\frac{dA}{dt} \right)^2 \right] \left| \frac{dA}{dt} \right| \quad 2.45$$

Para pulsação senoidal Thornton (1957) reduziu a expressão anterior para:

$$\Psi_T = \left[\frac{\pi^2 N(1-\varepsilon^2)(fA)^3}{2\varepsilon^2 C_0^2 L} \right] \quad 2.46$$

Miyauchi e Oya (1965) apresentaram uma expressão similar considerando a pressão recuperada:

$$\Psi_M = \frac{\gamma_c}{\beta} \frac{(af)^3}{H_c} \quad 2.47$$

onde

$$\gamma_c = \frac{5\pi^2}{6\sqrt{2}} \left(\frac{1 + \left(\frac{H_c}{L} \right)}{C_0} \right) \quad 2.48$$

Para uma coluna pulsada particular e um sistema bifásico a expressão acima para ψ reduz a:

$$\psi = K_2 (Af)^3 \quad 2.49$$

e substituindo 2.49 em 2.45 tem-se;

$$d_{max} = K_3 (Af)^{-1.2} \quad 2.50$$

Em sistemas bem agitados, na ausência de transferência de massa, a relação de d_{32} e d_{max} é constante, assim a teoria de escoamento isotrópico prediz:

$$d_{32} = K_4 (Af)^{-1.2} \quad 2.51$$

Na tabela 2.3 estão sumarizados os resultados dos trabalhos relativos a estimativa do d_{32} em colunas pulsadas e de pratos recíprocos. Estes dados indicam duas regiões distintas para o comportamento do diâmetro de gota.

Em altas taxas de pulsação, correspondente a altas taxas de dissipação de energia, a dependência de d_{32} está em concordância com a equação 2.51 (Miyauchi e Oya, 1965; Baird e Lane, 1973; Hafez et al, 1974; Khermangkorn et al, 1977; Boyadzhiev e Spassov, 1982; RamaRao et al, 1983). A constante K_4 depende da posição da coluna, isto é, N, quando o diâmetro de equilíbrio não é inicialmente atingido, e do equipamento particular a ser usado (Khermangkorn et al, 1977).

Boyadzhiev e Spassov (1982) propuseram uma correlação que considerava o efeito da geometria da coluna e das propriedades físicas do sistema e estimava d_{32} com erro de $\pm 20\%$.

Em valores de velocidade de pulsação baixos a dependência de d_{32} com (Af) não concorda com a equação 2.51 (Kagan et al, 1965; Miyauchi e Oya, 1965; Baird e Lane, 1973; Hafez et al, 1974) sendo o mecanismo de quebra da gota alterado. Kagan et al (1965) demonstraram que $d_{32} \propto (Af)^{0.3}$, Miyauchi e Oya (1965) sugeriram que o expoente muda gradualmente de -1,2 para -0,6 e Hafez et al (1974) determinaram um expoente de -0,34.

Baird e lane (1973) tentaram relacionar as duas regiões do comportamento do diâmetro de gota, usando a sugestão de Calderbank (1960) para expressar a potência dissipada por unidade de volume da fase como:

$$\Psi' = \Psi_1 + \Psi_2 \quad 2.52$$

onde

$$\Psi_1 = \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{(1-\epsilon^2)}{2H_c C_0^2 \epsilon^2} \right) (Af)^3 \bar{\rho} \quad 2.53$$

e

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= V_s g x_d \Delta \rho \\ &= g \Delta \rho \left[V_d + \frac{(x_d V_c)}{(1-x_d)} \right] \end{aligned} \quad 2.54$$

A equação 2.54 representa a potência dissipada devido ao escoamento gravitacional e é igual ao produto da velocidade relativa e a massa líquida da fase dispersa por unidade de massa das fases, enquanto a equação 2.53 representa a potência dissipada devido a turbulência gerada pelas pulsações. A correlação resultante foi:

$$d_{32} = 0.357 \left(\frac{\gamma}{\rho_c} \right)^{0.6} (\psi')^{-0.4} \quad 2.55$$

a qual apresentou uma aproximação entre os valores observados e estimados para baixas velocidades de pulsação; entretanto, permaneceu uma discrepância significativa. Baird e Lane (1973) sugeriram que para baixas velocidades de pulsação as gotas são quebradas por colisões

com os pratos e assim o diâmetro de gota será fortemente dependente da geometria do equipamento.

Um modelo alternativo para estimativa de d_{32} foi proposto por Pietzsch e Pilhofer (1984). As condições de escoamento nas vizinhanças dos pratos foram assumidas como jatos formados quando a fase contínua escoa através dos furos com dois turbilhões formados entre jatos adjacentes, figura 2.10.

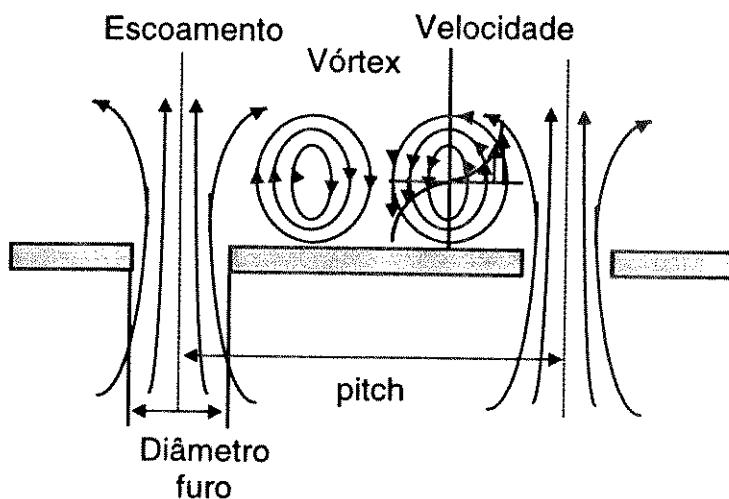


Figura 2.10 - Modelo de escoamento após os pratos

A velocidade no centro dos turbilhões é nula. Como as gotas são distribuídas igualmente na seção transversal da coluna uma grande percentagem das gotas deixam as regiões de alta velocidade e migram para zonas mortas. As forças que atuam sobre as gotas, quando elas migram, são assumidas como determinantes do diâmetro de gota. As forças que atuam sobre estas gotas, assumindo-se uma forma esférica, são:

$$\text{Força de empuxo} \quad F_B = (\pi/6)g\Delta\rho d_{32}^3 \quad 2.56$$

$$\text{Força inercial} \quad F_I = (\pi/6)\rho_d bd_{32}^3 \quad 2.57$$

$$\text{Força de arraste} \quad F_D = (\pi/8)C_D\rho_c v_{dr}^2 d_{32}^2 \quad 2.58$$

$$\text{Força tensão interfacial} \quad F_T = \pi\gamma d_{32} \quad 2.59$$

O balanço destas forças permite a estimativa do diâmetro médio de Sauter:

$$d_{32} = \left[\left(6\gamma/\lambda_1 \right) + \left(9\lambda_2/64 \right) \right]^{0.5} - \left(3/8 \right) \lambda_2 \quad 2.60$$

onde

$$\lambda_1 = \Delta\rho g + b\rho_d \quad 2.61$$

$$\lambda_2 = \left(C_D v_{dr}^2 \rho_c \right) / \lambda_1 \quad 2.62$$

O cálculo de d_{32} utilizando a equação 2.60 requer uma solução iterativa e um método para o cálculo de v_{dr} , C_D e b .

A velocidade da gota é assumida como:

$$v_{dr} = \left[(2Af)/(0.6\epsilon) \right] + v_\infty \quad 2.63$$

onde o primeiro termo representa a velocidade média da fase contínua através dos furos durante meio ciclo (negligenciando a velocidade linear da fase contínua que é pequena em relação a $2Af$). A velocidade terminal da gota, v_∞ , é obtida pela correlação de Hu e Kinter (1955).

O coeficiente de arraste é dado por:

$$C_D = 4Ar / \left(3Re_\infty^2 \right) \quad 2.64$$

A desaceleração, b , é obtida assumindo que uma gota viajando na velocidade, v_{dr} , em uma região de alta velocidade, é desacelerada para uma velocidade nula numa distância igual a metade do espaçamento entre furos adjacentes:

$$b = v_{dr}^2 / z_p \quad 2.65$$

onde $z_p = \left[0.9065 \left(d_h^2 / \epsilon \right) \right]^{0.5}$ 2.66

Este modelo para estimativa de d_{32} apresenta uma vantagem sobre o modelo de turbulência isotrópica e assim pode ser aplicado para todos os sistemas. Os autores compararam a estimativa do modelo com os resultados de Miyauchi e Oya (1965), Khemangkorn et al (1977),

Baird e Lane (1973) e Hafez et al (1974) e verificou-se que o modelo prediz todos os dados dentro de uma faixa de erro de $\pm 30\%$.

Vassallo et al (1983) apresentaram o efeito do holdup da fase dispersa sobre d_{32} em colunas de pratos pulsados que foi consistente com as observações feitas em outros sistemas agitados. Doulah (1975) propôs que em valores elevados do holdup da fase dispersa em sistemas agitados:

$$d_{32} = d_{32}'(1 + K_5 x_d) \quad 2.67$$

onde d_{32}' é o diâmetro de gota obtido por dispersões diluídas sob condições de agitação iguais.

Delichatsios e Probstein (1976) sugeriram que o aumento de d_{32} observado com o aumento de x_d em sistemas agitados é devido principalmente a taxas de coalescência das gotas, como resultado do aumento das colisões com gotas nas vizinhanças.

Em geral, poucos autores tem incluído o efeito do holdup da fase dispersa nos modelos para estimativa de d_{32} em colunas pulsadas e de pratos recíprocos. Entretanto, pode-se assumir que a percentagem de variação de d_{32} com o holdup está dentro da faixa de erro das correlações disponíveis como mostrado nos resultados apresentados por Vassallo et al (1983), onde apenas um pequeno efeito do holdup foi observado.

Prvic (1987) em sua tese de doutorado avaliou as correlações existentes na literatura para estimativa de d_{32} e selecionou as correlações de Pietzsch e Pilhofer (1984), tendo em vista que estas tem uma faixa de aplicabilidade maior que as correlações baseadas na teoria da turbulência isotrópica. Prvic (1987) verificou que Pietzsch e Pilhofer (1984) utilizaram a velocidade relativa da gota na equação que representa a força de arraste:

$$F_D = (\pi/8) C_D \rho_c v_{dr}^2 d_{32}^2 \quad 2.68$$

O termo da velocidade na equação da força de arraste deveria ser a velocidade relativa da corrente livre em relação a gota. Como tanto as gotas e a fase contínua são pulsadas, a velocidade relativa da corrente livre em relação a gota é a velocidade terminal da gota e assim a equação 2.58 deveria ser:

$$F_D = (\pi/8) C_D \rho_c v_\infty^2 d_{32}^2 \quad 2.69$$

Portanto, a equação 2.60 pode ser reescrita como:

$$d_{32} = \left[(6\gamma/\lambda_1) + (9\lambda_3/64) \right]^{0.5} - (3/8)\lambda_3 \quad 2.70$$

onde

$$\lambda_3 = \left[(C_D v_\infty^2 \rho_c) / \lambda_1 \right] \quad 2.71$$

Após as modificações realizadas, Prvic (1987) comparou os valores estimados de d_{32} com outras correlações verificando um ajuste dentro de uma faixa de erro de $\pm 40\%$.

Kumar e Hartland (1986) desenvolveram uma correlação generalizada para estimativa de d_{32} para todos os regimes de operação. Esta correlação foi obtida empiricamente através dos dados de d_{32} disponíveis na literatura e foi apresentada da seguinte forma:

$$d_{32} = 1.35 \epsilon^{0.40} \left(\frac{\gamma}{\Delta \rho g} \right)^{0.5} \left[H_c \left(\frac{\rho_w g}{\sigma_w} \right)^{0.5} \right]^{0.18} \left[\mu_d \left(\frac{g}{\rho_w \sigma_w^3} \right)^{0.25} \right]^{0.14} \left(\frac{\gamma}{\sigma_w} \right)^{0.06} \quad 2.72$$

$$\left(0.23 + \exp \left[(-29.66 A f^2) / (g \epsilon) \right] \right)$$

O desvio médio dos valores de d_{32} estimados é de $\pm 11,3\%$. As quantidades de referência ρ_w e σ_w foram introduzidas para possibilitar a adição de dois grupos adimensionais na correlação, entretanto, eles não têm nenhum significado físico.

Lorenz et al (1990) no estudo em uma coluna pulsada, apresentaram a dependência do diâmetro de gota em função da intensidade de pulsação, geometria dos pratos e o sistema líquido-líquido. Os autores observaram que o diâmetro de gota decresce com o aumento da intensidade de pulsação, redução da tensão interfacial e diâmetro dos furos dos pratos, entretanto, mostrou-se independente do diâmetro da coluna, espaçamento entre os pratos e vazão de alimentação.

Steiner et al (1994) observaram que da mesma forma que a fração de retenção da fase dispersa, a direção de transferência de massa exerce uma influência importante sobre o diâmetro de gota. Os autores utilizaram a equação proposta por Kumar e Hartland (1986) para correlacionar os dados do sistema estudado na forma:

$$d_{32} = k_3 \varepsilon^{0.4} \left[0,23 + \exp\left(\frac{k_4 A f^2}{\varepsilon g}\right) \right] \quad 2.73$$

onde, $k_3 = 0,00398$ $k_4 = -11,84$

as constantes da equação original foram otimizadas e a correlação proposta apresentou um ajuste satisfatório dos dados experimentais.

Silva et al (1997) estudaram o sistema D2EHPA/H₂O - HCl e determinaram experimentalmente o diâmetro de gota do sistema em função das condições operacionais de uma coluna pulsada através do método fotográfico padrão. Os autores avaliaram várias correlações presentes na literatura e verificaram que os dados experimentais ajustaram satisfatoriamente na correlação proposta por Kumar e Hartland (1986), apresentando um erro em torno de 10 %.

Tabela 2.3 - Estimativa do d_{32} em Colunas pulsadas e de pratos recíprocos

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Miyauchi e Oya (1965)	Água (c) MIBK (d) $\mu_d = 0,554 \text{ cP}$ $\gamma = 10,3 \text{ dyn/cm}$ $\Delta\rho = 204 \text{ g/cc}$	$D_c = 5,4 \text{ cm}$ $H_c = 3,0 ; 5,0 ; 7,0 \text{ cm}$ $d_h = 0,3 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,19$ $V_d = 0,043 \text{ cm/s}$ Coluna pulsada	Para $(af/H_c)^{0,33} > 1,2$ $d_{32} = 0,081(af/H_c)^{0,33}$ (sistema cgs)	Indica que para $(af/H_c)^{0,33} < 1,2$ o expoente varia gradualmente de -1,2 para -0,6
Kagan et al (1965)	1. Água (c) Querosene (d) 2. Água (c) CCl_4 (d)	$D_c = 5,6 \text{ cm}$ $H_c = 5,0 \text{ cm}$ $d_h = 0,2 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,082$ Coluna pulsada	$d_{32} = 0,92[\gamma(\rho_cg)]^{0,5}$ $Re_K^{-0,1} Fr_K^{-0,1} N_s^{-0,11}$ (SI) $Re_K = Af d_{32} \rho_e / \mu_e$ $Fr_K = (Af)^2 / (gd_{32})$	Valor máximo de (Af) usado foi 1,08 cm/s Valor máximo de N_s foi 81
RamaRao et al (1983)	Água (c) Querosene (d) $\rho_d = 0,80 \text{ g/cc}$	$D_c = 15,3 \text{ cm}$ $H_c = 5,0 \text{ cm}$ $d_h = 0,5 \text{ cm}$ $\varepsilon = 0,125$ Coluna pratos recíprocos	$d_{32} = 0,45(Af)^{-1,2}$ (cgs)	N_s (max) = 18 observou-se que d_{32} era independente da velocidade da fase

Tabela 2.3 - (continuação)

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Baird e Lane (1973)	1. Água (d) Querosene (c) $\mu_c = 1,07 \text{ cP}$ $\rho_c = 0,805 \text{ g/cc}$ $\gamma = 28,2 \text{ dyn/cm}$ 2. Água (d) MIBK (c) $\mu_c = 0,825 \text{ cP}$ $\rho_c = 0,816 \text{ g/cc}$ $\gamma = 8,7 \text{ dyn/cm}$	$D_c = 5,08 \text{ cm}$ $H_c = 2,86 \text{ cm}$ $d_h = 1,27 \text{ cm}$ $\epsilon = 0,55$ $V_d = 0,043 \text{ cm/s}$ Coluna pratos recíprocos com pratos de teflon	$d_{32} = 1,16(Af)^{-1,2}$ Sistema 1 e $Af > 4 \text{ cm/s}$ $d_{32} = 0,081(\alpha f/H_c)^{0,33}$ Sistema 2 e $Af > 4 \text{ cm/s}$ $d_{32} = 0,57(Af)^{-1,2}$ Para (Af) geral: $d_{32} = \frac{0,357\gamma^{0,6}}{\rho_c^{0,2}(\psi_1 + \psi_2)^{0,4}}$ (sistema cgs)	d_{32} medido entre 30 - 40 cm acima do prato no fundo. ψ_1 e ψ_2 definidos pela equação 10 e 11 respectivamente.
Hafez et al (1974)	Água (c) Tricloroetileno (d) $\mu_d = 0,54 \text{ cP}$ $\rho_d = 1,46 \text{ g/cc}$ $\gamma = 31,2 \text{ dyn/cm}$	$D_c = 5,0 ; 8,5 \text{ cm}$ $H_c = 5,0 ; 7,5 ; 10,0 ; 15,0 \text{ cm}$ $d_h = 0,25 ; 0,35 \text{ cm}$ $\epsilon = 0,044 ; 0,089 ; 0,192$ $V_d = 0,043 \text{ cm/s}$ Coluna pratos recíprocos	$\text{Para } (2af/\epsilon^{0,67}) < 9,0$ $d_{32} = 0,28 H_c^{0,11}$ $(2af/\epsilon^{0,67})^{-0,34}$ $\text{Para } (2af/\epsilon^{0,67}) > 9,0$ $d_{32} = 0,29 (\gamma/\rho_c)^{0,6}$ $(2af/\epsilon^{0,67})^{-1,2}$	(unidade cgs) $(2af/\epsilon^{0,67})$ válido > 1 cm/s $L = 200 \text{ cm}$

Tabela 2.3 - (continuação)

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Khemangkon et al (1977)	Água (c) CCl ₄ (d) Iodine (sólido) $\rho_d = 1,59 \text{ g/cc}$ $\gamma = 45,0 \text{ dyn/cm}$	D _c = 5,0 cm H _c = 5,0 cm d _h = 0,2 cm $\epsilon = 0,188$ Coluna pulsada	$d_{32} = C_1 a^{-1,0} f^{1,24} N_s^{-0,21}$ $C_1 = 0,51 - 0,54 c \rightarrow d$ $C_1 = 0,49 \quad d \rightarrow c$ Para $d \rightarrow c$ $d_{32} = 0,37 (af)^{-1,2}$ (sistema cgs)	af > 3 cm/s $N_s (\max) = 20$
Boyadzhiev e Spassov (1982)	Água (c) Mistura equívolumétrica Querosene e CCl ₄ (d) $\rho_d = 1,180 \text{ g/cc}$ $\gamma = 34,0 \text{ dyn/cm}$	D _c = 5,0 cm H _c = 5,0 cm d _h = 0,2 cm $\epsilon = 0,0,198$ Coluna pulsada	Para $\rho_c (Af)^3 / (2\epsilon^2) > 0,48 \text{ Kg/s}^3$ $\epsilon N_s = 17$ $d_{32} = 0,57 (\gamma p_c)^{0,6}$ $[\epsilon^{0,8} d_h^{0,4} / (Af)]^{1,2}$ (unidade SI)	$N_s (\max) = 21$ Observado que a vazão das fases não influência d ₃₂ se $(V_d + V_c) \ll Af$

Tabela 2.3 - (continuação)

Referência	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Vassallo et al (1983)	2M HNO ₃ (c) 30% (volume) Querosene (d)	D _c = 7,2 cm H _c = 5,0 cm d _h = 0,32 cm ε = 0,23 ρ _c = 1.057 g/cc μ _c = 1,07 cP ρ _d = 0,831 g/cc μ _d = 1,92 cP γ = 10,3 dyn/cm	$d_{32} = 8,36 \times 10^{-5}$ $[(Af)^{0,87} (1-x_d)^{-0,36}]^{0,60}$ (sistema SI)	11,25 < (Af) < 30 mm/s N _s (max) = 63 Af = 1,2 cm/s x _d = 0,1 d ₃₂ = 0,861 mm Af = 1,2 cm/s x _d = 0,2 d ₃₂ = 0,883 mm Af = 2,5 cm/s x _d = 0,1 d ₃₂ = 0,587 mm Af = 2,5 cm/s x _d = 0,2 d ₃₂ = 0,602mm

2.2.4 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA - HOLDUP

A transferência de massa entre as fases líquidas em escoamento numa coluna de extração, depende, dentre outros fatores, da área interfacial de contato entre as fases contínua e dispersa. A área interfacial, por sua vez, está relacionada com a distribuição do tamanho de gotas e com o fração de retenção da fase dispersa que acontece no interior da coluna. O holdup da fase dispersa é expresso pela fração volumétrica da fase dispersa contida no volume total da coluna, e portanto representa um parâmetro de grande importância no dimensionamento de colunas de extração líquido-líquido, pois influencia diretamente o transporte de massa entre as fases.

A maioria dos trabalhos publicados sobre o holdup da fase dispersa se resume na apresentação de modelos ou correlações empíricas, para a determinação do holdup da fase dispersa e da velocidade característica. As correlações normalmente são obtidas para faixas ou regiões definidas que representam comportamentos distintos para a operação destas colunas.

A literatura classifica a fração de retenção da fase dispersa como sendo a fração volumétrica desta fase retida no interior de um equipamento. Esta fração pode ser representada pela seguinte expressão:

$$x_d = \frac{\text{volume da fase dispersa}}{\text{volume efetivo da coluna}} \quad 2.74$$

Os modelos e correlações atualmente disponíveis para estimativa do holdup da fase dispersa em colunas pulsadas e de pratos recíprocos estão apresentados na tabela 2.4.

Griffith et al (1952) foram os primeiros autores a sugerirem uma correlação para o holdup da fase dispersa em colunas pulsadas. A correlação proposta por estes autores, válida somente para a região de mistura-decantação, foi obtida a partir da consideração de que o volume da fase dispersa que ingressa em cada estágio da coluna é igual ao volume transportado pelo pulso, por unidade de tempo. Assim, de acordo com Griffith et al (1952), o holdup da fase dispersa pode ser expresso da seguinte forma:

$$x_d = \frac{V_d}{(H_c f)} \quad 2.75$$

Como a região de mistura-decantação é considerada de pouco interesse industrial pouco autores tem estudado o holdup da fase dispersa neste regime.

Para a região de emulsão Thornton (1957) desenvolveu uma correlação baseada no conceito de velocidade característica da gota proposto por Gayler e Pratt (1951) em colunas de recheio. O modelo teórico é desenvolvido a partir da equação da velocidade relativa (slip velocity), equação 2.4.3, e assume que o movimento ascendente das gotas está dentro da região da lei de Stokes. A velocidade característica da gota, representa o limite da velocidade relativa da gota em relação a fase contínua. Assim,

$$V_s = \frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = \bar{V}_0(1-x_d) \quad 2.76$$

onde \bar{V}_0 é dada pela equação 2.4. Diferenciando a equação 2.76 e rearranjando

$$\frac{dV_c}{dx_d} = \frac{dV_d}{dx_d} = 0$$

no ponto de inundação, Thornton (1957) apresentou a seguinte expressão:

$$(V_d)_f = 2\bar{V}_0(x_d)_f^2(1-(x_d)_f) \quad 2.77$$

onde $(x_d)_f$ é dado pela equação 2.5. Assim, através da medida do ponto de inundação, \bar{V}_0 pode ser determinada plotando $(V_d)_f$ versus $(x_d)_f^2(1-(x_d)_f)$, usando os valores de $(x_d)_f$ calculados pela equação 2.5. Este método não é muito preciso devido as dificuldades na determinação do ponto de inundação em colunas pulsadas.

Vassallo et al (1983) correlacionaram os dados do sistema TBP-HNO₃ numa forma modificada da equação 2.76, como apresentado a seguir:

$$V_s = \frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = 6,19 \times 10^{-4} (A_f)^{-0,87} (1-x_d)^{0,64} \quad 2.78$$

Schmidt (1983) utilizou a correlação de Thornton (1957) para o sistema TBP-HNO₃ modificando a constante na correlação que estima o valor da velocidade característica.

Batey et al (1986) propuseram que para colunas pulsadas a velocidade relativa deveria ser escrita como:

$$\frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = (1-\epsilon') \bar{V}_0 (1-x_d) \quad 2.79$$

onde a correção $(1-x_d)$ pode ser considerada como uma correção empírica para as velocidades relativas das duas fases para valores finitos de holdup. Nestes estudos V_0 mostrou-se independente do holdup, entretanto, a dependência de (f_A) foi diferente para dois diferentes sistemas de extração estudados.

Niebuhr e Vogelpohl (1980) utilizaram a expressão:

$$V_s = \frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = \bar{V}_0 (1-x_d)^m \quad 2.80$$

para correlacionar seus dados em colunas pulsadas, onde

$$m = 4,6 - 0,13 \ln(Ar) \quad 2.81$$

O modelo teórico proposto por Baird e Shen (1984) introduz o termo V^* (equação 2.16) que é análogo a velocidade característica. Os autores mostraram que os valores do holdup e ponto de inundação estimados por suas correlações foram inferiores aos estimados pela correlação de Thornton (1957).

A Correlação de Bell e Babb (1969) requer a determinação de quatro constantes. A constante C_4 , representa o ponto mínimo na curva do holdup e é usado para definir a transição do comportamento do tipo mistura-decantação e emulsão. Niebuhr e Vogelpohl (1980) verificaram que este método foi apropriado para estimativa do holdup para o sistema tolueno-água, reajustando as constantes em seus dados.

A correlação proposta por Kumar e Hartland (1983) requer o cálculo do parâmetro E . Se $E \geq 0,05$ utiliza-se a equação para o regime de emulsão. Se $E \leq 0,05$ o holdup é calculado pelas equações de mistura-decantação e dispersão, a equação que apresentar o maior valor estimado é utilizada para estimar o holdup e o regime de operação.

Haverland et al (1987) apresentaram uma correlação considerando a existência de um gradiente axial da fração da fase dispersa ocorrendo no volume entre dois pratos , tendo em vista que a fase dispersa tende a concentrar-se abaixo dos pratos durante o pulso. Os autores observaram um ajuste satisfatório entre os resultados experimentais e os estimados.

Lorenz et al (1990) estudaram a influência dos parâmetros geométricos e condições operacionais sobre a fração de retenção da fase dispersa em uma coluna pulsada, entretanto os autores não apresentaram correlações sobre os resultados obtidos.

A correlação proposta por Steiner et al (1994) baseou-se na correlação apresentada por Kumar e Hartland (1988) e tem a forma:

$$x_d = k \cdot \exp[k_2(Af - (Af)_m)] \gamma_{od}^{0,86} (\gamma_{oc} + \gamma_{od})^{0,28} k_3 \epsilon^{-0,56} H_c^{-0,56} \quad 2.82$$

onde

$$(Af)_m = 9,69 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\gamma \cdot \Delta \rho^{\frac{1}{4}} \cdot \epsilon}{\mu_d^{\frac{3}{4}}} \right)^{0,33} \quad 2.83$$

$$k_3 = \Delta \rho^{-0,30} \cdot \rho_d^{-0,93} \cdot \mu_d^{0,77} \quad 2.84$$

Os valores das constantes k_1 e k_2 são parâmetros empíricos dependentes apenas da direção de transferência de massa.

Tabela 2.4 - Modelos e correlações para o holdup da fase dispersa

Referências	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Griffiths et al (1957)	Quaisquer	$X_d = V_d/(H_f)$		válido somente para regime de mistura-decantação
Thornton (1957)	água (c) - tolueno, acetato de butila, acetato de etila, isooctano (d)	$D_c = 7,5 \text{ cm}$ $H_c = 1,27; 2,54; 5,08;$ $d_h = 0,16; 0,32; \text{cm}$ $\epsilon = 0,13; 0,17; 0,25;$ $0,39; 0,62$ $N_s = 12; 18; 23; 35; 69$ Coluna pulsada	$\frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = \bar{V}_0 (1-x_d)$ onde \bar{V}_0 é dada pela equação 2.1.4	\bar{V}_0 foi correlacionada utilizando dados do ponto de inundação válido somente para regime de emulsão semi-empírico
Miyauchi e Oya ((1965))	água (c) MIBK (d)	$D_c = 5,4 \text{ cm}$ $H_c = 3,0; 5,0; 7,0 \text{ cm}$ $d_h = 0,3 \text{ cm}$ $\epsilon = 0,19$ Coluna pulsada	$x_d = 0,66 \Psi_M^{0,84} V_d^{0,67}$ se $\Psi_M < 0,21$ $x_d = 6,32 \Psi_M^{2,4} V_d^{0,67}$ se $\Psi_M > 0,21$	Utilizou dados obtidos por outros autores. Verificou que a correlação de Thornton (1957) não é precisa para $\Psi_M > 0,21$
Baird e Shen (1984)	água (c) querosene (d)	$D_c = 5,08 \text{ cm}$ $H_c = 2,7 \text{ cm}$ $d_h = 1,35 \text{ cm}$ $\epsilon = 0,57$ $N_s = 55$ Coluna pulsada	$\frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = \frac{V^*(1-x_d)}{x_d^{1/3}}$ onde V^* definida pela equação 2.1.16	válida somente para regime de emulsão semi-empírica

Tabela 2.4 - continuação

Referências	Sistema	Resultados	Observações
Kumar e Hartland (1983)	todos os dados de outros trabalhos	$E \geq 0,05$ regime de emulsão $x_d = 3,73 \times 10^{-3} [(Af)^4 \rho_c / (g\gamma)]^{0,62} [V_d^4 \rho_c / g\gamma]^{0,31}$ $(1+R)^{0,45} (\Delta\rho/\rho_c)^{-2,20}$ $[\mu_d^4 g / (\rho_c \gamma^3)]^{-0,29}$	correlação empírica

Tabela 2.4 - continuação

Referências	Sistema	Detalhes da coluna	Resultados	Observações
Bell e Babb (1969)	água (c) - MIBK/n-hexano (d)	D _c = 5,1 cm H _c = 5,6 cm d _h = 0,32; cm ε = 0,23 N _s = 27 Coluna pulsada	x _d = V _d $\left(C_1 + (C_2 + C_3 Y_c)(Af - C_4)^2 \right)$	válida para toda faixa de Af C ₄ representa a velocidade do pulso no qual o regime muda de mistura-decantação para emulsão C ₁ e C ₄ depende das propriedades físicas C ₂ e C ₃ depende da geometria do equipamento C ₁ → C ₄ constantes

2.2.5 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os estudos de transferência de massa apresentados na literatura normalmente contemplam a avaliação do desempenho de colunas de extração com relação ao transporte de um determinado soluto em ter as duas correntes líquidas. Este desempenho, geralmente, é avaliado em função do coeficiente de transferência de massa, k, o número de unidades de transferência, NUT, a altura equivalente de estágios teóricos, HETS, a altura de unidades de transferência, HTU, ou medidas da eficiência de separação, λ .

Sege e Woodfield (1954) estudaram o sistema $\text{HNO}_3/\text{TBP/nitrato de uranila}$ em colunas pulsadas de 76, 203 e 597 mm de diâmetro. Os autores não verificaram uma diferença significativa no desempenho de transferência de massa nas duas colunas menores. Entretanto, para a coluna de maior diâmetro observou-se um valor do HTU quatro vezes maior. Este aumento foi atribuído à formação de canais de escoamento em algumas partes da coluna. O melhor desempenho da coluna de maior diâmetro foi alcançado pela introdução de pratos do tipo "louver" em pontos selecionados da coluna.

