



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

**A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL NA  
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
DE METAIS POR MEMBRANAS DIFUSIVAS POLIMÉRICAS**

**Simone de Aviz Cardoso**

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

Orientador: João Nazareno Nonato Quaresma

Belém

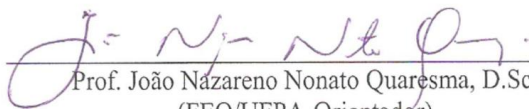
Novembro de 2010

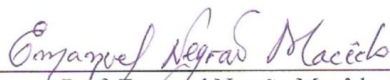
A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL NA MODELAGEM E  
SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR  
MEMBRANAS DIFUSIVAS POLIMÉRICAS

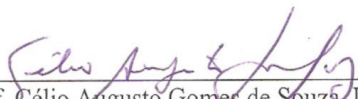
Simone de Aviz Cardoso

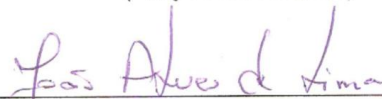
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

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

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

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

  
Prof. João Alves de Lima, D.Sc.  
(DEM/UFRN-Membro)

  
Prof. Luiz Mariano Pereira, D.Sc.  
(CENMEC/UNIVASF-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL  
NOVEMBRO DE 2010

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

---

Cardoso, Simone de Aviz

A Técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membranas difusivas poliméricas/Simone de Aviz Cardoso; orientador, João Nazareno Nonato Quaresma. - 2010

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2010

1. Membranas (Tecnologia) 2. Separação por membranas  
3. Metais- separação 4. Transformada integral I. Título

CDD 22 ed. 660.28424

---

## DEDICATÓRIA

É com grande AMOR que dedico esse estudo:

A Deus por ter concedido a minha existência nesse mundo e pela sua presença em espírito nos momentos difíceis e que não permitiu que abandonasse tudo.

Principalmente, a minha querida avó Antônia Gomes de Aviz por todo o incentivo que me concedeu para a realização desse estudo.

Aos meus pais, sobrinhos e irmãos pela presença viva em minha vida.

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

## **AGRADECIMENTOS**

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

À FAPESPA pelo incentivo financeiro.

Aos meus queridos amigos do Laboratório de Simulação de Processos LSP da FEQ/ITEC-UFGA por terem estado presentes nos momentos alegres e difíceis no decorrer do meu mestrado.

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

**A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL NA MODELAGEM E  
SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR  
MEMBRANAS DIFUSIVAS POLIMÉRICAS**

Simone de Aviz Cardoso

Novembro/2010

Orientador: João Nazareno Nonato Quaresma

Área de concentração: Transformação de Recursos Naturais

A Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) foi utilizada na análise do processo de extração de metais com membranas poliméricas planas e tubulares. No caso do estudo com membrana plana, analisou-se a extração dos metais cádmio, Cd (II), ouro, Au (III) e paládio, Pd (II) em membrana difusiva polimérica de Aliquat 336/PVC e as equações das espécies químicas foram resolvidas pela metodologia da GITT. Numa segunda etapa utilizou-se a Técnica das Integrais Acopladas (CIEA) para se analisar o mesmo problema. No estudo em membrana tubular de fibra-oca a metodologia da GITT foi também utilizada para se analisar a influência das condições de transporte do soluto de interesse na interface da fase fluida e fase membrana de um processo de separação mássica em membranas tubulares como função dos parâmetros governantes do problema. Nesse tipo de extração, extratantes líquidos são utilizados nos poros das fibras da membrana para facilitar a separação mássica. Em ambos os estudos foram feitas comparações com resultados da literatura demonstrando a potencialidade da técnica utilizada em tratar problemas desta natureza.

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

**THE GENERALIZED INTEGRAL TRANSFORM TECHNIQUE IN THE  
MODELING AND SIMULATION OF THE PROCESS OF METAL  
SEPARATION BY POLYMERIC DIFFUSIVE MEMBRANES**

Simone de Aviz Cardoso

November/2010

Advisor: João Nazareno Nonato Quaresma

Research Area: Transformation of Natural Resources

The Generalized Integral Transform Technique (GITT) was used in the analysis of the metal extraction process with flat and tubular membranes. For the study of flat membrane, we analyzed the extraction of metals cadmium, Cd (II), gold, Au (III) and palladium, Pd (II) in polymeric diffusive membrane with Aliquat 336/PVC and the equations of chemical species were solved by the GITT methodology. In a second study, the Coupled Integral Equations Approach (CIEA) was used to analyze the same problem. In the study of hollow-fiber tubular membrane, the GITT methodology was also utilized for analyzing the influence of transport conditions for the solute of interest at the interface fluid and membrane phases of a mass separation process in tubular membranes as a function of the governing parameters of the problem. In this type of extraction, liquid extractants are used in the pores of the fiber membrane to facilitate the separation of the mass. In both studies, comparisons were made with those results from the literature demonstrating the potential of this technique in dealing with problems of such natures.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 - SÍNTESE DO TRABALHO .....	3
<b>CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>5</b>
2.1 - INTRODUÇÃO .....	5
2.2 - DEFINIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA .	6
2.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO .....	7
2.4 - MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS POLIMÉRICAS .....	9
2.5 - MEMBRANAS SIMÉTRICAS POLIMÉRICAS.....	9
2.6 - TIPOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS.....	10
<b>2.6.1 - Transporte Passivo.....</b>	<b>11</b>
<b>2.6.2 - Transporte Facilitado .....</b>	<b>12</b>
<b>2.6.3 - Transporte Ativo .....</b>	<b>13</b>
2.7 - FLUXOS E FORÇAS MOTRIZES EM MEMBRANAS .....	14
2.8 - MEMBRANAS EM MÓDULOS COMERCIAIS.....	15
<b>2.8.1 - Módulo de fibras-ocas.....</b>	<b>15</b>
<b>2.8.2 - Módulo envelope espiral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.8.3 - Módulo estrutura em pratos .....</b>	<b>16</b>
2.9 - O MERCADO DE MEMBRANAS .....	17
<b>CAPÍTULO 3 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS PLANAS.....</b>	<b>19</b>
3.1 - INTRODUÇÃO .....	19
3.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO .....	22
<b>3.2.1 - Formulação matemática do problema físico de separação de metais .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.2 - Metodologia de solução.....</b>	<b>30</b>
3.2.2.1 - A Técnica da Transformada Integral Generalizada.....	34
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
<b>3.3.1 - Cádmiu – Cd (II) .....</b>	<b>39</b>



3.3.2 - Ouro – Au (III) .....	42
3.3.3 - Paládio – Pd (II) .....	46
3.3.4 - Análise Paramétrica para Cinética de extração de 1ª ordem (m = 1) .....	50
3.4 - CONCLUSÕES.....	56
<b>CAPÍTULO 4 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS PLANAS EMPREGANDO A TÉCNICA DAS INTEGRAIS ACOPLADAS .....</b>	<b>59</b>
4.1 - INTRODUÇÃO .....	59
4.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO .....	60
<b>4.2.1 - Formulação matemática do problema físico de separação de metais .....</b>	<b>60</b>
<b>4.2.2 - Metodologia de solução.....</b>	<b>61</b>
4.2.2.1 - Integrais de Hermite .....	61
4.2.2.2 - Aproximação Clássica.....	64
4.2.2.3 - Aproximação $H_{0,0}$ .....	64
4.2.2.4 - Aproximação $H_{0,1}$ .....	64
4.2.2.5 - Aproximação $H_{1,1}$ .....	65
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	66
<b>4.3.1 - Cádmio – Cd (II) .....</b>	<b>66</b>
<b>4.3.2 - Ouro – Au (III) .....</b>	<b>73</b>
<b>4.3.3 - Paládio – Pd (II) .....</b>	<b>79</b>
4.4 - CONCLUSÕES.....	86
<b>CAPÍTULO 5 - MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS COM MEMBRANA DIFUSIVA POLIMÉRICA DE FIBRA-OCAS.....</b>	<b>89</b>
5.1 - INTRODUÇÃO .....	89
<b>5.1.2 - Reação de complexação .....</b>	<b>96</b>
<b>5.1.2 - Coeficiente de partição ou distribuição.....</b>	<b>97</b>
<b>5.1.3 - Número de Sherwood.....</b>	<b>98</b>
5.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA FÍSICO .....	99
<b>5.2.1 - Coeficiente de distribuição variando linearmente com a concentração da espécie de interesse no canal de acordo com URTIAGA et al. (1992) .....</b>	<b>103</b>
5.2.1.1 - Formulação Matemática do Problema Físico.....	104

<b>5.2.2 - Transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana de acordo com QIN e CABRAL (1998) .....</b>	<b>105</b>
5.2.2.1 - Formulação Matemática do Problema Físico.....	105
5.3 - METODOLOGIA DE SOLUÇÃO .....	106
5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	109
<b>5.4.1 - Coeficiente de distribuição variando linearmente com a concentração da espécie de interesse no canal de acordo com URTIAGA et al. (1992) .....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.2 - Transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana de acordo com QIN e CABRAL (1998) .....</b>	<b>113</b>
5.5 - CONCLUSÕES.....	123
<b>CAPÍTULO 6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>125</b>
6.1 - CONCLUSÕES GERAIS .....	125
6.2 - SUGESTÕES .....	126
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>127</b>
<b>ANEXOS I - TABELAS DE CONVERGÊNCIA UTILIZANDO A GITT PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS EM MEMBRANA PLANA POLIMÉRICA.....</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE I - ANÁLISE MATEMÁTICA DO MODELO DE SEPARAÇÃO DE SOLUTO ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE FIBRA-OCAS.....</b>	<b>146</b>
A.1 - COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO VARIANDO LINEARMENTE COM A CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE DE INTERESSE NO CANAL DE ACORDO COM URTIAGA et al. (1992).....	146
A.2 - TRANSPORTE FACILITADO ATRAVÉS DA MEMBRANA ENQUANTO UM EQUILÍBRIO DE FASE E/OU QUÍMICO É MANTIDO NA INTERFACE DA MEMBRANA DE ACORDO COM QIN e CABRAL (1998) .....	148

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Fluxograma do processo de extração mineral de cobre oxidado até a produção de placas de cobre de uma indústria hidrometalúrgica típica localizada no sudeste do estado do Pará.....	3
<b>Figura 2.1</b>	Esquema geral do modo de separação por membrana.....	7
<b>Figura 2.2</b>	Classificação das membranas quanto à morfologia.....	7
<b>Figura 2.3</b>	Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de HABERT <i>et al.</i> (2006).....	8
<b>Figura 2.4</b>	Esquema da classificação de membranas sintéticas.....	9
<b>Figura 2.5</b>	Esquema de transporte passivo por osmose devido à diferença de potencial eletroquímico por concentração.....	11
<b>Figura 2.6</b>	Esquema do transporte de matéria numa célula combustível PEM devido à diferença de potencial eletroquímico por potencial elétrico. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de DEVANATHAN (2008).....	11
<b>Figura 2.7</b>	Exemplo de transporte facilitado em membrana celular.....	12
<b>Figura 2.8</b>	Mecanismo de transporte ativo na bomba de sódio e potássio. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações do endereço eletrônico <a href="http://prontoparabrilhar.blogspot.com/">http://prontoparabrilhar.blogspot.com/</a> .....	13
<b>Figura 2.9</b>	Esquema da remoção de moléculas de CO <sub>2</sub> de uma mistura de gás natural rico em CH <sub>4</sub> empregando membrana polimérica porosa com superfície reativa. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações do endereço eletrônico <a href="http://www.scienceimage.csiro.au/mediarelease/mr07-200.html">http://www.scienceimage.csiro.au/mediarelease/mr07-200.html</a> .....	14
<b>Figura 2.10</b>	Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas.....	15
<b>Figura 2.11</b>	Exemplo de uma membrana tubular de fibras-ocas comercial. Fonte: Figura retirada pela autora do endereço eletrônico: <a href="http://www.everpure.com/SiteCollectionImages/PressRoomImages/hollowFiber3.jpg">http://www.everpure.com/SiteCollectionImages/PressRoomImages/hollowFiber3.jpg</a> .....	15
<b>Figura 2.12</b>	Esquema de um módulo tubular de membrana espiral.....	16

<b>Figura 2.13</b>	Esquema de um módulo de membrana estrutura em pratos.....	16
<b>Figura 3.1</b>	Representação esquemática da célula de extração. (1) Fase de alimentação, (2) Fase de coleta, (3) Banho termostático, (4) Membrana e (5) Agitadores.....	22
<b>Figura 3.2</b>	Mecanismo de extração na célula de extração.....	23
<b>Figura 3.3</b>	Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Cd (II).....	39
<b>Figura 3.4</b>	Influência da espessura da membrana durante a extração de Cd (II) com membrana com 30% em Aliquat 336.....	40
<b>Figura 3.5</b>	Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Cd (II).....	41
<b>Figura 3.6</b>	Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da espessura da membrana durante a extração de Cd (II) com 30% de Aliquat 336.....	42
<b>Figura 3.7</b>	Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Au (III).....	43
<b>Figura 3.8</b>	Comportamento da presença de Cu (II) na extração de Au (III) com 50% de Aliquat 336.....	44
<b>Figura 3.9</b>	Comparação dos resultados obtidos com a GITT com CARDOSO (2007) para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Au (III).....	45
<b>Figura 3.10</b>	Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da presença de Cu (II) na extração de Au (III) com 50% de Aliquat 336.....	46
<b>Figura 3.11</b>	Influência da massa de Aliquat 336 na membrana sobre a extração de Pd (II).....	47
<b>Figura 3.12</b>	Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana sobre a extração de Pd (II).....	48

<b>Figura 3.13</b>	Comparativo da solução obtida pela GITT com o Método das linhas - Gear para a análise da influência da massa de membrana sobre a extração de Pd (II).....	49
<b>Figura 3.14</b>	Comparativo da solução obtida pela GITT com o Método das linhas - Gear para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 sobre a extração de Pd (II).....	50
<b>Figura 3.15</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função do tempo para $\beta_1 = 5$ em diferentes valores de $K_{b1}$ .....	51
<b>Figura 3.16</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função do parâmetro $\alpha_1$ para $\beta_1 = 5$ em diferentes tempos de extração.....	52
<b>Figura 3.17</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função do parâmetro $\alpha_1$ para $t = 5h$ em diferentes valores de $\beta_1$ .....	53
<b>Figura 3.18</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função do tempo para $\beta_1 = 5$ em diferentes valores da difusividade $D_A$ .....	54
<b>Figura 3.19</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função do parâmetro $\alpha_1$ para $\beta_1 = 5$ com diferentes tempos de extração.....	55
<b>Figura 3.20</b>	Concentração adimensional $\theta_{B1}$ como função da difusividade $D_A$ para $t = 5h$ com diferentes valores de $\beta_1$ .....	56
<b>Figura 4.1.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	68
<b>Figura 4.1.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	68
<b>Figura 4.1.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ] e GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	69
<b>Figura 4.1.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ] e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	69
<b>Figura 4.2.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.....	70

<b>Figura 4.2.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.....	70
<b>Figura 4.2.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ] com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.....	71
<b>Figura 4.2.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ] com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.....	71
<b>Figura 4.3.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	74
<b>Figura 4.3.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	74
<b>Figura 4.3.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	75
<b>Figura 4.3.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	75
<b>Figura 4.4.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.....	76
<b>Figura 4.4.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.....	77
<b>Figura 4.4.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.....	77
<b>Figura 4.4.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.....	78
<b>Figura 4.5.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.....	81

<b>Figura 4.5.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.....	82
<b>Figura 4.5.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.....	82
<b>Figura 4.5.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.....	83
<b>Figura 4.6.a</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	83
<b>Figura 4.6.b</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	84
<b>Figura 4.6.c</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	84
<b>Figura 4.6.d</b>	Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.....	85
<b>Figura 5.1</b>	Dispositivo de membrana fibra-oca com comprimento L e diâmetro $D_g$ .....	91
<b>Figura 5.2</b>	Representação esquemática de um módulo tubular de membrana comercializado pela Liqui-Cel® empregado na separação de gás amônia presente em efluentes líquidos industriais. Fonte: <i>Using TransMembraneChemiSorption' (TMCS) for Ammonia Removal from Industrial Waste Waters/Liqui-Cel membrane</i> . USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].....	91

<b>Figura 5.3</b>	Modelo de micro módulo comercializados pela Liqui-Cel® na forma de cartuchos. Fonte: Micro Module: <i>Start-up procedures/Liqui-Cel membrane</i> , USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].....	92
<b>Figura 5.4</b>	Esquema do aparato experimental utilizado por RAMAKUL <i>et al.</i> (2009) na extração do metal ítrio. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de RAMAKUL <i>et al.</i> (2009).....	93
<b>Figura 5.5</b>	Esquema do procedimento experimental para separação em membrana tubular fibra-oca. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de HARRINGTON e STEVENS (2001).....	94
<b>Figura 5.6</b>	Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no estudo de ALONSO <i>et al.</i> (1993). Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de ALONSO <i>et al.</i> (1993).....	96
<b>Figura 5.7</b>	Esquema do problema físico de extração de metal em membrana tubular fibra-oca.....	101
<b>Figura 5.8</b>	Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso $Sh_w=0,1$ e diferentes valores do parâmetro $\gamma$ .....	110
<b>Figura 5.9</b>	Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso $Sh_w=1$ e diferentes valores do parâmetro $\gamma$ .....	111
<b>Figura 5.10</b>	Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso $Sh_w=10$ e diferentes valores do parâmetro $\gamma$ .....	112
<b>Figura 5.11</b>	Variação de $Sh_z$ com $z$ em distintos valores de $\alpha_1$ .....	115
<b>Figura 5.12</b>	Variação de $Sh_z$ com $z$ em distintos valores de $\alpha_1$ .....	116
<b>Figura 5.13</b>	Variação de $Sh_z$ com $z$ em distintos valores de $\alpha_2$ .....	117
<b>Figura 5.14</b>	Variação de $Sh_z$ com $z$ em distintos valores de $\alpha_2$ .....	118



<b>Figura 5.15</b>	Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 1 e diferentes valores dos parâmetros $Sh_W$ e $\alpha_1$ .....	119
<b>Figura 5.16</b>	Comparação da concentração do soluto na parede da fibra-oca ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 1 e diferentes valores dos parâmetros $Sh_W$ e $\alpha_1$ .....	120
<b>Figura 5.17</b>	Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 2 e diferentes valores dos parâmetros $Sh_W$ e $\alpha_2$ .....	121
<b>Figura 5.18</b>	Comparação da concentração do soluto na parede da fibra-oca ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 2 e diferentes valores dos parâmetros $Sh_W$ e $\alpha_2$ .....	122