Thornton (1957) estudou o desempenho de uma coluna pulsada de 76 mm de diâmetro, no regime de emulsão, usando os sistemas tolueno (d)/acetona-água (c) e acetato de butila (d)/acetona-água (c) e correlacionaram os dados na forma:

$$\frac{HTU}{\left(\frac{\mu_c^2}{g \cdot \rho_c^2}\right)^{\frac{1}{3}}} = K \left[\frac{\mu_c \cdot g}{V_0^3 \cdot (1-x_d)^3 \cdot \rho_c} \right]^{\frac{2m}{3}} \left[\frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right]^{\frac{2(m-1)}{3}} \left[\frac{V_c^3 \cdot \rho_c}{g \cdot \mu_c \cdot x_d^3} \right]^{\frac{1}{3}} \left[\frac{V_d}{V_c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 2.85$$

onde,

$$k = 3 \times 10^3 \text{ (tolueno)}$$

$$k = 1,3 \times 10^3 \text{ (acetato de butila)}$$

$$m = 0,5 \text{ (c} \rightarrow \text{d)}$$

$$m = 0,25 \text{ (d} \rightarrow \text{c)}$$

O sistema tolueno (d)/ acetona-água (c) também foi estudado por Logsdail e Thornton (1957) em colunas de diâmetros de 152, 229 e 305 mm. Os autores observaram uma redução no desempenho das colunas com o aumento do diâmetro. O HTU foi expresso como na equação 2.85 com o termo adicional $\exp[(D'_c - D_c)/2]$. Entretanto Logsdail e Slater (1983) sugeriram que este termo de correção superestimava a redução do desempenho de transferência de massa para colunas de diâmetros maiores que 300 mm.

Smoot et al (1959) avaliaram os dados de transferência de massa disponíveis na literatura e apresentaram a seguinte correlação para estimativa do HTU:

$$HTU = 10,4 \frac{V_c^{0,539} D_c^{0,32} H_c^{0,68} \gamma^{0,099} \Delta \rho^{1,04}}{D_v^{0,865} \left(\frac{f \cdot A}{\varepsilon} \right)^{0,43} d_h^{0,43} \rho_d^{2,34} \mu_d^{3,27} V_d^{0,64}} \quad 2.86$$

a validade desta equação é restrita aos sistemas onde a transferência do soluto ocorre a partir da fase dispersa para a fase contínua e de sistemas onde a maior resistência da transferência é a fase dispersa.

Eguchi e Nagata (1959) apresentaram uma correlação para a região de mistura-decantação utilizando o sistema MIBK (d) /ácido acético-água (c) sob a forma:

$$(HTU)_{oc} = \sqrt{\frac{V_c}{0,0019 \cdot V_d^{0,5} (A.f)^{0,2}}} \quad 2.87$$

Smoot e Babb (1962) descreveram um método para avaliação da transferência de massa em colunas pulsadas e através de modelagem matemática, os autores apresentaram a seguinte correlação empírica para o cálculo do HTU:

$$\frac{HTU}{H_c} = 504 \left[\frac{f \cdot A \cdot d_h \cdot \rho_d}{V_d} \right]^{-0,40} \left[\frac{V_c}{f \cdot A} \right]^{0,43} \left[\frac{V_c}{V_d} \right]^{0,56} \left[\frac{d_h}{H_c} \right]^{0,62} \quad 2.88$$

Rouyer et al (1974) estudaram o sistema TBP/HNO₃-nitrato de uranila em colunas pulsadas de diâmetro de 50, 100 e 150 mm e não observaram variações do desempenho de transferência de massa.

Clappier et al (1983, 1984) entretanto, determinaram valores de HETS de 0,7 para uma coluna pulsada de 2 m de diâmetro e um valor de HETS de 0,3 para uma coluna de 1 m de diâmetro,

no reprocessamento do urânio. Logsdail e Slater (1983) atribuíram estas discrepâncias aos efeitos de "scale-up" sobre o desempenho das colunas, devido às variações do comportamento de diferentes sistemas químicos e efeitos da mistura axial. Eiben et al (1986) observaram que o desempenho da coluna era fortemente influenciado por uma mistura axial insuficiente, devido às propriedades físicas do sistema, bem como da geometria e condições operacionais da coluna.

Shen et al (1985) estudaram o efeito da transferência de massa para o sistema querosene (d)/ácido butírico-água (c) e observaram valores elevados do HTU como resultado de um forte coalescência.

A avaliação do desempenho na transferência de massa utilizando a eficiência de separação foi primeiramente apresentada por Murphree (1925). A correlação adotada pelo autor define a eficiência de separação, λ , através de uma relação em que são comparadas as frações de soluto, de entrada e saída, para uma determinada fase, com as composições de equilíbrio do sistema utilizado. O modelo proposto por Murphree (1925) pode ser expresso da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{x_f - x_r}{x_f - x_e} \quad ou \quad \lambda = \frac{y_e - y_f}{y_e - y_f} \quad 2.89$$

Assim, quanto mais próximas das concentrações de equilíbrio forem as concentrações de saída (de extrato ou de refinado), melhores valores de eficiência são obtidos para a operação.

Kawase (1990) apresentou uma outra correlação para a eficiência de separação. Esta correlação é bem mais simples que a proposta por Murphree (1925), visto que, para a sua utilização, não são necessários os dados de equilíbrio do sistema e é descrita da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{x_f - x_r}{x_f} \quad 2.90$$

sendo a eficiência interpretada como a fração de recuperação de soluto na corrente do extrato.

Coimbra (1990) comparou os dados de eficiência obtidos, através das correlações propostas por Murphree (1925) e Kawase (1990), na extração do ácido lático, utilizando um extrator de

discos rotativos, e mostrou que os valores de eficiência obtidos através da correlação de Kawase (1990), eram bem mais precisos que os obtidos com a utilização da correlação proposta por Murphree.

Gois (1995) utilizou a correlação proposta por Kawase (1990) no estudo do desempenho de uma coluna de pratos pulsantes utilizando o sistema n-butanol/ácido acético-água e através da técnica de análise adimensional correlacionou os dados experimentais da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{x_f - x_r}{x_f} = 5,287 \left[\frac{D_c \cdot f \cdot \rho_c}{\mu_c} \right]^{-0,907} \left[\frac{N}{N+1} \right]^{-2,15} \left[\frac{Q_f}{Q_r} \right]^{0,097} [\varepsilon]^{-0,4695} \\ \left[\frac{\mu_c}{g \cdot \rho_c \cdot L^3} \right]^{0,24296} \left[\frac{f^2 \cdot A}{g} \right]^{0,4992} \quad 2.91$$

os valores experimentais ajustaram satisfatoriamente à correlação proposta.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os detalhes dos equipamentos, procedimentos experimentais e materiais utilizados na realização do presente trabalho.

3.1 - MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.1.1 - COLUNA PULSADA

A geometria básica da coluna pulsada construída para realização deste trabalho apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Geometria básica da coluna pulsada

ITEM	VALOR
Diâmetro da coluna (cm)	2,6
Altura efetiva (cm)	185
Volume efetivo (ml)	1060
Volume decantador do topo (mL)	380
Volume decantador do fundo (mL)	920
Volume total da coluna (mL)	2360
Espaçamento entre os pratos (cm)	5
Espessura dos pratos (cm)	0,3
Diâmetro dos furos dos pratos (cm)	0,3
Área livre dos pratos (%)	23
Número de pratos	37

A seção principal da coluna consiste de um tubo de vidro "pirex" de 185 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,6 cm. No interior desta seção foi instalado uma arranjo de 37 pratos perfurados, construídos em teflon, e fixados por uma haste cilíndrica de aço revestido de nylon.

As seções do topo e do fundo são dotadas de terminais reservados às alimentações e retiradas das correntes líquidas. A seção do topo consiste de um tubo de vidro pirex de 30 cm de comprimento e 6,5 cm de diâmetro e é fixada à seção principal por uma conexão em nylon. A seção do fundo consiste de um tubo de teflon de 46 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro. As extremidades desta seção são conectadas à seção principal e à unidade de pulsação.

A fase aquosa é alimentada através da seção do topo por um distribuidor situado a 10 cm acima do prato superior. A saída desta fase é instalada na seção do fundo a 34 cm abaixo do prato inferior. A fase orgânica é alimentada através da seção do fundo por um distribuidor situado 8,5 cm abaixo do prato inferior. A saída desta fase é situada na seção do topo a 20 cm acima do prato superior.

O diagrama esquemático da coluna pulsada e os equipamentos auxiliares é mostrado na figura 3.1.

As correntes líquidas são alimentadas em contracorrente, a partir dos tanques de estocagem, através de bombas peristálticas Masterflex - Modelo 7518-10. Estas bombas garantem fluxos constantes das correntes líquidas de alimentação, permitindo a estabilidade da operação. Os fluxos das correntes são controlados manualmente através da rotação dos motores e as medidas são realizadas por sistema apropriado acoplado às linhas de circulação. O nível da interface na seção do fundo é controlado, hidrostáticamente, pelo posicionamento adequado do controlador de nível acoplado à saída da fase aquosa.

A agitação do sistema é obtido através de bomba de diafragma FNB-UBIR - Modelo UB00.301 que permite o controle da amplitude e frequência do pulso, de forma a adequar a condição de mistura das fases.

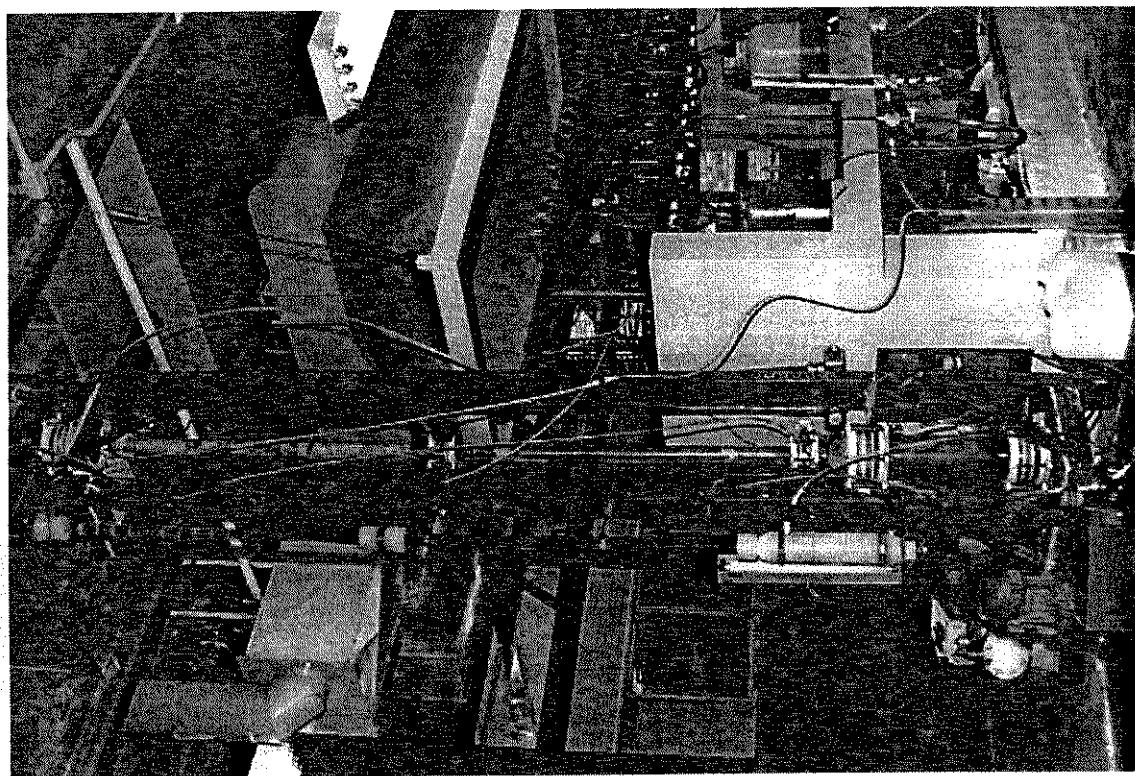
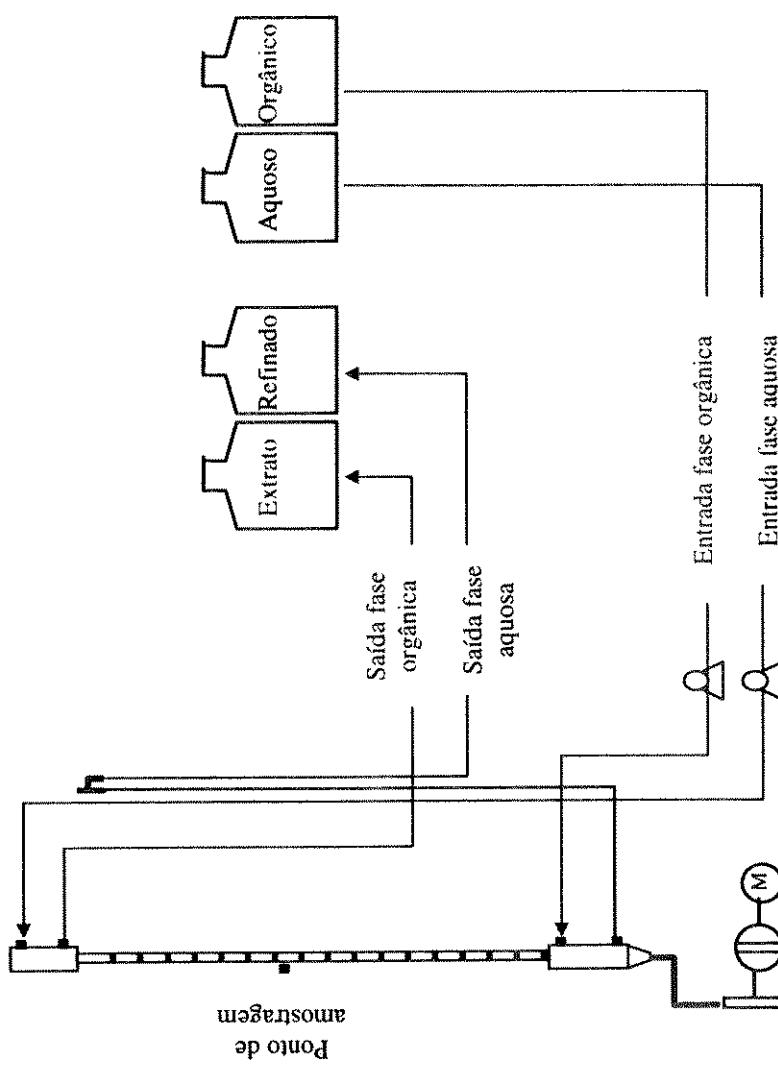


Figura 3.1 - Foto e diagrama esquemático da coluna pulsada

3.1.2 - CASCATA DE MISTURADORES-DECANTADORES

Para os ensaios contínuos de extração foram utilizadas duas cascatas de misturadores-decantadores de diferentes capacidades que são apresentadas nas figuras 3.2 e 3.3.

A primeira cascata com capacidade de processamento de 0,15 L/h, constitui-se de uma bateria de misturadores-decantadores compactos da Sonal/Polux, fabricada em acrílico, com 16 estágios e sistema de acionamento de agitação único. O volume de cada misturador é de 12,5 mL e do decantador de 50 mL. Cada estágio possui controle de interface independente.

A alimentação das correntes líquidas é realizado através de bombas peristálticas, fabricada no CDTN, de tamanho 6,35x3,16 mm, acoplada a um redutor de velocidade e motor de corrente contínua com capacidade de $\frac{1}{4}$ H.P., acionada por um variador de velocidade PIV - Posiva.

A outra cascata com capacidade de 3,3 L/h, constitui-se de módulos de misturadores-decantadores fabricados em acrílico, com números de estágios adaptados conforme necessidades do processo, e sistemas de acionamento de agitação independentes. O volume de cada misturador é de 300 mL e do decantador de 800 mL. O misturador comunica-se com o decantador através de abertura superior. O decantador possui uma saída inferior destinada à passagem da fase aquosa para o estágio anterior e a fase orgânica flui para um compartimento, através do transbordamento do decantador, de onde é succionada pelo sistema de agitação para o estágio seguinte. O nível da interface dos decantadores é controlado, hidrostaticamente, pelo posicionamento adequado da conexão que liga cada saída da fase aquosa com o estágio anterior.

As correntes líquidas são alimentadas em contracorrente, a partir dos tanques de estocagem, através de bombas peristálticas Masterflex - Modelo 7518-10. Estas bombas garantem fluxos constantes das correntes líquidas de alimentação, permitindo a estabilidade da operação. Os fluxos das correntes são controlados manualmente através da rotação dos motores e suas medidas são realizadas por sistema apropriado acoplado às linhas de circulação.

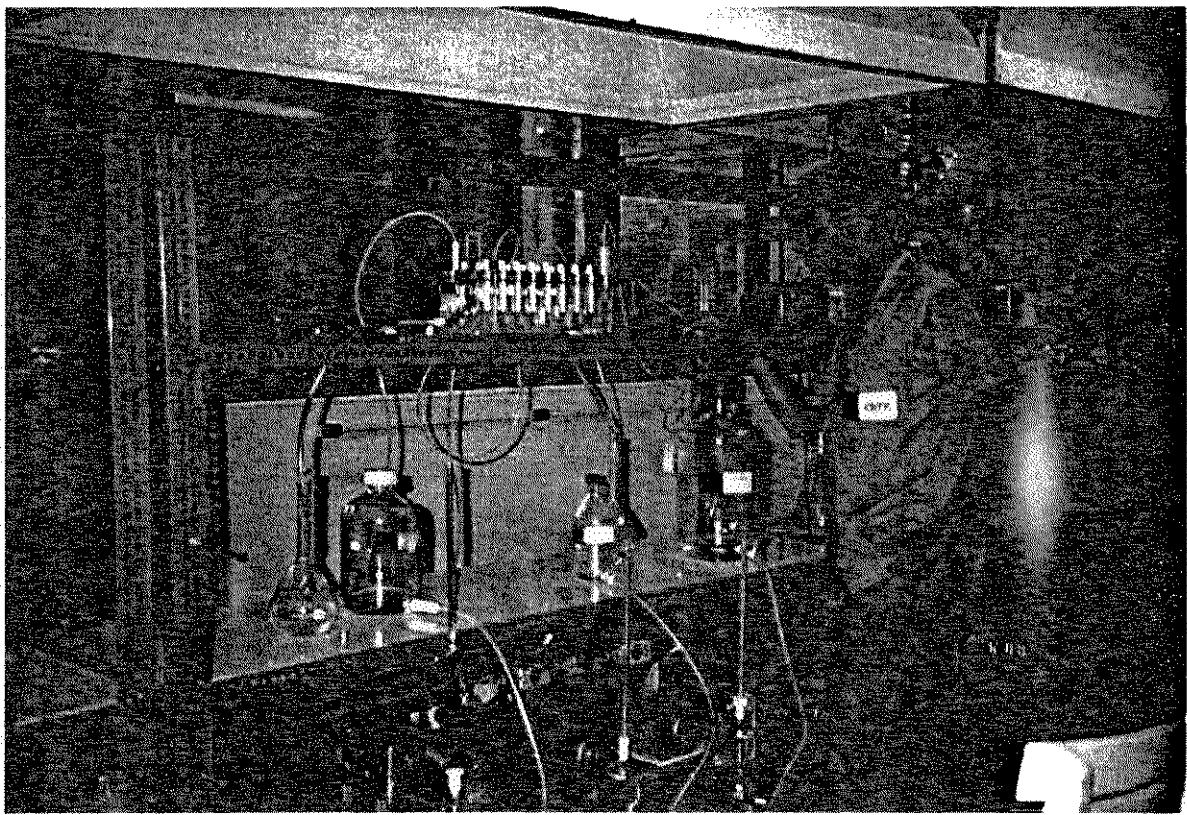


Figura 3.2 - Cascata de misturadores-decantadores Sonal-Polux

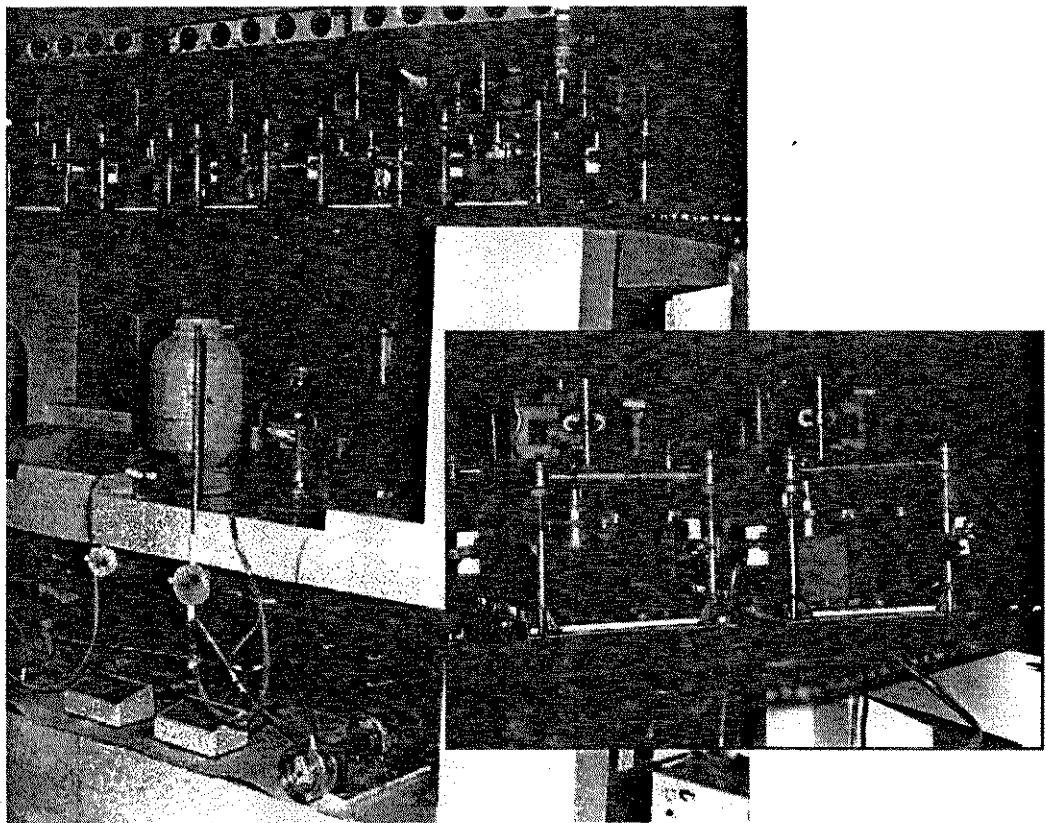


Figura 3.3 - Cascata de misturadores-decantadores do CDTN

3.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são descritos os procedimentos utilizados no desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

3.2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO SISTEMA

Para avaliação das propriedades físicas do sistema contactou-se volumes das fases aquosa e orgânica durante quinze para permitir atingir o equilíbrio químico e após a separação das fases reservou-se as amostras para as determinações desejadas. Todas as propriedades físicas foram determinadas à temperatura de 25º C.

A densidade dos líquidos foi determinada utilizando-se picnômetro padrão de volume igual a 25 mL e balança analítica Metter AE 200.

A viscosidade foi medida em viscosímetros Cannon-Fensk, tipo BS/IP/CF, tamanhos 50 e 100 e a tensão superficial foi determinada utilizando-se tensímetro Fisher.

3.2.2 - PONTO DE INUNDAÇÃO DA COLUNA

As características de inundação da coluna foram estudadas, variando-se a frequência de pulsação do sistema, mantendo-se constantes as demais condições operacionais. A coluna era operada por trinta minutos para permitir a estabilidade da operação.

Neste trabalho adotou-se simultaneamente dois diferentes procedimentos experimentais para determinação do ponto de inundação da coluna. O primeiro método é baseado na observação visual da ocorrência ou não da inundação. Quando ocorre o fenômeno de inundação, verifica-se a acumulação da fase dispersa em pontos individuais da coluna que bloqueiam o escoamento contracorrente das fases líquidas e consequente reversão dos fluxos das correntes.

A medida das vazões das correntes de saída da coluna foi o outro método utilizado. No estado estacionário, o fluxo das correntes de saídas são constantes. Entretanto, se o escoamento em contracorrente é perturbado pela inundação, o fluxo de saída da fase dispersa é reduzido e o fluxo de saída da fase contínua aumentado, até que finalmente a fase dispersa é descarregada junto com a fase contínua. Estas medidas permitem uma indicação sensível da inundação.

3.2.3 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA (HOLDUP)

A avaliação da fração de retenção da fase dispersa foi realizada por dois diferentes procedimentos experimentais.

Após o ajuste das condições operacionais desejadas para os testes, operava-se a coluna por um período mínimo de 20 minutos, para atingir o estado estacionário, antes de efetuar as medidas.

Um dos procedimentos adotados consistiu na rápida drenagem de 100 mL do conteúdo da coluna, no ponto de amostragem localizado na parte central da seção principal. O sistema era deixado em repouso para a separação das fases e a seguir o volume da fase contínua era medido em uma proveta graduada de 100 mL e o volume da fase dispersa em proveta graduada de 5, 10 ou 25 mL.

O outro procedimento empregado na determinação do hold-up da fase dispersa seguiu um método que na literatura é conhecido como método das interrupções simultâneas (Gayler e Pratt, 1951). Neste método após o sistema atingir o estado estacionário verificava-se a posição da interface na seção do fundo e as correntes de entradas e saídas eram interrompidas simultaneamente. Após a completa sedimentação das fases, o volume da fase dispersa contido na seção principal da coluna durante a operação, indicado pelo deslocamento da posição da interface, era drenado e medido em proveta graduada de 50, 100 ou 200 mL.

3.2.4 - LEVANTAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio de extração e reextração dos sistemas foram realizados em escala de bancada, utilizando-se de vidraria convencional de laboratório e materiais em teflon, tendo em vista a corrosividade dos líquidos..

O procedimento experimental consistiu na contactação de volumes e concentrações estabelecidas das fases aquosa, contendo o soluto de interesse, e orgânica, contendo o agente extratante. A agitação dos sistemas foi promovida por agitador mecânico, permitindo desta forma a homogeneização das fases. O tempo de contactação foi de cinco minutos e após este período o sistema foi colocado em repouso para separação das fases. Coletou-se amostras das fases para posterior análises das concentrações de equilíbrio.

As análises químicas foram realizadas de acordo com métodos específicos para quantificação dos teores das espécies presentes, tais quais:

- Eletrodo de íons específicos: F^- , NO_3^- e Cl^- ;
- Espectrômetro de Absorção molecular: SO_4^{2-} ;
- Absorção Atômica: Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cr^{+3} ;
- Método Potenciométrico: acidez (utilizando o NaOH)

3.2.5 - TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O procedimento experimental adotado para a avaliação da transferência de massa constou basicamente de medidas das concentrações dos solutos nas correntes de alimentações e de saídas dos sistemas e utilização de técnicas de simulação para determinar os parâmetros de desempenho.

Nesta etapa utilizou-se o programa "COLDSN" desenvolvido por Pratt (1995). O programa é aplicável para extração em contracorrente usando sistemas de dois líquidos imiscíveis. O método de solução é analítico, usando equações simplificadas as quais, entretanto, são de exatidão adequada para todos os propósitos de projeto. As relações básicas foram derivadas para uma relação de equilíbrio linear, mas que foram estendidas para sistemas não lineares pela representação da curva de equilíbrio por dois ou três seguimentos de retas.

O programa permite três diferentes modos de seleção que são descritos a seguir:

- Design - para cálculo da altura efetiva de uma coluna ou número de compartimentos necessários para alcançar um desempenho especificado.
- Performance - para determinação do H_{ox} ou $N(1)_{ox}$ a partir dos dados obtidos da operação em escala piloto de uma coluna; os valores determinados podem ser utilizados, juntos com os valores apropriados dos parâmetros hidrodinâmicos, para o scale up. Neste modo a computação é iterativa, usando um valor inicial especificado do parâmetro.
- Operational - para cálculo das composições de saídas para uma dada coluna, especificando as concentrações de entrada, parâmetros hidrodinâmicos e de desempenho.

3.3 - MATERIAIS

A fase aquosa consistiu de um efluente industrial proveniente da etapa de decapagem ácida do processo de produção do aço inoxidável. As características químicas efluente é apresentado na tabela 3.2

Tabela 3.2 – Caracterização química do efluente do banho de decapagem

Parâmetros	Teores
H^+	1,85 mol/L
NO_3^-	105,0 g/L
F^-	44,1 g/L
Fe^{+3}	26,6 g/L
Ni^{+2}	5,8 g/L
Cr^{+3}	3,1 g/L

A fase orgânica constitui-se de uma solução de tributilfosfato-TBP diluído em isoparafina, para ensaios de extração dos ácidos, e uma solução de ácido di-2-etilhexil fosfórico-D2EHPA diluído em isoparafina, para extração dos metais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ESTUDO PRELIMINAR DA EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS

Nesta seção são apresentados os resultados referentes ao sistema químico, contemplando o estudo do condicionamento do efluente, a influência da concentração do extratante e o tempo de reação na extração dos ácidos nítrico e fluorídrico.

4.1.1 - CONDICIONAMENTO DO EFLUENTE

Ácidos inorgânicos, como o HF e HNO₃, reagem com compostos orgânicos, contendo átomos de oxigênio doadores de elétrons, e formam compostos de solvatação os quais são solúveis em solventes orgânicos.

O tributilfosfato-TBP extraí apenas moléculas neutras, assim, espera-se que as espécies metálicas presentes no efluente não sejam extraídas durante o processo.

Grande parte do nitrato e fluoreto presentes no efluente estão ligados aos metais na forma de complexos de nitrato e fluoreto. A adição de ácidos ao efluente promove o deslocamento das espécies NO₃⁻ e F⁻ nos complexos dos metais possibilitando a formação das espécies neutras HNO₃ e HF que são susceptíveis a extração pelo TBP.

A tabela 4.1 apresenta a composição típica das espécies presentes no efluente industrial estudadas por Rydberg et al (1973).

Todos os cátions presentes no efluente formam um número considerável de diferentes espécies com os ânions presentes, sendo os complexos formados pelos íons fluoretos os mais fortes. Verifica-se que a maior parte do nitrato esta sob a forma de NO₃⁻, enquanto que mais de 99 % do fluoreto está complexado com o hidrogênio ou os cátions metálicos. Portanto, a maioria do Fe⁺³ e Cr⁺³ estão na forma FeF₂⁺ e CrF₂⁺, respectivamente. Por outro lado, para o Ni (II) o complexo NiNO₃⁺ é dominante.

As estimativas das composições das espécies apresentadas na tabela 4.1 devem ser tomadas apenas como uma indicação relativa aproximada das concentrações, tendo em vista a diferença entre os valores do fator de atividade do efluente , $\mu > 2\text{ M}$, e o valor de $\mu = 0$ utilizado nos cálculos das concentrações de equilíbrio.

Tabela 4.1 - Composição analítica do efluente do banho de decapagem e composição calculada das espécies antes e após o condicionamento com H₂SO₄

Espécies	Composição Analítica Efluente	Composição Calculada	
		Efluente	Efluente Condicionado
H ⁺	2,2 M	1,6 M	3,35 M
HNO ₃		0,12	0,24
3NO ₃ ⁻	2,3*	2,13	2,01
HF		0,50	0,69
F ⁻		0,0002	0,0001
HF ₂ ⁻	1,6**	0,0004	0,0004
H ₂ SO ₄			<0,0001
HSO ₄ ⁻			1,91
SO ₄ ⁻²	2,0***		0,006
Fe ⁺³		0,0002	0,0003
FeNO ₃ ⁺²		0,002	0,003
FeF ⁺²		0,04	0,06
FeF ₂ ⁺		0,34	0,32
FeF ₃		0,11	0,07
FeSO ₄ ⁺			0,02
Fe(SO ₄) ₂ ⁻			0,003
FeHSO ₄ ⁺²	Fe (total) 0,50		0,03
Cr ⁺³		0,0001	<0,0001
CrNO ₃ ⁺²		0,001	0,0005
CrF ⁺²		0,005	0,001
CrF ₂ ⁺		0,011	0,002
CrF ₃		0,002	0,0002
CrSO ₄ ⁺	Cr (total) 0,02		0,02
Ni ⁺²		0,005	0,005
NiNO ₃ ⁺		0,04	0,04
NiF ⁺		<0,0001	0,001
NiSO ₄	Ni (total) 0,05		0,006

(*) Inclui todos os complexos de nitrato

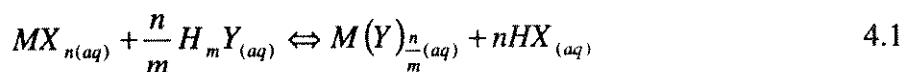
(**) Inclui todos os complexos de fluoreto

(***) Inclui todos os complexos de sulfato e bissulfato

Observa-se que uma fração considerável do nitrato e fluoreto apresentam-se como espécies não dissociadas, HNO_3 (~ 5 %) e HF (~ 30 %). A adição de ácido não promove uma mudança significativa das espécies complexadas, exceto uma aumento na concentração do HNO_3 e HF não dissociados.

Para a avaliação da influência do condicionamento do efluente na extração dos ácidos, foram realizados ensaios com dois diferentes tipos de ácidos, variando-se a quantidade adicionada.

A equação abaixo representa a reação de deslocamento das espécies no efluente pela adição de ácidos:



onde,

M : metais presentes (Fe ou Ni ou Cr)

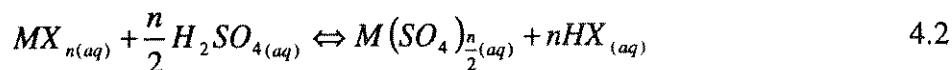
n : número de oxidação dos metais

m : número de hidrogênio dos ácidos

Y : espécie aniônica dos ácidos

X : NO_3^- ou F^-

Utilizando-se o ácido sulfúrico no condicionamento do efluente, pode-se escrever a equação 4.1 como:



Da mesma forma, o condicionamento do efluente pelo ácido clorídrico resulta:



Baseando-se na composição das espécies metálicas presentes no efluente e através da estequiometria das equações 4.2 ou 4.3, calculou-se a quantidade estequiométrica de ácido (HCl ou H_2SO_4) necessária no condicionamento do efluente. Para a amostra estudada as quantidades estequiométricas de HCl e H_2SO_4 necessárias ao deslocamento dos metais são de 204 mL e 64,2 mL destes ácidos por litro de efluente, respectivamente.

A tabela 4.2 apresenta as condições experimentais e os resultados dos ensaios no condicionamento do efluente. A quantidade de ácido adicionada refere-se a razão da quantidade adicionada e a quantidade estequiométrica.

Verifica-se na figura 4.1 que extração é crescente com o aumento da quantidade de ácido adicionado. Este melhor desempenho da extração pode ser explicado como uma maior quantidade das espécies extraíveis, como previsto pelas equações 4.2 e 4.3 onde as espécies catiônicas dos complexos de nitrato e fluoreto são trocadas pelo hidrogênio, formando-se as espécies neutras na forma de HF e HNO₃. Observa-se também que o HNO₃ é mais efetivamente extraído que o HF em todos os níveis de adição, sugerindo uma ordem de extração preferencial deste ácido.

Dentre os níveis de adição de ácido estudados, a razão 1,2 (quantidade de ácido adicionado/quantidade de ácido estequiométrica) apresentou-se satisfatória, sendo selecionada como a quantidade de ácido a ser adicionado nos experimentos posteriores.

Tabela 4.2 - Condições Experimentais e Resultados dos Ensaios no Condicionamento do Efluente

Ensaios	Ácido Adicionado		Extração (%)		
	#	Tipo	Quantidade	HNO ₃	HF
EA-CE-01	HCl		0,0	16,4	6,3
EA-CE-02			1,0	45,0	12,7
EA-CE-03			1,2	46,5	14,9
EA-CE-04			1,5	49,8	18,8
EA-CE-05	H ₂ SO ₄		0,0	16,5	6,5
EA-CE-06			1,0	45,4	10,7
EA-CE-07			1,2	51,5	14,1
EA-CE-08			1,5	57,9	14,3

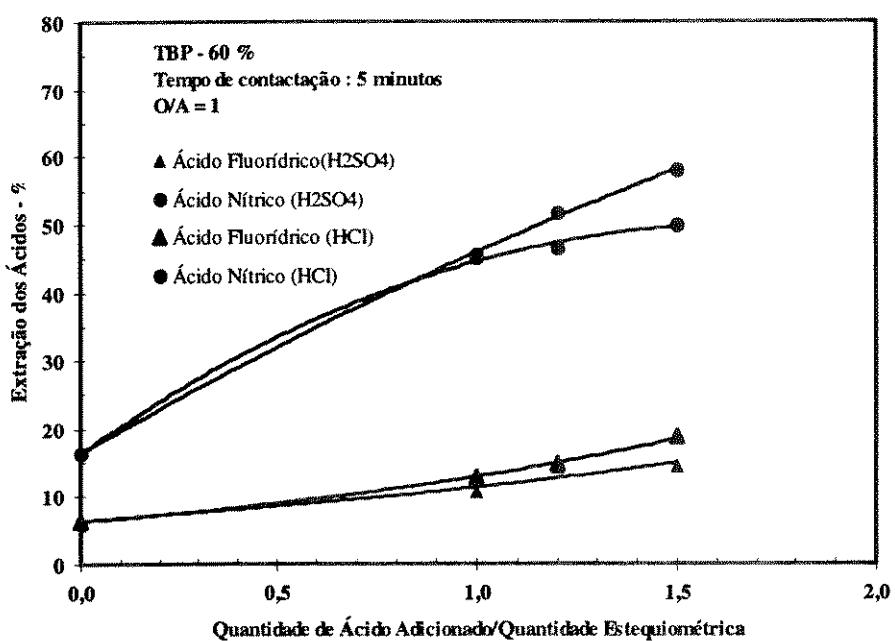


Figura 4.1 - Influência da Quantidade de Ácido no Condicionamento do Efluente.

4.1.2 - INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE

Na avaliação da influência da concentração do TBP na extração dos ácidos, utilizou-se o efluente condicionado com o ácido sulfúrico. As condições experimentais e os resultados dos ensaios são mostradas na tabela 4.3.

Analizando-se os resultados apresentados na figura 4.2, verifica-se que a extração do HNO_3 e HF aumenta quase que linearmente com o aumento da concentração do TBP. Comparando-se a extração dos ácidos, estes ensaios confirmam a extração preferencial do HNO_3 em todos os níveis de concentração do extratante estudados.

Entretanto, em níveis de concentração elevados, acima de 75 % v/v, as propriedades físicas do sistema, em destaque a viscosidade, promovem uma dificuldade operacional sobre as condições práticas de extração.

A viscosidade da solução orgânica é crescente com o aumento da concentração de extratante, dificultando assim o escoamento contracorrente das fases e promovendo uma maior dificuldade de separação das fases após a contactação no volume da coluna pulsada.

Diante destas observações, sugeriu-se a utilização de uma solução orgânica de tributilfosfato-TBP na concentração de 75 % v/v, diluído em isoparafina, para a realização dos ensaios seguintes.

Tabela 4.3 - Condições experimentais e resultados dos ensaios da influência da concentração do extratante.

Ensaio #	TBP (% v/v)	Extração (%)	
		HNO ₃	HF
EA-EX-01	30	13,8	9,0
EA-EX-02	45	38,9	12,8
EA-EX-03	60	49,3	17,7
EA-EX-04	75	57,4	20,5
EA-EX-05	90	71,4	25,3

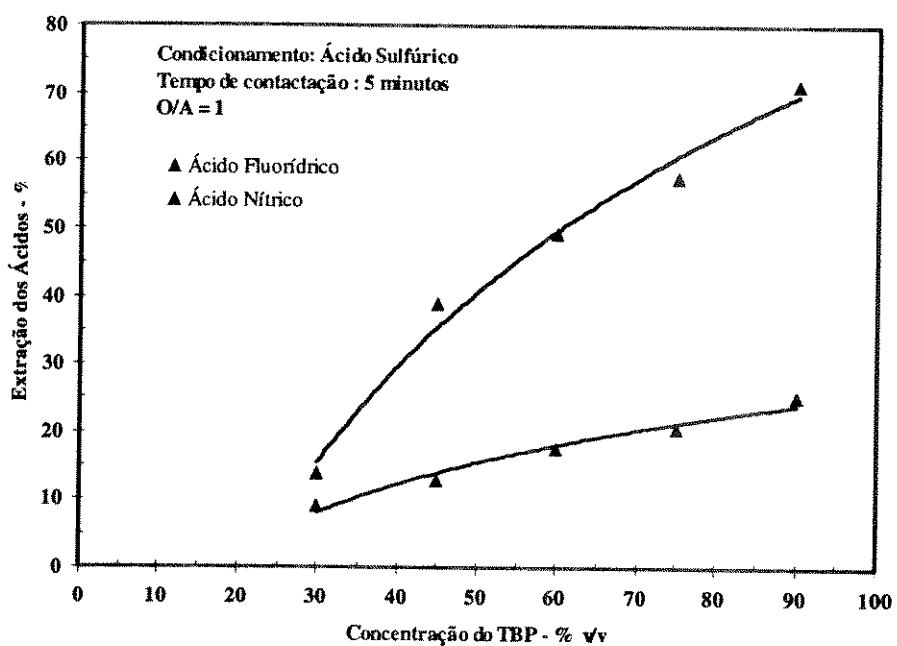


Figura 4.2 - Influência da concentração do TPB na extração dos ácidos

4.1.3 - TEMPO DE REAÇÃO DE EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS

No estudo do tempo de reação necessário para se atingir o equilíbrio químico do sistema , realizou-se ensaios de extração através da contactação de volumes iguais das fases em diferentes intervalos de tempo. As condições experimentais e os resultados dos ensaios são mostrados na tabela 4.4.

Os resultados apresentados na figura 4.3 sugerem um tempo de reação pequeno para o sistema atingir o equilíbrio, quando o efluente é condicionado com o ácido sulfúrico. Verifica-se que a concentração dos ácidos nítrico e fluorídrico não apresenta uma variação significativa após um tempo de reação de 1 minuto. Esta observação indica condições apropriadas para o processamento em colunas de extração.

A forma não convencional da curva que representa o tempo de reação de extração do efluente condicionado com o ácido clorídrico sugere uma rápida extração dos ácidos, seguida de reações de reversão de extração, ou seja, inicialmente verifica-se a extração dos ácidos e a seguir os mesmos são deslocados a partir da fase orgânica por outras espécies presentes na fase aquosa, como por exemplo, complexos do tipo Fe-cloreto. Estas observações podem ser explicadas pela determinação química destes elementos na fase orgânica, bem como pela coloração amarelada apresentada por esta fase, demonstrando a co-extração de outras espécies.

Baseando-se nestas constatações, num primeiro momento, decidiu-se a utilização apenas do ácido sulfúrico no condicionamento do efluente para realização dos testes contínuos na coluna pulsada. Entretanto, como será descrito posteriormente, a utilização do ácido clorídrico também apresentou-se como uma boa alternativa no condicionamento do efluente, quando é realizada a extração do ferro antes da etapa de extração dos ácidos.

Tabela 4.4 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de tempo de reação de extração dos ácidos.

Ensaio #	Ácido (condicionamento)	Tempo Reação (minutos)	[NO ₃ ⁻ + F] (g/L)
EA-KA-01	HCl	0,5	82,5
EA-KA-02		1,0	89,5
EA-KA-03		3,0	85,6
EA-KA-04		5,0	80,2
EA-KA-05		10,0	79,4
EA-KA-06		0,5	67,3
EA-KA-07	H ₂ SO ₄	1,0	76,7
EA-KA-08		3,0	76,7
EA-KA-09		5,0	77,1
EA-KA-10		7,0	76,8
EA-KA-11		10,0	76,3
EA-KA-12		15,0	76,4

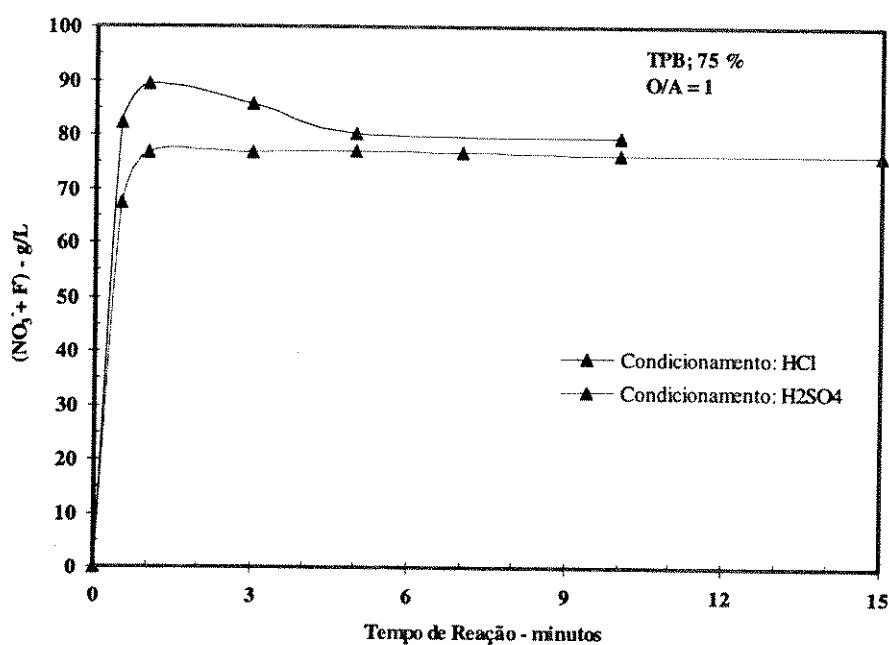


Figura 4.3 - Tempo de reação da extração dos ácidos

4.1.4 - CONSIDERAÇÕES DO ESTUDO PRELIMINAR

Nesta primeira fase, o estudo preliminar de extração dos ácidos nítrico e fluorídrico a partir do efluente de decapagem ácida possibilitou a avaliação dos parâmetros de extração do sistema.

Observou-se que o condicionamento do efluente com HCl e H₂SO₄ levou a um aumento da extração dos ácidos nítrico e fluorídrico. A razão 1,2 (quantidade de ácido adicionada/quantidade estequiométrica) apresentou resultados satisfatórios, promovendo um aumento de em torno de 40% na extração do ácido nítrico e 10 % do ácido fluorídrico.

A extração dos ácidos mostrou-se crescente com o aumento da concentração de extratante. Entretanto, devido às condições práticas de processo, sugeriu-se a utilização de uma solução orgânica de TBP na concentração 75 % v/v.

O sistema apresentou um tempo de reação em torno de 1 minuto, sugerindo uma velocidade de reação rápida.

4.2 - ESTUDO HIDRODINÂMICO DA COLUNA PULSADA

O estudo hidrodinâmico contempla a determinação das regiões de operação e das características de inundação da coluna pulsada e a avaliação da fração de retenção da fase dispersa em função das condições operacionais.

A coluna foi operada em contracorrente com uma fase orgânica continua, constituída por uma solução de tributilfosfato-TBP 75 % v/v diluído em isoparafina, e uma fase aquosa dispersa, constituída pelo efluente do banho de decapagem condicionado com ácido sulfúrico.

4.2.1 - REGIMES DE OPERAÇÃO DA COLUNA PULSADA

Neste estudo, avaliou-se os regimes de operação estável da coluna pulsada em função das condições operacionais. O regime de operação de mistura-decantação permite uma maior capacidade de carga da coluna, entretanto, este regime é caracterizado por uma fase dispersa constituída de gotas de diâmetros maiores, com consequente área interfacial reduzida. Por outro lado, o regime de operação de emulsão é caracterizado pelo pequeno diâmetro de gota da fase dispersa, que ocorre a níveis de agitação elevados, apresentando grande área interfacial que torna este tipo de operação mais eficiente.

A tabela 4.5 apresenta as condições operacionais dos ensaios para identificar os regimes de operação da coluna.

Tabela 4.5 - Condições operacionais dos ensaios do regime de operação da coluna

Parâmetros	A (cm)	f (ciclos/minuto)	Q _c (mL/minuto)	Q _d (mL/minuto)
Níveis	0,6			
	0,8	20 - 120	5 - 100	2 - 50
	1,0			

Os resultados obtidos mostraram que no nível de amplitude de 1,0 cm não foi possível a obtenção de condições de operação estável satisfatórias, visto que somente em níveis de frequência de pulsação e vazão de alimentação da fase dispersa inferiores, 15 - 30

ciclos/minuto e 10 mL/minuto, respectivamente, não ocorreu o fenômeno de inundação da coluna.

Para o nível de amplitude de 0,6 cm a operação em regime de mistura-decantação apresentou-se dominante dentro da faixa de frequência de pulsação e vazões de alimentação das correntes líquidas estudadas.

Os resultados mais significativos foram observados em nível de amplitude de 0,8 cm onde verificou-se o regime de operação de emulsão nos níveis intermediários de frequência e vazões de alimentação. Como descrito anteriormente, procura-se operar a coluna no regime de emulsão, o qual apresenta uma fase dispersa com gotas de diâmetros pequenos, favoráveis à transferência de massa.

Baseando-se nestas observações, definiu-se as condições operacionais da coluna pulsada onde o regime de operação de emulsão é predominante:

- $A = 0,8 \text{ cm}$
- $f = 20 - 100 \text{ ciclos/minuto}$

4.2.2 - INUNDAÇÃO DA COLUNA

A avaliação da inundação da coluna permite determinar as vazões de carga máxima das correntes de alimentação da coluna em função da taxa de agitação do sistema.

Nesta etapa, estudou-se a vazão total de alimentação (fase dispersa + fase contínua) no ponto onde ocorre a inundação em três diferentes valores da razão (Q_c/Q_d) em função da frequência de pulsação, como apresentado na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Condições experimentais dos testes de inundação

Parâmetros	Q_c/Q_d	f (ciclos/minuto)	Q_c (mL/minuto)	Q_d (mL/minuto)
Níveis	1,5	20 - 120	5 - 105	2 - 70
	2,0			
	2,5			

Observa-se através da figura 4.4 que a capacidade de carga da coluna pulsada diminui com o aumento da frequência nos três valores Q_c/Q_d estudados. Este comportamento pode ser explicado em relação a energia inserida ao sistema, sugerindo que o aumento da frequência promove uma maior fragmentação da fase dispersa em gotas de diâmetros menores, as quais são mais facilmente arrastadas pela corrente da fase continua.

Analizando-se a influência da relação Q_c/Q_d , verifica-se que o aumento desta relação, que corresponde a uma menor quantidade da fase dispersa, a capacidade de carga da coluna mostra-se crescente para um mesmo nível de frequência de pulsação.

As informações sobre as características de inundação são de fundamental importância para estabelecer limites de vazão das correntes de alimentação de uma coluna. Para propósitos de projeto, as vazões de operação são especificadas como 50 - 80 % da vazão total de alimentação no ponto de inundação.

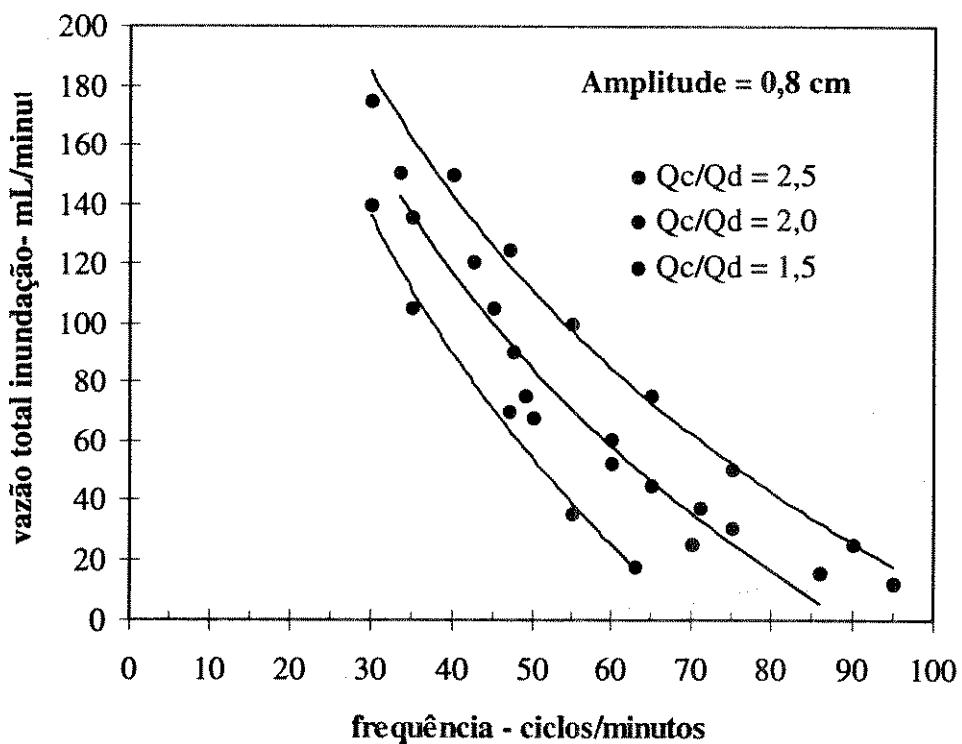


Figura 4.4 - Curvas de inundação da coluna pulsada

4.2.3 - FRAÇÃO DE RETENÇÃO DA FASE DISPERSA

Nesta seção são apresentados os resultados da retenção em função das características operacionais da coluna

4.2.3.1 - Influência da Frequência de Pulsação na Retenção da Fase Dispersa

Os gráficos apresentados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram que a retenção da fase dispersa cresce com o aumento da frequência de pulsação. O comportamento exibido por estes grupos pode ser explicado em termos da energia de pulsação inserida ao sistema. A energia transferida ao sistema depende fortemente da amplitude e frequência de pulsação, cujo produto representa a velocidade de pulsação. Quanto maior esta velocidade, maior é a energia inserida ao sistema. A absorção desta energia na fragmentação de gotas da fase dispersa não é ilimitada e portanto, deve existir uma condição, acima da qual, o fornecimento desta energia torna-se indesejável. Este limite pode ser observado com a apresentação de um valor máximo da retenção, onde inicia-se o fenômeno de inundação, caracterizado pelo arraste da fase dispersa pela corrente da fase continua.

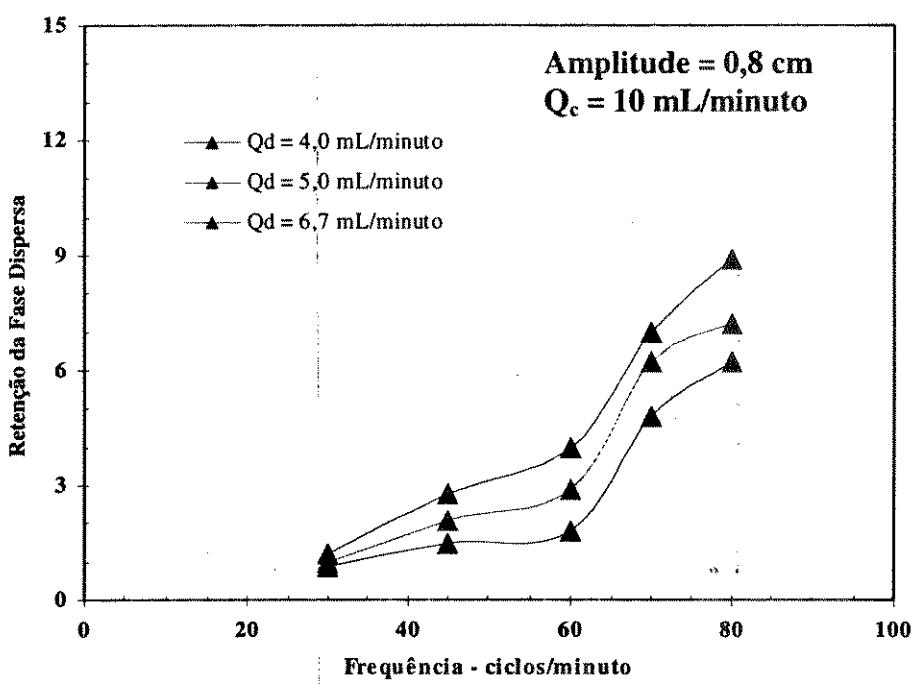


Figura 4.5 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa

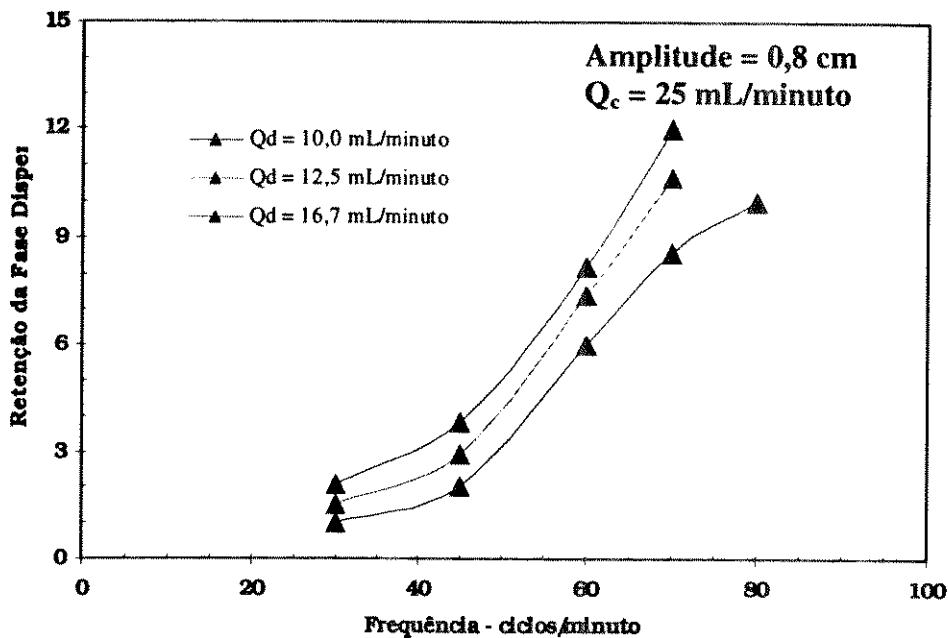


Figura 4.6 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa

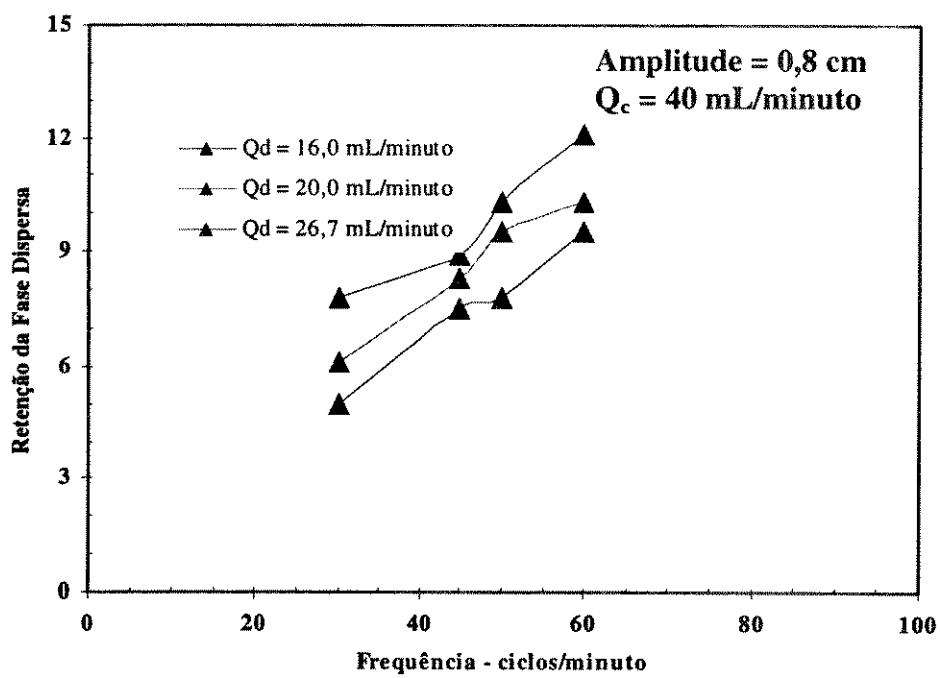


Figura 4.7 - Influência da frequência na retenção da fase dispersa

4.2.3.2 - Influência da Vazão da Fase Dispersa na Retenção da Fase Dispersa

Em regime de operação estável, espera-se que a retenção seja diretamente proporcional a vazão da fase dispersa. Por outro lado, sabe-se que existem limitações para a alimentação das correntes líquidas na coluna, bem como que nas operações em contracorrente, o escoamento de uma fase pode impor certa restrição ao escoamento da outra. O limite desta restrição seria a inundação total do equipamento.

Como previsto, os resultados apresentados nos gráficos das figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam uma retenção da fase dispersa crescente com o aumento da vazão da fase dispersa, válido para diferentes vazões da fase continua.