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Exemplos de aplicação dos processos de separação por membranas. Fonte: HABERT <i>et al.</i> (2006).....	6
<b>Tabela 2.2</b>	Características de projeto de módulos de membranas. Fonte: Tabela elaborada pela autora a partir de informações recolhidas da obra de CUSSLER (1997).....	17
<b>Tabela 2.3</b>	Vendas de membranas e módulos em processos de membranas em 1998. Fonte: STRATHMANN (2000).....	18
<b>Tabela 2.4</b>	Vendas de membranas e módulos em várias aplicações em 2000. Fonte: STRATHMANN (2000).....	18
<b>Tabela 3.1</b>	Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional de extração do Cd (II).....	39
<b>Tabela 3.2</b>	Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional da extração de Au (III).....	43
<b>Tabela 3.3</b>	Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).....	47
<b>Tabela 3.4</b>	Parâmetros empregados na análise paramétrica para a extração de Au (III).....	51
<b>Tabela 4.1</b>	Combinações de aproximações de Hermite para o potencial e fluxo.....	66
<b>Tabela 4.2</b>	Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional do Cd (II).....	67
<b>Tabela 4.3</b>	Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com a GITT para $\eta = 0$ (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Cd (II).....	72
<b>Tabela 4.4</b>	Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional da extração de Au (III).....	73
<b>Tabela 4.5</b>	Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos pela GITT para $\eta = 0$ (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Au (III).....	79

<b>Tabela 4.6</b>	Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).....	80
<b>Tabela 4.7</b>	Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos pela GITT para $\eta = 0$ (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Pd (II).....	86
<b>Tabela 5.1</b>	Comportamento da convergência da concentração média do soluto ao longo comprimento axial do módulo da membrana tubular para $Sh_w=0,1$ and $\gamma=10$ .....	109
<b>Tabela 5.2</b>	Comportamento da convergência da concentração média do soluto ao longo comprimento axial do módulo da membrana tubular para $Sh_w=10$ and $\gamma=1$ .....	109
<b>Tabela 5.3</b>	Resultados simulados da concentração média do soluto $C_{av}(z)$ para distintos valores de $Sh_w$ , comparando-os com a solução obtida no presente trabalho e com os resultados obtidos por QIN e CABRAL (1998).....	114

## NOMENCLATURA

### CAPÍTULO 3

A	Referente ao Aliquat 336
aq	Referente à fase aquosa
AB	Referente ao par iônico
[A <sub>m</sub> B]	Referente ao íon metal-complexo na membrana
B	Referente ao íon metal-complexo
C	Concentração, mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>A</sub>	Concentração de A, mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>AB</sub>	Concentração de AB, mol.m <sup>-3</sup>
C <sub>B</sub>	Concentração de B, mol.m <sup>-3</sup>
D	Coefficiente de Difusão, m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>A</sub>	Coefficiente de Difusão de A, m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sub>AB</sub>	Coefficiente de Difusão de AB, m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\bar{f}_{A,i}$	Condição inicial transformada para o Aliquat 336
$\bar{f}_{AB,i}$	Condição inicial transformada para a espécie complexa
$\bar{g}_{A,i}$	Termo fonte na Eq. (3.43a)
$\bar{g}_{AB,i}$	Termo fonte na Eq. (3.43b)
K <sub>b1</sub>	Constante cinética da reação inversa na posição x = 0
K <sub>b2</sub>	Constante cinética da reação inversa na posição x = δ
K <sub>f1</sub>	Constante cinética da reação direta na posição x = 0
K <sub>f2</sub>	Constante cinética da reação direta na posição x = δ
K <sub>ex1</sub>	Constante de extração na posição x = 0
K <sub>ex2</sub>	Constante de extração na posição x = δ
L	Comprimento da célula de extração, m
M	Referente ao metal
m	Ordem da reação
me	Referente à membrana
M <sub>i</sub>	Integral de normalização para o potencial θ <sub>A,h</sub>
N <sub>A</sub>	Fluxo molar de A, kgmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
N <sub>AB</sub>	Fluxo molar de AB, kgmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>

$N_i$	Integral de normalização relacionada ao potencial $\theta_{AB,h}$
$r$	Taxa de reação química, $\text{kgmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$S$	Área da superfície da membrana em contato com a solução, $\text{m}^2$
$t$	tempo, s
$V$	Volume da célula de extração, $\text{m}^3$

### Símbolos Gregos

$\alpha_1$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = 0$ , adimensional
$\alpha_2$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = \delta$ , adimensional
$\beta_1$	Termo relacionado com a cinética química na posição $x = 0$ , adimensional
$\beta_2$	Termo relacionado com a cinética química na posição $x = \delta$ , adimensional
$\gamma_1$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = 0$ , adimensional
$\gamma_2$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = \delta$ , adimensional
$\delta$	Espessura da membrana, m
$\eta$	Variável espacial, adimensional
$\theta_A$	Perfil de concentração de Aliquat 336, adimensional
$\theta_{AB}$	Perfil de concentração da espécie complexa, adimensional
$\theta_{B1}$	Perfil de concentração de metal na posição $\eta = 0$ da membrana, adimensional
$\theta_{B2}$	Perfil de concentração de metal na posição $\eta = 1$ da membrana, adimensional
$\theta_{A,av}$	Concentração média de Aliquat 336, adimensional
$\theta_{AB,av}$	Concentração média da espécie complexa, adimensional
$\theta_{A,f}$	Potencial de concentração filtrado de Aliquat 336, adimensional
$\theta_{AB,f}$	Potencial de concentração filtrado da espécie complexa, adimensional
$\theta_{A,h}$	Potencial de concentração homogêneo de Aliquat 336, adimensional
$\theta_{AB,h}$	Potencial de concentração homogêneo da espécie complexa, adimensional
$\bar{\theta}_{A,i}$	Potencial transformado para o Aliquat 336, adimensional
$\bar{\theta}_{AB,i}$	Potencial transformado para a espécie complexa, adimensional
$\lambda_i$	Autovalor relacionado ao potencial $\theta_{A,h}$
$\mu_i$	Autovalor relacionado ao potencial $\theta_{AB,h}$
$\xi$	Relação entre $D_A$ e $D_{AB}$ , adimensional
$\tau$	Variável temporal, adimensional

$\Phi_i$	Autofunção relacionada ao potencial $\theta_{A,h}$
$\tilde{\Phi}_i$	Autofunções normalizadas para o potencial $\theta_{A,h}$
$\psi_i$	Autofunção relacionada ao potencial $\theta_{AB,h}$
$\tilde{\psi}_i$	Autofunções normalizadas para o potencial $\theta_{AB,h}$

#### CAPÍTULO 4

A	Referente ao Aliquat 336
aq	Referente à fase aquosa
AB	Referente ao par iônico
$[A_mB]$	Referente ao íon metal-complexo na membrana
B	Referente ao íon metal-complexo
C	Concentração, $\text{mol.m}^{-3}$
$C_A$	Concentração de A, $\text{mol.m}^{-3}$
$C_{AB}$	Concentração de AB, $\text{mol.m}^{-3}$
$C_B$	Concentração de B, $\text{mol.m}^{-3}$
D	Coefficiente de Difusão, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_A$	Coefficiente de Difusão de A, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_{AB}$	Coefficiente de Difusão de AB, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$H_{\alpha,\beta}$	Aproximação de Hermite
$K_{b1}$	Constante cinética da reação inversa na posição $x = 0$
$K_{b2}$	Constante cinética da reação inversa na posição $x = \delta$
$K_{f1}$	Constante cinética da reação direta na posição $x = 0$
$K_{f2}$	Constante cinética da reação direta na posição $x = \delta$
$K_{ex1}$	Constante de extração na posição $x = 0$
$K_{ex2}$	Constante de extração na posição $x = \delta$
L	Comprimento da célula de extração, m
M	Referente ao metal
m	Ordem da reação
me	Referente à membrana
r	Taxa de reação química, $\text{kgmol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
S	Área da superfície da membrana em contato com a solução, $\text{m}^2$
t	tempo, s
V	Volume da célula de extração, $\text{m}^3$

## Símbolos Gregos

$\alpha_1$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = 0$ , adimensional
$\alpha_2$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = \delta$ , adimensional
$\beta_1$	Termo relacionado com a cinética química na posição $x = 0$ , adimensional
$\beta_2$	Termo relacionado com a cinética química na posição $x = \delta$ , adimensional
$\gamma_1$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = 0$ , adimensional
$\gamma_2$	Termo relacionado com a difusão de A na posição $x = \delta$ , adimensional
$\delta$	Espessura da membrana, m
$\eta$	Variável espacial, adimensional
$\theta_A$	Perfil de concentração de Aliquat 336, adimensional
$\theta_{AB}$	Perfil de concentração da espécie complexa, adimensional
$\theta_{B1}$	Perfil de concentração de metal na posição $\eta = 0$ da membrana, adimensional
$\theta_{B2}$	Perfil de concentração de metal na posição $\eta = 1$ da membrana, adimensional
$\tilde{\theta}_A$	Concentração média de Aliquat 336, adimensional
$\tilde{\theta}_{AB}$	Concentração média da espécie complexa, adimensional
$\xi$	Relação entre $D_A$ e $D_{AB}$ , adimensional
$\tau$	Variável temporal, adimensional

## CAPÍTULO 5

$C'$	Concentração do soluto, adimensional
$C_A$	Concentração do soluto, $\text{mol.m}^{-3}$
$C_i^*$	Concentração do soluto na posição $z^*=0$ , $\text{mol.m}^{-3}$
$\bar{C}_i$	Potencial de concentração transformado
$C_{av}$	Concentração média do soluto, adimensional
$D$	Difusividade do soluto presente na fase fluida, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$H$	Coefficiente de distribuição de equilíbrio, adimensional
$h^*$	Inclinação da curva para o coeficiente de distribuição, $\text{m}^3.\text{mol}$
$h_0$	Valor do coeficiente de distribuição para soluções com diluição infinita, adimensional
$K_m$	Coefficiente de permeabilidade da membrana, $\text{m.s}^{-1}$
$N_i$	Integral de Normalização

$r'$	Coordenada radial, adimensional
$r$	Coordenada radial, m
$R$	Raio interno da fibra-oca, m
$R_0$	Raio externo da fibra-oca, m
$s$	Fator de forma da fibra-oca, adimensional
$Sh_w$	Número de Sherwood
$z'$	Coordenada axial, adimensional
$z$	Coordenada axial, m
$u_{av}$	Velocidade média do fluido, $m.s^{-1}$

### **Símbolos Gregos**

$\gamma$	Inclinação da curva do coeficiente de distribuição, adimensional
$\mu_i$	Autovalores
$\psi_i$	Autofunção
$\tilde{\psi}_i$	Autofunção normalizada



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século (HABERT *et al.*, 2006).

Recentemente, tem aumentado o interesse no uso de membranas líquidas suportadas como barreira de separação seletiva (URTIAGA *et al.*, 1992). As membranas contêm uma substância extratante ou um portador o qual facilita o processo de permeação seletiva pelo uso de mecanismos de transporte facilitado (GHERROU e KERDJOU DI, 2002). Essa substância extratante é um elemento de elevada importância na seletividade da membrana, pois tem a finalidade de facilitar a extração e ser seletiva ao soluto de interesse.

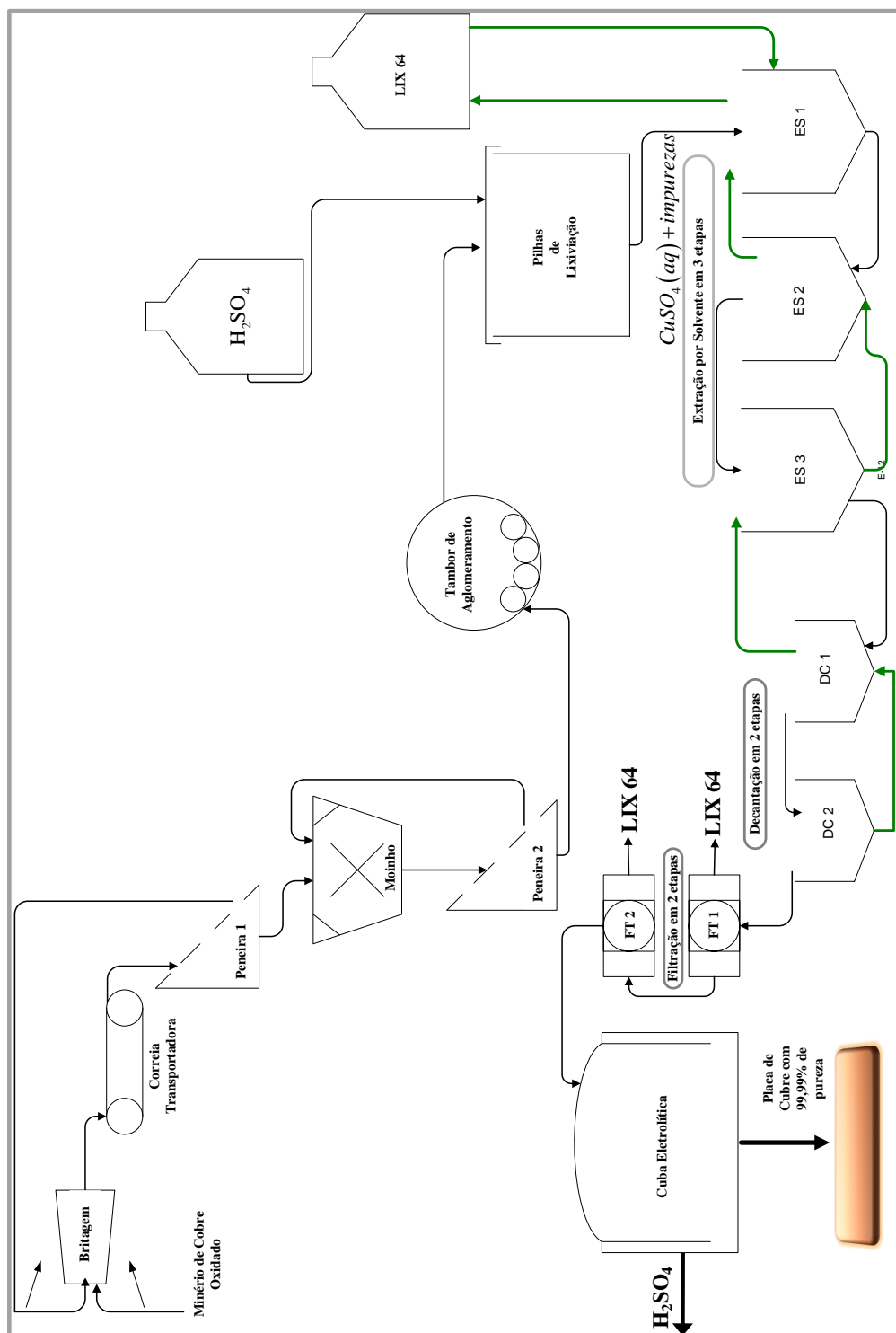
O estado do Pará apresenta reservas minerais que atualmente vêm sendo exploradas por indústrias do setor mineral, entretanto, os processos que são empregados para se obter os metais de interesse demandam certos cuidados ambientais, que podem ser solucionados com a utilização de membranas em seus processos de separação, devido à vasta aplicabilidade que poderá ser dada para contribuir com problemas, seja de questão ambiental ou, na indústria de exploração mineral no Sudeste dessa região. Um exemplo da aplicabilidade de membranas na indústria mineral é a mineração de cobre e níquel no sul do estado do Pará, que utilizam extração por solvente como etapa no processo de purificação do minério lixiviado (tratamento ácido do minério), filtração e decantação para retirada de elementos indesejáveis ao processo de eletrodeposição. Tais etapas podem ser otimizadas com a utilização de membranas em seu processo, como na substituição da filtração e da decantação, pois o processo de separação por membranas é mais eficiente que uma simples filtração e decantação, que ocasionam problemas para a etapa de eletrodeposição, porque não retiram completamente todos os elementos indesejáveis. A Figura 1.1 abaixo apresenta um esquema básico de um processo hidrometalúrgico típico para a produção de placas de cobre metálico no sudeste do Estado do Pará.

Na Figura 1.1, o minério de cobre oxidado segue da etapa de classificação e aglomeração para a etapa de lixiviação. Durante a lixiviação, o minério de cobre é lixiviado com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado com a finalidade de obter uma solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$  que será utilizada na etapa de eletrodeposição para a fabricação de placas de cobre. Entretanto, a solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$  resultante da lixiviação apresenta impurezas, como outros metais além do metal de interesse, para isso torna-se necessário para essa solução aquosa passar por uma etapa de extração de solvente com o objetivo de purificar a solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$  e assim retirar as impurezas presentes.

Portanto, uma simulação computacional do processo de transferência de massa em membrana polimérica pode ser uma ferramenta alternativa para a finalidade de determinar padrões de testes de transferência de massa em escala de tempo reduzida, quando comparado aos procedimentos experimentais ou como um complemento às experiências laboratoriais e pilotos.

Neste contexto, o presente trabalho objetiva:

- Apresentar a implementação de um código computacional capaz de solucionar as equações diferenciais, provenientes do princípio da conservação de espécies, aplicado à modelagem matemática do processo de extração mássica em membranas líquidas suportadas planas e membranas cilíndricas compostas de fibras-ocas;
- Conduzir uma avaliação sobre a influência dos parâmetros físico-químicos mais importantes ao processo de extração em membranas;
- Finalizar o estudo com uma análise da influência das condições de escoamento de fluidos aquosos em membranas tubulares de fibra-ocas sobre a eficiência de extração de solutos presentes no fluido aquoso.



**Figura 1. 1** - Fluxograma do processo de extração mineral de cobre oxidado até a produção de placas de cobre de uma indústria hidrometalúrgica típica localizada no sudeste do estado do Pará.

## 1.2 - SÍNTESE DO TRABALHO

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

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, onde são abordados os aspectos gerais a respeito do processo de extração por membrana.

O Capítulo 3 enfatiza a modelagem matemática do problema de separação numa membrana plana polimérica Aliquat 336 para a extração dos metais cádmio, ouro e paládio, onde se apresenta as hipóteses adotadas, a metodologia de solução, os resultados alcançados e discussões e finalmente as conclusões inerentes ao problema em membrana difusiva plana. O estudo desenvolvido nesse capítulo teve a finalidade investigar a capacidade da Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) (COTTA, 1993) na solução do problema de separação em membrana como o proposto no referido capítulo.

O Capítulo 4 aborda a modelagem matemática do problema de separação numa membrana plana polimérica Aliquat 336, apresentado no Capítulo 3, porém empregando a Técnica das Integrais Acopladas por Hermite (CIEA) na solução do problema físico de separação. A análise desenvolvida nesse capítulo teve como objetivo observar a capacidade de solução do problema pela técnica CIEA em comparação à técnica da GITT empregada no Capítulo 3 para o mesmo problema físico.

O Capítulo 5 aborda a modelagem matemática do problema de membrana cilíndrica fibra-oça para a extração de um soluto de interesse em diferentes situações de escoamento do soluto na parede da membrana e em regime estacionário, onde também se apresenta as hipóteses adotadas e a metodologia de solução, os resultados alcançados e discussões e finalmente as conclusões inerentes a este problema. Esse estudo teve como objetivo investigar a capacidade da Técnica GITT na solução do problema de separação em membrana tubular como o proposto no referido capítulo.

Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as Conclusões Gerais do trabalho desenvolvido e as Sugestões das principais atividades que podem ser realizadas em trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### ESTADO DA ARTE

Neste capítulo é apresentada uma revisão do estado da arte sobre a separação por membranas, na qual serão abordados os aspectos gerais a respeito desse processo de extração.

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, a separação por membrana vem sendo uma emergente e promissora operação unitária em substituição ao processo de separação por extração por solvente. A Tabela 2.1 ilustra algumas aplicações do processo de extração por membrana nas indústrias.

No entanto, foi a partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, que surgiu uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva (HABERT *et al.*, 2006).

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

**Tabela 2.1** - Exemplos de aplicação dos processos de separação por membranas. Fonte: HABERT *et al.* (2006).

Área	Aplicação
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano Recuperação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Fracionamento do ar
Biotecnologia e Farmacêutica	Separação de substâncias termolábeis Desidratação de etanol Purificação de enzimas Fracionamento de proteínas Esterilização de meios de fermentação Bioreatores a membranas
Alimentícia e Bebidas	Concentração de leite Concentração de soro de queijo Concentração de suco de frutas Clarificação e desalcoolização de vinhos e cervejas
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas Eliminação de traços orgânicos Tratamento de esgotos municipais Desmineralização de águas para caldeiras Água ultra pura para indústria eletrônica
Tratamento de Despejos Industriais	Separação água/óleo Recuperação de índigo e PVA – Têxtil Recuperação de íons metálicos – Ouro Recuperação de proteínas – Laticínio Tratamento de águas – Papel e celulose
Medicina	Rim artificial – Hemodiálise; Pulmão artificial – Oxigenadores Ar enriquecido em oxigênio Esterilização de soluções injetáveis Dosagem controlada de remédios

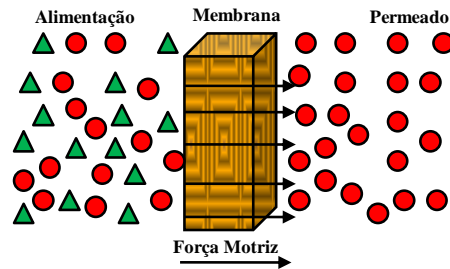
## 2.2 - DEFINIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA

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

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

poros presentes na barreira.

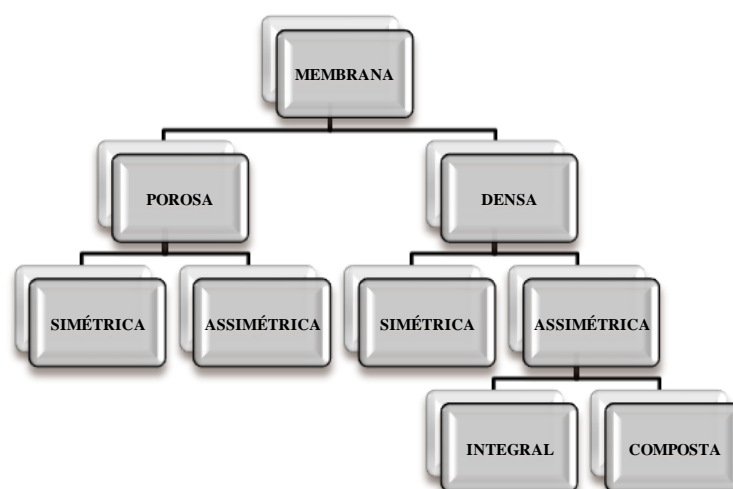
Enquanto, que PORTER (1990) define membrana como uma estrutura sintética semelhante a uma barreira, a qual separa duas fases, e assim, restringe o transporte de muitas espécies químicas de forma específica e transporta de forma seletiva outras espécies químicas.



**Figura 2.1** - Esquema geral do modo de separação por membrana.

### 2.3 - CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS UTILIZADAS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

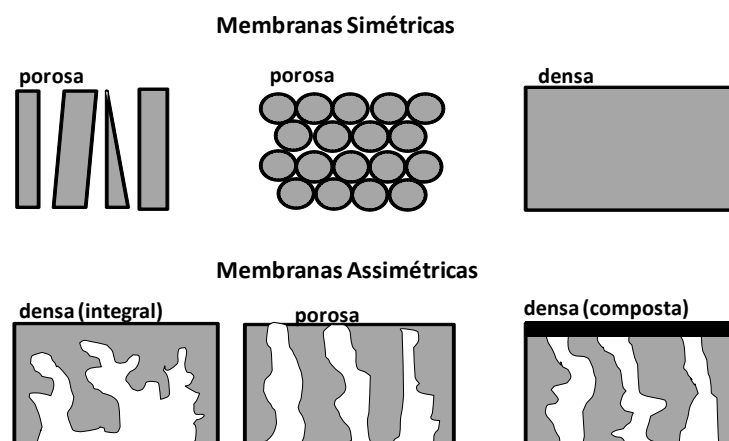
As membranas que são empregadas em processos de separação industriais podem ser *naturais* ou *sintéticas*. Conforme a necessidade que se deseja para um determinado tipo de separação, será necessário um tipo específico de membrana. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das principais características que são importantes para definir o tipo de aplicação para determinada membrana e a sua eficiência na separação. A Figura 2.2 abaixo resume a classificação morfológica básica de membranas.



**Figura 2.2** - Classificação das membranas quanto à morfologia.

Quanto à morfologia as membranas podem ser confeccionadas como densas e porosas. As membranas densas são aquelas que não apresentam poros em quantidades significativas em sua estrutura e o transporte das espécies de interesse se faz por uma etapa de dissolução e outra etapa de difusão simples através da membrana. Por outro lado, membranas porosas são aquelas que apresentam números significativos de poros em sua estrutura e o transporte do permeado através deste tipo de membrana se faz através desses poros. Tanto as membranas porosas como as membranas densas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas.

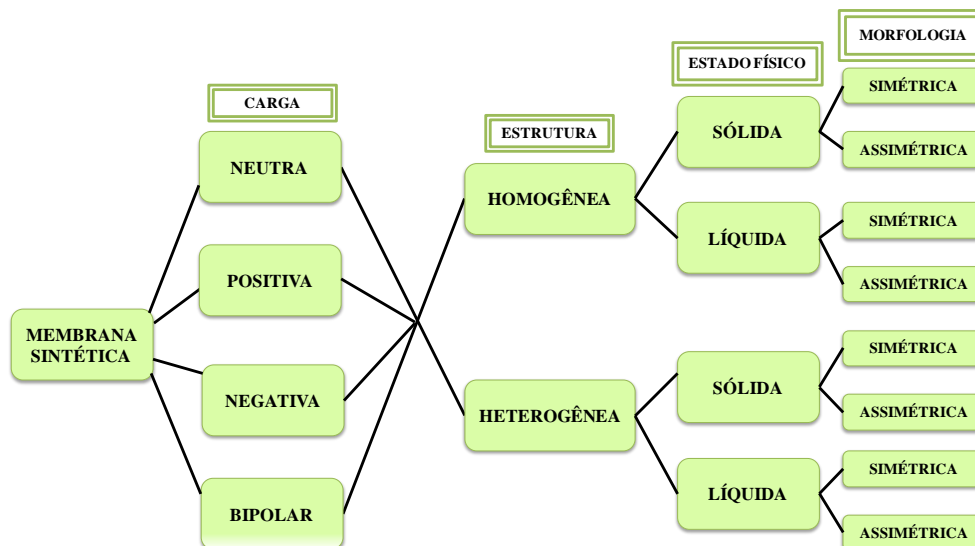
As membranas simétricas, densas ou porosas, são aquelas em que a variação na densidade média ao longo da seção transversal da membrana é pequena ou desprezível em toda membrana, enquanto membranas densas assimétricas apresentam variação na densidade média ao longo do comprimento da membrana. A Figura 2.3 ilustra as características morfológicas mais comuns em membranas. (HABERT *et al.*, 2006).



**Figura 2.3** - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de HABERT *et al.* (2006).

As membranas sintéticas são atualmente as mais utilizadas comercialmente e são produzidas de matérias orgânicas (polímeros) ou inorgânicas (metais e materiais cerâmicos). Alguns dos materiais orgânicos mais empregados no preparo de membranas comerciais são: acetato de celulose, poli (sulfona), poli (éster sulfona), poli (acrilonitrila), poli (carbonato), EVA (espuma vinílica acetinada ou ethylene-vinyl acetate), etc. Enquanto que os materiais inorgânicos mais empregados no preparo de membranas comerciais são: cerâmicos, carbono, óxidos metálicos e metais. A classificação geral de membranas sintéticas está esquematizada na Figura 2.4.





**Figura 2. 1** - Esquema da classificação de membranas sintéticas.

## 2.4 - MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS POLIMÉRICAS

As membranas assimétricas poliméricas são os tipos de membranas mais importantes comercialmente, pois apresentam menor custo de produção.

Conforme PORTER (1990) existe uma variedade de tipos de membranas assimétricas poliméricas de acordo com o seu processo de fabricação:

**1º tipo básico:** Feita por inversão de fase. Faz-se um espalhamento de uma solução polimérica (geralmente 20% de polímero em solvente volátil como acetona) sobre uma tela em movimento. Parte do solvente evapora para formar uma película fina de polímero.

**2º tipo básico:** Feita por polimerização interfacial. Exemplo: Um suporte micro poroso assimétrico é impregnado com uma poliamina. A poliamina é exposta em um di-isocianato para formar um filme polimérico unido. Este filme pode ser extremamente fino (0.1  $\mu\text{m}$ ).

**3º tipo básico:** Faz-se um espalhamento de solução polimérica diluída sobre um líquido, como água. O filme resultante é extremamente fino (10 nanômetros).

## 2.5 - MEMBRANAS SIMÉTRICAS POLIMÉRICAS

Membranas simétricas poliméricas são os tipos de membranas menos importantes comercialmente devidos seus elevados custos de fabricação. Podem ser do tipo porosa e não porosa.

Para PORTER (1990), as variedades de tipos de membranas simétricas poliméricas de acordo com o seu processo de fabricação podem ser obtidas das seguintes formas:

**- Não porosa:**

São feitas tipicamente por espalhamento de uma solução polimérica num prato de vidro ou sobre um líquido que permitirá que o solvente seja lentamente evaporado. Geralmente é feita com 10% de polímero que é dissolvido em um solvente volátil como clorofórmio.

**- Porosa:**

Podem ser feitas por radiação, estiramento e por lixiviação.

**Por radiação:** Um filme polimérico homogêneo é tipicamente exposto em uma fonte de partículas alfa. A seguir, a membrana é tratada com reagentes químicos como ácido hidrófluorídrico para lixiviar por fora a estrutura polimérica danificada pela radiação. O resultado é uma membrana com poros altamente homogêneos.

**Por estiramento:** A membrana fina é estirada, e depois segue para um tratamento térmico para alojar as cadeias poliméricas e assim relaxar na sua forma ligeiramente esticada. O resultado obtido é uma membrana com poros não tão altamente homogêneos.

**Por lixiviação:** Sólidos suspensos em filmes poliméricos são removidos por lixiviação química. Apresenta como resultado uma membrana com estrutura similar à membrana feita por estiramento.

## 2.6 - TIPOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS

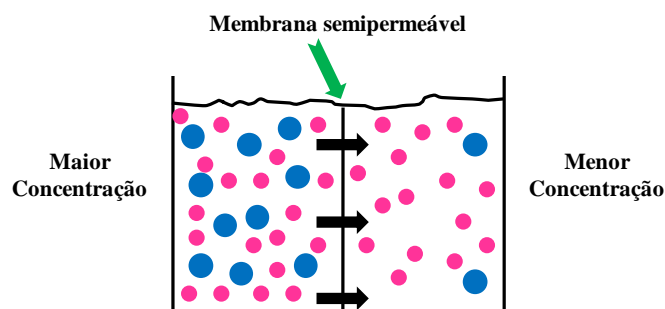
A seletividade e separação em membranas se fazem pelo transporte de matéria através das membranas. Esse transporte pode ser causado por processo de convecção ou difusão de moléculas individuais. O processo de convecção ou difusão de moléculas através de membranas é induzido por uma força motriz (força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

A separação por membrana é realizada pela diferença na taxa de transporte de espécies químicas através da interface da membrana. A taxa de transporte é determinada pela força motriz sobre o componente, ou seja, a separação por membrana é devido à diferença entre as forças motrizes através da interface da membrana. Os tipos de transporte de matéria

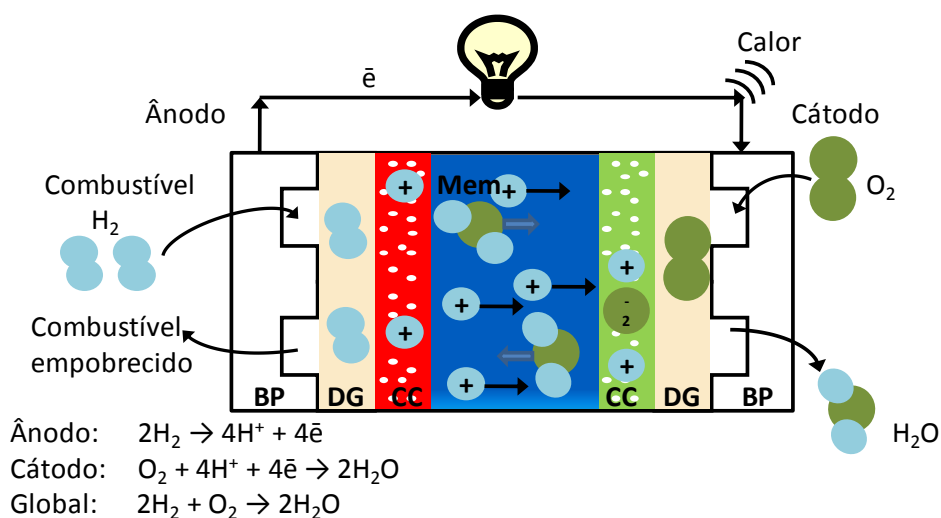
que promovem a separação por membrana são: *Transporte Passivo*, *Transporte Facilitado* e *Transporte Ativo*.

### 2.6.1 - Transporte Passivo

Durante o transporte passivo em membrana, a membrana atua como uma barreira física, através da qual todos os componentes são transportados sob uma força motriz proveniente do gradiente do potencial eletroquímico. O gradiente do potencial eletroquímico de um componente na interface da membrana pode ser causado por diferenças na *pressão hidrostática*, na *concentração*, na *temperatura* ou no *potencial elétrico* nas duas fases separadas pela membrana. As Figuras 2.5 e 2.6 ilustram exemplos de transporte passivo em membranas quando um gradiente no potencial eletroquímico é causado por diferença de concentração e por potencial elétrico, respectivamente.



**Figura 2.5** - Esquema de transporte passivo por osmose devido à diferença de potencial eletroquímico por concentração.

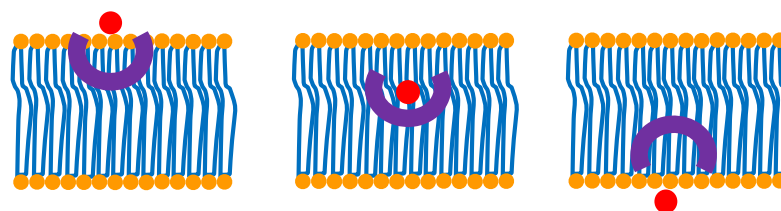


**Figura 2.6** - Esquema do transporte de matéria numa célula combustível PEM devido à diferença de potencial eletroquímico por potencial elétrico. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de DEVANATHAN (2008).

DEVANATHAN (2008) vem investigando sobre a utilização de membranas em células combustíveis, uma aplicação direta do transporte passivo devido à diferença de potencial eletroquímico por potencial elétrico. A demanda energética global e o impacto ambiental provocado pelas fontes tradicionais de energia vêm ocasionando uma grande procura por outras fontes alternativas de geração de energia. Membranas trocadoras de prótons de combustível que são dispositivos que convertem energia química do combustível em energia elétrica de alta eficiência, assim a tecnologia de células a combustível, tem sido utilizadas para fornecimento de energia para automóveis, motocicletas, veículos subaquáticos, computadores, etc. A membrana do dispositivo de célula combustível é um polímero de membrana eletrolítica que separa os gases reagentes dos condutores, tais como prótons. Como apresentado na Figura 2.6, o combustível de hidrogênio (ânodo) e o oxigênio proveniente do ar (cátodo) fluem separadamente através dos espaços na placa bipolar, fluem por difusão na camada gasosa porosa, atravessam um filme catalítico carregado em metais preciosos em suporte de carbono e, finalmente, atravessam a membrana polimérica eletrolítica. Onde BP, DG, CC e Mem, representam respectivamente a camada bipolar, difusão gasosa, camada catalítica e membrana.

### 2.6.2 - Transporte Facilitado

O transporte facilitado se desenvolve numa membrana quando os diferentes componentes são acoplados a um portador específico (carregador) presente na membrana. A Figura 2.7 ilustra um exemplo de transporte facilitado em membrana onde uma proteína carrega um soluto através de uma membrana celular.



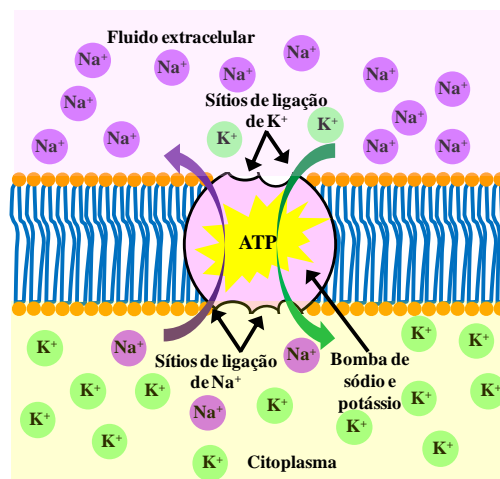
**Figura 2.7** - Exemplo de transporte facilitado em membrana celular.

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

### 2.6.3 - Transporte Ativo

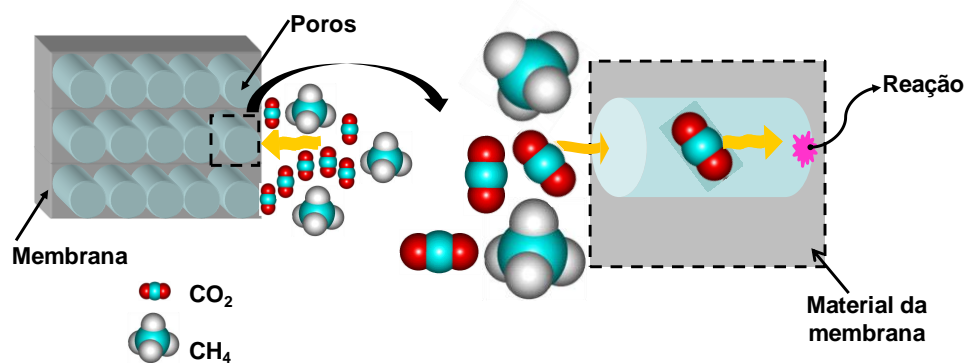
Através do transporte ativo em membranas, vários componentes podem ser transportados sob o gradiente do potencial eletroquímico. A força motriz para o transporte ativo é conduzida por uma reação química na fase membrana. O transporte ativo está acoplado com um portador na interface da membrana e é facilmente encontrado em membranas de células vivas. A Figura 2.8 abaixo apresenta como exemplo ilustrativo um mecanismo do transporte ativo em membrana celular viva, a bomba de sódio e potássio.