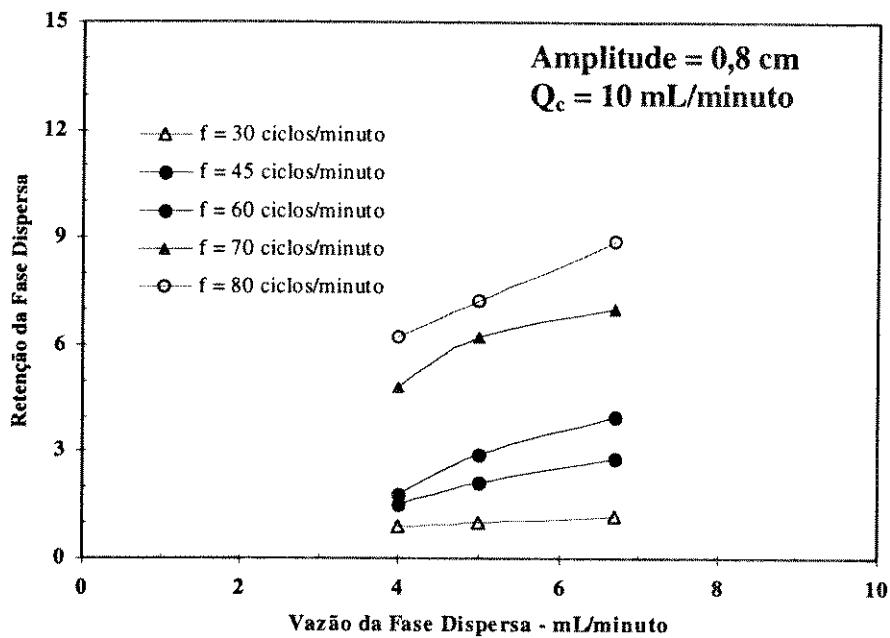


Figura 4.8 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção

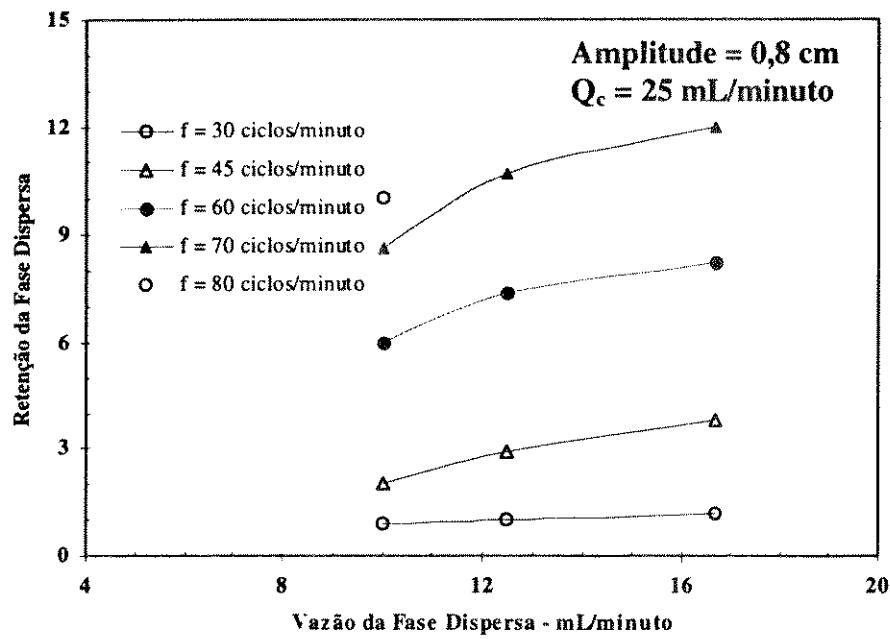


Figura 4.9 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção da fase dispersa

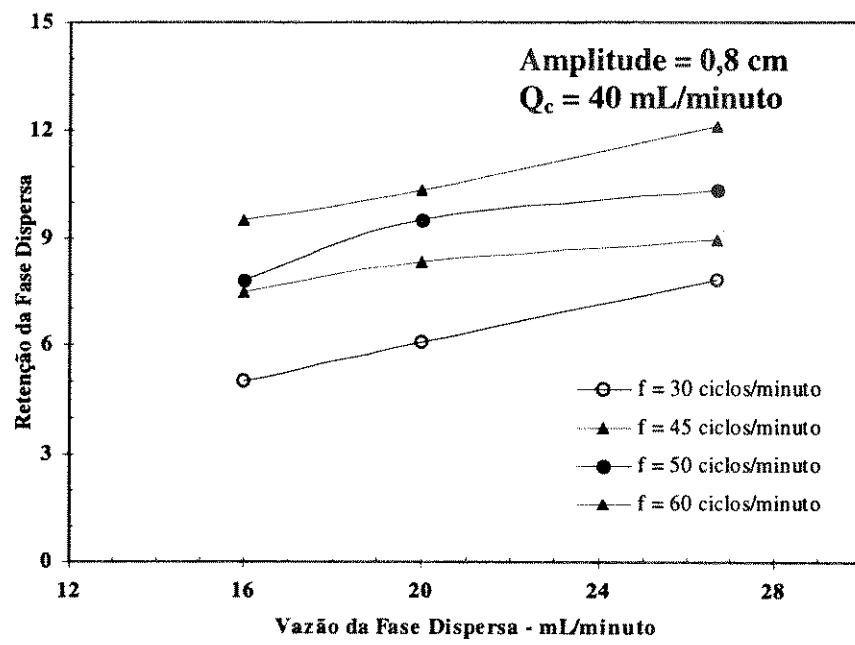


Figura 4.10 - Influência da vazão da fase dispersa na retenção da fase dispersa

4.2.3.3 - Influência da Amplitude na Retenção da Fase Dispersa

A influência da amplitude de pulsação pode ser interpretada, similarmente a frequência, em função da velocidade de pulsação do sistema.

Da mesma forma, a retenção mostrou-se crescente com o aumento da amplitude, indicando que uma maior amplitude representa uma maior energia inserida ao sistema líquido com consequente absorção desta energia na divisão da fase dispersa. A amplitude também é limitada, pois a níveis elevados deste parâmetro ocorrerá o fenômeno de inundação, tornando a operação inviável.

Estas observações são mostradas no gráfico apresentado na figura 4.11. Não foi objeto deste trabalho um estudo minucioso da influência da amplitude na retenção, tendo em vista que nos estudos apresentados anteriormente sugeriu-se um valor de 0,8 cm para este parâmetro.

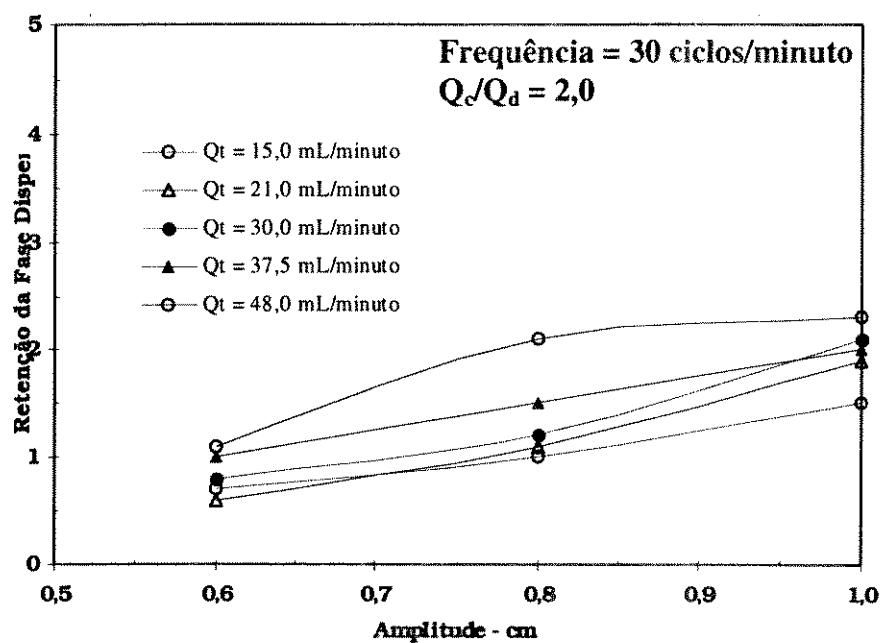


Figura 4.11 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa

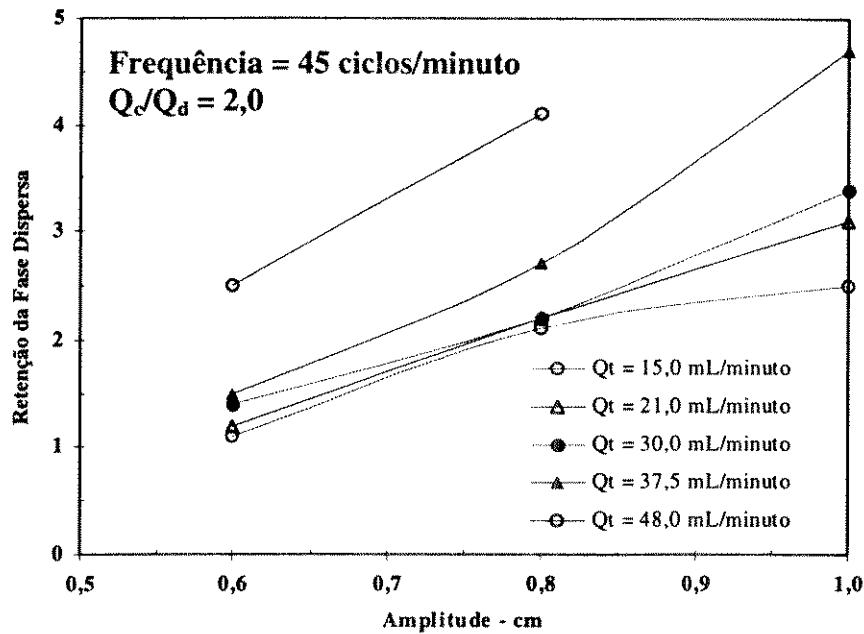


Figura 4.12 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa

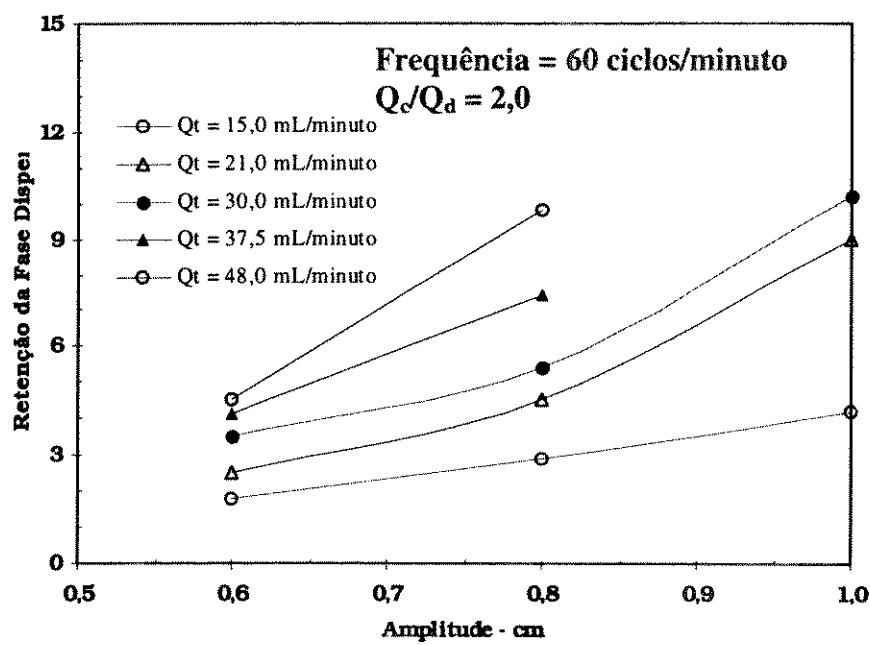


Figura 4.13 - Influência da amplitude na retenção da fase dispersa

4.3 - RECUPERAÇÃO DOS ÁCIDOS E METAIS

Através dos estudos preliminares, definiu-se duas rotas de processo para recuperação dos ácidos e metais contidos no efluente do banho de decapagem. A figura 4.13 apresenta o fluxograma esquemático das duas linhas de processos propostas.

A rota 1 de processo, consiste na recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico após o condicionamento do efluente com o ácido sulfúrico numa etapa de extração e reextração. O refinado da extração, contendo sulfato dos metais e pequena quantidade de fluoreto, é tratado com carbonato de cálcio e de hidróxido sódio para a precipitação dos metais (Fe, Ni, Cr) na forma de hidróxidos e o fluoreto como CaF_2 . Através desta rota é possível obter um efluente com um teor de nitrato dentro dos limites estabelecidos pela legislação ambiental. Entretanto, o precipitado gerado nesta rota constitui-se principalmente de uma mistura de compostos de metais, que quando recuperados em forma de compostos individuais apresentam um valor agregado considerável.

A rota 2 de processo, apresenta-se como uma alternativa para a recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico e dos metais presentes na forma de compostos individuais. Primeiramente é realizada a recuperação do ferro através de uma etapa de extração por solvente e posterior reextração. A acidez elevada do efluente permite a extração seletiva do ferro pelo ácido di-2-etilhexil fosfórico-D2EHPA. O refinado desta extração é condicionado com ácido clorídrico e alimenta uma outra etapa de extração por solventes para recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico pelo TBP e posterior reextração com água. O refinado desta extração contendo basicamente o níquel e cromo são recuperados por uma etapa de extração por solvente e precipitação, respectivamente.

Neste trabalho será abordada a etapa de extração do ferro e dos ácidos através da rota 2 de processo. A extração e reextração do ferro é realizada na cascata de misturadores-decantadores e os ácidos são processados na coluna pulsada.

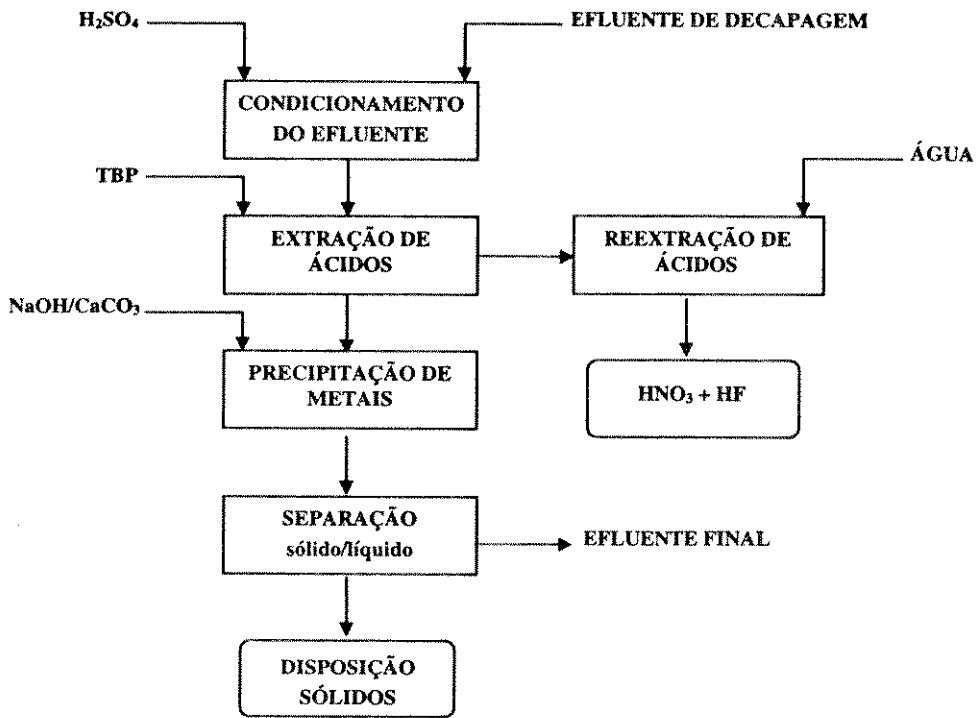
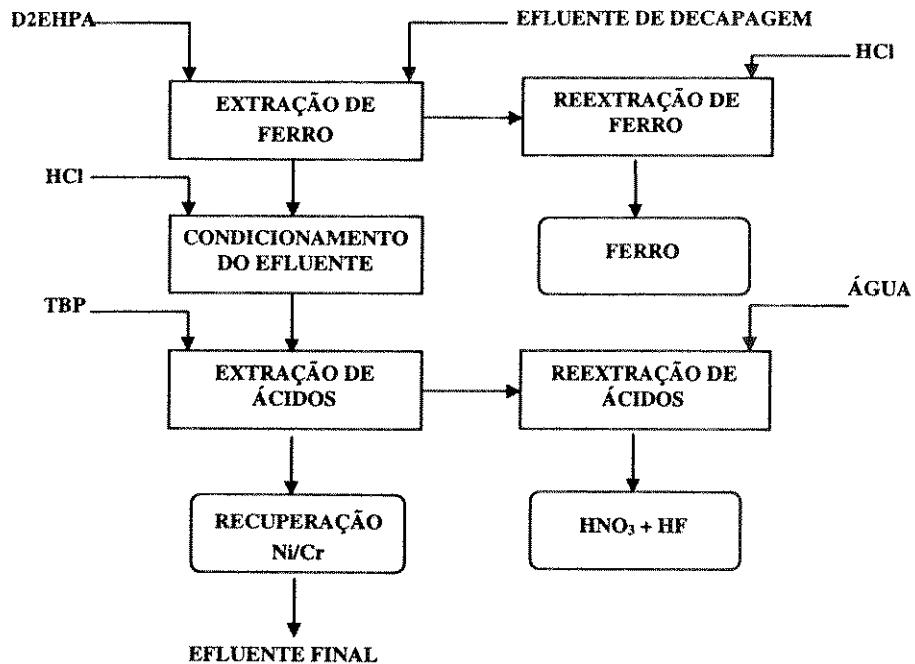
ROTA 1**ROTA 2**

Figura 4.14 - Rotas de processo para tratamento do efluente do banho de decapagem.

4.3.1 - RECUPERAÇÃO DE FERRO

A recuperação de ferro foi realizada numa etapa de extração-reextração por solvente, utilizando-se o ácido di-2-etilhexil fosfórico-D2EHPA 30 % v/v diluído em isoparafina.

A química de extração do D2EHPA é bem conhecida, sendo este extratante utilizado nos processos hidrometalúrgicos para extração de uma grande variedade de metais. As características químicas do efluente de decapagem sugerem a utilização do D2EHPA, devido a alta seletividade apresentada por este extratante na extração de ferro em condições de elevada acidez. Um outro fator decisivo na escolha deste extratante é a sua disponibilidade no mercado.

O desenvolvimento de processo para a recuperação do ferro constou das seguintes etapas:

- caracterização do efluente;
- estudo do tempo de reação de extração;
- levantamento dos dados de equilíbrio do sistema;
- determinação do número de estágios teóricos;
- testes contínuos de extração na unidade Sonal-Polux;
- testes contínuos de extração na unidade CDTN.

4.3.1.1 - Caracterização Química do Efluente

Para a caracterização química do efluente e o acompanhamento analítico dos experimentos, foram utilizadas as metodologias analíticas descritas na seção 3.2.4. Observa-se na tabela 4.7 que a concentração aniônica é devida, basicamente, aos teores de nitrato e fluoreto do efluente do banho de decapagem. A concentração de ferro é bastante significativa e sua separação prévia deve favorecer a obtenção do níquel e cromo, em níveis de pureza mais elevados. A alta acidez do sistema é um fator positivo na extração de ferro , visto a seletividade do D2EHPA frente aos outros metais.

Tabela 4.7 - Caracterização química do efluente do banho de decapagem

Parâmetros	Teores
H^+	1,85 moles/L
NO_3^-	105,0 g/L
F^-	44,1 g/L
Fe^{+3}	26,6 g/L
Ni^{+2}	5,8 g/L
Cr^{+3}	3,1 g/L

4.3.1.2 - Tempo de Reação de Extração de Ferro

No estudo do tempo de reação necessário para se atingir o equilíbrio químico do sistema , realizou-se ensaios de extração através da contactação de volumes iguais das fases em diferentes intervalos de tempo. As condições experimentais e os resultados dos ensaios são mostrados na tabela 4.8.

Os resultados apresentados na figura 4.15 apresentam um tempo de reação em torno de 5 minutos para a extração do ferro com o D2EHPA. Comparando-se estes valores com o tempo de reação na extração dos ácidos, em torno de 1 minuto, constata-se que a extração do ferro é mais lenta, sugerindo a utilização de equipamento do tipo misturadores-decantadores para o processamento.

Tabela 4.8 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de tempo de reação de extração-reextração de ferro.

Ensaio #	Tempo Reação (minutos)	Fe ⁺³ (g/L)
EFE-KA-01	1,0	4,60
EFE -KA-02	3,0	8,30
EFE -KA-03	5,0	18,80
EFE -KA-04	7,0	18,90
EFE -KA-05	10,0	18,90
EFE-KA-06	15,0	18,90

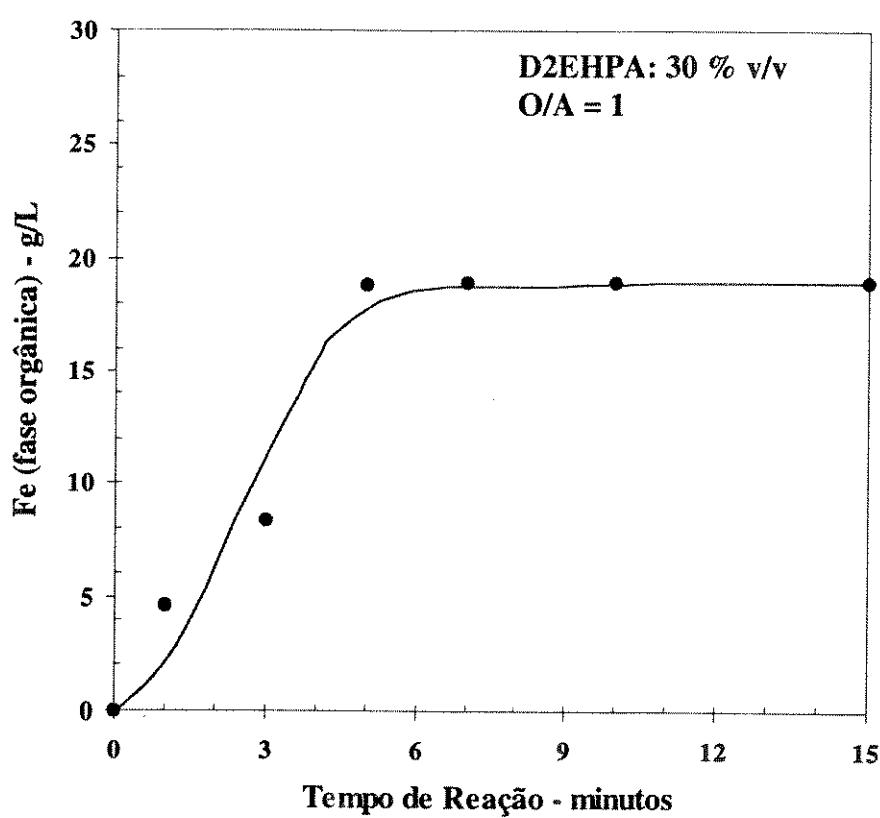
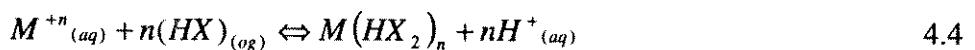


Figura 4.15 - Tempo de reação de extração de ferro

4.3.1.3 - Dados de Equilíbrio do Sistema

Nesta etapa foram realizados ensaios de extração e reextração para o levantamento dos dados de equilíbrio do sistema, visando determinar a distribuição de ferro entre as fases aquosa e orgânica, como descrito na seção 3.2.4.

A extração de metais pelo D2EHPA pode ser representada de acordo a equação:



onde,

HX: D2EHPA dimerizado

M: metal

n: número de oxidação do metal

Verifica-se através da equação 4.4 que o aumento da acidez desloca o equilíbrio no sentido oposto à extração. A seletividade do D2EHPA na extração de ferro em relação aos outros metais presentes no efluente, sugere uma ordem preferencial de extração, tal como, Fe; Ni; Cr.

A reextração pode ser representada pela reação reversa da equação 4.4. Verifica-se que um maior valor de acidez da solução reextratante promoverá um melhor desempenho nesta etapa. Ensaios preliminares de reextração, apontaram a utilização de uma solução extratante de ácido clorídrico na concentração de 5 moles/L.

Através da curva de equilíbrio de extração de ferro apresentada na figura 4.16, verifica-se que a extração de ferro utilizando o D2EHPA aponta boas perspectivas de processo, tendo em vista o esgotamento praticamente total deste elemento na fase aquosa, observando-se uma capacidade de carregamento do extratante da ordem de 28 g/L de ferro.

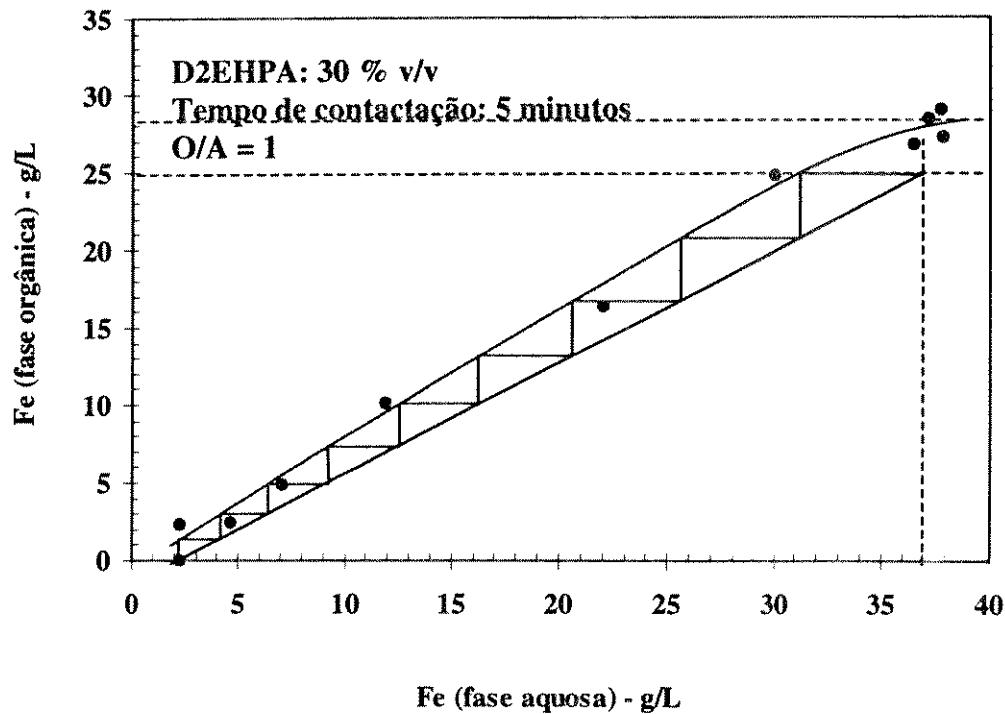
Considerando-se 90 % da capacidade de carga do extratante, verifica-se que são necessários 9 estágios teóricos para extração de cerca de 95 % de ferro presente no efluente de decapagem, utilizando-se uma razão de alimentação O/A = 1,4, como indicado pela curva de operação constante da figura 4.16.

As observações constatadas acima subsidiaram as informações necessárias à realização dos ensaios contínuos de extração de ferro pelo D2EHPA 30 % v/v nas unidades piloto de misturadores-decantadores.

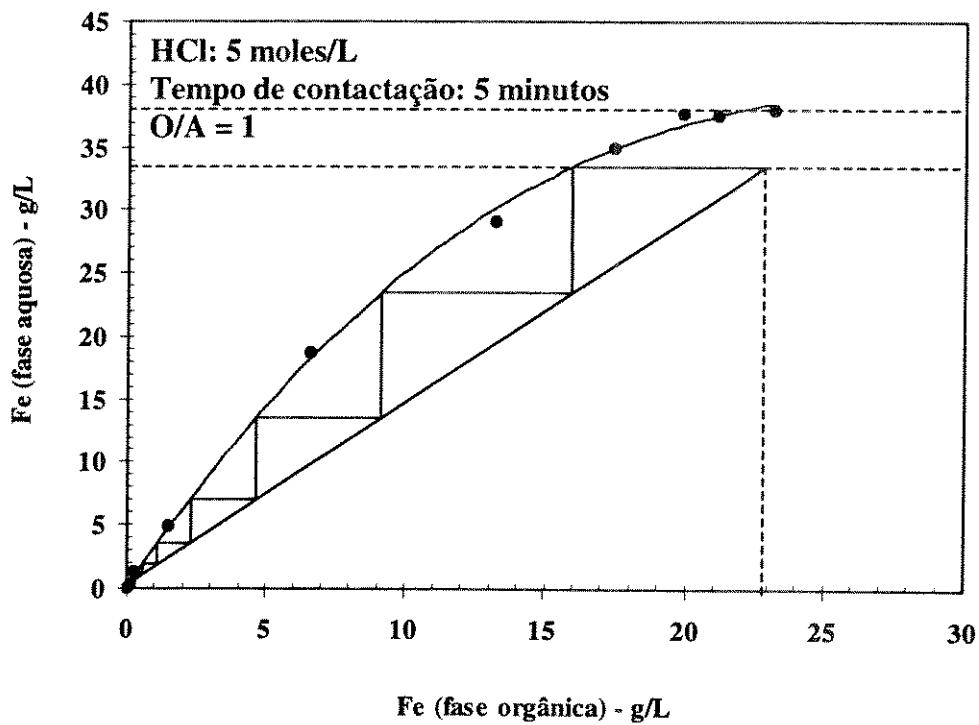
A curva de equilíbrio de reextração de ferro é apresentada na figura 4.17. Observa-se a completa reextração do ferro a partir do extrato da extração pela solução extratante de HCl 5 moles/L. Verifica-se que a capacidade de carregamento da solução reextratante é da ordem de 38 g/L de ferro.

Considerando-se 90 % da capacidade de carga do extratante, verifica-se que são necessários 6 estágios teóricos para reextração total de ferro no extrato de extração, utilizando-se uma razão de alimentação O/A = 1,5, como indicado pela curva de operação da figura 4.17.

Este trabalho não contemplou os ensaios contínuos de reextração de ferro nas unidades piloto de misturadores-decantadores.



4.16 - Curva de equilíbrio de extração de ferro.



4.17 - Curva de equilíbrio de reextração de ferro.

4.3.1.4 - Testes Contínuos de Extração

A seguir são abordados os aspectos relativos aos ensaios contínuos de extração de ferro pelo D2EHPA 30 % v/v diluído em isoparafina. Nestes ensaios utilizou-se duas cascatas de misturadores-decantadores com diferentes capacidades de processamento, como descritas na seção 3.1.2.

Cascata de Misturadores-Decantadores - Sonal-Polux

Em geral os ajustes das variáveis operacionais e de processo são inicialmente investigadas na unidade de menor capacidade, para evitar um consumo elevado de soluções. Para confirmação e otimização do fluxograma de processo, bem como obter o produto para processamento da etapa seguinte, utilizou-se a unidade de maior capacidade.

As condições operacionais das cascata de misturadores-decantadores foram determinadas baseando-se nos estudo de tempo de reação, dados de equilíbrio do sistema, no número de estágios teóricos e a razão de alimentação (O/A) e são apresentadas na tabela 4.9

A cascata de misturadores-decantadores foi operada em contracorrente, sendo as vazões de ambas as fases monitoradas em intervalos de 30 minutos de forma a garantir a estabilidade da operação. Através das análises químicas das correntes de saída da cascata, constatou-se que foram necessárias 5 horas de operação para o sistema atingir o estado estacionário.

Verifica-se através da tabela 4.10 que o rendimento da extração de ferro foi de 94,4 % e que os outros metais presentes no efluente (níquel e cromo) não foram extraídos nesta etapa, confirmado a seletividade do D2EHPA.

Tabela 4.9 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ferro

PARÂMETROS	ENSAIO - EFE-M1
Unidade contínua	Sonal-Polux (0,15 L/h)
Extratante	D2EHPA 30%
Diluente	Isoparafina
Nº de estágios	11
Relação de alimentação (O/A)	1
T. de resid. no misturador (min)	5
T. de resid. no decantador (min)	15
Vazão fase aquosa (mL /min)	1,25
Vazão fase orgânica (mL / min)	1,25

Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios contínuos de extração de ferro - EFE-M1

	ALIMENTAÇÃO		SAÍDA	
	Aquoso	Orgânico	Refinado	Extrato
Vazão média (mL/min)	1,22 ± 0,2	1,27 ± 0,2	8,9 ± 0,1	20,3 ± 0,2
Fe (g/L)	26,6	0	1,5	25,1
Outros Metais (g/L)	8,9	0	8,9	0
DISTRIBUIÇÃO (%)				
Fe	100	0	5,6	94,4
Outros Metais	100	0	100	0

Cascata de Misturadores-Decantadores - CDTN

Através dos resultados obtidos na unidade de menor capacidade, foram estabelecidas novas condições operacionais para operação da cascata de maior capacidade. As mudanças propostas foi o aumento da razão de alimentação, O/A, e a redução de um estágio de extração com o objetivo de alcançar um índice de recuperação de ferro de 99 %. As condições operacionais da cascata são apresentadas na tabela 4.11.

A cascata de misturadores-decantadores foi operada em contracorrente , sendo as vazões de ambas as fases monitoradas em intervalos de 30 minutos de forma a garantir a estabilidade da operação. Através das análises químicas das correntes de saída da cascata, constatou-se que foram necessárias 15 horas de operação para o sistema atingir o estado estacionário.

Analizando os resultados apresentados na tabela 4.12, observa-se que a partir de uma alimentação contendo 26,6 g/L de ferro obtém-se um refinado com um teor de 0,2 g/L deste metal, ou seja, o índice de recuperação deste elemento foi acima de 99 %. É importante ressaltar que o processo é bastante seletivo para a extração do ferro, não sendo detectado presença de níquel e cromo no extrato final.

Diante destas constatações, observa-se que é possível obter compostos de ferro de alta pureza a partir do extrato da extração deste metal. De acordo com os resultados da reextração, em escala de laboratório, verificou-se que o ferro é totalmente reextraído por uma solução de HCl 5 moles/L, obtendo-se uma solução final de cloreto de ferro. Esta solução pode ser processada de forma a produzir compostos, por exemplo, óxidos de ferro III de elevada pureza para aplicação na indústria de pigmentos.

A recuperação do ferro presente no extrato também pode ser realizada em uma etapa de reextração-precipitação utilizando-se o difluoreto de amônio. O precipitado resultante pode ser convertido em óxido de ferro III, para aplicação como descrita acima.

O refinado da extração de ferro foi reservado para realização dos ensaios de extração dos ácido nítrico e fluorídrico.

Tabela 4.11 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ferro

PARÂMETROS	ENSAIO - EFE-M2
Unidade contínua	CDTN (3,3 L/h)
Extratante	D2EHPA 30%
Diluente	Isoparafina
Nº de estágios	10
Relação de alimentação (O/A)	1,2
T. de resid. no misturador (min)	5
T. de resid. no decantador (min)	15
Vazão fase aquosa (mL /min)	24,5
Vazão fase orgânica (mL / min)	29,5

Tabela 4.12 - Resultados dos ensaios contínuos de extração de ferro - EFE-M2

	ALIMENTAÇÃO		SAÍDA	
	Aquoso	Orgânico	Refinado	Extrato
Vazão média (mL/min)	24,6 ± 0,4	29,6 ± 0,2	24,6 ± 0,4	29,6 ± 0,2
Fe (g/L)	26,6	0	0,2	22,0
Outros Metais (g/L)	8,9	0	8,9	nd
DISTRIBUIÇÃO (%)				
Fe	100	0	0,8	99,2
Outros Metais	100	0	100	0

4.3.2 - RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS

Os ácidos nítrico e fluorídrico foram recuperados numa etapa de extração-reextração. Nesta etapa, a solução aquosa de alimentação consistiu-se do refinado da etapa de extração de ferro e a fase orgânica composta por uma solução de tributilfosfato-TBP 75 % v/v diluído em isoparafina.

A seleção do tributilfosfato-TBP para a extração dos ácidos foi baseada nos trabalhos presentes na literatura. A química de extração do tributilfosfato-TBP é bem conhecida, sendo este extratante tradicionalmente utilizado nos processos de recuperação de ácidos e de compostos do processamento químico do urânio, sendo também um extratante disponível comercialmente.

Na reextração dos ácidos nítrico e fluorídrico a partir do extrato da extração utilizou-se água com agente reextratante, possibilitando a reciclagem da solução resultante para compor a solução da etapa de decapagem.

O desenvolvimento de processo para a recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico constou das seguintes etapas:

- caracterização do efluente;
- levantamento dos dados de equilíbrio do sistema;
- determinação do número de estágios teóricos;
- testes contínuos de extração na coluna pulsada;
- testes contínuos de reextração na coluna pulsada;
- avaliação do desempenho da coluna.

4.3.2.1 - Caracterização Química do Efluente Após a Extração de Ferro

A caracterização química do efluente e o acompanhamento analítico dos experimentos seguiu as metodologias analíticas descritas na seção 3.2.4. Observa-se na tabela 4.13 que o efluente possui um baixo teor de ferro, confirmando a alta eficiência da etapa de extração deste metal.

As diferenças de concentração de nitrato e fluoreto é devido principalmente às variações de concentração da amostra de efluente disponível para a realização dos ensaios contínuos.

Tabela 4.13 - Caracterização química do efluente após a extração de ferro

Parâmetros	Teores
H ⁺	1,92 mol/L
NO ₃ ⁻	80,0 g/L
F ⁻	34,0 g/L
Fe ⁺³	0,2 g/L
Ni ⁺²	5,8 g/L
Cr ⁺³	3,1 g/L

4.3.2.2 - Condicionamento do Efluente

Para o condicionamento do efluente utilizou-se o HCl numa razão 1,2 (quantidade de ácido adicionado/quantidade estequiométrica). Tendo em vista que praticamente todo o ferro foi extraído, numa etapa anterior de extração, a quantidade estequiométrica de HCl necessária para o deslocamento das espécies aniônicas foi de 38,4 mL por litro de efluente. Constatou-se uma redução considerável no consumo deste ácido, comparando-se com o valor de 204 mL necessários no condicionamento do efluente sem a extração de ferro

No estudo preliminar de extração dos ácidos nítrico e fluorídrico, constatou-se que o HCl não apresentou resultados satisfatórios no condicionamento do efluente de decapagem, devido principalmente a co-extração de outras espécies. Entretanto, este ácido apresentou boas perspectivas após a extração de ferro, não sendo detectada a presença de outras espécies no extrato. Outro fator relevante na escolha do HCl no condicionamento do efluente foi a constatação que o refinado da extração dos ácidos em meio sulfúrico, apresentou limitações

quanto a uma possível recuperação dos metais, apresentando níveis de extração muito baixos, não sendo possível a completa remoção de ferro.

4.3.2.3 - Dados de Equilíbrio do Sistema

Nesta etapa foram realizados ensaios de extração e reextração para o levantamento dos dados de equilíbrio do sistema, visando determinar a distribuição dos ácidos nítrico e fluorídrico entre as fases aquosa e orgânica, como descrito na seção 3.2.4.

O HF e HNO₃ reagem com o TBP e formam compostos de solvatação os quais são solúveis em solventes orgânicos. A extração dos ácidos pelo TBP pode ser representada pela equação:



onde,

HX : HF ou HNO₃

B : TBP

Para o levantamento das concentrações de equilíbrio de extração dos ácidos nas fases aquosa e orgânica, utilizou-se a metodologia de contactações sucessivas. A saturação da fase orgânica foi obtida através da contactação sucessiva desta fase com várias alíquotas da fase aquosa de alimentação. O esgotamento da fase aquosa consistiu da contactação sucessiva desta fase com a solução orgânica. O tempo de contactação foi de 5 minutos. Em cada contactação manteve-se a razão entre as fases, O/A, igual a 1 e após cada ensaio foram reservadas amostras de ambas as fases para determinação das concentrações das espécies.

Verifica-se através da figura 4.18 que a forma das curvas de extração dos ácidos nítrico e fluorídrico são semelhantes. Constatase que o ácido nítrico é praticamente esgotado na fase aquosa, sendo determinada uma capacidade de carregamento da fase orgânica, extrato, em torno de 41 g/L deste ácido. Por outro lado, o ácido fluorídrico não apresentou o mesmo comportamento, sendo observado uma concentração “residual” de 4,3 g/L deste ácido na fase aquosa esgotada, refinado. O carregamento deste ácido na fase orgânica foi da ordem de 12 g/L. As informações acima sugerem a possibilidade de extração praticamente total apenas do ácido nítrico, sendo a extração do ácido fluorídrico situado em torno de 70 %.

Tendo em vista a extração conjunta dos ácidos, decidiu-se avaliar as condições de operação dos ensaios contínuos, bem como o desempenho de transferência de massa em termos da concentração total destes ácidos, como apresentado na figura 4.19.

A curva de equilíbrio de extração dos ácidos apresentada na figura 4.19, sugere uma viabilidade de recuperação destes ácidos utilizando o TBP 75 % v/v. O esgotamento da fase aquosa apresentou um índice significativo, tendo uma concentração residual predominante de fluoreto, sendo a capacidade de carregamento da fase orgânica em torno de 53 g/L dos ácidos.

A determinação do número de estágios teóricos seguiu o método proposto por McCabe-Thiele. Considerando-se 90 % da capacidade de carga da fase orgânica, verifica-se a necessidade de 7 estágios teóricos para a extração de 95 % dos ácidos presentes no efluente de decapagem, utilizando-se uma razão de alimentação $O/A = 2,2$, como indicado pela curva de operação apresentada na figura 4.19.

O número significativo de estágios teóricos para a recuperação dos ácidos, em adição a uma rápida cinética de extração, sugere a utilização de colunas de extração para o processamento do sistema.

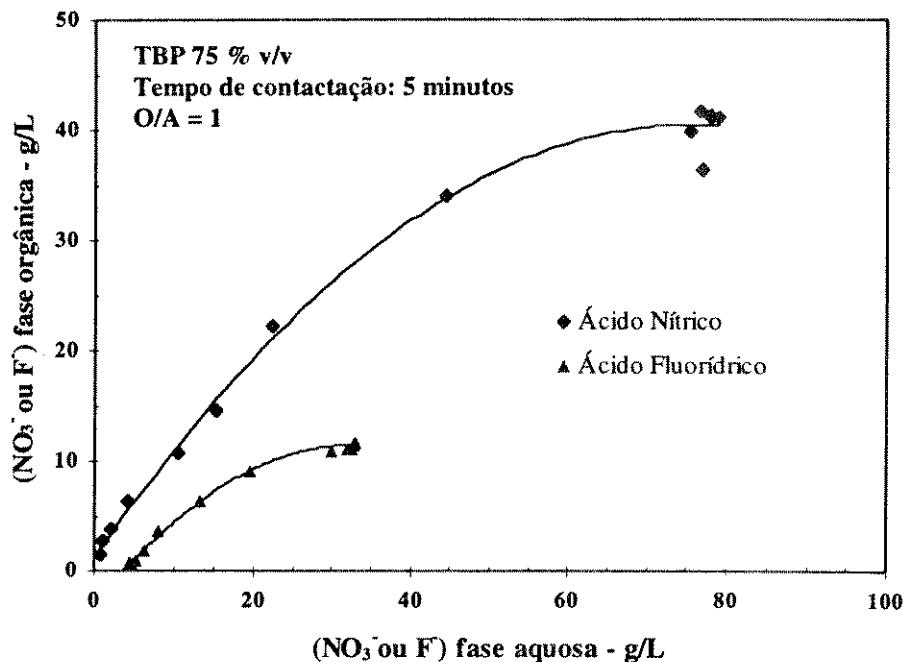


Figura 4.18 - Curvas de equilíbrio de extração dos ácidos (individuais)

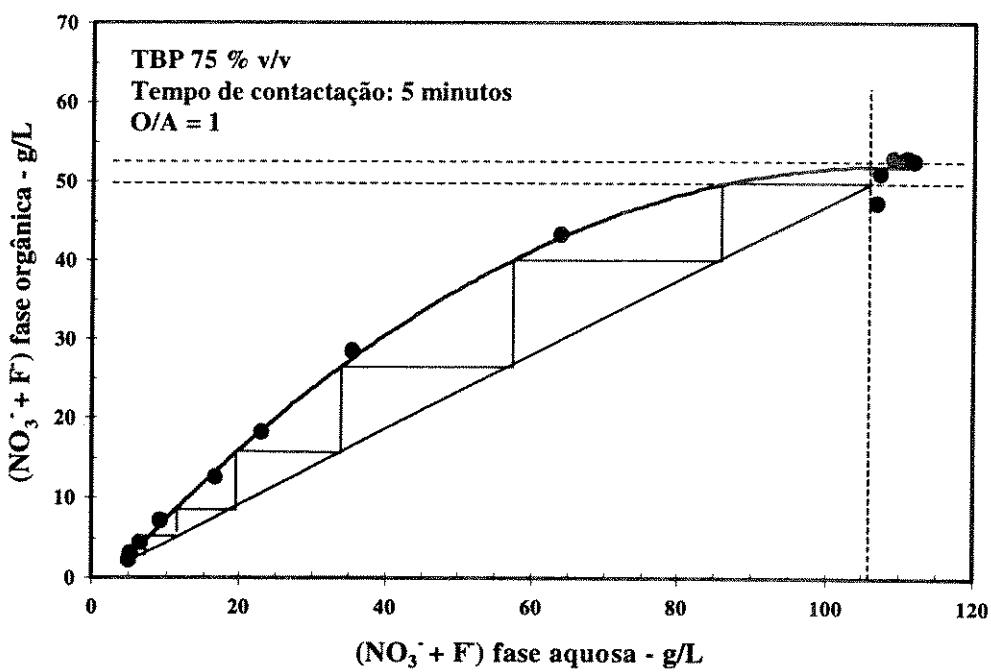


Figura 4.19 - Curva de equilíbrio de extração dos ácidos (total)

Para o levantamento das concentrações de equilíbrio de reextração dos ácidos nas fases aquosa e orgânica, utilizou-se a metodologia de contactações sucessivas, como descrito acima. Nestes ensaios, manteve-se a razão entre as fases, O/A, igual a 0,5 e após cada ensaio foram retiradas amostras das fases para determinação das concentrações das espécies.

A curva de equilíbrio de reextração dos ácidos é mostrada na figura 4.20. Observa-se que o ácido fluorídrico apresenta uma maior dificuldade de reextração, tendo uma fração de cerca de 20 % deste ácido presente no extrato esgotado. Esta constatação sugere que para se atingir um índice de rendimento maior, seria necessário o incremento do número de estágios, ou seja, um aumento na altura da coluna. É importante ressaltar que este extrato esgotado é recirculado ao circuito para compor a solução orgânica na etapa de extração. Desta forma, estes fatores devem ser considerados no dimensionamento do equipamento.

Similarmente à etapa de extração, decidiu-se avaliar as condições de operação dos ensaios contínuos, bem como o desempenho de transferência de massa em termos da concentração total destes ácidos, como apresentado na figura 4.21.

A curva de equilíbrio de reextração apresentada na figura 4.21, indica a viabilidade de recuperação destes ácidos a partir do extrato utilizando-se a água, tendo em vista o elevado índice de esgotamento da fase orgânica. A capacidade de carregamento da fase aquosa foi de aproximadamente 95 g/L dos ácidos.

Através do método proposto por McCabe-Thiele determinou-se o número de estágios teóricos para reextração dos ácidos. Considerando-se 90 % da capacidade de carga da fase aquosa, verifica-se a necessidade de 10 estágios teóricos para a reextração de 85 % dos ácidos presentes no extrato, utilizando-se uma razão de alimentação $O/A = 0,5$, como indicado pela curva de operação apresentada na figura 4.21.

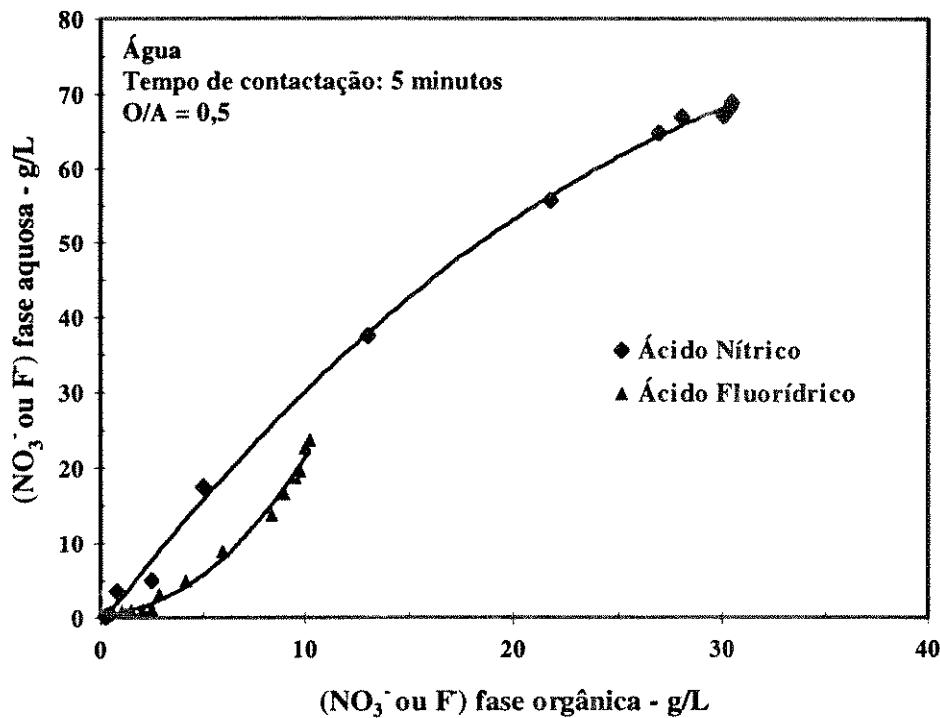


Figura 4.20 - Curva de equilíbrio de reextração dos ácidos (individuais)

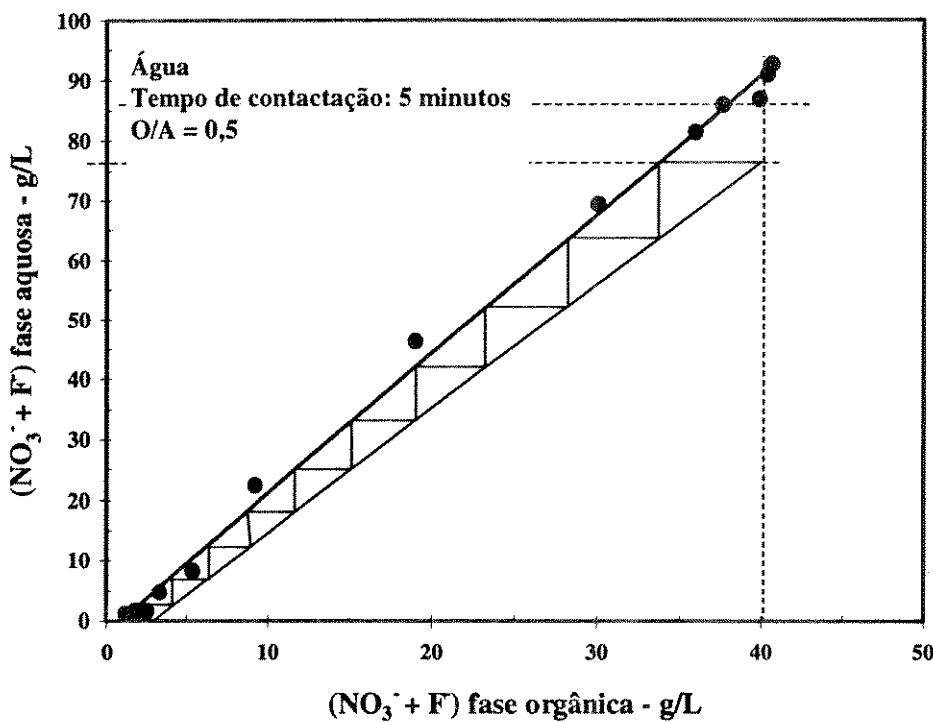


Figura 4.21 - Curva e equilíbrio de reextração dos ácidos

4.3.2.4 - Testes Contínuos de Extração na Coluna Pulsada

Para realização dos ensaios contínuos de extração dos ácidos nítrico e fluorídrico utilizou-se a coluna pulsada descrita na seção 3.1.1.

A coluna foi operada em contracorrente com uma fase orgânica contínua composta pela solução de TBP 75 % v/v e uma fase aquoso dispersa constituída do efluente de decapagem condicionado com HCl, após a recuperação de ferro na etapa de extração.

A tabela 4.14 sumariza as condições operacionais dos ensaios contínuos de extração e a seguir são descritos os parâmetros operacionais da coluna pulsada, determinados a partir das considerações químicas e hidrodinâmicas avaliadas anteriormente.

Tabela 4.14 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ácidos

PARÂMETROS	ENSAIOS		
	AE-HX1	AE-HX2	AE-HX3
Amplitude (mm)	8	8	8
Frequência (ciclos/minuto)	70	40	55
Relação Alimentação (O/A ou Q_e/Q_d)	2,0	2,5	2,5
Vazão Fase Aquosa (mL/min)	9	24	14
Vazão da Fase Orgânica (mL/min)	18	60	35
Tempo de Residência (minutos)	75	25	40

A razão de alimentação foi determinada em função da curva de operação do sistema apresentada na figura 4.19, sendo indicada uma razão O/A igual a 2,2. Desta forma, selecionou-se os valores 2,0 e 2,5 deste parâmetro para avaliação da sua influência no rendimento de extração.

Os ensaios contínuos de extração foram realizados mantendo-se a amplitude de pulsação constante, 8 mm, como indicado nos resultados do estudo hidrodinâmico da coluna pulsada. Neste nível de amplitude foi possível atingir um regime de operação em emulsão estável.

Os níveis de frequência de pulsação foram determinados visando a operação em regime de emulsão, estando este parâmetro relacionado com a vazão de alimentação do sistema. Os níveis de frequência elevados promovem uma maior fragmentação da fase dispersa em gotas de diâmetros menores, gerando uma maior área interfacial para a transferência de massa. Entretanto, a energia inserida ao sistema é inversamente à capacidade de carga da coluna, como constatado na seção 4.2.2.

A vazão total de alimentação (vazão da fase contínua e vazão da fase dispersa) foi determinada em função da capacidade de carga da coluna., tomando-se 80 % da vazão total de alimentação no ponto onde ocorre a inundação.

O tempo de residência na coluna foi determinado de acordo com as vazões de alimentação e o volume efetivo e d volume dos decantadores da coluna.

As correntes de entrada e saída foram monitoradas periodicamente para garantir a estabilidade da operação.

Para atingir o estado estacionário, operou-se a coluna por um período superior a quatro vezes o tempo de residência de cada ensaio. A avaliação do rendimento de extração dos ácidos foi baseada nos valores das concentrações nas correntes de saída da coluna, que eram amostradas a cada 30 minutos.

As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam os resultados de extração dos ensaios AE-HX1, AE-HX2 e AE-HX3.

Observa-se que o aumento da razão O/A de 2,0 para 2,5 promove um maior rendimento de extração dos ácidos. Este melhor rendimento pode ser explicado em função da maior quantidade de extratante, TBP, que pode reagir com as moléculas dos ácidos, formando os compostos de solvatação através da reação de extração.

Comparando-se os resultados dos ensaios AE-HX2 e AE-HX3, constata-se que nestes níveis de vazão de alimentação não houve uma variação significativa de rendimento de extração. Ambos os ensaios apresentaram elevados rendimentos de extração dos ácidos, 97 % para o ácido nítrico e 81 % para o ácido fluorídrico. Este comportamento está relacionado com o tempo de reação do sistema. Como visto anteriormente, o sistema apresentou um tempo de

reação em torno de um minuto, sugerindo assim a possibilidade de operação da colunas com tempos de residência menores, conforme o ensaio AE-HX2.

Os resultados apresentados acima comprovam a viabilidade do tratamento do efluente de decapagem pela técnica de extração por solvente, tendo apresentado rendimentos satisfatórios na recuperação dos ácidos. Estes rendimentos podem ser otimizados através da avaliação do desempenho da coluna pulsada e dimensionamento do equipamento visando atender uma recuperação específica.

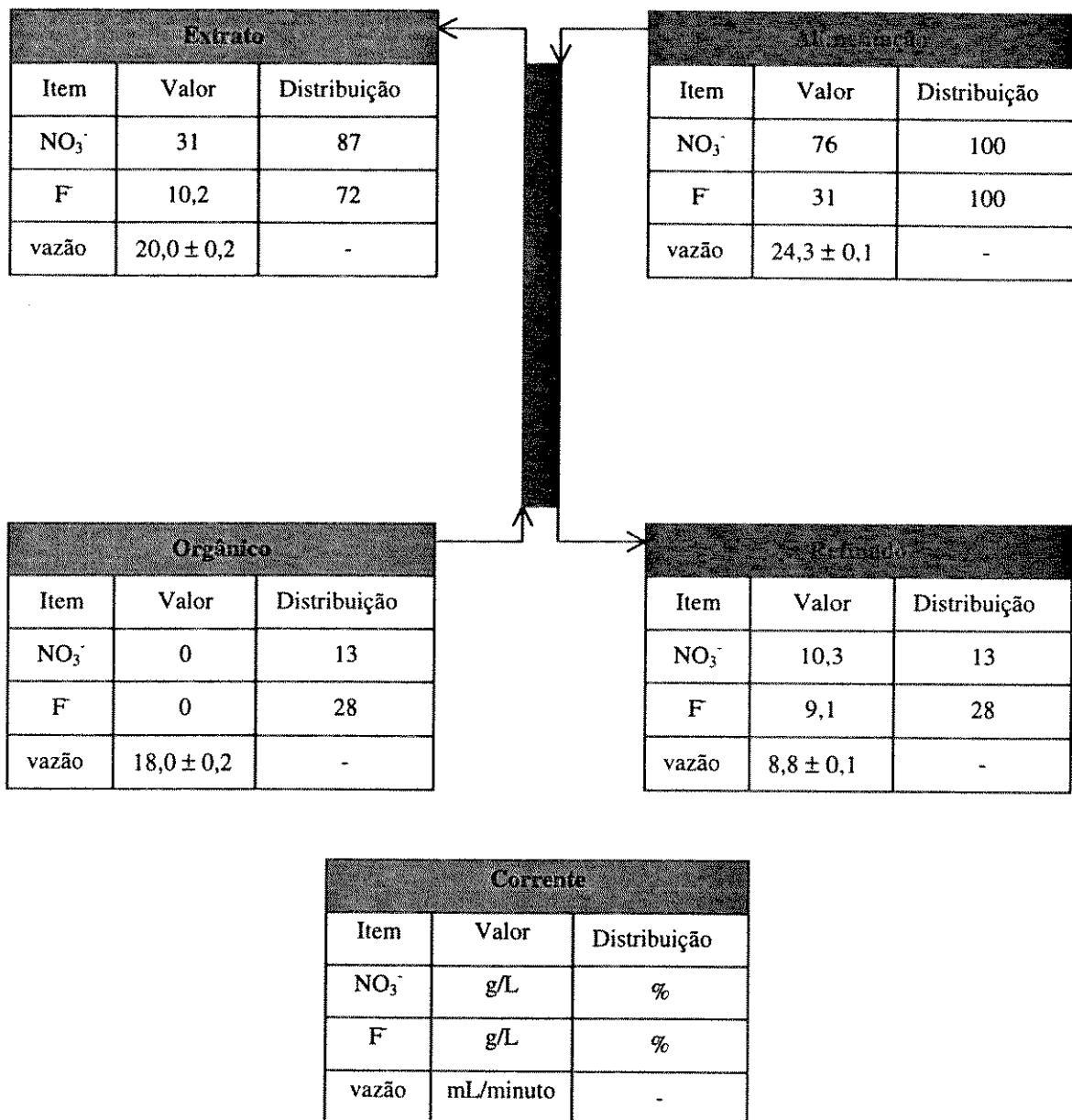


Figura 4.22 - Diagrama dos resultados do ensaio AE-HX1

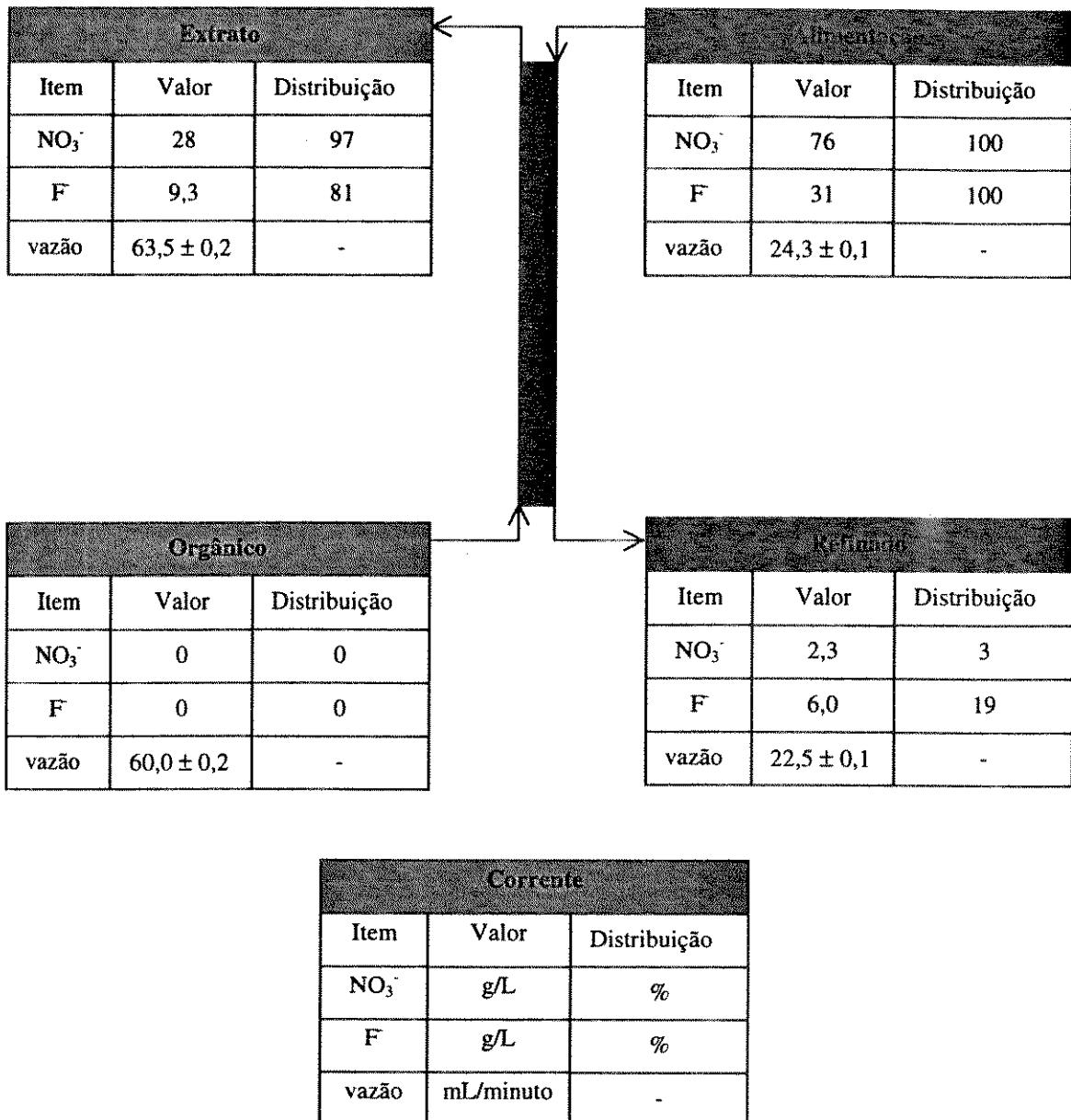


Figura 4.23 - Diagrama dos resultados do ensaio AE-HX2

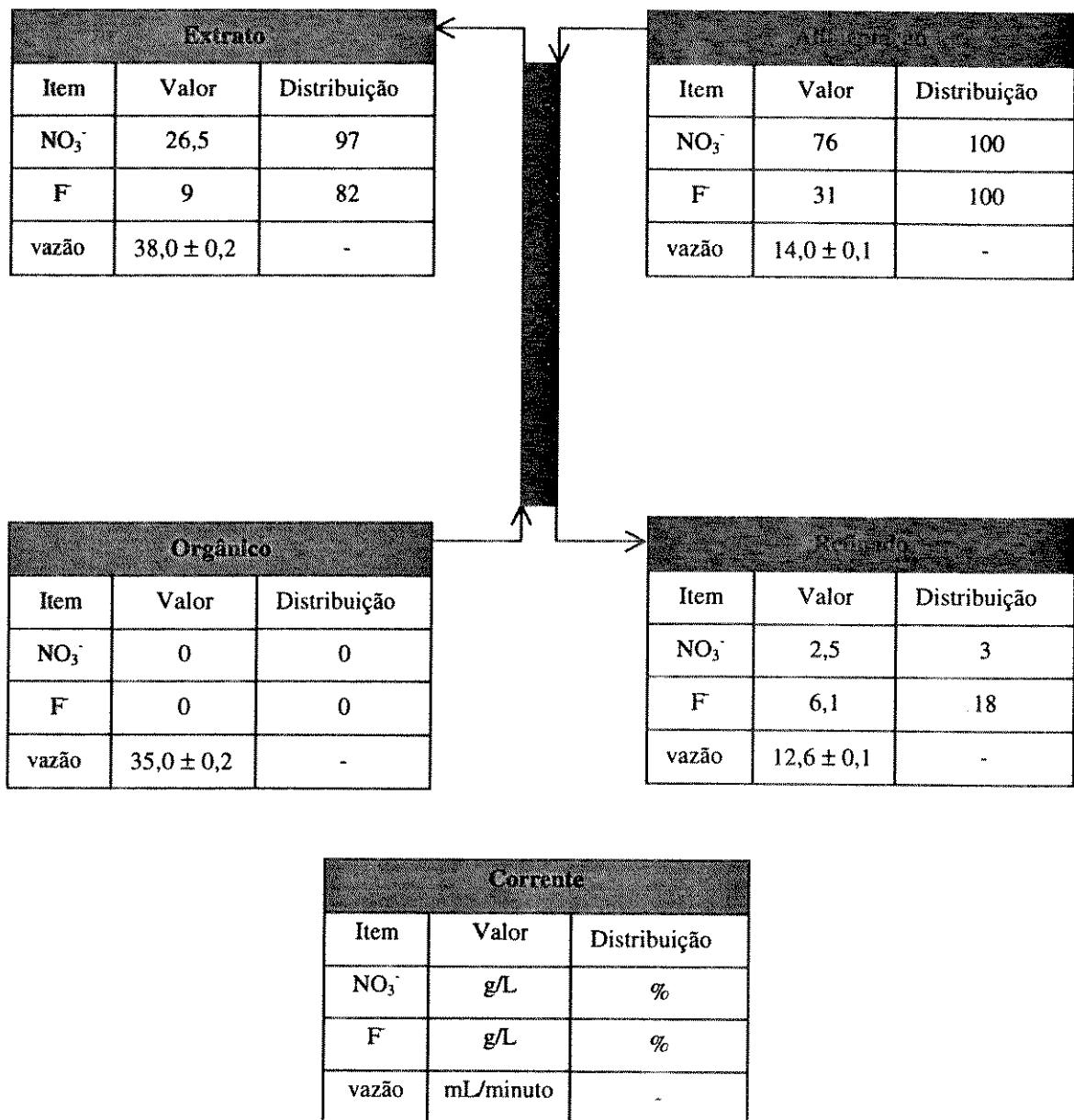


Figura 4.24 - Diagrama dos resultados do ensaio AE-HX3

4.3.2.5 - Testes Contínuos de Reextração na Coluna Pulsada

Os ensaios contínuos de reextração dos ácidos nítrico e fluorídrico foram realizadas na mesma coluna utilizada nos testes de extração e as condições operacionais determinadas em função das características químicas e hidrodinâmicas do sistema, as quais são apresentadas na tabela 4.15.