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



**Figura 2.8** - Mecanismo de transporte ativo na bomba de sódio e potássio. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações do endereço eletrônico <http://prontoparabrilhar.blogspot.com/>

Outro exemplo de transporte ativo que vem sendo aplicado na indústria é a separação de gases durante a remoção de  $\text{CO}_2$  de uma mistura de gás natural rico em  $\text{CH}_4$  utilizando uma membrana polimérica porosa de alta tecnologia. Neste tipo de remoção, os poros das membranas são seletivos ao  $\text{CO}_2$  conforme os tamanhos dos poros, e a superfícies desses poros são altamente reativas para promover a liberação do  $\text{CO}_2$  na fase de enriquecimento. O esquema é ilustrado na Figura 2.9 para a remoção de  $\text{CO}_2$  de uma mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  empregando membrana polimérica porosa com superfície ativa.



**Figura 2.9** - Esquema da remoção de moléculas de  $\text{CO}_2$  de uma mistura de gás natural rico em  $\text{CH}_4$  empregando membrana polimérica porosa com superfície reativa. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações do endereço eletrônico <http://www.scienceimage.csiro.au/mediarelease/mr07-200.html>

## 2.7 - FLUXOS E FORÇAS MOTRIZES EM MEMBRANAS

O transporte de massa em uma membrana é um processo de transferência em que existe um desequilíbrio. Esse transporte é convencionalmente descrito pelas equações de transporte mássico, como a 1ª Lei de Fick. A equação mais importante que descreve o processo de separação por membrana é a equação geral de conservação da massa:

$$\nabla \cdot (-D_{AB} \nabla C_A) + \nabla \cdot (v C_A) + R_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2.1)$$

juntamente com a 1ª Lei de Fick para o fluxo mássico ou molar de uma espécie A presente num sistema difusivo:

$$\dot{N}_A = -D_{AB} \nabla C_A \quad (2.2)$$

onde  $C_A$  é a concentração de uma espécie A,  $D_{AB}$  é a difusividade das espécies participantes do processo difusivo,  $R_A$  é taxa de reação de formação ou consumo da espécie A no meio difusivo,  $v$  é a velocidade com que a espécie A se movimenta no meio difusivo.

Para processos de separação por membranas, somente forças motrizes que induzem a um significativo fluxo de matéria são de importância prática.

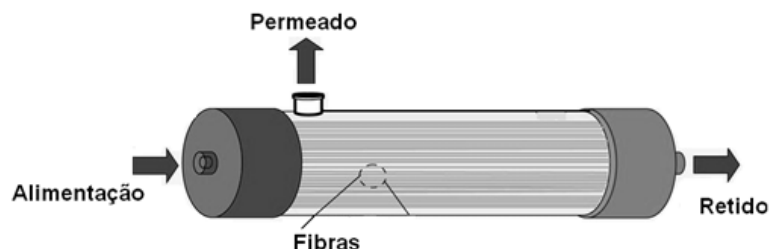
## 2.8 - MEMBRANAS EM MÓDULOS COMERCIAIS

### 2.8.1 - Módulo de fibras-ocas

São pequenos tubos com diâmetro geralmente na faixa de 300  $\mu\text{m}$  com uma parede de 30  $\mu\text{m}$ . Podem ser encontrados no mercado de três formas: *wet-spun*, *melt-spun* ou formado por polimerização interfacial.

Geralmente são revestidos com uma camada seletiva que tem a finalidade de tornar a extração mais seletiva para uma espécie desejada. Oferecem maior área superficial por volume. É a mais eficiente forma de separação por membrana. A Figura 2.10 apresenta um esquema de membrana em módulos de fibras-ocas, e a Figura 2.11 mostra um módulo comercial de membrana tubular de fibra-oca encontrado no mercado de membranas.

Nesse tipo de membrana a separação se desenvolve pelo escoamento de um fluido que contém a espécie de interesse em fibras tubulares compactadas num módulo tubular. A solução de alimentação escoar ao longo do comprimento do módulo e a espécie de interesse presente nessa solução de alimentação permeia através das fibras presentes no módulo. O permeado atravessa as fibras, enquanto que a solução de saída no módulo é uma solução empobrecida na espécie removida pelas fibras-ocas presentes no módulo e é chamada de solução retida.



**Figura 2.10** - Esquema de um módulo de membrana de fibras-ocas.

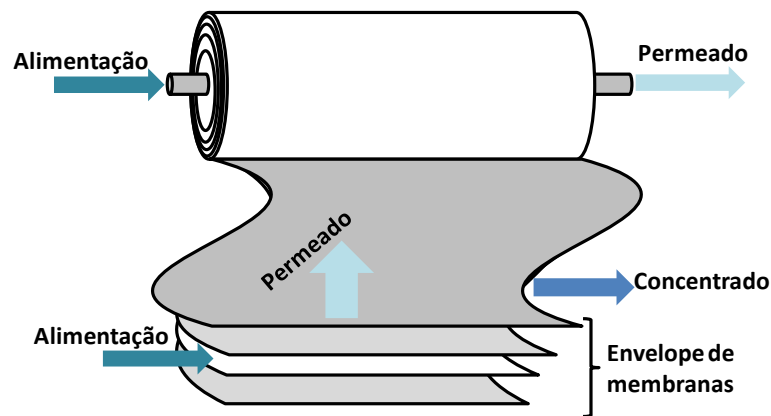


**Figura 2.11** - Exemplo de uma membrana tubular de fibras-ocas comercial. Fonte: Figura retirada pela autora do endereço eletrônico:

<http://www.everpure.com/SiteCollectionImages/PressRoomImages/hollowFiber3.jpg>

### 2.8.2 - Módulo envelope espiral

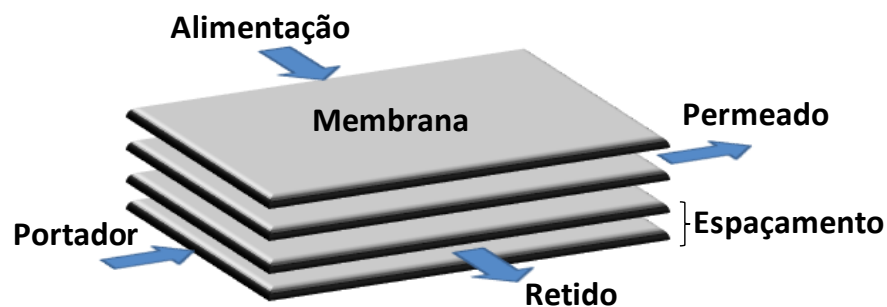
Consiste de uma membrana grande enrolada frouxamente como um envelope na forma de um rolo. A corrente de alimentação fica fora do envelope e os produtos são arrastados para o interior através de um tubo central. Esse tipo de módulo é a dominante entre as membranas do tipo osmose reversa. A Figura 2.12 apresenta um esquema de um módulo tubular de membrana espiral.



**Figura 2.12** - Esquema de um módulo tubular de membrana espiral.

### 2.8.3 - Módulo estrutura em pratos

Nesse tipo de membrana comercial os módulos de membranas estão estruturados em placas paralelas. São muito usados em filtração e vem sendo bastante utilizados em pervaporação e são bem resistentes. Se um módulo apresentar falha, este poderá ser facilmente removido. Entretanto apresentam um alto custo de investimento. É evidenciado na Figura 2.13, o esquema de um módulo de membrana de estrutura em pratos.



**Figura 2.13** - Esquema de um módulo de membrana estrutura em pratos.



A Tabela 2.2 apresenta as características de projeto de módulos comerciais de membranas.

**Tabela 2.1** - Características de projeto de módulos de membranas. Fonte: Tabela elaborada pela autora a partir de informações recolhidas da obra de CUSSLER (1997).

Característica	Fibra-oca	Envelope	Estrutura em pratos
Custo de fabricação	Moderado	Elevado	Elevado
Densidade	Elevado	Moderado	Baixo
Resistência	Ruim	Moderado	Bom
Operação em alta pressão	Sim	Sim	Difícil
Limitação para membranas específicas	Sim	Não	Não

## 2.9 - O MERCADO DE MEMBRANAS

HABERT *et al.*(2006) citam em seu trabalho que, do final dos anos 60 até o ano de 2000, o mercado de separação por membranas passou de US\$ 2 milhões/ano para cerca de US\$ 4,4 bilhões/ano. As Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam a evolução do mercado de membranas e de módulos no ano de 1998 e 2000, respectivamente.

Pelos dados apresentados na Tabela 2.3 observa-se que a diálise representa próximo de 43% do mercado de membranas, devido ao número de doentes renais ser muito grande em todo mundo. O segundo mercado é o de filtração, que abrange próximo de 32% do mercado total em 1998, pois os processos que envolvem filtração, microfiltração e ultrafiltração são bastante utilizados para o tratamento de águas e do ar. Assim, o mercado mundial de membranas em 1998 alcançou um volume de vendas de membranas e módulos maior que US\$ 4,4 bilhões e o crescimento médio do mercado ao ano ficaram na faixa de 8-10%.

A Tabela 2.4 apresenta o mercado de vendas de membranas e módulos em diferentes aplicações no ano de 2000, observa-se que as hemodiálises juntamente com os processos de filtração somam 50% do total de vendas em 2000. O crescimento médio do mercado de vendas nesse ano manteve-se na faixa de 8-10% ao ano.

**Tabela 2.3** - Vendas de membranas e módulos em processos de membranas em 1998. Fonte: STRATHMANN (2000).

<b>Processo de Membrana</b>	<b>Vendas em 1998 U M.S. \$</b>	<b>Crescimento %/ano</b>
Diálise	1900	10
Microfiltração	900	8
Ultrafiltração	500	10
Osiose Reversa	400	10
Troca gasosa	250	2
Separação gasosa	230	15
Eletrodíalise	110	5
Eletrólise	70	5
Pervaporação	>10	?
Diversos	30	10
Total	Σ4400	>8

**Tabela 2.4** - Vendas de membranas e módulos em várias aplicações em 2000. Fonte: STRATHMANN (2000).

<b>Processo de Membrana</b>	<b>Vendas em 2000 U M.S. \$</b>	<b>Crescimento %/ano</b>
Hemodíalise/filtração	2200	8
Oxigenador do sangue	350	2
Dessalinização da água	350	10
Purificação de água	400	10
Separação Oxigênio/Nitrogênio	100	8
Processamento de alimentos	200	10
Indústria (bio) química	150	15
Indústria Eletroquímica	150	8
Analítico/diagnóstico	150	10
Diversos	350	10
Total	Σ4400	>8

O desenvolvimento do mercado de membranas é determinado pelos custos de energia, qualidade do produto requerido, proteção ambiental necessária, novas terapias médicas, e do desenvolvimento pela disponibilidade de novas e melhores membranas e processos por membranas (STRATHMANN, 2000).

## CAPÍTULO 3

### MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS PLANAS

No presente capítulo foi feita uma modelagem matemática para a análise da extração de metais (cádmio, ouro e paládio) presente em meio clorídrico por membrana líquida polimérica plana utilizando o extratante Aliquat 336 e imobilizada em PVC (Cloreto de polivinila). Foi empregada a GITT na solução das equações resultantes da modelagem do problema físico para cada metal, com o objetivo de investigar a influência dos parâmetros físico-químicos do processo de extração por membrana.

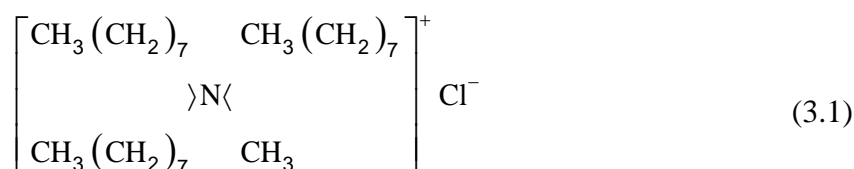
#### 3.1 - INTRODUÇÃO

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

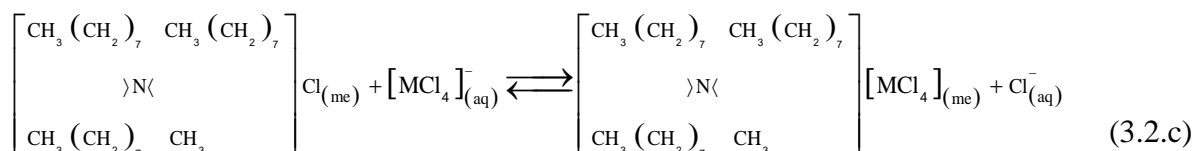
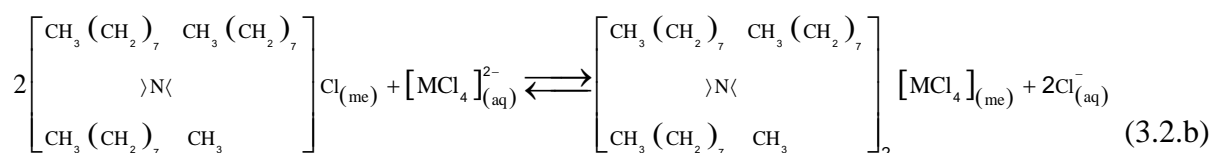
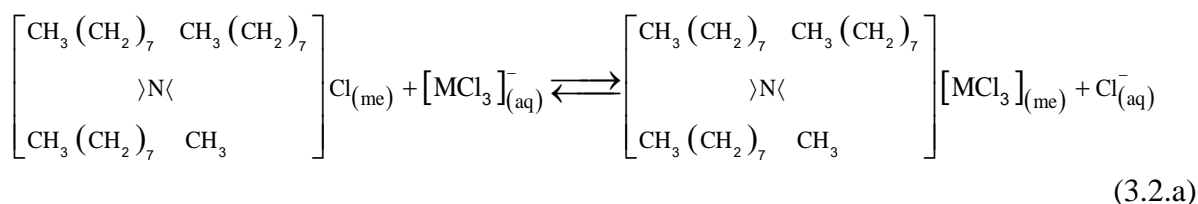
Na membrana líquida suportada, a barreira material líquida seletiva é estabilizada como um filme fino com um auxílio de um material de suporte. Na membrana analisada no presente trabalho o extratante Aliquat 336 é imobilizado em PVC, o qual é utilizado como o material de suporte do extratante líquido.

O extratante Aliquat 336, também conhecido como metil-tri-octil-amônio clorídrico é um sal de amônia quaternária insolúvel em água feito pela metilação da mistura tri octil/decil amina, o qual é capaz de formar óleos de sais solúveis de espécies aniônicas e neutras em pH levemente alcalino. Esse extratante é bastante utilizado na preparação de membranas líquidas. Neste caso é formada uma variedade de associações complexas aniônicas, empregando-o como um íon de amônio quaternário. É também muito útil como ferramenta analítica em atividades orgânicas e bioquímicas (CARDOSO, 2007).

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



As Eqs. (3.2.a-c) ilustram as supostas reações químicas de formação da espécie complexa para os metais cádmio, ouro e paládio com o extratante Aliquat 336 na interface solução-membrana da célula de extração:



onde **MCl** representa o metal em solução de HCl, **me** é a fase membrana e **aq** é a fase aquosa.

Os seguintes pesquisadores KOLEV *et al.* (2000), WANG *et al.* (2000) e ARGIROPOULOS *et al.* (1998) estudaram a eficiência de extração de paládio (II), cobre (II), cádmio (II) e ouro (III) em solução de ácido clorídrico utilizando membranas líquidas poliméricas. KOLEV *et al.* (2000), ao estudarem um modelo de extração de paládio em solução de ácido clorídrico empregando a membrana polimérica Aliquat 336/PVC, ajustaram seu modelo aos dados experimentais da extração com a finalidade de obter os valores das constantes físico-químicas (coeficiente de difusão e constantes cinéticas). WANG *et al.* (2000) preocupando-se em descrever a influência de determinada membrana polimérica na extração de cobre e cádmio, aplicaram um modelo em que o mecanismo de extração era

governado pela cinética química nas extremidades da membrana e pela difusão na membrana. Os resultados alcançados foram ajustados aos valores experimentais para fornecer os valores dos coeficientes de difusão e as constantes cinéticas da reação de complexação entre a espécie extratante (Aliquat 336) e o metal extraído. ARGIROPOULOS *et al.* (1998) conduziram um estudo experimental para a extração de ouro (III) em membrana líquida suportada consistindo de Aliquat 336 com o objetivo de investigar a eficiência de extração da membrana para o metal ouro (III) e averiguar a influência da composição da membrana em Aliquat 336 e a influência de outros metais presentes na solução clorídrica, indicando que a membrana é capaz de extrair ouro (III).

No estudo de KOLEV *et al.* (2000) foi realizada uma modelagem matemática da extração de ouro (III) em membranas líquidas suportadas consistindo de Aliquat 336 imobilizada em PVC presente em solução de ácido clorídrico. Nesse estudo assumiram que a taxa de extração é governada por reação química que ocorre nas interfaces da membrana e por difusão na membrana. Esse estudo teve a finalidade de analisar a influência dos parâmetros físico-químicos mais importantes no processo de extração por membranas através de uma análise paramétrica do modelo físico.

No trabalho de CARDOSO (2007) realizou-se um estudo de modelagem e simulação computacional da extração dos metais cádmio, ouro e paládio em membranas líquidas suportadas de Aliquat 336/PVC. Nesse estudo o problema físico de separação é originado das equações de conservação das espécies e foi solucionado empregando o Método das Linhas - Gear. O modelo desenvolvido foi validado pela comparação com os resultados experimentais de KOLEV *et al.* (2000), WANG *et al.* (2000) e ARGIROPOULOS *et al.* (1998).

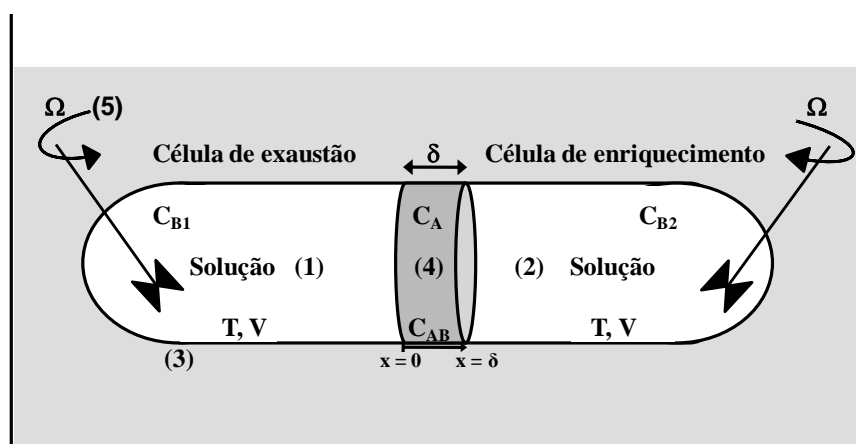
Assim, o presente estudo tem a finalidade de averiguar a influência dos parâmetros físico-químicos do processo, analisar a influência dos parâmetros mais importantes ao processo através de um estudo paramétrico, e examinar o potencial da GITT, que foi empregada na solução das equações do modelo, comparando a solução encontrada com outra solução para o mesmo problema, porém obtida pelo Método das Linhas – Gear por CARDOSO (2007).

A principal contribuição desse estudo advém da simulação computacional do processo de transferência de massa em membrana polimérica, pois poderá ser uma ferramenta alternativa, que tem a finalidade de determinar padrões de testes de transferência de massa em escala de tempo reduzida quando comparado aos procedimentos experimentais, ou, como um complemento às experiências de bancada em laboratório.

## 3.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

### 3.2.1 - Formulação matemática do problema físico de separação de metais

Um processo típico com membrana polimérica é ilustrado na Figura 3.1, no qual é assumido que o primeiro compartimento da célula de extração apresenta uma solução ácida concentrada em metais de interesse em ácido clorídrico (HCl), ( $C_{B1}$ ), no segundo compartimento há uma solução diluída dos metais de interesse em presença de HCl ( $C_{B2}$ ).



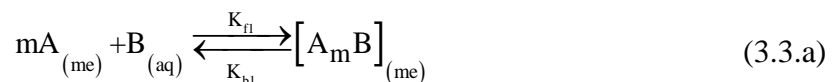
**Figura 3.1** - Representação esquemática da célula de extração. (1) Fase de alimentação, (2) Fase de coleta, (3) Banho termostático, (4) Membrana e (5) Agitadores.

A composição da membrana polimérica consiste de uma mistura de Aliquat 336 e PVC. No presente modelo foram assumidas as seguintes hipóteses:

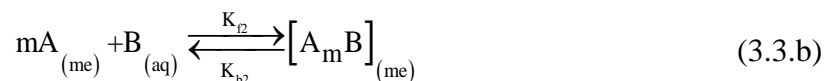
- Reação reversível e elementar de ordem  $m$  das espécies metálicas Cd (II), Au (III), e Pd (II), que foram os metais de interesse estudados, e o extratante na interface de alimentação (célula de exaustão) para formação da espécie complexa Aliquat-metal;
- A velocidade de extração do íon metálico é influenciada pela cinética de reação química que acontece na superfície da membrana;
- A difusão na fase aquosa é ignorada, pois o transporte de massa nesta fase é rápido e se dá por agitação mecânica;
- Difusão transiente e unidimensional na membrana da espécie complexa Aliquat-metal formada na interface da membrana;

- Reação reversível e elementar de descomplexação de ordem  $m$ , do complexo Aliquat-metal e o HCl (ácido clorídrico) presente na fase de enriquecimento da membrana para a regeneração da espécie metálica (célula de enriquecimento).

A modelagem matemática deste processo é obtida através das equações de conservação de massa para as espécies químicas na célula de extração numa dada temperatura  $T$ , volume  $V$  e agitação  $\Omega$  em cada meia célula, considerando-se a cinética de extração como uma reação reversível elementar de ordem  $m$ :

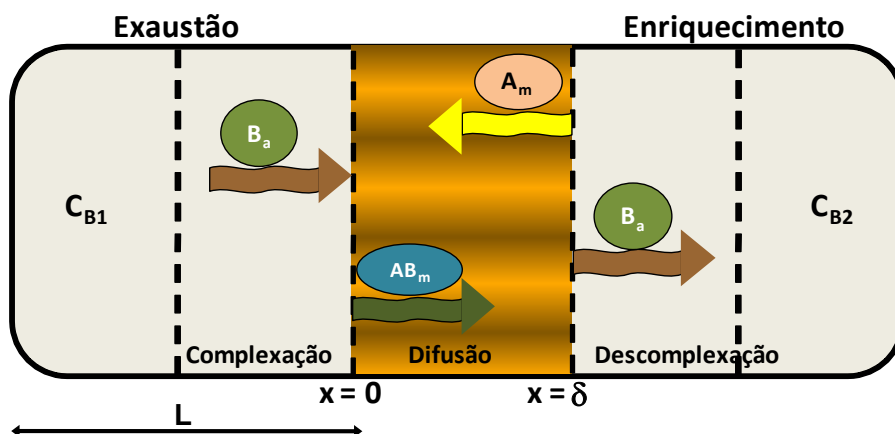


onde  $m$  é a ordem da reação,  $A_{(me)}$  representa o extratante na membrana, Aliquat 336,  $B_{(aq)}$  representa o metal em solução,  $[A_m B]_{(me)}$  o metal que foi inserido na membrana e que será designado somente por  $AB_{(me)}$  e  $K_{f1}$  e  $K_{b1}$  são as constantes de velocidade da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



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

A difusão na membrana se dá através de um filme fino como esquematizada na Figura 3.2 a seguir. Em cada lado do filme há uma solução bem misturada de um soluto. Ambas as soluções são diluídas. O soluto se difunde através da membrana da solução mais concentrada, localizada em  $x = 0$  para a solução menos concentrada, localizada em  $x = \delta$ .



**Figura 3.2** - Mecanismo de extração na célula de extração.

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

A análise foi realizada sobre os contornos superficiais da membrana referente à espessura da mesma. Na Figura 3.2 se apresenta o esquema da cinética de extração e de difusão na membrana, onde  $B_{(aq)}$  representa o metal em solução,  $A_{(me)}$  é o extratante na membrana e  $AB_{(me)}$  é o metal na membrana (espécie química complexa),  $L$  é a profundidade de cada meia célula da membrana de extração com superfície de área  $S$ .

Na superfície da membrana exposta à fase de alimentação,  $x = 0$ , ocorre a reação dada pela Eq. (3.3.a). Nessa posição, ocorre, conforme o mecanismo proposto, um consumo do metal de interesse de acordo com a cinética de reação volumétrica de consumo deste metal no primeiro compartimento da célula de extração. A equação cinética nesta superfície de área  $S$  é a seguinte:

$$-V \frac{dC_{B1}(t)}{dt} = (-r_{B1})S \quad (3.4.a)$$

$$C_{B1}(0) = C_{B1}^0 \quad (3.4.b)$$

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

onde,  $dC_{B1}(t)/dt$  é a velocidade de consumo do metal no primeiro compartimento da célula,  $(-r_{B1})$  é taxa de reação do metal com a membrana nesta superfície da mesma,  $S$  é a superfície de contato da membrana,  $C_{B1}(t)$  e  $C_{B1}^0$  são a concentração do metal no primeiro compartimento da célula de extração com o tempo e a concentração inicial do metal neste compartimento da membrana, respectivamente. Enquanto que  $(-r_A)$  é a taxa de reação de Aliquat 336 na



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

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

Na superfície  $x = \delta$  da membrana ocorre, conforme o mecanismo proposto, um aparecimento do metal de interesse de acordo com a cinética de reação volumétrica de produção deste metal no segundo compartimento da célula de extração. Então a massa formada no segundo compartimento da membrana é a massa do metal que reage com o Aliquat 336 presentes na superfície  $S$  da membrana, também nessa posição. Portanto, a cinética de reação nessa superfície fica:

$$-V \frac{dC_{B2}(t)}{dt} = (-r_{B2})S \quad (3.6.a)$$

$$C_{B2}(0) = 0 \quad (3.6.b)$$

$$(-r_A) = (-r_B) = (-r_{AB}) = K_{f2} [C_A(\delta,t)]^m C_{B2}(t) - K_{b2} C_{AB}(\delta,t) \quad (3.6.c)$$

onde,  $dC_{B2}(t)/dt$  é a velocidade de aparecimento do metal no segundo compartimento da célula,  $(-r_{B2})$  é taxa de reação do metal com a membrana nesta superfície da mesma,  $S$  é a superfície de contato da membrana,  $C_{B2}(t)$  é a concentração do metal no segundo compartimento da célula de extração com o tempo,  $C_A(\delta,t)$  é a concentração de Aliquat 336 na membrana em  $x = \delta$ , e  $C_{AB}(\delta,t)$  é a concentração do metal-Aliquat 336 na membrana em  $x = \delta$ . Assim

$$\frac{dC_{B2}(t)}{dt} = -\frac{K_{f2}}{L} [C_A(\delta,t)]^m C_{B2}(t) + \frac{K_{b2}}{L} C_{AB}(\delta,t) \quad (3.7)$$

onde,

$$S/V = 1/L \quad (3.8)$$

As equações de difusão transiente e unidimensional das espécies  $A_{(me)}$  e  $AB_{(me)}$  na membrana e suas respectivas condições iniciais são:

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < \delta \quad ; \quad t > 0 \quad (3.9.a)$$

$$\frac{\partial C_{AB}(x,t)}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_{AB}(x,t)}{\partial x^2} \quad ; \quad 0 < x < \delta \quad ; \quad t > 0 \quad (3.9.b)$$

$$C_A(x,0) = C_A^0 \quad e \quad C_{AB}(x,0) = 0 \quad (3.9.c,d)$$

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

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

Em  $x = 0$ , conforme a Figura 3.2 tem-se o seguinte balanço de massa difusivo para a espécie  $A_{(me)}$ . Como o Aliquat 336, espécie  $A_{(me)}$ , está chegando à posição  $x = 0$  por difusão e sendo consumida também nesta posição por uma reação desta espécie com o metal de interesse e conforme a lei de Fick da Difusão, tem-se:

$$SN_{An} - r_A S = 0 \quad (3.10.a)$$

$$N_{An} = \tilde{N}_A \tilde{n} = -N_{Ax} = D_A \frac{\partial C_A(0,t)}{\partial x} \quad (3.10.b)$$

onde,  $D_A$  é o coeficiente de difusão da espécie  $A_{(me)}$  na membrana,  $\tilde{N}_A$  é o vetor fluxo da espécie  $A_{(me)}$ ,  $N_{An}$  é o fluxo difusivo da espécie  $A_{(me)}$ ,  $N_{Ax}$  é fluxo difusivo da espécie  $A_{(me)}$  na direção  $x$  e  $\tilde{n}$  é o vetor unitário do fluxo difusivo da espécie  $A_{(me)}$  na direção  $x$ .

Substituindo as Eqs. (3.4.c) e (3.10.b) na Eq. (3.10.a), obtém-se:

$$D_A \frac{\partial C_A(0,t)}{\partial x} - K_{f1} C_{B1}(t) [C_A(0,t)]^m = -K_{b1} C_{AB}(0,t) \quad (3.11)$$

Enquanto para a espécie  $AB_{(me)}$ , conforme Figura 3.2, como a espécie metal-Aliquat

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

$$-SN_{ABn} + r_{AB}S = 0 \quad (3.12.a)$$

$$N_{ABn} = \tilde{N}_{AB}\tilde{n} = N_{ABx} = -D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(0,t)}{\partial x} \quad (3.12.b)$$

onde,  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão da espécie  $AB_{(me)}$  na membrana  $\tilde{N}_{AB}$  é o vetor fluxo da espécie  $AB_{(me)}$ ,  $N_{ABn}$  é o fluxo difusivo da espécie  $AB_{(me)}$ ,  $N_{ABx}$  é fluxo difusivo da espécie  $AB_{(me)}$  na direção  $x$  e  $\tilde{n}$  é o vetor unitário do fluxo difusivo da espécie  $AB_{(me)}$  na direção  $x$ .

Então, substituindo as equações para a espécie  $AB_{(me)}$ , Eqs. (3.4.c) e (3.12.b), na Eq. (3.12.a), tem-se:

$$D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(0,t)}{\partial x} - K_{b1}C_{AB}(0,t) = -K_{f1}C_{B1}(t)[C_A(0,t)]^m \quad (3.13)$$

Em  $x = \delta$ , conforme a Figura 3.2 tem-se o seguinte balanço de massa difusivo para a espécie  $A_{(me)}$ , como o Aliquat 336, espécie  $A_{(me)}$ , está saindo da posição  $x = \delta$  por difusão e sendo formada também nesta posição por uma reação de formação desta espécie a partir da espécie metal-Aliquat 336, tem-se:

$$-SN_{An} + r_A S = 0 \quad (3.14.a)$$

$$N_{An} = \tilde{N}_A\tilde{n} = -N_{Ax} = D_A \frac{\partial C_A(\delta,t)}{\partial x} \quad (3.14.b)$$

e substituindo as Eqs. (3.6.c) e (3.14.b) na Eq. (3.14.a), encontra-se:

$$D_A \frac{\partial C_A(\delta,t)}{\partial x} + K_{f2}C_{B2}(t)[C_A(\delta,t)]^m = K_{b2}C_{AB}(\delta,t) \quad (3.15)$$

Enquanto para a espécie  $AB_{(me)}$ , conforme a Figura 3.2, como o metal-Aliquat 336, espécie  $AB_{(me)}$ , está chegando na posição  $x = \delta$  por difusão e sendo consumida também nesta posição por uma reação desta espécie para a formação do metal e Aliquat 336:

$$SN_{ABn} - r_{AB}S = 0 \quad (3.16.a)$$

$$N_{ABn} = \tilde{N}_{AB}\tilde{n} = N_{ABx} = -D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(\delta, t)}{\partial x} \quad (3.16.b)$$

Então, substituindo as Eqs. (3.6.c) e (3.16.b) para a espécie  $AB_{(me)}$  na Eq. (3.16.a) tem-se:

$$D_{AB} \frac{\partial C_{AB}(\delta, t)}{\partial x} + K_{b2}C_{AB}(\delta, t) = K_{f2}C_{B2}(t)[C_A(\delta, t)]^m \quad (3.17)$$

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

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{x}{\delta}, \quad \tau = \frac{D_A}{\delta^2}t, \quad \theta_A = \frac{C_A}{C_A^0}, \quad \theta_{AB} = \frac{C_{AB}}{C_A^0}, \quad \theta_{B1} = \frac{C_{B1}}{C_{B1}^0}, \quad \theta_{B2} = \frac{C_{B2}}{C_{B1}^0}, \\ \alpha_1 &= \frac{K_{b1} \cdot \delta^2 C_A^0}{D_A \cdot LC_{B1}^0}, \quad \gamma_1 = \frac{K_{b1} \cdot \delta}{D_A}, \quad \xi = \frac{D_{AB}}{D_A}, \quad \alpha_2 = \frac{K_{b2} \cdot \delta^2 C_A^0}{D_A \cdot LC_{B1}^0}, \\ \gamma_2 &= \frac{K_{b2} \cdot \delta}{D_A}, \quad \beta_1 = K_{ex1} \cdot C_{B1}^0 \cdot [C_A^0]^{m-1}, \quad \beta_2 = K_{ex2} \cdot C_{B1}^0 \cdot [C_A^0]^{m-1}, \\ K_{ex1} &= \frac{K_{f1}}{K_{b1}}, \quad K_{ex2} = \frac{K_{f2}}{K_{b2}} \end{aligned} \quad (3.18.a-o)$$

onde,  $K_{ex1}$  e  $K_{ex2}$ , são parâmetros com unidade  $m^3/mol$  para  $m = 1$  e  $m^6/mol^2$  para  $m = 2$ .

As equações adimensionais para o balanço de espécies conforme o esquema apresentado na Figura 3.2 são escritas a seguir como:

$$\frac{\partial \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \quad (3.19.a)$$

$$\frac{\partial \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \xi \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0 \quad (3.19.b)$$

$$\theta_A(\eta, 0) = 1; \quad \theta_{AB}(\eta, 0) = 0 \quad (3.19.c,d)$$

- em  $\eta = 0$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \theta_A(0, \tau)}{\partial \eta} &= \beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m - \theta_{AB}(0, \tau) = -\frac{1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \\ \frac{\xi}{\gamma_1} \frac{\partial \theta_{AB}(0, \tau)}{\partial \eta} &= \theta_{AB}(0, \tau) - \beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m = \frac{1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}\end{aligned}\quad (3.20.a,b)$$

- em  $\eta = 1$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \theta_A(1, \tau)}{\partial \eta} &= \theta_{AB}(1, \tau) - \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m = \frac{1}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \\ \frac{\xi}{\gamma_2} \frac{\partial \theta_{AB}(1, \tau)}{\partial \eta} &= \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m - \theta_{AB}(1, \tau) = -\frac{1}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}\end{aligned}\quad (3.21.a,b)$$

Resultando também nas seguintes equações cinéticas adimensionalizadas para o metal  $B_{(aq)}$ :

- em  $\eta = 0$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} &= -\beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m + \theta_{AB}(0, \tau) \\ \theta_{B1}(0) &= 1\end{aligned}\quad (3.22.a,b)$$

- em  $\eta = 1$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} &= \theta_{AB}(1, \tau) - \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m \\ \theta_{B2}(0) &= 0\end{aligned}\quad (3.23.a,b)$$

Para obter os potenciais  $\theta_{B1}(\tau)$  e  $\theta_{B2}(\tau)$  pela solução das Eqs. (3.22-23) também será necessário calcular os potenciais  $\theta_A(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AB}(\eta, \tau)$ , que serão obtidos pela solução das Eqs. (3.19-21) empregando a Técnica GITT. Assim, as Eqs. (3.22-23) serão solucionadas numericamente acopladas com as equações transformadas para os potenciais  $\theta_A(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AB}(\eta, \tau)$ .