Tendo em vista a emulsificação das fases constatada no início dos ensaios contínuos, operou-se a coluna com uma fase orgânica dispersa composta pelo extrato da etapa de extração e uma fase aquosa contínua constituída por água.

Tabela 4.15 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de reextração de ácidos

PARÂMETROS	ENSAIOS	
	AR-AC1	AR-AC2
Amplitude (mm)	8	8
Frequência (ciclos/minuto)	67	67
Relação Alimentação (O/A ou Q_e/Q_d)	1,5	2,0
Vazão Fase Aquosa (mL/min)	17	14
Vazão da Fase Orgânica (mL/min)	25	28
Tempo de Residência (minutos)	80	98

Os resultados dos ensaios são apresentados nas figuras 4.23 e 4.24. Observa-se que em ambos os testes a reextração do ácido nítrico foi praticamente total. Entretanto, o ácido fluorídrico apresentou um índice de rendimento de 72 % e 68 % nos ensaios AE-AC1 e AE-AC2, respectivamente.

Verifica-se que o aumento da razão O/A promove uma redução no rendimento de reextração do ácido fluorídrico, sugerindo a utilização valores inferiores deste parâmetro. Entretanto, a redução da razão O/A implica na utilização de uma maior quantidade de água nesta etapa, resultando uma solução ácida final diluída para ser recirculada à etapa de decapagem ácida. Assim, a quantidade de água a ser utilizada nesta etapa será fixada pelo balanço de água no banho de decapagem.

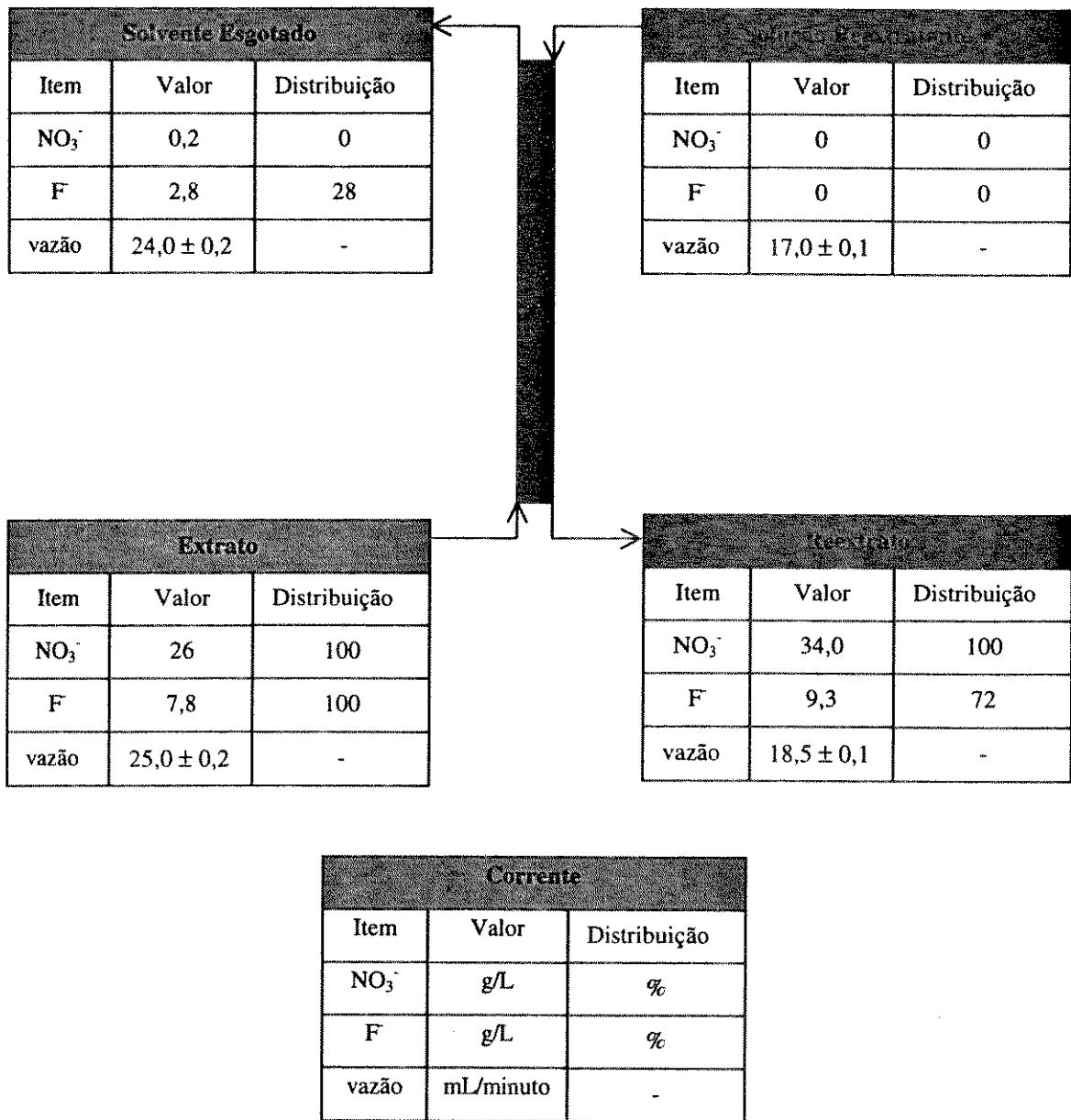


Figura 4.25 - Diagrama dos resultados do ensaio AR-AC1

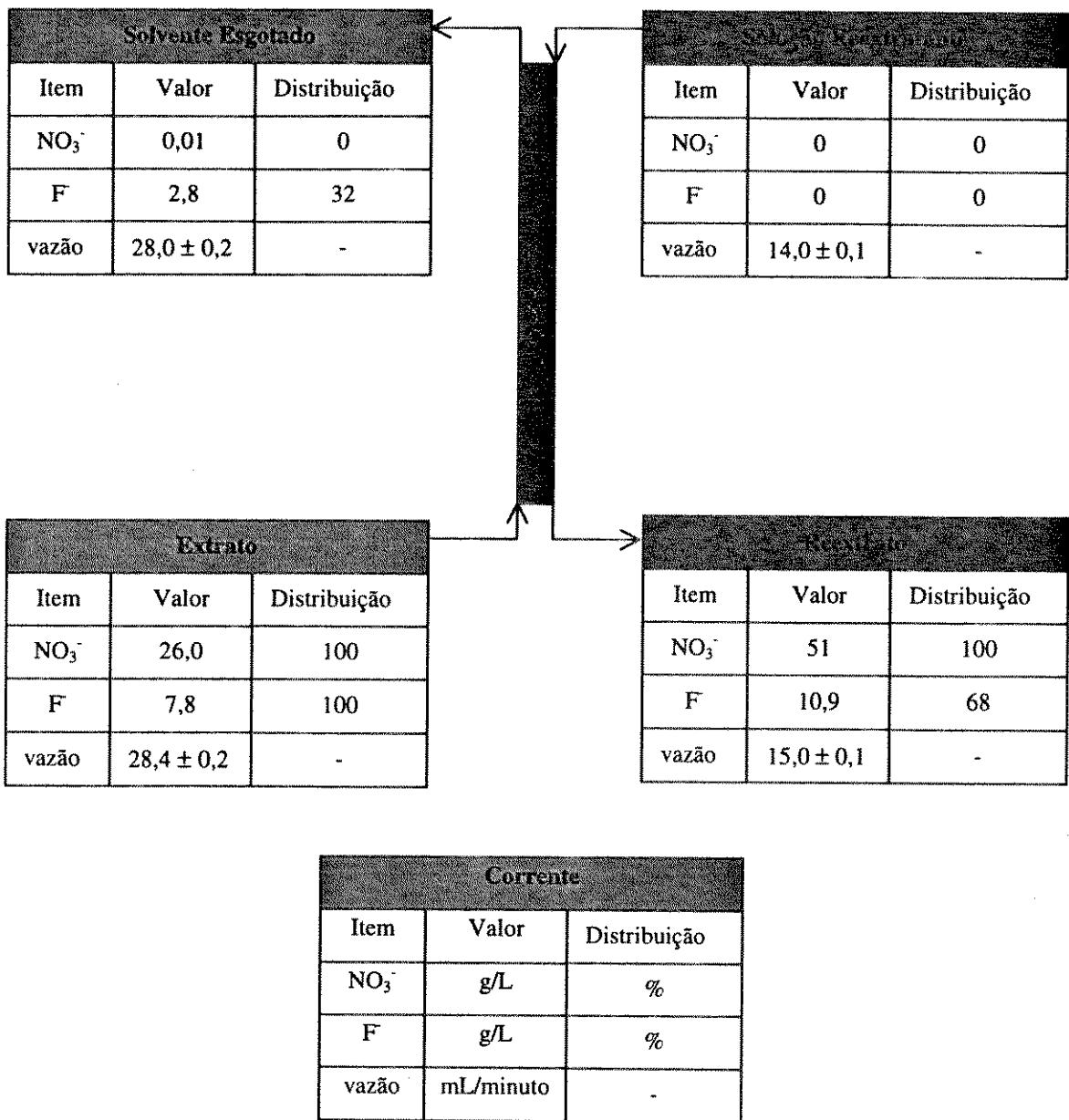


Figura 4.26 - Diagrama dos resultados do ensaio AR-AC2

4.3.2.6 - Avaliação do Desempenho de Extração da Coluna Pulsada

No estudo de avaliação do desempenho da coluna pulsada utilizou-se o programa "COLDSN", apresentado na seção 3.2.5.

Através dos resultados dos ensaios contínuos de extração de ácidos e a estimativa dos parâmetros hidrodinâmicos, executou-se o referido programa nos modos desempenho "p", operacional "o" e design "d", como apresentado no diagrama esquemático de entrada e saída dos dados da figura 4.27.

Os parâmetros hidrodinâmicos foram estimados através das correlações presentes na literatura, como descrito a seguir:

- Coeficiente de dispersão axial, α : Prvic (1987)
- diâmetro de gota, d_{32} : Kumar e Hartland (1986)

Nestas correlações, além das características geométricas e operacionais da coluna, são necessárias informações sobre as propriedades físicas do sistema líquido. Estas propriedades foram determinadas de acordo com as metodologias descritas na seção 3.2.1, e são mostradas na tabela 4.17.

Tabela 4.16 - Propriedades físicas do sistema

Propriedade	Fase Aquosa	Fase Orgânica
Densidade (kg/m ³)	1063	940
Viscosidade (kg/m.s)	0,00093	0,00414
Tensão Interfacial (N/m)	0,0106	

O fluxograma esquemático para execução do programa "COLDSN", é apresentado em anexo.

A linearização das relações de equilíbrio de extração de ácidos foi obtida pela divisão da curva em dois segmento de retas, tal como:

$$c_y = mc_x + q$$

A curva de equilíbrio de extração de ácidos, linearizada, é apresentada na figura 4.27, onde são indicados os coeficientes das seções lineares e o resumo dos resultados da simulação são mostrados na tabela 4.17

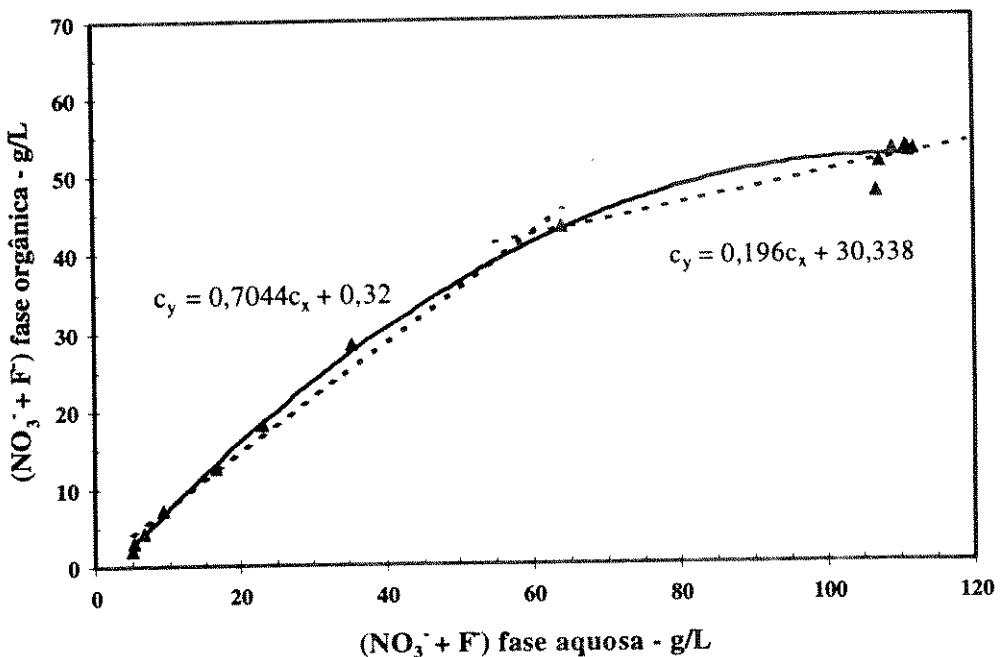


Figura 4.27 - Curva de equilíbrio de extração de ácidos, linearizada

Tabela 4.17 - Resultados de simulação da coluna pulsada.

Ensaio	Modo	Condições Operacionais					Concentrações				Desempenho		
		Q _c m ³ /h	Q _d m ³ /h	N	h cm	α _c	C _{x,in} kg/m ³	C _{x,out} kg/m ³	C _{y,in} kg/m ³	C _{y,out} kg/m ³	N(1) _{ox}	NTU	HTU cm
AE-HX1	p	0,00108	0,00054	35	185	1,08	107	19,4	0	41,2	0,103	3,60	51,41
AE-HX2	p	0,0036	0,00144	35	185	0,19	107	8,3	0	37,3	0,158	5,53	33,48
AE-HX3	p	0,0021	0,00084	35	185	0,42	107	8,6	0	35,5	0,157	5,48	33,73
AE-HX1	o	0,00108	0,00054	35	185	1,08	107	19,4	0	43,0	0,103		
AE-HX2	o	0,0036	0,00144	35	185	0,19	107	8,3	0	38,5	0,158		
AE-HX3	o	0,0021	0,00084	35	185	0,42	107	8,6	0	38,5	0,157		
AE-HX1	d	0,00108	0,00054	94	472	1,08	107	5,0	0	49,2	0,103		
AE-HX2	d	0,0036	0,00144	48	240	0,19	107	5,0	0	39,7	0,158		
AE-HX3	d	0,0021	0,00084	49	245	0,42	107	5,0	0	39,7	0,157		

O HTU, altura de unidades de transferência, e NTU, número de unidades de transferência, são parâmetros utilizados para avaliar o desempenho de colunas de extração. Os resultados obtidos pela execução do programa no modo desempenho mostrou que os ensaios AE-HX2 e AE-HX3 apresentaram desempenho semelhantes e superiores ao desempenho do ensaio AE-HX1, estando de acordo com os resultados de índice de recuperação dos ácidos. Este melhor desempenho está relacionado com as condições operacionais da coluna, apresentadas na tabela 4.14.

Considerando-se os valores de NTU determinados, executou-se o programa no modo operacional para verificar as concentrações de saída das correntes da coluna ($c_{x,out}$ e $c_{y,out}$), sendo especificadas as concentrações de entrada ($c_{x,in}$ e $c_{y,in}$). Verifica-se que os resultados estão de acordo com os valores determinados experimentalmente.

Visando-se um índice de recuperação de 100 % de ácido nítrico e 84 % de ácido fluorídrico em uma coluna com as mesmas características geométricas da coluna utilizada nos ensaios contínuos, executou-se o programa no modo design, obtendo-se o número de compartimentos, ou seja, a altura da coluna necessária para atingir as condições especificadas.

As constatações acima sugerem a utilização de uma coluna pulsada de 245 cm de altura, nas mesmas condições operacionais do ensaio AE-HX2, para a recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico nos índices requeridos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Dante dos resultados apresentados no Capítulo 4, nesta seção é apresentada uma análise conclusiva a respeito do trabalho aqui desenvolvido.

Primeiramente, o estudo preliminar apontou duas rotas de processo para o tratamento do efluente de decapagem ácida do aço inoxidável.. A rota 1 de processo apresenta o fluxograma contemplando a recuperação dos ácidos nítrico e fluorídrico numa etapa de extração-reextração por solvente, seguida de uma etapa de neutralização com uma consequente precipitação das espécies presentes no refinado, obtendo-se um precipitado composto pelos hidróxidos dos metais e CaF₂. Entretanto, apesar desta rota apresentar uma alternativa mais eficiente no tratamento do efluente que o método de neutralização/precipitação, tendo em vista a possibilidade de eliminação do nitrogênio nítrico do efluente final, verifica-se a necessidade de disposição de um volume significativo de sólidos de alto valor agregado (Cr, Ni e Fe).

A rota 2 de processo aponta como uma melhor alternativa, pela possibilidade de recuperação dos metais presentes no efluente de decapagem na forma de compostos de alta pureza. Numa primeira etapa, realizou-se a recuperação de ferro pela técnica de extração por solvente utilizando-se o D2EHPA 30 % v/v em uma cascata de misturadores-decantadores. A otimização das condições operacionais da cascata permitiu a recuperação de 99,2 % deste metal a partir do efluente de decapagem ácida. O extrato desta etapa apresentou um composto de Fe-solvente de elevada pureza devido a alta seletividade da etapa de extração. Este extrato pode ser processado numa etapa de reextração utilizando-se uma solução de HCl 5 mol/L e posterior processamento para a obtenção de compostos de ferro de alta pureza, tal como o óxido de ferro (III).

O refinado da extração de ferro, após o condicionamento com o HCl, foi processado pela técnica de extração por solvente em uma coluna pulsada de 185 cm de altura, utilizando-se o TBP 75 % v/v diluído em isoparafina.

Através da simulação de processo constatou-se a possibilidade de recuperação de praticamente todo o ácido nítrico e 84 % do ácido fluorídrico em uma coluna pulsada de 245 cm de altura, com as mesmas características geométricas da coluna utilizada no desenvolvimento experimental deste trabalho.

O extrato desta etapa foi reextraído com água na mesma coluna pulsada utilizada na etapa de extração, resultando em uma solução destes ácidos que pode ser reciclada ao circuito de produção do aço inoxidável para compor a solução de decapagem.

O refinado da extração dos ácidos contendo basicamente o níquel e cromo, na forma de complexos com o cloreto, e em menor extensão o fluoreto pode ser também recuperado em uma etapa de extração por solvente e/ou precipitação, para obtenção de compostos individuais destes metais. Desta forma, o efluente final desta rota apresentará características de acordo com os limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental em vigor e possibilitando a obtenção de subprodutos de alto valor agregado.

Conclui-se que o tratamento de efluente da etapa de decapagem ácida do aço inoxidável apresenta grandes perspectivas de recuperação de seus constituintes através da rota 2 de processo. É importante ressaltar que os métodos tradicionais de tratamento deste efluente (neutralização/precipitação), apresentam uma deficiência em relação a impossibilidade de eliminação do nitrogênio nítrico presente, gerando um impacto ambiental negativo no corpo receptor. Os subprodutos do processo, tais como, compostos de ferro, níquel e cromo podem ser obtidos com um alto grau de pureza e portanto, um alto valor agregado, indicando uma viabilidade econômica para subsidiar a etapa de tratamento de efluente.

Como sugestões para futuras pesquisas, pode-se destacar os seguintes tópicos:

- Realização de estudo de mercado para verificar a viabilidade econômica do tratamento do efluente do banho de decapagem, tendo em vista a possibilidade de obtenção de subprodutos de alto valor agregado. Este estudo subsidiará informações necessárias à decisão de implantação de uma unidade piloto em maior escala. Esta unidade piloto permitirá a avaliação dos parâmetros de extração de escala (scale up), bem como consolidar os conceitos e fundamentos da técnica de extração por solvente.
- Neste estudo avaliou-se a reextração de ferro com uma solução de HCl 5 M resultando em uma solução clorídrica deste metal. Entretanto, seria interessante a avaliação da reextração através de uma etapa de reextração/precipitação simultânea, o que otimizaria as etapas posteriores de obtenção de compostos de ferro.
- Definir uma rota de processo para recuperação do níquel e cromo presentes no refinado de extração dos ácidos.

CAPÍTULO 6

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Dimensões
a	Amplitude A/2	L
a_s	Área específica interfacial de contato	L^{-1}
A	Amplitude de pulsação, distância entre posições	L
Ar	Número de Arquimedes $Ar = (\Delta\rho d_{32}^3 g \rho_c) / \mu_c^2$	
b	desaceleração da gota	$L t^{-2}$
c	Concentração do sal iônico no filme interfacial	ML^{-3}
c_c, c_d	Concentração do traçador nas fases contínua e dispersa, respectivamente	ML^{-3}
c_{cI}, c_{dI}	Concentração do soluto nas fases contínua e dispersa respectivamente, na entrada do solvente na coluna	ML^{-3}
C_{c0}, C_{d0}	Concentração do soluto nas fases contínua e dispersa respectivamente, na entrada da alimentação na coluna	ML^{-3}
$c_{c,n}, c_{d,n}$	Concentração do soluto nas fases contínua e dispersa respectivamente, no estágio n da coluna	ML^{-3}
c_c^*, c_d^*	Concentração de equilíbrio nas fases contínua e dispersa respectivamente,	ML^{-3}
$c_{c,n}^*, c_{d,n}^*$	Concentração de equilíbrio nas fases contínua e dispersa respectivamente, no estágio n da coluna	ML^{-3}
c_0	Concentração inicial na coluna	ML^{-3}
c_∞	Concentração final do traçador	ML^{-3}
C_D	Coeficiente de arraste	
C_0	Coeficiente de orifício = 0,60	
d_h	Diâmetro dos furos dos pratos	L
d_i	Diâmetro da gota i	L
d_{max}	Diâmetro máximo da gota	L
d_{32}	Diâmetro de gota médio de Sauter	L
d_{32}'	Diâmetro de gota médio de Sauter em dispersões diluídas	L
D_c	Diâmetro da coluna	L

Símbolo	Definição	Dimensões
E_c, E_d	Coeficiente de dispersão axial das fases contínua e dispersa, respectivamente	$L^2 T^{-1}$
E_i	Coeficiente de dispersão axial para a fase i	$L^2 T^{-1}$
f	frequência de pulsação	T^{-1}
f_t	Frequência de transição	T^{-1}
F_B	Força de empuxo	MLT^{-2}
F_D	Força de arraste	MLT^{-2}
F_I	Força inercial	MLT^{-2}
F_T	Força de tensão interfacial	MLT^{-2}
g	Constante gravitacional	LT^{-2}
g_c	Fator de proporcionalidade	
H_c	Espaçamento entre os pratos	L
K_B	Constante da equação 2.16	
K_{oc}, K_{od}	Coeficiente global de transferência de massa das fases contínua e dispersa, respectivamente	LT^{-1}
L	Comprimento efetivo da coluna	L
n	Número do estágio	
N	Número de estágios	
N_s	Número de pratos na coluna	
Q_c, Q_d	Vazão volumétrica das fases contínua e dispersa, respectivamente	$L^3 T^{-1}$
R	Razão de escoamento = V_c/V_d	
Re_∞	Número de Reynolds da gota baseado nas propriedades físicas da fase contínua, $Re_\infty = d_{32}v_\infty\rho_c/\mu_c$	
S	Área da seção transversal da coluna	L^2
t	tempo ou espessura dos pratos	T L
$t_{1/2}$	Meia vida determinada utilizando a equação 2.27	T
v_{dr}	velocidade da gota em relação às paredes da coluna	LT^{-1}
v_x', v_y', v_z'	Velocidades nas direções x, y e z, respectivamente	LT^{-1}

Símbolo	Definição	Dimensões
v_∞	Velocidade terminal de uma gota	LT^{-1}
V^*	Velocidade definida pela equação 2.16	LT^{-1}
V_c, V_d	Velocidade superficial das fases contínua e dispersa, respectivamente	LT^{-1}
$(V_c)_f, (V_d)_f$	Velocidade superficial das fases contínua e dispersa no ponto de inundação, respectivamente	LT^{-1}
V_i	Velocidade superficial da fase i	LT^{-1}
V_s	Velocidade relativa (slip)	LT^{-1}
V_0	Velocidade característica da gota	LT^{-1}
x_d	fração de retenção da fase dispersa (holdup)	
$(x_d)_f$	x_d no ponto de inundação	
X_B	Variável definida pela equação 2.13	
X_M	Variável definida pela equação 2.10	
Y_M	Variável definida pela equação 2.11	
z	Distância ou altura	L
z_p	Arranjo dos furos	L

LETRAS GREGAS

Símbolo	Definição	Dimensões
α	Coeficiente de mistura reversa	
α_c, α_d	Coeficiente de mistura reversa das fases contínua e dispersa, respectivamente	
α_i	Coeficiente de mistura reversa da fase i	
β_m	Parâmetro definido pela equação 2.31	
γ	Tensão interfacial	MT^{-2}
$\Delta\rho$	Diferença de densidades	ML^{-3}
ϵ	Fração de área livre do prato	
ϵ'	Área livre da coluna	
λ_1	Parâmetro definido pela equação 2.61	

Símbolo	Definição	Dimensões
λ_2	Parâmetro definido pela equação 2.62	
λ_3	Parâmetro definido pela equação 2.71	
μ_c, μ_d	Viscosidade das fases contínua e dispersa, MT^{-1} respectivamente	
μ_w	Viscosidade da água a $20^\circ C$	MT^{-1}
π	3,1415926	
ρ_c, ρ_d	Densidade das fases contínua e dispersa, ML^{-3} respectivamente	
ρ_w	Densidade da água a $20^\circ C$	ML^{-3}
σ_w	Tensão superficial da água a $20^\circ C$	MT^{-2}
ψ	Potência dissipada por unidade de massa do fluido	L^2T^{-3}
ψ'	Parâmetro definido pela equação 2.52	$ML^{-1}T^{-2}$
ψ_M	Parâmetro definido pela equação 2.47	L^2T^{-3}
Ψ	Parâmetro definido pela equação 2.52	L^2T^{-3}

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, W.J., Tese de Doutorado, University of Melbourne, Australia (1978).
- Anderssen, A.S. e White, E.T., Chem.Eng.Sci. 25, 1015 (1970).
- Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 9896 (1983)
- Auferheide, E., Tese de Doutorado, TU Clausthal – Alemanha (1985).
- Aufderheide, E e Vogelpohl, A., Proc. ISEC'86 3, 247 (1986).
- Baird, M.H.I. e Lane, S.J., Chem.Eng.Sci. 28, 947 (1973).
- Baird, M.H.I., Can.Jnl.Chem.Eng. 52, 750 (1974).
- Batey, W., Lonie, S.J., Thompson, P.J. e Thornton, J.D., Chem.Eng.Res.Des. 64, 396 (1986).
- Bell, R.L. e Babb, A.L., I.E.C. Process Des.Develop. 8, 392, (1969).
- Bensalem, A., Steiner, L. e Hartland, S., Proc. ISEC'83, 130 (1983).
- Berger, R., Leuckel, W. e Wolf, D., Chem.Ing.Tech. 50, 544 (1978).
- Berger, R e Walter, K., Chem.Eng.Sci. 40, 2175, (1985).
- Boyadzhiev, L. e Spassov, M., Chem.Eng.Sci. 37, 337 (1982).
- Breysse, J., Buhlmann, U. e Godfrey, J.C., A.I.Ch.E. Symp. Series No. 238, 80, 94 (1984).
- Brittan, M.I., Chem.Eng.Sci. 22, 1019 (1967).
- Buhlmann, U., Godfrey, J.C. e Breysse, J., Proc. ISEC'83, 28 (1983).
- Calderbank, P.H., Evans, F. e Rennie, J., Proc. Int. Symp. on Destillation, I.Ch.E., Brighton (1960).
- Chuhoh, Y, Nevarez, M. e Bautista, R.G., Ind.Eng.Chem.Process Dev. 17(1), 88 (1978).
- Clappier, L., Michel, P., Duchamp, C. e Henry, E., Proc. ISEC'83 (1983).
- Clements, W.C., Chem.Eng.Sci. 24, 957 (1969).
- Coimbra, J., Tese de Mestrado, UNICAMP/FEA – Campinas (1991).
- Colburn, A.P., I.E.C. 33, 459 (1941).
- Colburn, A.P., Trans. A.I.Ch.E. 35, 91 (1939).