### 3.2.2 - Metodologia de solução

Para obter uma solução geral das equações do problema difusivo para as espécies  $\theta_A(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AB}(\eta, \tau)$  é proposto uma solução para estes potenciais na seguinte forma, com a finalidade de tornar o problema original não homogêneo num problema homogêneo:

$$\begin{aligned}\theta_A(\eta, \tau) &= \theta_{A,av}(\tau) + \theta_{A,f}(\eta; \tau) + \theta_{A,h}(\eta, \tau) \\ \theta_{AB}(\eta, \tau) &= \theta_{AB,av}(\tau) + \theta_{AB,f}(\eta; \tau) + \theta_{AB,h}(\eta, \tau)\end{aligned}\quad (3.24.a,b)$$

onde os potenciais médios  $\theta_{A,av}(\tau)$  e  $\theta_{AB,av}(\tau)$  são definidos como:

$$\theta_{A,av}(\tau) = \int_0^1 \theta_A(\eta, \tau) d\eta; \quad \theta_{AB,av}(\tau) = \int_0^1 \theta_{AB}(\eta, \tau) d\eta \quad (3.25.a,b)$$

Integrando-se as Eqs. (3.19.a) e (3.19.b) no domínio  $[0,1]$  em  $\eta$  e fazendo-se uso das definições para os potenciais médios dados pelas Eqs. (3.25), obtém-se:

$$\frac{d\theta_{A,av}(\tau)}{d\tau} = \frac{\partial\theta_A(\eta, \tau)}{\partial\eta}\Big|_{\eta=1} - \frac{\partial\theta_A(\eta, \tau)}{\partial\eta}\Big|_{\eta=0} \quad (3.26.a)$$

$$\frac{1}{\xi} \frac{d\theta_{AB,av}(\tau)}{d\tau} = \frac{\partial\theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial\eta}\Big|_{\eta=1} - \frac{\partial\theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial\eta}\Big|_{\eta=0} \quad (3.26.b)$$

Utilizando-se as condições de contorno dadas pelas Eqs. (3.20) e (3.21) nas Eqs. (3.26), resulta

$$\frac{d\theta_{A,av}(\tau)}{d\tau} = \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} + \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \quad (3.27.a)$$

$$\frac{d\theta_{AB,av}(\tau)}{d\tau} = -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} - \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \quad (3.27.b)$$

Integrando as Eqs. (3.27), obtém-se as expressões para os potenciais médios  $\theta_{A,av}(\tau)$  e  $\theta_{AB,av}(\tau)$ , como:

$$\begin{aligned}\theta_{A,av}(\tau) &= 1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_1} [\theta_{B1}(\tau) - 1] + \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \theta_{B2}(\tau) \\ \theta_{AB,av}(\tau) &= -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} [\theta_{B1}(\tau) - 1] - \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \theta_{B2}(\tau)\end{aligned}\quad (3.28.a,b)$$

Substituindo as Eqs. (3.24) nas Eqs. (3.19) a (3.21), resulta o seguinte sistema para o cálculo dos filtros  $\theta_{A,f}(\eta;\tau)$  e  $\theta_{AB,f}(\eta;\tau)$ :

$$\frac{\partial^2 \theta_{A,f}(\eta;\tau)}{\partial \eta^2} = \frac{d\theta_{A,av}(\tau)}{d\tau} = \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} + \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \quad (3.29.a)$$

$$\frac{\partial \theta_{A,f}(0;\tau)}{\partial \eta} = -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}; \quad \frac{\partial \theta_{A,f}(1;\tau)}{\partial \eta} = \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}; \quad \int_0^1 \theta_{A,f}(\eta;\tau) d\eta = 0 \quad (3.29.b-d)$$

$$\xi \frac{\partial^2 \theta_{AB,f}(\eta;\tau)}{\partial \eta^2} = \frac{d\theta_{AB,av}(\tau)}{d\tau} = -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} - \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \quad (3.30.a)$$

$$\frac{\partial \theta_{AB,f}(0;\tau)}{\partial \eta} = \frac{\gamma_1}{\xi \alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}; \quad \frac{\partial \theta_{AB,f}(1;\tau)}{\partial \eta} = -\frac{\gamma_2}{\xi \alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}; \quad \int_0^1 \theta_{AB,f}(\eta;\tau) d\eta = 0 \quad (3.30.b-d)$$

Para que a solução geral proposta pelas Eqs. (3.24.a,b) seja satisfeita, as integrais, Eqs. (3.29.d e 3.30.d), devem assumir valores nulos. Assim, as condições (3.29.d) e (3.30.d) são obtidas substituindo as Eqs. (3.24) nas Eqs. (3.19-21) e empregando a definição de potencial médio dado pelas Eqs. (3.25).

A solução das equações acima é obtida pela integração direta das Eqs. (3.29.a) e (3.30.a) em relação à variável  $\eta$ , e utilizando-se as condições de contorno (3.29.b) a (3.29.d) e (3.30.b) a (3.30.d), respectivamente, resultando:

$$\theta_{A,f}(\eta;\tau) = \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) + \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6} \right) \quad (3.31.a)$$

$$\theta_{AB,f}(\eta;\tau) = -\frac{\gamma_1}{\xi \alpha_1} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) - \frac{\gamma_2}{\xi \alpha_2} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6} \right) \quad (3.31.b)$$

Os problemas para os potenciais homogêneos  $\theta_{A,h}(\eta,\tau)$  e  $\theta_{AB,h}(\eta,\tau)$ , após a introdução das Eqs. (3.24) nas Eqs. (3.19) a (3.21), e utilizando-se os resultados para os

potenciais  $\theta_{A,f}(\eta;\tau)$  e  $\theta_{AB,f}(\eta;\tau)$  dados pelas Eqs. (3.31), são da forma:

$$\frac{\partial\theta_{A,h}(\eta,\tau)}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta_{A,h}(\eta,\tau)}{\partial\eta^2} - \frac{\partial\theta_{A,f}(\eta;\tau)}{\partial\tau} \quad (3.32.a)$$

$$\theta_{A,h}(\eta,0) = -\theta_{A,f}(\eta;0) = \beta_1\gamma_1\left(\frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3}\right) \quad (3.32.b)$$

$$\frac{\partial\theta_{A,h}(0,\tau)}{\partial\eta} = 0; \quad \frac{\partial\theta_{A,h}(1,\tau)}{\partial\eta} = 0; \quad \int_0^1 \theta_{A,h}(\eta,\tau) d\eta = 0 \quad (3.32.c-e)$$

$$\frac{\partial\theta_{AB,h}(\eta,\tau)}{\partial\tau} = \xi \frac{\partial^2\theta_{AB,h}(\eta,\tau)}{\partial\eta^2} - \frac{\partial\theta_{AB,f}(\eta;\tau)}{\partial\tau} \quad (3.33.a)$$

$$\theta_{AB,h}(\eta,0) = -\theta_{AB,f}(\eta;0) = -\frac{\beta_1\gamma_1}{\xi}\left(\frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3}\right) \quad (3.33.b)$$

$$\frac{\partial\theta_{AB,h}(0,\tau)}{\partial\eta} = 0; \quad \frac{\partial\theta_{AB,h}(1,\tau)}{\partial\eta} = 0; \quad \int_0^1 \theta_{AB,h}(\eta,\tau) d\eta = 0 \quad (3.33.c-e)$$

onde, das Eqs. (3.31), obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial\theta_{A,f}(\eta;\tau)}{\partial\tau} &= \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d^2\theta_{B1}(\tau)}{d\tau^2} \left(\frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3}\right) + \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d^2\theta_{B2}(\tau)}{d\tau^2} \left(\frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6}\right) \\ \frac{\partial\theta_{AB,f}(\eta;\tau)}{\partial\tau} &= -\frac{\gamma_1}{\xi\alpha_1} \frac{d^2\theta_{B1}(\tau)}{d\tau^2} \left(\frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3}\right) - \frac{\gamma_2}{\xi\alpha_2} \frac{d^2\theta_{B2}(\tau)}{d\tau^2} \left(\frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6}\right) \end{aligned} \quad (3.34.a,b)$$

Para que a solução geral proposta pelas Eqs. (3.24.a,b) seja satisfeita, as integrais, Eqs. (3.32.e, 3.33.e), devem assumir valores nulos. Assim, as condições (3.32.e) e (3.33.e) são obtidas substituindo as Eqs. (3.24) nas Eqs. (3.19-21) e empregando a definição de potencial médio dado pelas Eqs. (3.25).

Introduzindo-se as Eqs. (3.24) nas equações cinéticas (3.22.a) e (3.23.a), tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} &= -\alpha_1\beta_1\theta_{B1}(\tau) \left[ \theta_{A,av}(\tau) + \theta_{A,f}(0;\tau) + \theta_{A,h}(0,\tau) \right]^m + \\ &\quad \alpha_1 \left[ \theta_{AB,av}(\tau) + \theta_{AB,f}(0;\tau) + \theta_{AB,h}(0,\tau) \right] \end{aligned} \quad (3.35.a)$$



$$\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_2\beta_2\theta_{B2}(\tau)\left[\theta_{A,av}(\tau) + \theta_{A,f}(1;\tau) + \theta_{A,h}(1,\tau)\right]^m + \alpha_2\left[\theta_{AB,av}(\tau) + \theta_{AB,f}(1;\tau) + \theta_{AB,h}(1,\tau)\right] \quad (3.35.b)$$

Substituindo-se as Eqs. (3.31) avaliadas em  $\eta=0$  e em  $\eta=1$  e (3.28) nas Eqs. (3.35) acima, resultando, juntamente com as condições iniciais para  $\theta_{B1}(\tau)$  e  $\theta_{B2}(\tau)$  dadas pelas Eqs. (3.22.b) e (3.23.b), em

$$\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_1\beta_1\theta_{B1}(\tau)\left\{1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_1}\left[\theta_{B1}(\tau) - 1 + \frac{1}{3}\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}\right] + \frac{\gamma_2}{\alpha_2}\left[\theta_{B2}(\tau) - \frac{1}{6}\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}\right] + \theta_{A,h}(0,\tau)\right\}^m + \alpha_1\left\{-\frac{\gamma_1}{\alpha_1}\left[\theta_{B1}(\tau) - 1 + \frac{1}{3\xi}\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}\right] - \frac{\gamma_2}{\alpha_2}\left[\theta_{B2}(\tau) - \frac{1}{6\xi}\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}\right] + \theta_{AB,h}(0,\tau)\right\} \quad (3.36.a)$$

$$\theta_{B1}(0) = 1 \quad (3.36.b)$$

$$\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_2\beta_2\theta_{B2}(\tau)\left\{1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_1}\left[\theta_{B1}(\tau) - 1 - \frac{1}{6}\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}\right] + \frac{\gamma_2}{\alpha_2}\left[\theta_{B2}(\tau) + \frac{1}{3}\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}\right] + \theta_{A,h}(1,\tau)\right\}^m + \alpha_2\left\{-\frac{\gamma_1}{\alpha_1}\left[\theta_{B1}(\tau) - 1 - \frac{1}{6\xi}\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau}\right] - \frac{\gamma_2}{\alpha_2}\left[\theta_{B2}(\tau) + \frac{1}{3\xi}\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau}\right] + \theta_{AB,h}(1,\tau)\right\} \quad (3.37.a)$$

$$\theta_{B2}(0) = 0 \quad (3.37.b)$$

Assim obtém-se um sistema para  $d\theta_{B1}(\tau)/d\tau$  e  $d\theta_{B2}(\tau)/d\tau$  com as Eqs. (3.36) e (3.37). As derivadas de segunda ordem que aparecem nas Eqs. (3.34) são obtidas também das Eqs. (3.36) e (3.37) acima.

### 3.2.2.1 - A Técnica da Transformada Integral Generalizada

A Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) (COTTA, 1993) é uma técnica matemática híbrida numérico-analítica derivada da Técnica da Transformada Integral Clássica (MIKHAILOV e ÖZISIK, 1984), desenvolvida, particularmente, no leste Europeu, em problemas lineares em difusão de calor e massa com o objetivo de minimizar o custo computacional e seus erros. A GITT permite alcançar soluções mais baratas computacionalmente, mais precisas e de maior envolvimento analítico que os métodos numéricos clássicos.

Com a finalidade de se maximizar o tratamento analítico de problemas, então essa técnica torna-se útil pela possibilidade de se obter informações físicas do problema, além de reduzir o esforço computacional. Então, o primeiro passo para se resolver um problema empregando essa metodologia consiste em escolher um problema de autovalor que seja apropriado ao problema original, e em seguida desenvolver o par transformada-inversa do problema. Posteriormente, faz-se a transformação integral do problema diferencial parcial para obter um sistema diferencial ordinário acoplado infinito. Finalmente, trunca-se a expansão com uma ordem suficientemente grande para atender a precisão desejada, e assim o sistema diferencial ordinário ser solucionado numericamente por algoritmos computacionais estabelecidos.

No presente trabalho, o próximo passo é encontrar a solução para os potenciais  $\theta_{A,h}(\eta, \tau)$ ,  $\theta_{AB,h}(\eta, \tau)$ ,  $\theta_{B1}(\tau)$  e  $\theta_{B2}(\tau)$  a partir das Eqs. (3.32) a (3.34) e (3.36) e (3.37). Para esse propósito, utilizam-se as idéias da GITT, de maneira que, então primeiramente selecionam-se problemas de autovalores apropriados, os quais fornecerão as bases para as expansões em autofunções. Portanto, os seguintes problemas de autovalores foram considerados:

- Para o potencial  $\theta_{A,h}(\eta, \tau)$ :

$$\frac{d^2\Phi_i(\eta)}{d\eta^2} + \lambda_i^2\Phi_i(\eta) = 0 \quad (3.38.a)$$

$$\frac{d\Phi_i(0)}{d\eta} = 0; \quad \frac{d\Phi_i(1)}{d\eta} = 0 \quad (3.38.b,c)$$

As Eqs. (3.38) são solucionadas analiticamente para fornecer as autofunções e os autovalores, respectivamente:

$$\Phi_i(\eta) = \cos(\lambda_i \eta); \quad \lambda_i = i\pi, \quad i=1,2,3,\dots \quad (3.39.a,b)$$

O autovalor  $\lambda_0 = 0$  e a autofunção  $\Phi_0(\eta) = 1$  não precisam ser computados na contagem da expansão em série desse problema de autovalor, pois o potencial médio  $\theta_{A,av}(\tau)$  já foi considerado no processo de filtragem da solução geral dada pela Eq. (3.24.a).

As autofunções  $\Phi_i(\eta)$  obedecem à seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \Phi_i(\eta)\Phi_j(\eta)d\eta = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ M_i & i = j \end{cases}; \quad M_i = \int_0^1 \Phi_i^2(\eta)d\eta = \frac{1}{2} \quad (3.39.c,d)$$

onde  $M_i$  é a integral de normalização.

- Para o potencial  $\theta_{AB,h}(\eta,\tau)$ :

$$\frac{d^2\psi_i(\eta)}{d\eta^2} + \mu_i^2\psi_i(\eta) = 0 \quad (3.40.a)$$

$$\frac{d\psi_i(0)}{d\eta} = 0; \quad \frac{d\psi_i(1)}{d\eta} = 0 \quad (3.40.b,c)$$

As Eqs. (3.40.a-c) são solucionadas analiticamente para fornecer as autofunções, autovalores e normas, respectivamente:

$$\psi_i(\eta) = \cos(\mu_i \eta); \quad \mu_i = i\pi, \quad i=1,2,3,\dots \quad (3.41.a,b)$$

O autovalor  $\mu_0 = 0$  e a autofunção  $\psi_0(\eta) = 1$  não precisam ser computados na contagem da expansão em série desse problema de autovalor, pois o potencial médio  $\theta_{AB,av}(\tau)$  já foi considerado no processo de filtragem da solução geral dada pela Eq. (3.24.b).

$$\int_0^1 \psi_i(\eta)\psi_j(\eta)d\eta = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ N_i & i = j \end{cases}; \quad N_i = \int_0^1 \psi_i^2(\eta)d\eta = \frac{1}{2} \quad (3.41.c,d)$$

Os problemas de autovalores dados pelas Eqs. (3.38) e (3.40) permitem a definição dos seguintes pares transformadas integrais-fórmulas de inversões para os potenciais  $\theta_{A,h}(\eta,\tau)$  e  $\theta_{AB,h}(\eta,\tau)$ , respectivamente:

$$\bar{\theta}_{A,i}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\Phi}_i(\eta) \theta_{A,h}(\eta, \tau) d\eta, \quad \text{transformada} \quad (3.42.a)$$

$$\theta_{A,h}(\eta, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Phi}_i(\eta) \bar{\theta}_{A,i}(\tau), \quad \text{inversa} \quad (3.42.b)$$

$$\bar{\theta}_{AB,i}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\Psi}_i(\eta) \theta_{AB,h}(\eta, \tau) d\eta, \quad \text{transformada} \quad (3.43.a)$$

$$\theta_{AB,h}(\eta, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i(\eta) \bar{\theta}_{AB,i}(\tau), \quad \text{inversa} \quad (3.43.b)$$

onde,  $\tilde{\Phi}_i(\eta)$  e  $\tilde{\Psi}_i(\eta)$  são as autofunções normalizadas, as quais são definidas por:

$$\tilde{\Phi}_i(\eta) = \Phi_i(\eta) / \sqrt{M_i}; \quad \tilde{\Psi}_i(\eta) = \psi_i(\eta) / \sqrt{N_i} \quad (3.44.a,b)$$

O próximo passo é a obtenção do sistema de EDOs para o cálculo dos potenciais transformados  $\bar{\theta}_{A,i}(\tau)$  e  $\bar{\theta}_{AB,i}(\tau)$ . Para esse propósito, a Eq. (3.32.a) é multiplicada pela autofunção normalizada  $\tilde{\Phi}_i(\eta)$ , a Eq. (3.33.a) é multiplicada pela autofunção normalizada  $\tilde{\Psi}_i(\eta)$ , e posteriormente integrada sobre o domínio  $[0,1]$  em  $\eta$ , e então as fórmulas de inversão dadas pelas Eqs. (3.42.b) e (3.43.b) são utilizadas. Após algumas manipulações algébricas, os seguintes sistemas acoplados de EDOs são obtidos:

$$\frac{d\bar{\theta}_{A,i}(\tau)}{d\tau} + \lambda_i^2 \bar{\theta}_{A,i}(\tau) = \bar{g}_{A,i}(\tau) \quad (3.45.a)$$

$$\frac{d\bar{\theta}_{AB,i}(\tau)}{d\tau} + \mu_i^2 \bar{\theta}_{AB,i}(\tau) = \bar{g}_{AB,i}(\tau) \quad (3.45.b)$$

O mesmo procedimento pode ser conduzido nas condições iniciais definidas pelas Eqs. (3.32.b) e (3.33.b), para assim resultar:

$$\bar{\theta}_{A,i}(0) = \bar{f}_{A,i} = \frac{\beta_1 \gamma_1}{\sqrt{M_i}} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) \cos(\lambda_i \eta) d\eta \quad (3.46.a)$$

$$\bar{\theta}_{AB,i}(0) = \bar{f}_{AB,i} = -\frac{\beta_1 \gamma_1}{\xi \sqrt{N_i}} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) \cos(\mu_i \eta) d\eta \quad (3.46.b)$$

onde,

$$\begin{aligned} \bar{g}_{A,i}(\tau) = & -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \frac{d^2 \theta_{B1}(\tau)}{d\tau^2} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) \tilde{\Phi}_i(\eta) d\eta - \\ & \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \frac{d^2 \theta_{B2}(\tau)}{d\tau^2} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6} \right) \tilde{\Phi}_i(\eta) d\eta \end{aligned} \quad (3.47.a)$$

$$\begin{aligned} \bar{g}_{AB,i}(\tau) = & \frac{\gamma_1}{\xi \alpha_1} \frac{d^2 \theta_{B1}(\tau)}{d\tau^2} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \eta + \frac{1}{3} \right) \tilde{\Psi}_i(\eta) d\eta + \\ & \frac{\gamma_2}{\xi \alpha_2} \frac{d^2 \theta_{B2}(\tau)}{d\tau^2} \int_0^1 \left( \frac{\eta^2}{2} - \frac{1}{6} \right) \tilde{\Psi}_i(\eta) d\eta \end{aligned} \quad (3.47.b)$$

As integrais definidas pela Eqs. (3.46 - 47) são solucionadas analiticamente.