- De Nevers, N., A.I.Ch.E. Jnl. 14, 222 (1968).
- Delichatsios, M.A. e Probstein, R.F., I.E.C. Fundam. 15, 134 (1976).
- Desson, M., Duchamp, C., Henrys, E., Jouin, J. e Michel, P., A.I.Ch.E. Symp. Series 80, No. 238, 162 (1984).
- Doronin, V.N. e Nikolaev, A.M., Int.Chem.Eng. 5, 109 (1965).
- Doulah, M.S., I.E.C. Fundam. 14, 137 (1975).
- Eguchi, W., Nagata, S., Kagaku Kagaku 23, 146 (1959).
- Eiben, W., Haberland, K., Feucht, P., Merz, ^a, Walter, R., Proc. ISEC'86 1, 371 (1986).
- Ergun, S., Chem.Eng. Prog. 48, 89 (1952).
- Fahim, M.A. e Wakao, N., Chem.Eng.Jnl. 25, 1 (1982).
- Fitzpatrick, L.M., Pratt, H.R.C. e Stevens, G.W., Proc. Chemeca'84 Australia 1, 153 (1984).
- Fitzpatrick, L.M., Pratt, H.R.C. e Stevens, G.W., I.Ch.E. Symp. Series No 88, 116 (1984).
- Freedman, W. e Davidson, J.F., Trans. I.Ch.E. 47, 251 (1969).
- Gangwal, S.K., Hydgins, R.R., Bryson, A.W. e Silveston, P.L., Can.Jnl.Chem.Eng. 49, 113 (1971).
- Garg, M.O. e Pratt, H.R.C., A.I.Ch.E.Jnl. 30, 432 (1984).
- Garg, M.O. e Pratt, H.R.C., I.E.C.Process Des. Develop. 20, 492 (1982).
- Garg, M.O., Tese de Doutorado, University of Melbourne, Melbourne, Australia (1982)
- Gayler, R. e Pratt, H.R.C., Trans.I.Ch.E. 29, 119 (1951).
- Gayler, R., Roberts, N.W. e Pratt, H.R.C., Trans I.Ch.E. 31, 57 (1953).
- Geankoplis, C.J. e Hixon, A.N., I.E.C. 42, 1141 (1950).
- Gier, T.E. e Hougen, J.O., I.E.C. 45, 1362 (1953).
- Goto, T., Jnl.Inorg.Nucl.Chem. 30, 3305 (1968).
- Groenier, W.A., McAllister, R.A. e Ryon, A.D., USAEC Report, ORNL-3890 (1966).
- Gutoff, E.B., A.I.Ch.E.Jnl. 11, 712, (1965).

- Hafez, M.M., Nemecek, N. e Prochazka, J., Proc. ISEC'74 2, 1673 (1974).
- Hafez, M.M., Baird, M.H.I. e Nirdosh, I., Can.Jnl.Chem.Eng. 57, 150 (1979).
- Hanson, C., Chem.Eng. 75, 76 (1978).
- Hartland, S. e Mecklenburgh, J.C., Chem.Eng.Sci. 21, 1209 (1966).
- Hatton, T.A. e Lightfoot, E.N., Chem.Eng.Sci. 37, 1289 (1982).
- Hatton, T.A. e Lightfoot, E.N., A.I.Ch.E.Jnl. 30, 235 (1984).
- Haverland, H., Vogelpohl, A., Gourdon, C., Casamatta, G., Chem. Eng. Technol., 10, 151 (1987).
- Heyberger, A., Kratky, M. e Prochazka, J., Chem.Eng.Sci. 38, 1303 (1983).
- Hopkins, M.J., Sheppard, A.J. e Eisenklam, P. Chem.Eng.Sci. 24, 1131 (1969).
- Hu, S. e Kintner, R.C., A.I.Ch.E.Jnl. 1, 42 (1955).
- Hussain, A. e Slater, M.J., Proc. ISEC'86 3, 149 (1986).
- Ingham, J., Capítulo 8 em "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", Editado por Hanson, Pergamon Press, Hungary (1971).
- Ingham, J., Trans.I.Ch.E. 50, 372 (1972).
- Jealous, A.C. e Johnson, H.F., I.E.C. 47, 1159 (1955).
- Kagan, S.Z., Aerov, M.E., Lonik, V. e Volkova, T.S., Int.Chem.Eng. 5, 656 (1965).
- Karr, A.E. e Ramanujam, S., Proc. ISEC'86 1 (1986).
- Kawasaki Steel Corporation, New Technology, 923 (1986).
- Khemangkorn, V., Muralet, G. e Angelini, H., Proc. ISEC'77, 429 (1977).
- Kim, S.D. e Baird, M.H.I., Can.Jnl.Chem.Eng. 54, 81 (1976).
- Kreager, R.M. e Geankoplis, C.J., I.E.C. 45, 2156 (1953).
- Kumar, A. e Hartland, S., Chem.Eng.Res.Des. 61, 248 (1983).
- Kumar, A., Hartland, S., Chem. Eng. Commun, 44, 163 (1986).
- Kumar, A., Hartland, S., Chem. Eng. Process, 23, 41 (1988).

- Laddha, G.S. e Degaleesan, T.E., "Transport Phenomena in Chemical Engineering" Tata-McGraw Hill, New Delhi (1976).
- Lelli, U., Magelli, F. e Pasquali, G., Chem.Eng.Sci. 31, 253 (1976).
- Levenspiel, O. e Smith, W.K., Chem.Eng.Sci. 6, 227 (1957).
- Li, N. e Ziegler, E.N., I.E.C. 59, 31 (1967).
- Logsdail, D.H., Thornton, J.D., Trans. I.Ch.E., 35, 331 (1957).
- Logsdail, D.H. e Slater, M.J., Section 11.2 em "Handbook of Solvent Extraction" editado por T.C. Lo, M.H.I. Baird e C. Hanson, John Wiley & Sons, USA (1983).
- Lorenz, M., Haverland, H., Vogelpohl, A., Chem. Eng. Technol., 13, 411 (1990).
- Lyford, P., Tese de Doutorado, University of Melbourne, Melbourne, Australia (1996).
- Mar, B.W. e Babb, A.L., I.E.C. 51, 1011 (1959).
- McAllister, R.A., Groenier, W.S. e Ryon, A.D., Chem.Eng.Sci. 22, 931 (1967).
- McArdle, J.C., Piccari, J.^a, Thornburg, G.G., presented at the 1989 AISE Annual Convection, Pittsburgh – PA (1989).
- McSwain, C.V. e Durbin, L.D. Sep.Sci 1, 677 (1966).
- Mecklenburgh, J.C. e Hartland, S., I.Ch.E. Symp. Series No. 26, 115 (1967).
- Mecklenburgh, J.C., Trans. I.Ch.E. 52, 180 (1974).
- Mecklenburgh, J.C. e Hartland, S., "The Theory of Backmixing", John Wiley & Sons, Great Britain (1975).
- Michelsen, M.L. e Ostergaard, K., Chem.Eng.Sci. 25, 583 (1970).
- Michelsen, M.L., Chem.Eng.Jnl. 4, 171 (1972).
- Misek, T. e Rod, V, Capítulo 7 em "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", editado por Hanson, Pergamon Press, Hungary (1971).
- Miyauchi, T., 25th Anniversary Congress of the Soc. of Engrs., Japan (1961).
- Miyauchi, T. e Vermeulen, T., I.E.C. Fundam. 2, (a) 113, (b) 304 (1963).
- Miyauchi, T. e Oya, H., A.I.Ch.E.Jnl. 11, 395 (1965).
- Miyauchi, T., Mitsutake, H. e Harase, I., A.I.Ch.E.Jnl. 12, 508 (1966).

- Miyauchi, T., UCRL Report, UCRL-391 (1957).
- Morello, V.S. e Poffenburger, N., I.E.C. 42, 1021 (1950).
- Mori, Y. e Ohya, H., Jnl.Chem.Eng.Jpn., 88 (1988).
- Murphree, E.V., Ind. Eng. Chem., 17(9), 960 (1925).
- Neibuhr, D. e Vogelpohl, A., Chem.Eng.Conf. Canada, 422 (1980).
- Neibuhr, D. e Vogelpohl, A., Ger.Chem.Eng. 3, 264 (1980).
- Nemecek, M. e Prochazka, J., Can.Jnl.Chem.Eng. 52, 739 (1974).
- Newman, M.L., I.E.C. 44, 2457 (1952).
- Nippon Stainless Steel Corporation, New Technology, 386 (1987).
- Olney, R.B., A.I.Ch.E.Jnl. 10, 827 (1964).
- Ostergaard, K. e Michelsen, M.L., Chem.Eng.Commun. 43, 107 (1969).
- Owens, T.C. e Smutz, M., Jnl.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1617 (1968).
- Pietzch, W. e Pilhofer, T., Chem.Eng.Sci. 39, 961 (1984).
- Pilhofer, T. e Schroter, J., Ger.Chem.Eng. 9, 1 (1986).
- Pratt, H.R.C., Ind.Chem., (a) 437, (b) 475, (c) 597 (1954) e (d) 552 (1955).
- Pratt, H.R.C., I.C.E Process Des. Develop. 14, 74 (1975).
- Pratt, H.R.C., I.C.E. Process Des. Develop. 15, 34 (1976).
- Pratt, H.R.C. e Hanson, C., Section 16 em “Handbook of Solvent Extraction” editado por T.C. Lo, M.H.I Baird e C. Hanson, John Wiley & Sons, USA (1983).
- Pratt, H.R.C., Section 5 em “Handbook of Solvent Extraction” editado por T.C. Lo, M.H.I Baird e C. Hanson, John Wiley & Sons, USA (1983).
- Pratt, H.R.C., Proc. ISEC’83, 203 (1983).
- Pratt, H.R.C., Sol.Extr. and Ion Exch. 1, 669 (1983).
- Pratt, H.R.C., Stevens, G.W., Ind. Eng. Chem. Res., 30, 733 (1991).
- RamaRao, N.V., Srinivas, N.S. e Varma, Y.G.B., Can.Jnl.Chem.Eng. 61, 168 (1983).

- Rao, K.V.K., Jeelani, S.A.K. e Balasubramanian, G.R., Can.Jnl.Chem.Eng. 56, 120 (1978).
- Reissinger, K. e Schroter, J., Che.Eng. 85, 109 (1978).
- Reissinger, K., Schroter, J. e Backer, W. Ger.Chem.Eng. 5, 173 (1982).
- Reissinger, K., Ger.Chem.Eng. 6, 344 (1983).
- Ricker, N.L., Nakashio, F. e King, C.J., A.I.Ch.E.Jnl. 27, 277 (1981).
- Rod, V., Br.Chem.Eng. 9, 300 (1964).
- Rod, V. Coll.Czech.Chem.Comm. 30, 3822 (1965).
- Rod, V. Br.Chem.Eng. 16, 617 (1971).
- Rod, V., Fei, W. e Hanson, C., Chem.Eng.Res.des. 61, 290 (1983).
- Rouyer, H., Lebouhellec, J., Henry, E. e Michel, P., Proc. ISEC'74 3, 2339 (1974).
- Rozenberg, M.M., Kheifets, L.I. e Kats, M.B., Teor. Osn.Khim.Tekh. 4, 523 (1970).
- Rydberg, J., Reinhardt, H., Lurden, B., Haglund, P., International Symposium on Hydrometallurgy, chapter 22, 589 (1973).
- Saracco, G., Onofrio, M., Resources Conservation and Recycling, 9, 141 (1993).
- Sato, J., Onuma, M., Motomura, H., Noma, Y., In: The Metal Finishing Society in Japan, Jitsumu Hyomen Gijutsu, Tokyo – Japan, 1 (1985).
- Sato, T., Hydrometallurgy 22, 121 (1989).
- Sawistowski, H., Capítulo 9 em “recent Advances in Liquid-Liquid Extraction”, editado por C. Hanson, Pergamon Press, Hungary (1971).
- Schimitt, H., Proc. ISEC'83, 164 (1983).
- Sege, G. e Woodfield, F.W., C.E.P Symp. Series No. 13 50, 179 (1954).
- Sehmel, G.A. e Babb, A.L., I.E.C. Process Des.Develop. 3, 210 (1964).
- Sheibal, E.G. e Othmer, D.F., Trans. A.I.Ch.E. 38, 339 (1942).
- Shen, Z.J., RamaRao, N.V., Baird, M.H.I., Can. Jnl. Chem. Eng. 63, 29 (1985).
- Shinnar, R. Naor, P. e Katz, S., Chem.Eng.Sci. 27, 1627 (1972).
- Silva, C.E., Tambourgi, E.B., Stevens, G.W., Relatório Técnico CNPq (1997).

- Skopp, J. A.I.Ch.E.Jnl. 30, 151 (1984).
- Sleicher, C.A., A.I.Ch.E.Jnl. 5, 145 (1959).
- Sleicher, C.A., A.I.Ch.E.Jnl. 6, 529 (1960).
- Smoot, L.D., Mar, B.W. e Babb, A.L., I.E.C. 51, 1005 (1959).
- Smoot, L.D. e Babb, A.L., I.E.C. Fundam. 1, 93 (1962).
- Spencer, J.L., Steiner, L. e Hartland, S., A.I.Ch.E.Jnl. 27, 1008 (1981).
- Steiner, L., Berger, J. e Hartland, S., Sol.Extr. and Ion Exch. 2, 553 (1984).
- Steiner, L., Laso, M., Berger, J., Hartland, S., Solvent Extraction and Ion Exchange, 12 (1), 155 (1994).
- Sternling, C.V. e Scriven, L.E., A.I.Ch.E.Jnl. 5, 514 (1959).
- Stichlmair, J., Che.Ing.Technik 52, 253 (1980).
- Strand, C.P., Olney, R.B. e Ackerman, G.H., A.I.Ch.E.Jnl. 8, 252 (1962).
- Thornton, J.D., C.E.P. Symp. Series No. 13 50, 39 (1954).
- Thornton, J.D., Trans. I.Ch.E. 35, 316 (1957).
- Treybal, R.E., "Liquid Extraction", McGraw-Hill, USA (1963).
- Tung, S.L. e Luecke, R.H., I.E.C. Process Des. Develop. 25, 664 (1986).
- Van Dijck, W., US Patent 2 011 186 (1935).
- Vassallo, G., Thornyon, J.D. e Dworschak, H., Proc. ISEC'83 (1983).
- Vergnes, F., Chem.Eng.Sci. 31, 88 (1976).
- Vermeulen, T., Moon, J.S., Hennico, A. e Miyauchi, T., Chem.Eng.Prog. 62, 95 (1966).
- Von Berg, R.L. e Weigandt, H.F., Chem.Eng. 59, 189 (1952).
- Von Fischer, E., Steiner, L. e Hartland, S., Ger.Chem.Eng. 6, 288 (1983).
- Westerterp, K.R. e Meyberg, W.H., Chem.Eng.Sci. 17, 373 (1962).
- Wijffels, J.B. e Rietema, K., Trans. I.Ch.E. 50, 224 (1972).

CAPÍTULO 8

A N E X O S

INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as planilhas de testes dos ensaios referentes aos experimentos desenvolvidos no presente trabalho. Os anexos são apresentados na mesma sequência dos resultados e discussões mostrados no capítulo 4.

Nas planilhas são descritos detalhadamente as condições dos experimentais dos ensaios de extração-reextração, bem como as condições operacionais do estudo hidrodinâmico da coluna pulsada e dos ensaios contínuos nas unidades piloto.

Anexo 1 – Planilha de Testes dos Ensaios de Condicionamento do Efluente

Teste	Condições Iniciais						Condições Equilíbrio						Parâmetros da Extração			
	Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa			Fase Orgânica						
#	V (ml)	HCl (ml)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	[Cl] (g/l)	V (ml)	TBP % (v/v)	V (ml)	(H ⁺) (M)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	V (ml)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	NO ₃ %	F %
EA-CE-1	30,0	0,0	140,0	55,0	0,0	30,0	75	28,1	1,9	125,0	55,0	31,0	43,0	5,1	16,4	6,3
EA-CE-2	30,1	1,0	116,3	45,7	48,5	30,1	75	27,9	3,2	69,0	43,0	32,1	79,0	6,1	45,0	12,7
EA-CE-3	32,3	1,2	108,2	42,5	64,9	32,3	75	30,0	4,2	62,4	39,0	35,0	65,0	6,5	46,5	14,9
EA-CE-4	34,2	1,5	102,3	40,2	76,8	34,2	75	32,1	4,0	54,7	34,8	37,0	60,0	6,5	49,8	18,8

Teste	Condições Iniciais						Condições Equilíbrio						Parâmetros da Extração			
	Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa			Fase Orgânica						
#	V (ml)	H ₂ SO ₄ (ml)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	[SO ₄ ²⁻] (g/l) *	V (ml)	TBP % (v/v)	V (ml)	(H ⁺) (M)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	V (ml)	[NO ₃] (g/l)	[F] (g/l)	NO ₃ %	F %
EA-CE-5	30,0	0,0	140,0	55,0	0,0	30,0	75	29,0	1,8	121,0	53,2	30,0	45,3	6,4	16,5	6,5
EA-CE-6	30,0	1,0	131,1	51,5	111,9	30,0	75	29,0	3,8	74,0	47,6	31,0	57,7	5,3	45,4	10,7
EA-CE-7	30,0	1,2	129,3	50,8	135,4	30,0	75	28,5	4,5	66,0	45,9	31,0	64,4	6,9	51,5	14,1
EA-CE-8	30,0	1,5	126,5	49,7	170,8	30,0	75	28,5	5,4	56,0	44,8	32,0	68,7	6,6	57,9	14,3

Anexo 2 – Planilha de Testes dos Ensaios de Concentração do Extratorante

Teste	Condições Iniciais						Condições Equilíbrio						Parâmetros da Extração				
	Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa		Fase Aquosa		
#	V (ml)	[H ⁺] (M)	[NO ₃] g/l	F g/l	V (ml)	TBP % (v/v)	V (ml)	[H ⁺] (M)	[NO ₃] g/l	F g/l	V ml	[NO ₃] g/l	F g/l	SO ₄ ⁻² g/l	[H ⁺] (M)	NO ₃ %	F %
EA-EX-1	30,0	5,15	138,0	51,0	30	30	29,0	4,64	123,0	48,0	30,0	16,0	2,6	0,01	4,84	13,8	9,0
EA-EX-2	30,0	5,15	138,0	51,0	30	45	29,0	4,40	87,2	46,0	30,5	41,0	4,2	0,01	4,48	38,9	12,8
EA-EX-3	30,0	5,15	138,0	51,0	30	60	28,0	4,65	75,0	45,0	31,5	44,0	5,7	0,01	4,41	49,3	17,6
EA-EX-4	30,0	5,15	138,0	51,0	30	75	28,0	4,16	63,0	43,5	32,0	53,0	7,1	0,01	4,16	57,4	20,5
EA-EX-5	30,0	5,15	138,0	51,0	30	75	27,0	4,01	43,9	42,4	32,1	60,0	8,1	0,01	4,25	71,4	25,3

Anexo 3 – Planilha de Testes dos Ensaios de Tempo de Reação na Extração do Ácidos

Teste	Condições Iniciais						Condições Equilíbrio					
	Fase Aquosa			Tempo			Fase Aquosa			Fase Orgânica		
	#	V	Acidez	NO ₃ ⁻	F	V	V	Acidez	NO ₃ ⁻	F	V	Acidez
	mL	mol/L	g/L	(ml)	minutos	mol/L	g/L	mol/L	g/L	mol/L	g/L	g/L
K-Cl-01	25	4,85	130	41	25	0	25,0	4,85	130	41	25,0	0
K-Cl-02	25	4,85	130	41	25	1	24,4	3,80	42,5	38,8	25,6	86,4
K-Cl-03	25	4,85	130	41	25	3	24,0	3,65	45	40,0	26,1	83,1
K-Cl-04	25	4,85	130	41	25	5	23,8	3,73	50	40,7	26,4	78,0
K-SO-01	25	5,30	135,0	49,5	25	0	25,0	5,30	135,0	49,5	25,0	0
K-SO-02	25	5,30	135,0	49,5	25	0,5	24,4	4,22	70	48,4	25,6	65,1
K-SO-03	25	5,30	135,0	49,5	25	1	24,0	4,19	60,0	49,1	26,0	74,4
K-SO-04	25	5,30	135,0	49,5	25	3	23,8	4,33	60,0	49,0	26,3	74,0
K-SO-05	25	5,30	135,0	49,5	25	5	23,8	4,14	60,0	48,6	26,3	74,0
K-SO-06	25	5,30	135,0	49,5	25	7	23,8	4,29	55,0	49,4	26,3	78,6
K-SO-07	25	5,30	135,0	49,5	25	15	23,8	4,28	60,0	49,5	26,3	74,0

Anexo 4 – Planilha de Testes dos Ensaios das Regiões de Operação da Coluna Pulsada**Amplitude = 0,6 cm**

Teste	frequência Ciclos/minuto	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Regime de Operação
EA-RO-01	30	10	5	mistura-decantação
EA-RO-02	30	20	10	mistura-decantação
EA-RO-03	30	50	25	mistura-decantação
EA-RO-04	30	100	50	mistura-decantação
EA-RO-05	45	10	5	mistura-decantação
EA-RO-06	45	20	10	mistura-decantação
EA-RO-07	45	50	25	mistura-decantação
EA-RO-08	45	100	50	mistura-decantação
EA-RO-09	60	10	5	mistura-decantação
EA-RO-10	60	20	10	mistura-decantação
EA-RO-11	60	50	25	mistura-decantação
EA-RO-12	60	100	50	mistura-decantação
EA-RO-13	75	10	5	mistura-decantação
EA-RO-14	75	20	10	mistura-decantação
EA-RO-15	75	50	25	emulsão
EA-RO-16	75	100	50	emulsão
EA-RO-17	90	10	5	mistura-decantação
EA-RO-18	90	20	10	emulsão
EA-RO-19	90	50	25	emulsão
EA-RO-20	90	100	50	instável

Anexo 4 – Planilha de Testes dos Ensaios das Regiões de Operação da Coluna Pulsada**Amplitude = 0,8 cm**

Teste	frequência Ciclos/minuto	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Regime de Operação
EA-RO-01	10,3	5,6	30,3	mistura-decantação
EA-RO-02	10,3	5,6	45	emulsão
EA-RO-03	10,3	5,6	60	emulsão
EA-RO-04	10,3	5,6	70	emulsão
EA-RO-05	10,3	5,6	80	emulsão
EA-RO-06	10,3	5,6	86	emulsão
EA-RO-07	16,8	8,5	30	mistura-decantação
EA-RO-08	16,8	8,5	45	emulsão
EA-RO-09	16,8	8,5	60	emulsão
EA-RO-10	16,8	8,5	70	emulsão
EA-RO-11	20,2	10,2	30	mistura-decantação
EA-RO-12	20,2	10,2	45	emulsão
EA-RO-13	20,2	10,2	50	emulsão
EA-RO-14	20,2	10,2	55	emulsão
EA-RO-15	20,2	10,2	60	emulsão
EA-RO-16	20,2	10,2	65	emulsão
EA-RO-17	20,2	10,2	70	emulsão
EA-RO-18	20,2	10,2	75	emulsão
EA-RO-19	25,1	12,5	30	mistura-decantação
EA-RO-20	25,1	12,5	45	emulsão
EA-RO-21	25,1	12,5	50	emulsão
EA-RO-22	25,1	12,5	55	emulsão
EA-RO-23	25,1	12,5	60	emulsão
EA-RO-24	25,1	12,5	65	emulsão
EA-RO-25	25,1	12,5	71	emulsão
EA-RO-26	30	15	30	mistura-decantação
EA-RO-27	30	15	40	emulsão
EA-RO-28	30	15	45	emulsão
EA-RO-29	30	15	50	emulsão

Anexo 4 – Planilha de Testes dos Ensaios das Regiões de Operação da Coluna Pulsada

Amplitude = 0,8 cm

Teste	frequência	Q _c	Q _d	Regime de Operação
	Ciclos/minuto	mL/minuto	mL/minuto	
EA-RO-30	30	15	55	emulsão
EA-RO-31	30	15	60	emulsão
EA-RO-32	30	15	65	emulsão
EA-RO-33	35	17,5	30	mistura-decantação
EA-RO-34	35	17,5	40	emulsão
EA-RO-35	35	17,5	45	emulsão
EA-RO-36	35	17,5	50	emulsão
EA-RO-37	35	17,5	55	emulsão
EA-RO-38	35	17,5	60	emulsão
EA-RO-39	40	20,3	30	mistura-decantação
EA-RO-40	40	20,3	45	mistura-decantação
EA-RO-41	40	20,3	50	emulsão
EA-RO-42	40	20,3	55	emulsão
EA-RO-43	40	20,3	60	emulsão
EA-RO-44	45	22,5	30	mistura-decantação
EA-RO-45	45	22,5	40	emulsão
EA-RO-46	45	22,5	45	emulsão
EA-RO-47	45	22,5	50	emulsão
EA-RO-48	50	25	30	mistura-decantação
EA-RO-49	50	25	40	mistura-decantação
EA-RO-50	50	25	45	emulsão
EA-RO-51	50	25	49	emulsão
EA-RO-52	60	30,3	30	mistura-decantação
EA-RO-53	60	30,3	35	mistura-decantação
EA-RO-54	60	30,3	40	emulsão
EA-RO-55	60	30,3	45	emulsão
EA-RO-56	60	30,3	47,5	emulsão
EA-RO-57	70,1	35,2	30	mistura-decantação
EA-RO-58	70,1	35,2	35	mistura-decantação

Anexo 4 – Planilha de Testes dos Ensaios das Regiões de Operação da Coluna Pulsada**Amplitude = 0,8 cm**

Teste	frequência Ciclos/minuto	Q_e mL/minuto	Q_d mL/minuto	Regime de Operação
EA-RO-59	70,1	35,2	40	emulsão
EA-RO-60	70,1	35,2	45	emulsão
EA-RO-61	80,5	40,4	30	mistura-decantação
EA-RO-62	80,5	40,4	35	mistura-decantação
EA-RO-63	80,5	40,4	40	emulsão
EA-RO-64	80,5	40,4	42,5	emulsão
EA-RO-65	90,2	45,1	30	mistura-decantação
EA-RO-66	90,2	45,1	35	mistura-decantação
EA-RO-67	100,4	49,9	24	mistura-decantação
EA-RO-68	100,4	49,9	30	mistura-decantação
EA-RO-69	100,4	49,9	33,5	mistura-decantação

Anexo 4 – Planilha de Testes dos Ensaios das Regiões de Operação da Coluna Pulsada
Amplitude = 1,0 cm

Teste	frequência Ciclos/minuto	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Regime de Operação
EA-RO-01	10,3	5,5	30	mistura-decantação
EA-RO-02	10,3	5,5	45	emulsão
EA-RO-03	10,3	5,5	60	emulsão
EA-RO-04	10,3	5,5	90,9	emulsão
EA-RO-05	14	7	30	mistura-decantacão
EA-RO-06	14	7	45	dispersão-emulsão
EA-RO-07	14	7	83,3	emulsão
EA-RO-08	19	9,6	30	mistura-decantacão
EA-RO-09	19	9,6	45	emulsão
EA-RO-10	19	9,6	60	emulsão
EA-RO-11	19	9,6	75	emulsão
EA-RO-12	24,6	12,6	30	mistura-decantação
EA-RO-13	24,6	12,6	45	emulsão
EA-RO-14	24,6	12,6	52	emulsão
EA-RO-15	31,9	16,4	30	mistura-decantacão
EA-RO-16	31,9	16,4	45	emulsão
EA-RO-17	31,9	16,4	60	emulsão

Anexo 5 – Planilha de Testes dos Ensaios de Inundação da Coluna Pulsada**Amplitude = 0,8 cm**

Teste	Q_c/Q_d	Q_d mL/minuto	Q_c mL/minuto	Q_t mL/minuto	f ciclos/minuto
EA-ID-01	1,5	5,0	7,5	12,5	95
EA-ID-02	1,5	10,0	15,0	25,0	90
EA-ID-03	1,5	20,0	30,0	50,0	75
EA-ID-04	1,5	30,0	45,0	75,0	65
EA-ID-05	1,5	40,0	60,0	100,0	55
EA-ID-06	1,5	50,0	75,0	125,0	47
EA-ID-07	1,5	60,0	90,0	150,0	40
EA-ID-08	1,5	70,0	105,0	175,0	30
EA-ID-09	2,0	5,6	10,3	15,9	86
EA-ID-10	2,0	8,5	16,8	25,3	70
EA-ID-11	2,0	10,2	20,2	30,4	75
EA-ID-12	2,0	12,5	25,1	37,6	71
EA-ID-13	2,0	15,0	30,0	45,0	65
EA-ID-14	2,0	17,5	35,0	52,5	60
EA-ID-15	2,0	20,3	40,0	60,3	60
EA-ID-16	2,0	22,5	45,0	67,5	50
EA-ID-17	2,0	25,0	50,0	75,0	49
EA-ID-18	2,0	30,3	60,0	90,3	48
EA-ID-19	2,0	35,2	70,1	105,3	45
EA-ID-20	2,0	40,4	80,5	120,9	43
EA-ID-21	2,0	45,1	90,2	135,3	35
EA-ID-22	2,0	49,9	100,4	150,3	34
EA-ID-23	2,5	5,0	12,5	17,5	63
EA-ID-24	2,5	10,0	25,0	35,0	55
EA-ID-25	2,5	20,0	50,0	70,0	47
EA-ID-26	2,5	30,0	75,0	105,0	35
EA-ID-27	2,5	40,0	100,0	140,0	30

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa

Influência da Frequência de Pulsação

Amplitude = 0,8 cm – $Q_c = 10,0 \text{ mL/minuto}$

Teste	frequência ciclos/minuto	Qc/Qd	Qc mL/minuto	Qd mL/minuto	xd
EA-HD-01	30	1,5	10,0	6,7	1,2
EA-HD-02	30	2,0	10,0	5,0	1,0
EA-HD-03	30	2,5	10,0	4,0	0,9
EA-HD-04	45	1,5	10,0	6,7	2,8
EA-HD-05	45	2,0	10,0	5,0	2,1
EA-HD-06	45	2,5	10,0	4,0	1,5
EA-HD-07	60	1,5	10,0	6,7	4,0
EA-HD-08	60	2,0	10,0	5,0	2,9
EA-HD-09	60	2,5	10,0	4,0	1,8
EA-HD-10	70	1,5	10,0	6,7	7,0
EA-HD-11	70	2,0	10,0	5,0	6,2
EA-HD-12	70	2,5	10,0	4,0	4,8
EA-HD-13	80	1,5	10,0	6,7	8,9
EA-HD-14	80	2,0	10,0	5,0	7,2
EA-HD-15	80	2,5	10,0	4,0	6,2

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Frequência de Pulsação****Amplitude = 0,8 cm - $Q_c = 25,0 \text{ mL/minuto}$**

Teste	frequência ciclos/minuto	Q_c/Q_d	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	x_d
EA-HD-01	30	1,5	25,0	16,7	2,1
EA-HD-02	30	2,0	25,0	12,5	1,5
EA-HD-03	30	2,5	25,0	10,0	1,0
EA-HD-04	45	1,5	25,0	16,7	3,8
EA-HD-05	45	2,0	25,0	12,5	2,9
EA-HD-06	45	2,5	25,0	10,0	2,0
EA-HD-07	60	1,5	25,0	16,7	8,2
EA-HD-08	60	2,0	25,0	12,5	7,4
EA-HD-09	60	2,5	25,0	10,0	6,0
EA-HD-10	70	1,5	25,0	16,7	12,0
EA-HD-11	70	2,0	25,0	12,5	10,7
EA-HD-12	70	2,5	25,0	10,0	8,6
EA-HD-13	80	1,5	25,0	16,7	nd
EA-HD-14	80	2,0	25,0	12,5	nd
EA-HD-15	80	2,5	25,0	10,0	10,0

Amplitude = 0,8 cm - $Q_c = 40,0 \text{ mL/minuto}$

Teste	frequência ciclos/minuto	Q_c/Q_d	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	x_d
EA-HD-01	30	1,5	40,0	26,7	7,8
EA-HD-02	30	2,0	40,0	20,0	6,1
EA-HD-03	30	2,5	40,0	16,0	5,0
EA-HD-04	45	1,5	40,0	26,7	8,9
EA-HD-05	45	2,0	40,0	20,0	8,3
EA-HD-06	45	2,5	40,0	16,0	7,5
EA-HD-07	50	1,5	40,0	26,7	10,3
EA-HD-08	50	2,0	40,0	20,0	9,5
EA-HD-09	50	2,5	40,0	16,0	7,8
EA-HD-10	60	1,5	40,0	26,7	12,1
EA-HD-11	60	2,0	40,0	20,0	10,3
EA-HD-12	60	2,5	40,0	16,0	9,5