Finalmente, nas equações cinéticas para os potenciais  $\theta_{B1}$  e  $\theta_{B2}$ , Eqs. (3.36.a) e (3.37.a), as fórmulas de inversão dadas pelas Eqs. (3.42.b) e (3.43.b) são utilizadas para se avaliar  $\theta_{A,h}(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AB,h}(\eta, \tau)$  em  $\eta=0$  e em  $\eta=1$ , para fornecer:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = & -\alpha_1 \beta_1 \theta_{B1}(\tau) \left\{ 1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \left[ \theta_{B1}(\tau) - 1 + \frac{1}{3} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \right] + \right. \\ & \left. \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \left[ \theta_{B2}(\tau) - \frac{1}{6} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \right] + \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Phi}_i(0) \bar{\theta}_{A,i}(\tau) \right\}^m + \\ & \alpha_1 \left\{ -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \left[ \theta_{B1}(\tau) - 1 + \frac{1}{3\xi} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \right] - \right. \\ & \left. \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \left[ \theta_{B2}(\tau) - \frac{1}{6\xi} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \right] + \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Psi}_i(0) \bar{\theta}_{AB,i}(\tau) \right\} \\ & \theta_{B1}(0) = 1 \end{aligned} \quad (3.48.a,b)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = & -\alpha_2\beta_2\theta_{B2}(\tau) \left\{ 1 + \frac{\gamma_1}{\alpha_1} \left[ \theta_{B1}(\tau) - 1 - \frac{1}{6} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \right] + \right. \\
& \left. \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \left[ \theta_{B2}(\tau) + \frac{1}{3} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \right] + \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\Phi}_i(1) \bar{\theta}_{A,i}(\tau) \right\}^m + \\
& \alpha_2 \left\{ -\frac{\gamma_1}{\alpha_1} \left[ \theta_{B1}(\tau) - 1 - \frac{1}{6\xi} \frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} \right] - \right. \\
& \left. \frac{\gamma_2}{\alpha_2} \left[ \theta_{B2}(\tau) + \frac{1}{3\xi} \frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} \right] + \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(1) \bar{\theta}_{AB,i}(\tau) \right\} \\
& \theta_{B2}(0) = 0
\end{aligned} \tag{3.49.a,b}$$

O sistema definido pelas Eqs. (3.45) a (3.49) constitui um problema de valor inicial não-linear de equações diferenciais ordinárias acopladas. Para propósitos computacionais, é necessário truncar as expansões infinitas em um número de termos NT suficientemente grandes, e assim computar os potenciais transformados  $\bar{\theta}_{A,i}(\tau)$  e  $\bar{\theta}_{AB,i}(\tau)$ , e também os potenciais  $\theta_{B1}(\tau)$  e  $\theta_{B2}(\tau)$ . Na solução deste sistema, devido à sua característica de rigidez, problema do tipo “stiff”, sub-rotinas apropriadas devem ser empregadas, como a rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991). Esta sub-rotina fornece uma característica importante de controle automático do erro relativo na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias, possibilitando ao usuário estabelecer, a princípio, o erro de interesse para obter os potenciais desejados. Então, uma vez solucionado este sistema, as fórmulas de inversão dadas pelas Eqs. (3.42.b) e (3.43.b) são utilizadas para fornecer os campos de concentrações  $\theta_{A,h}(\eta,\tau)$  e  $\theta_{AB,h}(\eta,\tau)$ .

### 3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

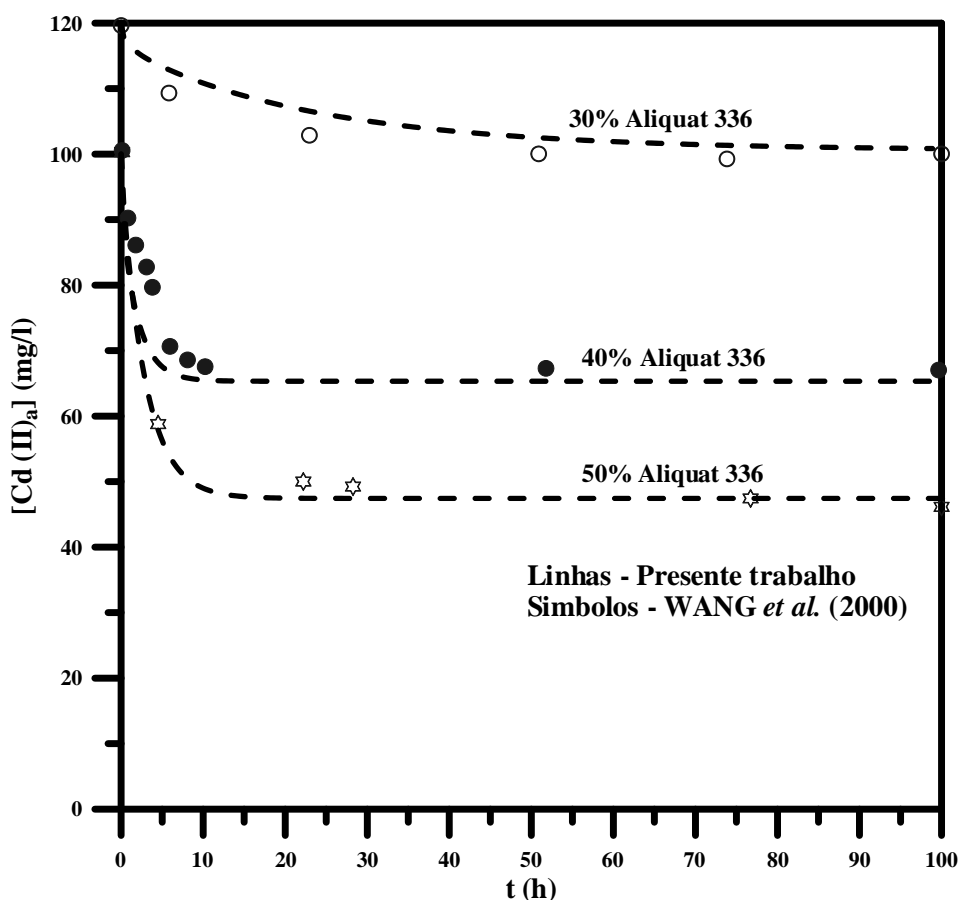
Resultados numéricos para a distribuição da concentração para os casos de cinéticas de reação de primeira ordem ( $m=1$ ) [análises do Cd (II) e do Au (III)] e de segunda ordem ( $m=2$ ) [análise do Pd (II)] foram obtidos ao longo do tempo e nas posições de interface e no interior da membrana. Para este propósito, códigos computacionais foram desenvolvidos em linguagem de programação FORTRAN 90/95 e implementados num computador INTEL CORE 2 DUO 2.13 GHz. A sub-rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) foi utilizada para solucionar numericamente o sistema de equações diferenciais ordinárias dadas pelas Eqs. (3.45) a (3.49) com um erro relativo de  $1 \times 10^{-8}$  definido pelo usuário.

### 3.3.1 - Cádmiu – Cd (II)

Para a análise da simulação da influência da composição e da espessura da membrana, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3.1. O cálculo da composição da membrana foi baseado nos dados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998). Assim, conforme WANG *et al.* (2000), a cinética de extração para o metal cádmio, Cd (II), obedece a uma lei de reação de primeira ordem ( $m=1$ ). As análises de convergência das expansões para o estudo da extração mássica de cádmio em membrana líquida polimérica estão apresentadas na forma de tabelas no anexo.

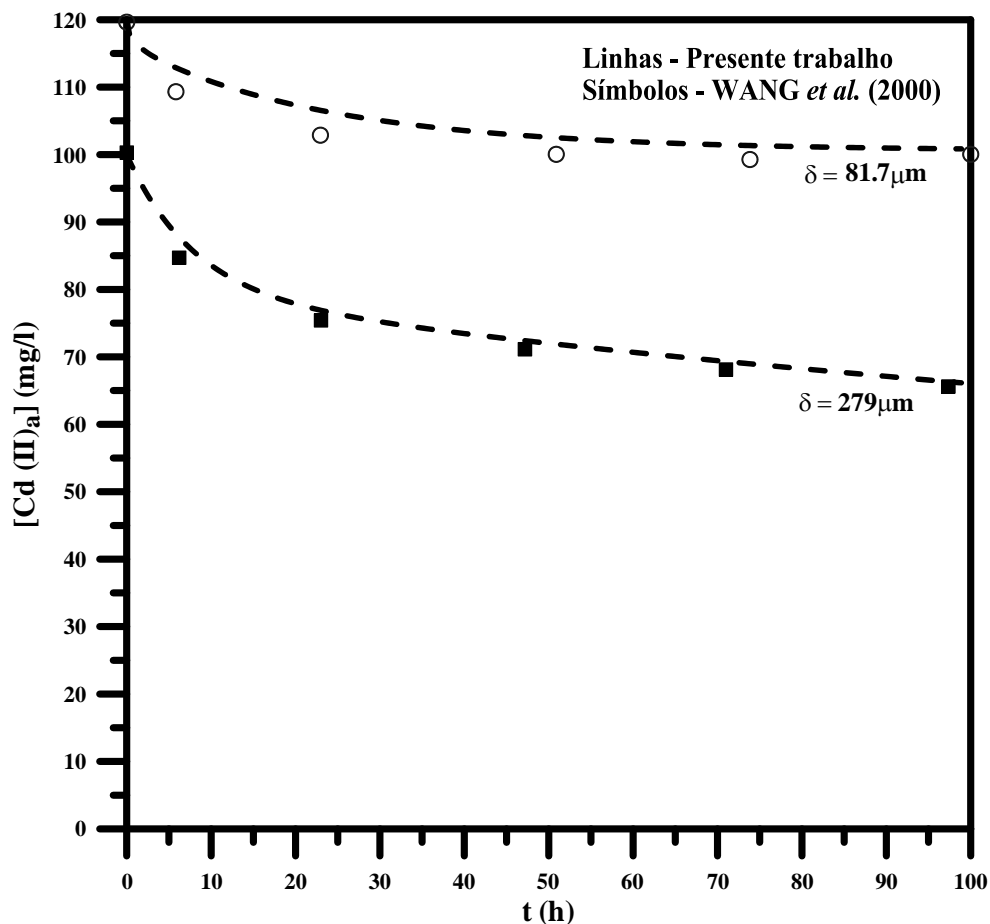
**Tabela 3.1** - Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional de extração do Cd (II).

$D_A$ ( $m^2/s$ )	$D_{AB}$ ( $m^2/s$ )	$K_{b1}$ ( $m/s$ )	$K_{b2}$ ( $m/s$ )	$K_{f1}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^4/mol.s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	$L$ ( $m$ )	$C_{A0}$ ( $g/g$ )	$C_{B0}$ ( $mg/l$ )
$1 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,1 \times K_{b1}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{f1}$	81,7	0,1	30%	120
$9 \times 10^{-12}$	$1 \times D_A$	$7 \times 10^{-9}$	$0,1 \times K_{b1}$	$9,99 \times 10^{-10}$	$0,1 \times K_{f1}$	279	0,1	30%	100
$8,2 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	$5 \times 10^{-7}$	$10^{-4} \times K_{b1}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$0,1 \times K_{f1}$	138	0,1	40%	100
$3,85 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$1,5 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{b1}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times K_{f1}$	133	0,1	50%	100



**Figura 3.3** - Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Cd (II).

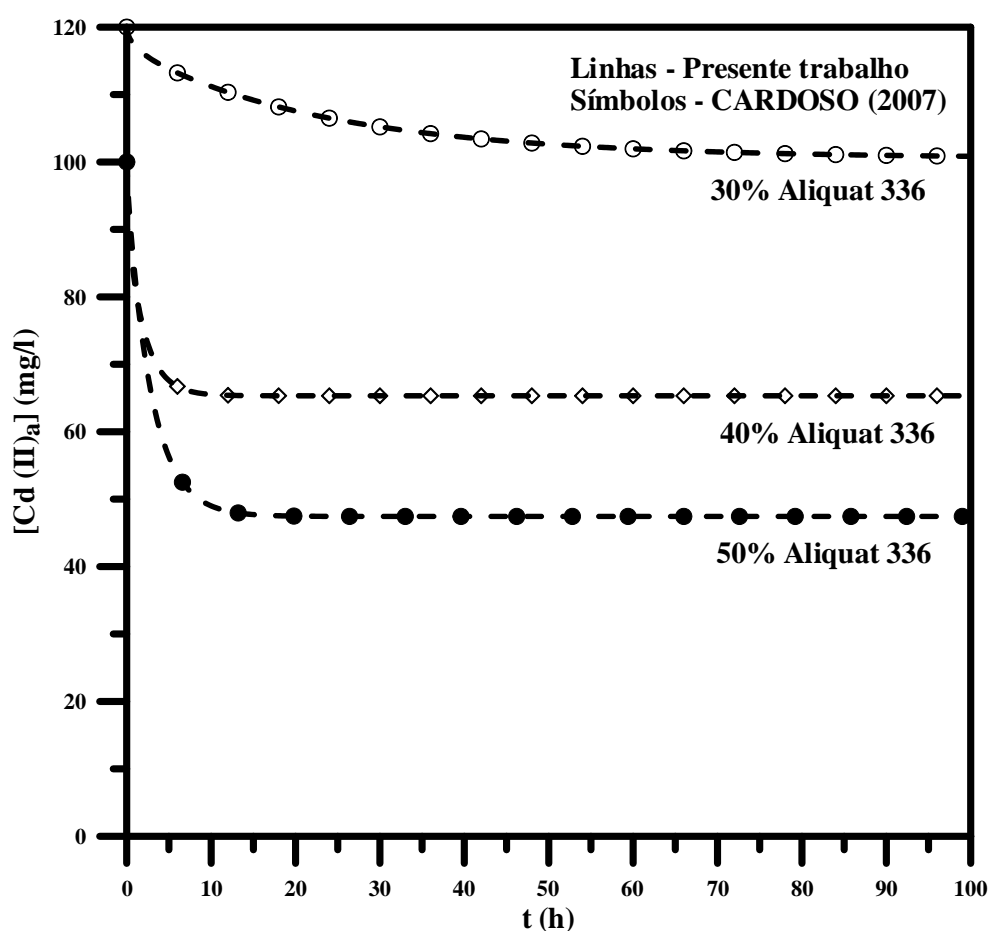
A Figura 3.3 apresenta a influência da composição da membrana para a extração de Cd (II). É observado nesta figura que a extração de Cd (II) é mais eficiente quando maiores concentrações de Aliquat 336 são utilizados. Para o caso de Aliquat 336 com concentração de 50% na membrana, obteve-se uma extração de mais de 50% da quantidade de Cd (II) decorrido o período de 20 horas. Os resultados simulados obtidos no presente trabalho apresentaram uma boa concordância quando comparados com os resultados experimentais de WANG *et al.* (2000). O comportamento da concentração de Aliquat 336 no processo de extração pode ser explicado pelo princípio de L'Chatelier. Dessa forma, pela Eq. (3.3-a), um aumento na concentração de Aliquat 336 promove um deslocamento do equilíbrio na reação para promover a formação da espécie complexa  $AB_{(me)}$  na membrana. Observando a Tabela 3.1 acima, constata-se que para o caso de membrana com 50% em Aliquat 336 a difusividade foi a maior em relação às membranas com 30% e 40% em Aliquat 336, favorecendo dessa forma a extração de cádmio devido o aumento da difusividade da espécie complexa na membrana.



**Figura 3.4** - Influência da espessura da membrana durante a extração de Cd (II) com membrana com 30% em Aliquat 336.



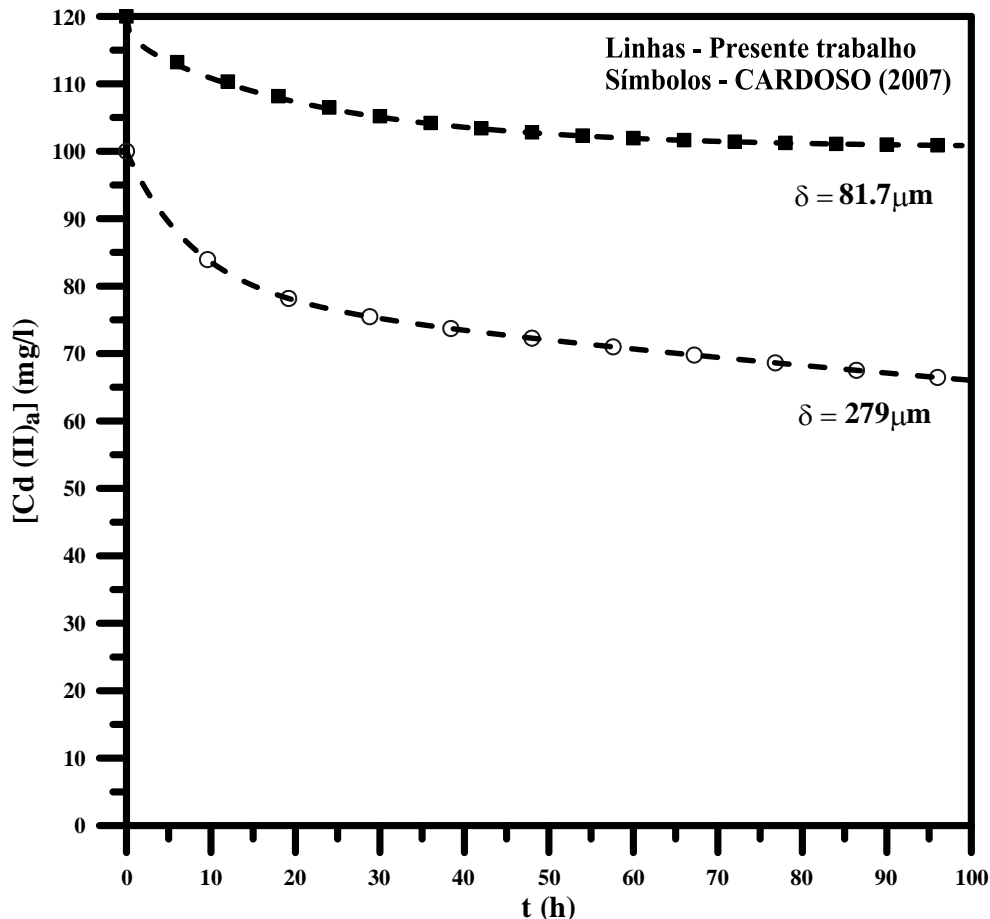
A Figura 3.4 apresenta o comportamento da extração de cádmio sob a influência da espessura da membrana. Os resultados apresentados foram simulados utilizando membranas com concentração de 30% em Aliquat 336 e espessuras de 81,7 e 279  $\mu\text{m}$ , pois a espessura da fase orgânica (membrana), fase na qual acontece a difusão dos pares iônicos, influenciará a velocidade de transferência da espécie metal-complexo formada pela reação reversível de troca iônica, para as fases de esgotamento e enriquecimento, de acordo com as Eqs. (3.22-a) e (3.23-a). É evidenciado nesta figura que a extração é mais eficiente para o caso de membrana com espessura de 279  $\mu\text{m}$ , e, novamente, os resultados mostraram está em boa concordância com os resultados experimentais obtidos por WANG *et al.* (2000) para a mesma análise.