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Vazão da Fase Dispersa****Amplitude = 0,8 cm - $Q_c = 10,0 \text{ mL/minuto}$**

Teste	frequência ciclos/minuto	Q_c/Q_d	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	x_d
EA-HD-01	30	1,5	10,0	6,7	1,2
EA-HD-02	30	2,0	10,0	5,0	1,0
EA-HD-03	30	2,5	10,0	4,0	0,9
EA-HD-04	45	1,5	10,0	6,7	2,8
EA-HD-05	45	2,0	10,0	5,0	2,1
EA-HD-06	45	2,5	10,0	4,0	1,5
EA-HD-07	60	1,5	10,0	6,7	4,0
EA-HD-08	60	2,0	10,0	5,0	2,9
EA-HD-09	60	2,5	10,0	4,0	1,8
EA-HD-10	70	1,5	10,0	6,7	7,0
EA-HD-11	70	2,0	10,0	5,0	6,2
EA-HD-12	70	2,5	10,0	4,0	4,8
EA-HD-13	80	1,5	10,0	6,7	8,9
EA-HD-14	80	2,0	10,0	5,0	7,2
EA-HD-15	80	2,5	10,0	4,0	6,2

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Vazão da Fase Dispersa****Amplitude = 0,8 cm – $Q_c = 25,0 \text{ mL/minuto}$**

Teste	frequência ciclos/minuto	Q_c/Q_d	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	x_d
EA-HD-01	30	1,5	25,0	16,7	2,1
EA-HD-02	30	2,0	25,0	12,5	1,5
EA-HD-03	30	2,5	25,0	10,0	1,0
EA-HD-04	45	1,5	25,0	16,7	3,8
EA-HD-05	45	2,0	25,0	12,5	2,9
EA-HD-06	45	2,5	25,0	10,0	2,0
EA-HD-07	60	1,5	25,0	16,7	8,2
EA-HD-08	60	2,0	25,0	12,5	7,4
EA-HD-09	60	2,5	25,0	10,0	6,0
EA-HD-10	70	1,5	25,0	16,7	12,0
EA-HD-11	70	2,0	25,0	12,5	10,7
EA-HD-12	70	2,5	25,0	10,0	8,6
EA-HD-13	80	1,5	25,0	16,7	nd
EA-HD-14	80	2,0	25,0	12,5	nd
EA-HD-15	80	2,5	25,0	10,0	10,0

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Vazão da Fase Dispersa****Amplitude = 0,8 cm – $Q_c = 40,0 \text{ mL/minuto}$**

Teste	frequência ciclos/minuto	Qc/Qd	Qc mL/minuto	Qd mL/minuto	xd
EA-HD-01	30	1,5	40,0	26,7	7,8
EA-HD-02	30	2,0	40,0	20,0	6,1
EA-HD-03	30	2,5	40,0	16,0	5,0
EA-HD-04	45	1,5	40,0	26,7	8,9
EA-HD-05	45	2,0	40,0	20,0	8,3
EA-HD-06	45	2,5	40,0	16,0	7,5
EA-HD-07	50	1,5	40,0	26,7	10,3
EA-HD-08	50	2,0	40,0	20,0	9,5
EA-HD-09	50	2,5	40,0	16,0	7,8
EA-HD-10	60	1,5	40,0	26,7	12,1
EA-HD-11	60	2,0	40,0	20,0	10,3
EA-HD-12	60	2,5	40,0	16,0	9,5

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Amplitude de Pulsação**

$$\text{Frequência} = 30 \text{ ciclos/minuto} - Q_c/Q_d = 2,0$$

Teste	Amplitude cm	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Q_t mL/minuto	x_d
EA-HD-01	0,6	10,0	5,0	15,0	0,7
EA-HD-02	0,8	10,0	5,0	15,0	1,0
EA-HD-03	1,0	10,0	5,0	15,0	1,5
EA-HD-04	0,6	14,0	7,0	21,0	0,6
EA-HD-05	0,8	14,0	7,0	21,0	1,1
EA-HD-06	1,0	14,0	7,0	21,0	1,9
EA-HD-07	0,6	20,0	10,0	30,0	0,8
EA-HD-08	0,8	20,0	10,0	30,0	1,2
EA-HD-09	1,0	20,0	10,0	30,0	2,1
EA-HD-10	0,6	25,0	12,5	37,5	1,0
EA-HD-11	0,8	25,0	12,5	37,5	1,5
EA-HD-12	1,0	25,0	12,5	37,5	2,0
EA-HD-13	0,6	32,0	16,0	48,0	1,1
EA-HD-14	0,8	32,0	16,0	48,0	2,1
EA-HD-15	1,0	32,0	16,0	48,0	2,3

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Amplitude de Pulsação****Frequência = 45 ciclos/minuto – $Q_c/Q_d = 2,0$**

Teste	Amplitude cm	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Q_t mL/minuto	x_d
EA-HD-01	0,6	10,0	5,0	15,0	1,1
EA-HD-02	0,8	10,0	5,0	15,0	2,1
EA-HD-03	1,0	10,0	5,0	15,0	2,5
EA-HD-04	0,6	14,0	7,0	21,0	1,2
EA-HD-05	0,8	14,0	7,0	21,0	2,2
EA-HD-06	1,0	14,0	7,0	21,0	3,1
EA-HD-07	0,6	20,0	10,0	30,0	1,4
EA-HD-08	0,8	20,0	10,0	30,0	2,2
EA-HD-09	1,0	20,0	10,0	30,0	3,4
EA-HD-10	0,6	25,0	12,5	37,5	1,5
EA-HD-11	0,8	25,0	12,5	37,5	2,7
EA-HD-12	1,0	25,0	12,5	37,5	4,7
EA-HD-13	0,6	32,0	16,0	48,0	2,5
EA-HD-14	0,8	32,0	16,0	48,0	4,1
EA-HD-15	1,0	32,0	16,0	48,0	nd

Anexo 6 – Planilha de Testes dos Ensaios de Retenção da Fase Dispersa**Influência da Amplitude de Pulsação****Frequência = 60 ciclos/minuto – $Q_c/Q_d = 2,0$**

Teste	Amplitude cm	Q_c mL/minuto	Q_d mL/minuto	Q_t mL/minuto	x_d
EA-HD-01	0,6	10,0	5,0	15,0	1,8
EA-HD-02	0,8	10,0	5,0	15,0	2,9
EA-HD-03	1,0	10,0	5,0	15,0	4,2
EA-HD-04	0,6	14,0	7,0	21,0	2,5
EA-HD-05	0,8	14,0	7,0	21,0	4,5
EA-HD-06	1,0	14,0	7,0	21,0	9,0
EA-HD-07	0,6	20,0	10,0	30,0	3,5
EA-HD-08	0,8	20,0	10,0	30,0	5,4
EA-HD-09	1,0	20,0	10,0	30,0	10,2
EA-HD-10	0,6	25,0	12,5	37,5	4,1
EA-HD-11	0,8	25,0	12,5	37,5	7,4
EA-HD-12	1,0	25,0	12,5	37,5	nd
EA-HD-13	0,6	32,0	16,0	48,0	4,5
EA-HD-14	0,8	32,0	16,0	48,0	9,8
EA-HD-15	1,0	32,0	16,0	48,0	nd

Anexo 7 – Planilha de Testes dos Ensaios de Tempo de Reação na Extração do Ferros

D2EHPA : 30 % v/v – O/A = 1– Tempo de contactação: 5 minutos

Teste	Condições Iniciais			Tempo	Condições Equilíbrio		
	Fase Aquosa	Fase Orgânica			Fase Aquosa	V	Fe+3
#	V mL	Fe+3 g/L	V mL	Fe+3 g/L	V mL	Fe+3 g/L	V mL
EFE-KA-01	20,0	37,60	20	0	1	20,0	33,00
EFE-KA-02	20,0	37,60	20	0	3	20,0	29,30
EFE-KA-03	20,0	37,60	20	0	5	20,0	18,60
EFE-KA-04	20,0	37,60	20	0	7	20,0	18,80
EFE-KA-05	20,0	37,60	20	0	10	20,0	18,90
EFE-KA-06	20,0	37,60	20	0	15	20,0	18,90

D2EHPA : 30 % v/v – O/A = 1 – Tempo de contactação: 5 minutos

TESTE	Condições Iniciais				Condições Equilíbrio				
	Fase Aquosa mL	Fe ⁺³ g/L	V mL	Fase Orgânica g/L	V mL	Acidez mol/L	Fe ⁺³ g/L	V mL	Fase Orgânica g/L
EFE-EQ-01	100,0	38,4	100,0	0	100,0	3,11	22,0	100,0	16,4
EFE-EQ-02	80,0	22,0	80,0		80,0	3,18	11,9	80,0	10,1
EFE-EQ-03	60,0	11,9	60,0		60,0	3,48	7,1	60,0	4,8
EFE-EQ-04	40,0	7,1	40,0		40,0	3,51	4,6	40,0	2,4
EFE-EQ-05	20,0	4,6	20,0		20,0	3,57	2,3	20,0	2,4
EFE-EQ-06	10,0	2,3	10,0		10,0	3,52	2,3	10,0	-0,0
EFE-EQ-07	80,0	38,4	80,0		80,0	3,01	30,0	80,0	24,8
EFE-EQ-08	60,0	38,4	60,0		60,0	2,76	36,5	60,0	26,7
EFE-EQ-09	40,0	38,4	40,0		40,0	2,66	37,9	40,0	27,2
EFE-EQ-10	20	38,4	20,0		20,0	2,92	37,2	20,0	28,4
EFE-EQ-11	10	38,4	10,0		10,0	2,86	37,8	10,0	29,0

D2EHPA : 30 % v/v – O/A = 1 – Tempo de contactação: 5 minutos

Teste	Condições Iniciais				Condições Equilíbrios			
	V mL	Fe ⁺³ g/L	V mL	Fe ⁺³ g/L	V mL	Fe ⁺³ g/L	V mL	Fe ⁺³ g/L
REFE-EQ-01	120	0	120	22,45	120	18,70	120	6,59
REFE-EQ-02	100	18,70	100	22,45	100	29,10	100	13,20
REFE-EQ-03	80	29,10	80	22,45	80	35,00	80	17,40
REFE-EQ-04	60	35,00	60	22,45	60	37,70	60	19,90
REFE-EQ-05	40	37,70	40	22,45	40	37,50	40	21,10
REFE-EQ-06	20	37,50	20	22,45	20	38,00	20	23,20
REFE-EQ-07	100	0	100	6,59	100	4,83	100	1,46
REFE-EQ-08	80	0	80	1,46	80	1,31	80	0,29
REFE-EQ-09	60	0	60	0,29	60	0,32	60	0,12
REFE-EQ-10	40	0	40	0,12	40	0,15	40	0,08
REFE-EQ-11	20	0	20	0,08	20	0,05	20	0,02

Ensaio: EFEMI

Unidade: Sonal-Polux - 0,15 L/h

Fase aquosa: Efluente de decapagem

	H ⁺	NO ₃ ⁻	F	Fe ⁺³	Ni ⁺²	Cr ⁺³
moles/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
1,85	105,0	44,1	26,6	5,8	3,1	

Fase Orgânica: D2EHPA 30 % v/v em isoparafina

Condições operacionais: 11 estágios Tempo de residência: misturador: 5 minutos decantador: 15 minutos

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)			Refinado	Extrato
		Aquoso	Orgânico	Fe		
		entrada	saída	entrada	saída	(g/L)
EFE-MI-01	3	1,21	1,22	1,28	1,28	
EFE-MI-02	4	1,19	1,19	1,28	1,28	22,3
EFE-MI-03	5	1,23	1,23	1,27	1,28	25,9
EFE-MI-04	6	1,23	1,24	1,25	1,26	2,17
EFE-MI-05	9	1,25	1,25	1,28	1,27	25,1

Ensaios: EFEM2

Unidade: CDTN - 3,3 L/h

Fase aquosa: Efluente de decapagem

H ⁺	NO ₃ ⁻	F ⁻	Fe ⁺³	Ni ⁺²	Cr ⁺³
moles/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
1,85	105,0	44,1	26,6	5,8	3,1

Fase Orgânica: D2EHPA 30 % v/v em isoparafina

Condições operacionais: 11 estágios Tempo de residência: misturador: 5 minutos decantador: 15 minutos

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)			Refinado	Extrato
		Aquoso	Orgânico	Fe		
EFE-M2-01	6	24,0	24,0	29,4	29,3	1,62
EFE-M2-02	7	24,0	24,0	29,6	29,5	1,42
EFE-M2-03	10	24,6	24,8	29,8	29,7	0,94
EFE-M2-04	14	24,8	24,6	29,6	29,6	0,24
EFE-M2-05	15	24,7	24,6	29,3	1,27	0,21
						26,3

Fluente condicionado com HCl - TBP : 75 % v/v – O/A = 1 – Tempo de contactação: 5 minutos

Ensaios	CONDIÇÕES INICIAIS						CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO					
	Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa			Fase Orgânica		
	V mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F ácidos g/L	V mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F g/L	V mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F g/L
EA-Eq-01	150	2,88	78,0	32,9	127,9	150	0	0	142,5	2,18	44,5	19,5
EA-Eq-02	120	2,18	44,5	19,5	74,5	120	0	0	115,8	1,45	22,4	13,1
EA-Eq-03	100	1,45	22,4	13,1	48,1	100	0	0	97,0	1,03	15,2	7,9
EA-Eq-04	80	1,03	15,2	7,9	31,4	80	0	0	78,0	0,75	10,5	6,2
EA-Eq-05	60	0,75	10,5	6,2	23,7	60	0	0	58,5	0,67	4,1	5,1
EA-Eq-06	40	0,67	4,1	5,1	19,1	40	0	0	39,2	0,63	2,0	4,6
EA-Eq-07	20	0,63	2,0	4,6	15,1	20	0	0	19,8	0,63	0,9	4,4
EA-Eq-08	10	0,63	0,9	4,4	12,4	10	0	0	10,0	0,63	0,8	4,3
EA-Eq-09	120	2,88	78,0	32,9	40,4	120	1,03	34,1	9,1	116,4	2,63	76,9
EA-Eq-10	100	2,88	78,0	32,9	127,9	100	1,16	36,4	10,9	98,0	2,75	75,3
EA-Eq-11	80	2,88	78,0	32,9	127,9	80	1,23	39,8	11,2	78,8	2,85	76,6
EA-Eq-12	60	2,88	78,0	32,9	127,9	60	1,26	41,7	11,2	59,4	2,87	79,0
EA-Eq-13	40	2,88	78,0	32,9	127,9	40	1,27	41,1	11,5	40,0	2,88	77,9
EA-Eq-14	20	2,88	78,0	32,9	127,9	20	1,28	41,2	11,7	20,0	2,88	78,0
EA-Eq-15	10	2,88	78,0	32,9	127,9	10	1,28	41,2	11,7	10,0	2,88	78,0

Água – O/A = 0,5 – Tempo de contactação: 5 minutos

Ensaio #	Condições Iniciais						Condições Equilíbrio					
	Fase Aquosa			Fase Orgânica			Fase Aquosa			Fase Orgânica		
V mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F ⁻ mL	V mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F ⁻ mL	Acidez mol/L	NO ₃ ⁻ g/L	F ⁻ mL	Acidez mol/L	
RA-Eq-01	100	0	0	200	1,0	30,3	10,1	105,0	1,07	37,5	8,8	195,0
RA-Eq-02	85	1,07	37,5	8,8	170	1,0	30,3	10,1	87,0	1,62	55,7	13,7
RA-Eq-03	70	1,62	55,7	13,7	140	1,0	30,3	10,1	72,5	1,92	64,9	16,6
RA-Eq-04	55	1,92	64,9	16,6	110	1,0	30,3	10,1	56,5	2,07	67,0	18,8
RA-Eq-05	40	2,07	67,0	18,8	80	1,0	30,3	10,1	41,0	2,12	67,2	19,7
RA-Eq-06	25	2,12	67,2	19,7	50	1,0	30,3	10,1	25,5	2,17	68,2	22,7
RA-Eq-07	10	2,17	68,2	22,7	20	1,0	30,3	10,1	10,1	2,23	69,0	23,7
RA-Eq-08	85	0	0	170	0,55	13,0	6,0	88,0	0,58	17,5	4,9	167,0
RA-Eq-09	70	0	0	140	0,34	5,0	4,2	71,5	0,36	5,0	3,2	138,5
RA-Eq-10	55	0	0	110	0,21	2,5	2,9	55,5	0,17	3,5	1,2	109,5
RA-Eq-11	40	0	0	80	0,15	0,8	2,5	40,4	0,13	0,6	1,0	79,6
RA-Eq-12	25	0	0	50	0,12	0,5	2,0	25,3	0,11	0,4	1,2	49,7
RA-Eq-13	10	0	0	20	0,09	0,3	1,5	10,1	0,06	0,2	0,9	19,9

Anexo 14 - Planilha de Testes dos Ensaios Contínuos de Extração de Ácidos

Ensaios: AE-HX1 **Unidade:** Coluna Pulsada

Fase aquosa: Efluente de decapagem condicionado com HCl (contínua)

H ⁺	NO ₃ ⁻	F ⁻	Fe ⁺³	Ni ⁺²	Cr ⁺³
mol/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
2,88	76,0	31,0	0,2	5,8	3,1

Fase Orgânica: TPP 75 % v/v em isoparafina (dispersa)

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 70 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 2
Tempo de residência: 75 minutos

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)			Hold up (%)	Refinado			Orgânico			
		Aquoso		Orgânico		NO ₃ ⁻ (g/L)	F ⁻ (g/L)	H ⁺ (mol/L)	NO ₃ ⁻ (g/L)	F ⁻ (g/L)	H ⁺ (mol/L)	
		saída	entrada									
AE-HX1-01	3,0	9,0	8,3	18,2	18,7	24	15,0	10,7	0,65	36,0	12,9	
AE-HX1-02	4,5	8,9	8,8	19,0	18,5	24	10,3	9,1	0,74	31,0	10,2	
AE-HX1-03	6,0	9,0	8,8	18,0	20,0	24	10,4	9,1	0,74	30,9	10,2	

Ensaios: AE-HX2 Unidade: Coluna Pulsada

H ⁺	NO ₃ ⁻	F	Fe ⁺³	Ni ⁺²	Cr ⁺³
mol/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
2,88	76,0	31,0	0,2	5,8	3,1

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 40 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 2,5
Tempo de residência: 25 minutos

Fase aquosa: Efluente de decapagem condicionado com HCl (contínua) **Fase Orgânica:** TPP 75 % v/v em isoparafina (dispersa)

Amostra	Tempo (horas)	Variação das correntes (mL/min)			Hold up (%)	Refinado			Orgânico			
		Aquoso		Orgânico saída		H ⁺	NO ₃ ⁻	F	NO ₃ ⁻	H ⁺		
		entrada	saída									
AE-HX2-01	1,0	24,0	23,8	60,0	61,0	9,0	9,2	7,7	0,45	21,0	6,4	0,76
AE-HX2-02	1,5	24,1	22,5	61,0	63,0	8,3	5,7	7,1	0,46	23,0	8,1	0,79
AE-HX2-03	2,0	23,5	22,4	60,0	63,5	8,5	2,7	6,5	0,37	26,5	8,7	0,84
AE-HX2-04	2,5	24,2	22,5	60,0	63,4	8,5	2,3	6,0	0,38	27,9	9,2	0,83
AE-HX2-05	3,0	24,3	22,5	60,0	63,4	8,6	2,3	6,0	0,38	28,0	9,3	0,84

Ensaios: AE-HX2 Unidade: Coluna Pulsada

Fase aquosa: Efluente de decapagem condicionado com HCl (contínua)

H^+	NO_3^-	F	Fe^{+3}	Ni^{+2}	Cr^{+3}
mol/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
2,88	76,0	31,0	0,2	5,8	3,1

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 40 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 2,5
 Tempo de residência: 25 minutos

Fase aquosa: Efluente de decapagem condicionado com HCl (contínua)

Fase Orgânica: TPP 75 % v/v em isoparafina (dispersa)

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)			Hold up (%)	Refinado			Orgânico		
		Aquoso		Organico		NO_3^- (g/L)	H^+ mol/L	NO_3^- (g/L)	F (g/L)	H^+ mol/L	
		entrada	saída								
AE-HX2-01	1,0	24,0	23,8	60,0	61,0	9,0	9,2	7,7	0,45	21,0	
AE-HX2-02	1,5	24,1	22,5	61,0	63,0	8,3	5,7	7,1	0,46	23,0	
AE-HX2-03	2,0	23,5	22,4	60,0	63,5	8,5	2,7	6,5	0,37	26,5	
AE-HX2-04	2,5	24,2	22,5	60,0	63,4	8,5	2,3	6,0	0,38	27,9	
AE-HX2-05	3,0	24,3	22,5	60,0	63,4	8,6	2,3	6,0	0,38	28,0	

Anexo 16 - Planilha de Testes dos Ensaios Contínuos de Extração de Ácidos

Ensaios: AE-HX3 Unidade: Coluna Pulsada

Fase aquosa: Efluente de decapagem condicionado com HCl (contínua)

Fase Orgânica: TPP 75 % v/v em isoparafina (dispersa)

H ⁺	NO ₃ ⁻	F ⁻	Fe ⁺³	Ni ⁺²	Cr ⁺³
mol/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
2,88	76,0	31,0	0,2	5,8	3,1

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 55 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 2,5
Tempo de residência: 40 minutos

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)			Hold up (%)	Refinado			Orgânico			
		Aquoso		Organico		NO ₃ ⁻ (g/L)	F ⁻ (g/L)	H ⁺ (g/L)	NO ₃ ⁻ (g/L)	F ⁻ (g/L)	H ⁺ (g/L)	
		entrada	saída									
AE-HX3-01	1,0	14,0	12,9	35,5	38,1	12,5	10,8	7,9	0,57	17,8	6,5	
AE-HX3-02	1,5	14,0	13,1	35,3	37,8	10,8	6,7	7,1	0,50	20,7	7,2	
AE-HX3-03	2,0	14,2	12,6	35,7	37,7	12,2	2,7	6,2	0,40	24,9	8,5	
AE-HX3-04	3,0	14,1	12,7	35,4	38,0	12,5	2,7	6,1	0,41	26,0	8,9	
AE-HX3-05	4,0	14,0	12,6	36,0	38,0	12,8	2,5	6,1	0,41	26,5	9,0	

Ensaios: AR-AC1

Unidade: Coluna Pulsada

Fase aquosa: Água (contínua)

Fase Orgânica: Extrato carregado (dispersa)

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 67 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 1,5

Tempo de residência: 80 minutos

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)		Hold up (%)	Refinado	Orgânico
		Aquoso	Orgânico			
		entrada	saída	saída	(g/L)	(g/L)
AR-AC1-01	2,5	17,0	17,5	25,2	26,2	8,1
AR-AC1-02	3,5	17,0	18,4	25,3	24,0	8,0
AR-AC1-03	5,0	17,0	18,5	25,0	24,1	8,0

Anexo 18 - Planilha de Testes dos Ensaios Contínuos de Reextração de Ácidos

Ensaios: AR-AC2

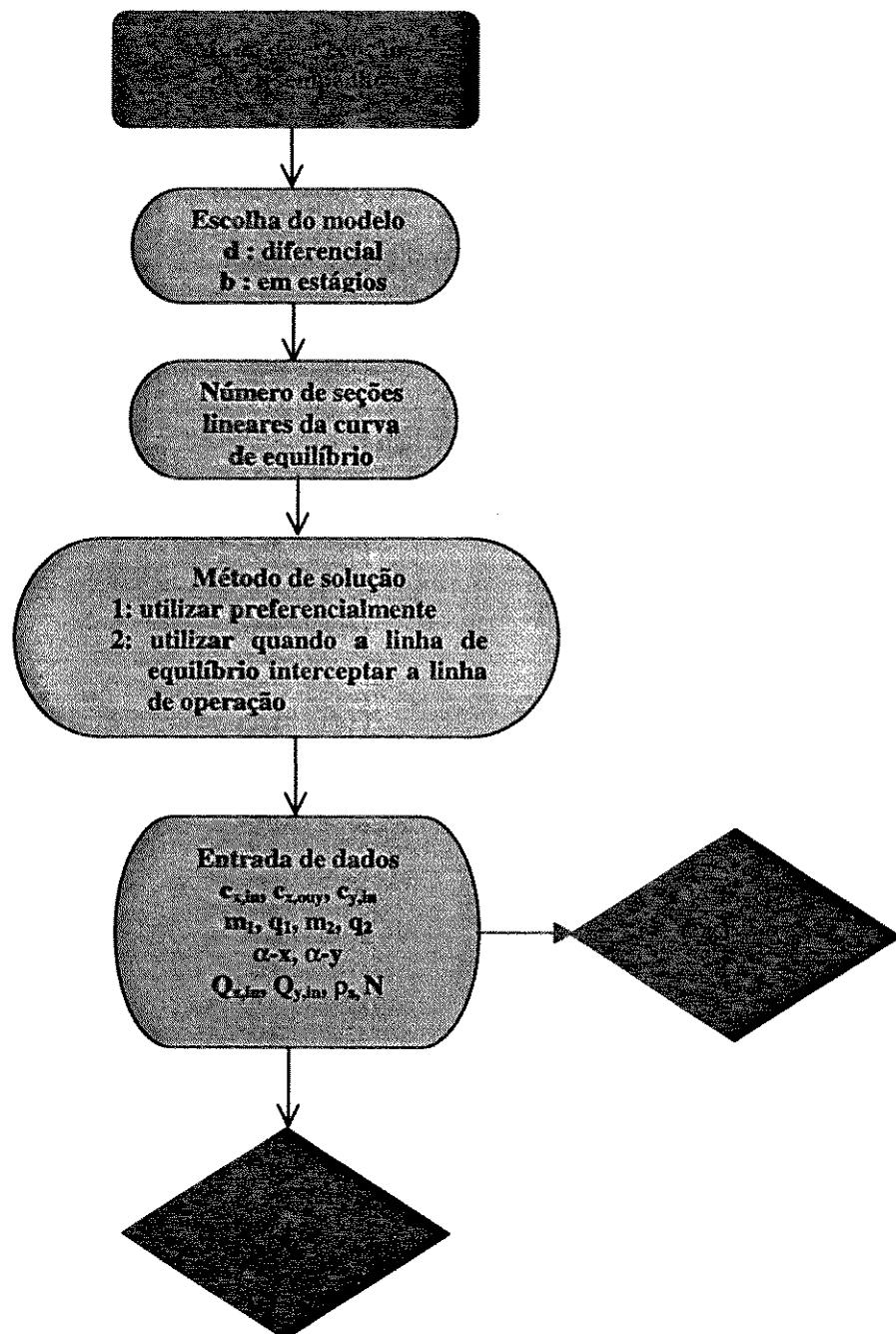
Unidade: Coluna Pulsada

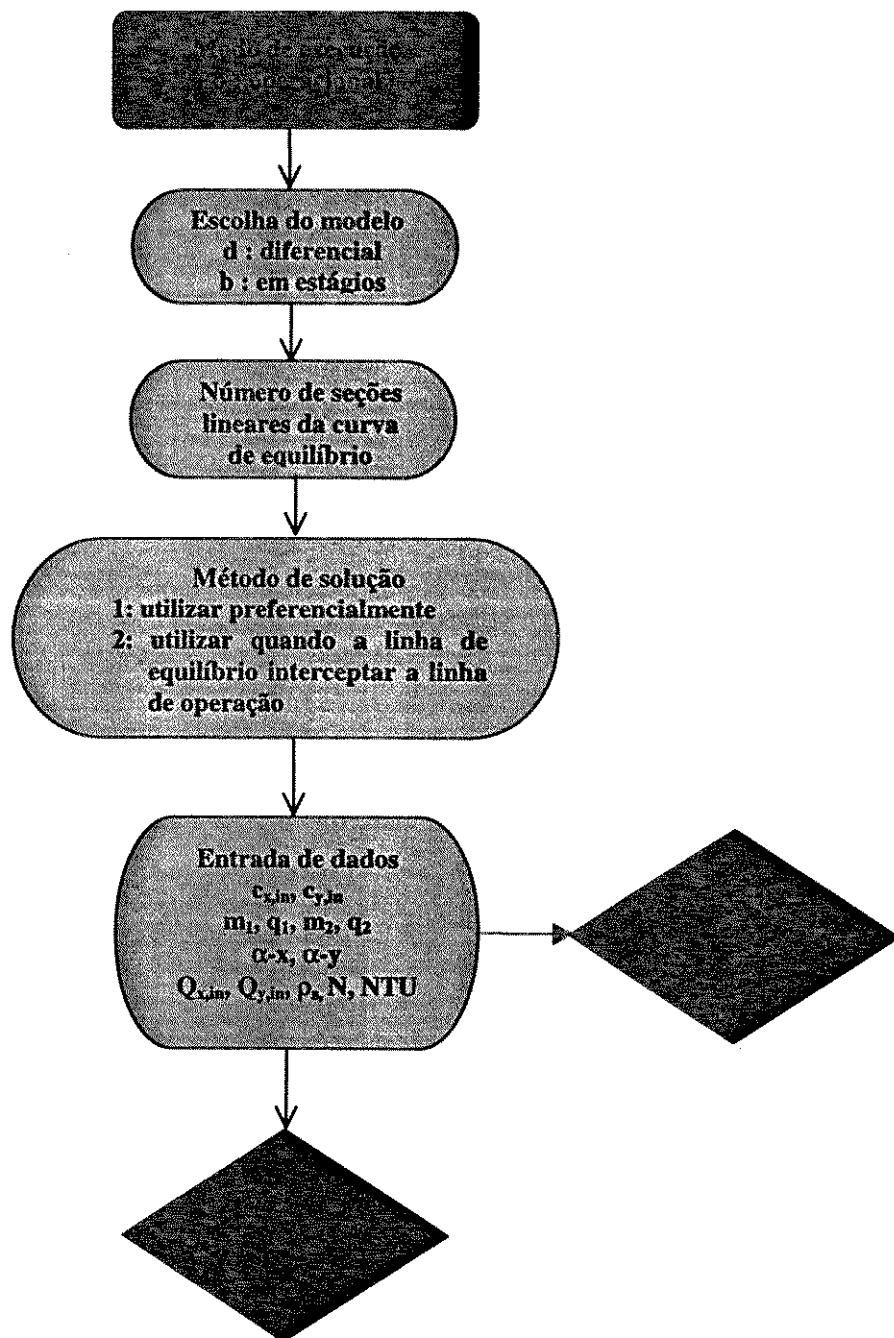
Fase aquosa: Água (contínua)

Condições operacionais: Amplitude: 8 mm Frequência: 67 ciclos/minuto Razão de alimentação (O/A): 2,0
Tempo de residência: 98 minutos

Fase Orgânica: Extrato carregado (dispersa)

Amostra	Tempo (horas)	Vazão das correntes (mL/min)				Hold up (%)	Refinado (g/L)	Orgânico (g/L)
		Aquoso	Orgânico	entrada	saída			
AE-AC2-01	2,0	13,9	14,2	27,5	27,1	8,6	23,1	5,8
AE-AC2-02	30,	14,1	14,5	27,9	27,9	-	25,0	7,2
AE-AC2-03	4,0	14,0	14,6	27,0	27,8	8,0	44,0	10,8
AE-AC2-04	5,5	14,1	14,8	28,3	28,1	9,2	50,4	11,1
AE-AC2-05	6,5	14,0	15,0	28,4	28,0	8,8	51,0	10,9

Anexo 19 - - Fluxograma Esquemático de Utilização do Programa COLDSN

Anexo 19 - Fluxograma Esquemático de Utilização do Programa COLDSN

Anexo 19 - Fluxograma Esquemático de Utilização do Programa COLDSN