**Figura 3.5** - Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Cd (II).

As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam uma análise comparativa entre a solução por GITT do presente trabalho e a solução para o mesmo problema, porém obtida pelo Método das linhas na variável espacial e o Método de Gear na variável temporal (Método das linhas - Gear) por CARDOSO (2007). Para esse propósito, é ilustrado o comportamento da extração de Cd (II), conforme o analisado nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente. Foram utilizados os

resultados obtidos pela GITT convergidos com NT=400, enquanto que na solução da metodologia Método das linhas - Gear utilizou-se uma malha espacial com M=300 pontos. Observa-se nessas figuras que houve uma excelente concordância entre os dois conjuntos de resultados, validando dessa forma os códigos computacionais desenvolvidos no presente trabalho.



**Figura 3.6** - Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da espessura da membrana durante a extração de Cd (II) com 30% de Aliquat 336.

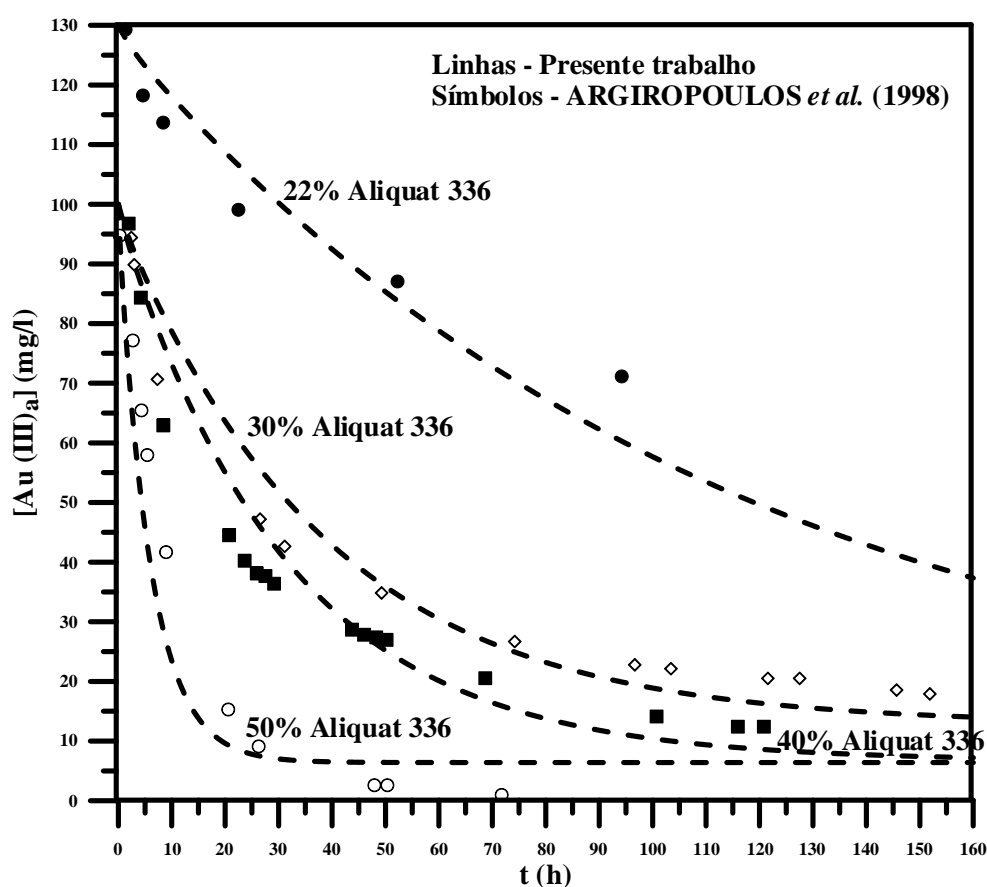
### 3.3.2 - Ouro – Au (III)

Resultados numéricos para a distribuição de concentração de Au (III) foram obtidos a fim de se analisar a influência da composição e da seletividade da membrana na presença de outros metais, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos. Para esse propósito, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3.2. Similarmente à análise para o Cd (II), de acordo com ARGIROPOULOS *et al.* (1998), a cinética de extração para o Au (III) obedece também uma lei de reação de primeira ordem (m=1). As análises de convergência das expansões para o estudo da extração mássica de Au (III) em membrana líquida polimérica

estão apresentadas em formatos de tabelas nos anexos. A difusividade  $D_{AB}$  para a análise do Au (III) assumiu valores  $1xD_A$  em todas as simulações utilizadas.

**Tabela 3.2** - Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional da extração de Au (III).

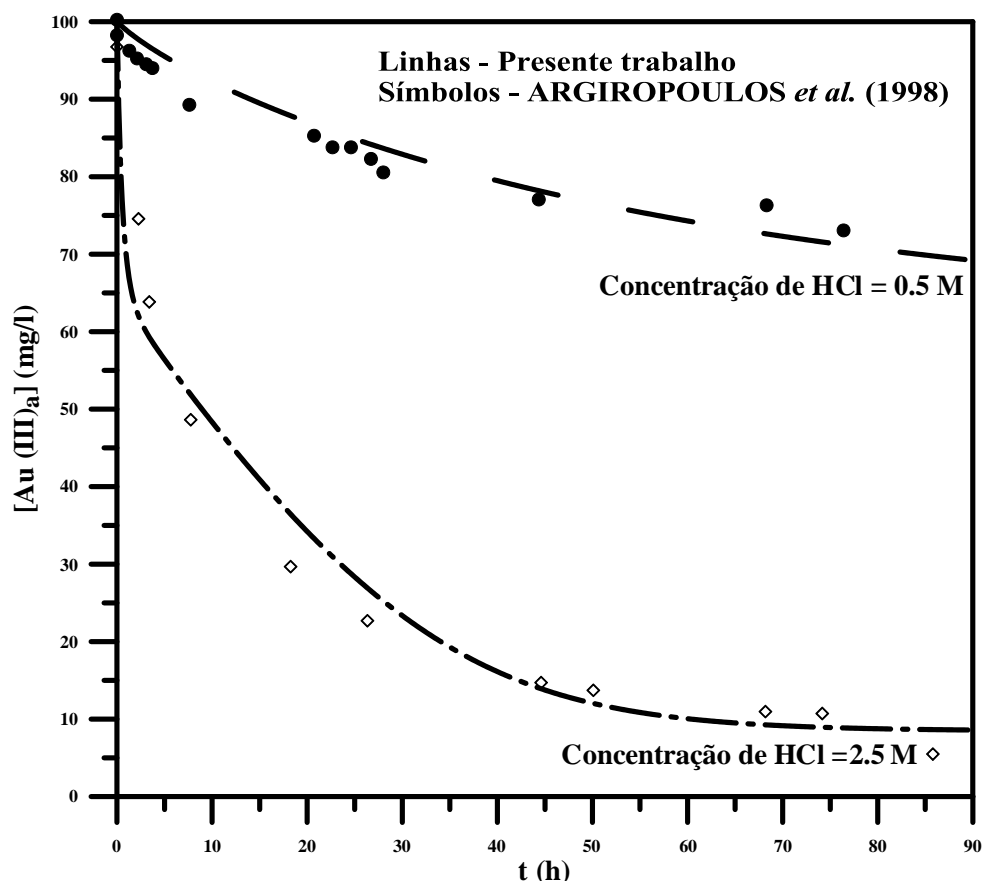
$D_A$ ( $m^2/s$ )	$K_{b1}$ ( $m/s$ )	$K_{b2}$ ( $m/s$ )	$K_{f1}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^4/mol.s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	L ( $m$ )	$C_{A0}$ ( $g/g$ )	$C_{B0}$ ( $mg/l$ )	HCl ( $M$ )	Cu ( $mg/l$ )
$2,6 \times 10^{-14}$	$8,5 \times 10^{-11}$	$10 \times K_{b1}$	$6,35 \times 10^{-10}$	$0,95 \times K_{f1}$	13	0,1	22%	130	2,5	0
$8,5 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-10}$	$6,4 \times K_{b1}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	14	0,1	30%	100	2,5	0
$4,5 \times 10^{-13}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$13 \times K_{b1}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	13,5	0,1	40%	100	2,5	0
$2,5 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-10}$	$13 \times K_{b1}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{f1}$	16	0,1	50%	100	2,5	0
$1,07 \times 10^{-15}$	$5,0 \times 10^{-13}$	$1 \times K_{b1}$	$3,0 \times 10^{-10}$	$85 \times 10^{-5} \times K_{f1}$	16	0,1	50%	100	0,5	50
$2,5 \times 10^{-12}$	$3,0 \times 10^{-10}$	$0,75 \times K_{b1}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$0,10 \times K_{f1}$	16	0,1	50%	100	2,5	50



**Figura 3.7** - Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Au (III).

A Figura 3.7 ilustra a influência da composição de membrana para a extração de Au (III). Observa-se que a extração é mais eficiente quando são utilizados maiores quantidades de Aliquat 336. Para o caso de membrana com 50% em Aliquat 336, mais de 90% do Au (III) presente na solução de esgotamento é extraído depois de 30 horas de período de contato da solução com a membrana. Também, essa figura apresenta uma comparação dos resultados obtidos com a GITT com os resultados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998), demonstrando concordância entre os dois conjuntos de resultados, assim o modelo

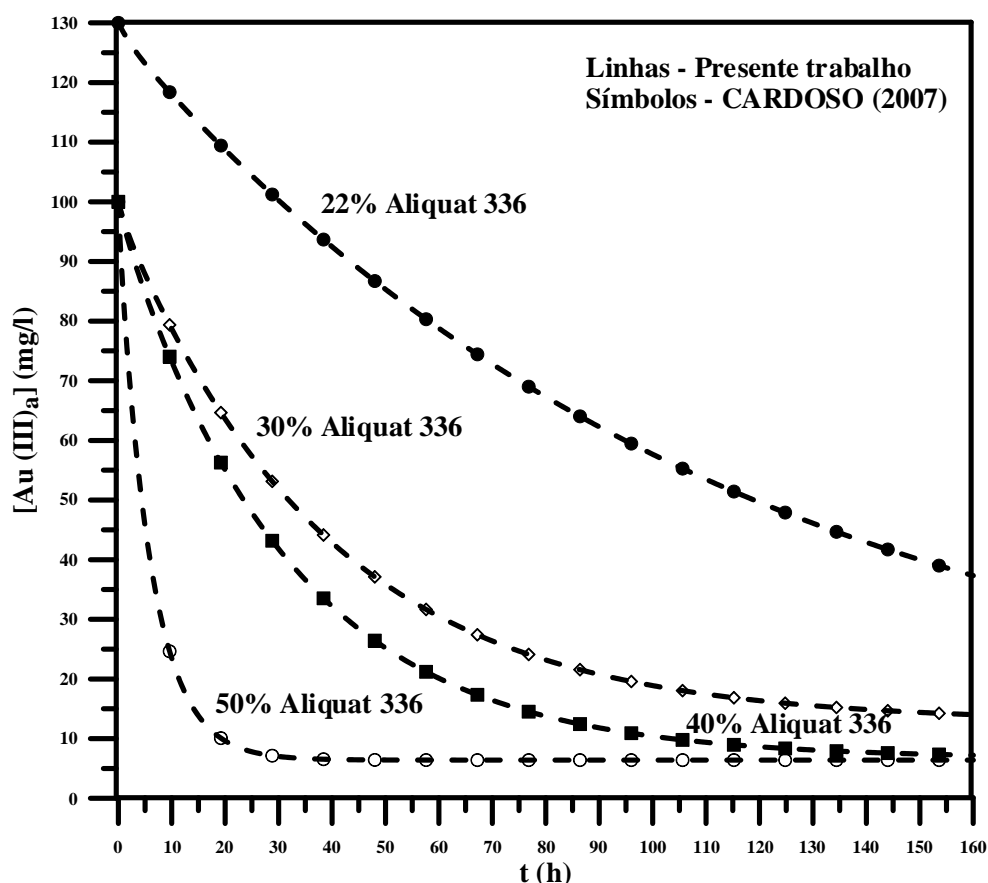
matemático proposto foi capaz de acompanhar a tendência do processo físico de extração. Neste ponto também, o comportamento da concentração de Aliquat 336 no processo de extração pode ser explicado pelo princípio de L'Chatelier, desde que da Eq. (3.3-a) pode-se notar que um aumento na concentração do Aliquat 336 promove o deslocamento de equilíbrio para a formação do complexo metálico  $AB_{(me)}$  na membrana.



**Figura 3.8** - Comportamento da presença de Cu (II) na extração de Au (III) com 50% de Aliquat 336.

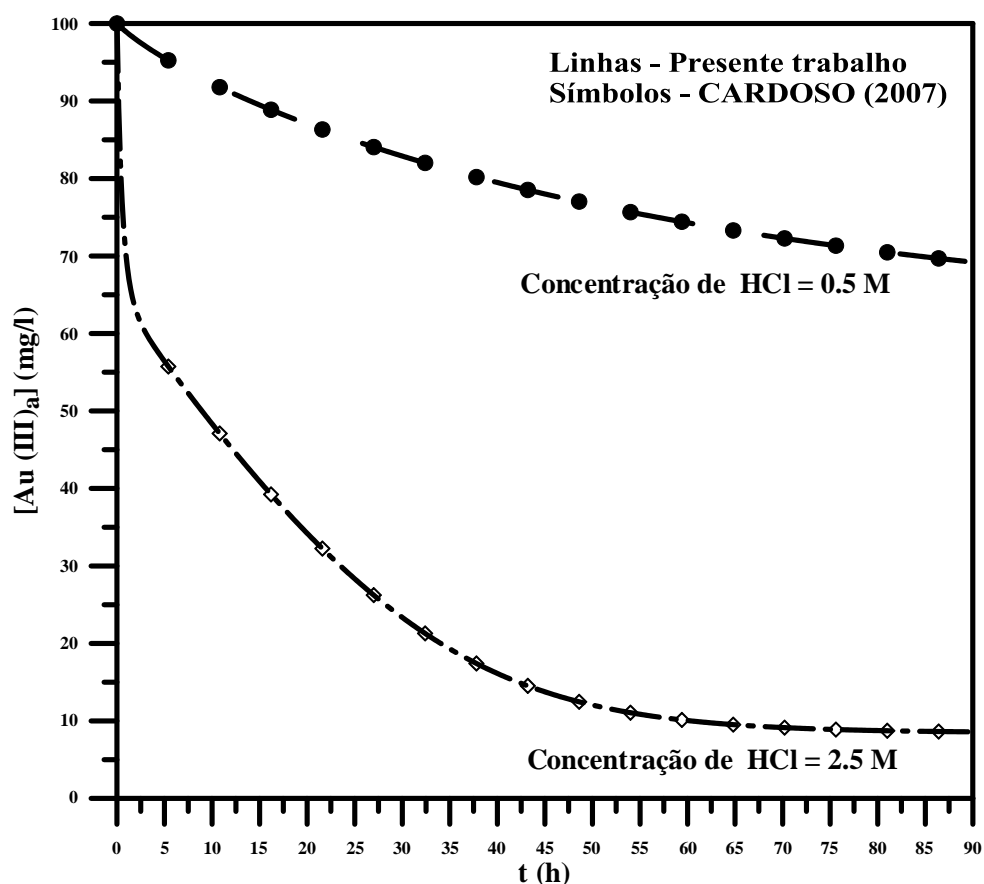
A Figura 3.8 apresenta um estudo teórico da seletividade da membrana em relação à presença de outros metais, onde no presente caso foi investigada uma solução de ácido de ouro com uma grande quantidade de cobre também presente. Essa análise tem a finalidade de investigar teoricamente e qualitativamente a influência de outros metais presentes na solução ácida além do ouro durante a sua extração, com a finalidade de prever a razão da melhora na extração com a adição de HCl, embora o código desenvolvido não apresente equações que relacionem a influência de outros metais na solução ácida metálica além do metal de interesse. A presença de outros metais, além do metal de interesse, interfere na seletividade do extratante utilizado, causando uma diminuição na extração do extratante em relação ao metal de interesse. A solução utilizada neste estudo consistiu de 100 mg/l de Au (III) e 50 mg/l de

Cu (II) em 0,5M e 2,5M de HCl com uma membrana de 50% de Aliquat 336. A Tabela 3.2 acima apresenta os parâmetros físico-químicos para esse caso. Os resultados foram comparados com os resultados experimentais obtidos por ARGIROPOULOS *et al.* (1998) demonstrando uma concordância satisfatória. Como pode se observar na Figura 3.8, a taxa de extração de Au (III) é mais rápida quando se extrai com 2,5M de solução de HCl, e que para essa concentração de ácido, sem a presença de cobre, a extração é maior que com a presença de cobre. Observa-se na Tabela 3.2 que com o aumento da concentração de HCl na solução com Au (III) em presença de Cu (II), ocorre um aumento nas constantes cinéticas  $K_{f1}$  e  $K_{b1}$  da reação, e um aumento também do coeficiente de difusão  $D_A$ . Esse fato explica então, que com o aumento da concentração ácida de HCl se conduz ao aumento da extração de Au (III) pela membrana em Aliquat 336, devido o HCl ter possibilitado o favorecimento da difusão da espécie complexa no interior da membrana e a maior formação dessa espécie na interface  $x = 0$  da membrana.



**Figura 3.9** - Comparação dos resultados obtidos com a GITT com CARDOSO (2007) para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana durante a extração de Au (III).

É apresentada nas Figuras 3.9 e 3.10 uma análise comparativa entre a solução por GITT do presente trabalho e a solução para o mesmo problema, porém obtida pelo Método das linhas na variável espacial e o Método de Gear na variável temporal (Método das linhas - Gear) em CARDOSO (2007). Essas figuras ilustram o comportamento da extração de Au (III), conforme o caso analisado nas Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. A solução obtida pela GITT utilizou os resultados convergidos com NT=400 termos, os quais foram comparados com os resultados obtidos por CARDOSO (2007) com M=400 pontos na malha espacial em. Observa-se dessas figuras que houve uma excelente concordância entre os dois conjuntos de resultados.



**Figura 3.10** - Comparação dos resultados obtidos com a GITT e com CARDOSO (2007) para a análise da influência da presença de Cu (II) na extração de Au (III) com 50% de Aliquat 336.

### 3.3.3 - Paládio – Pd (II)

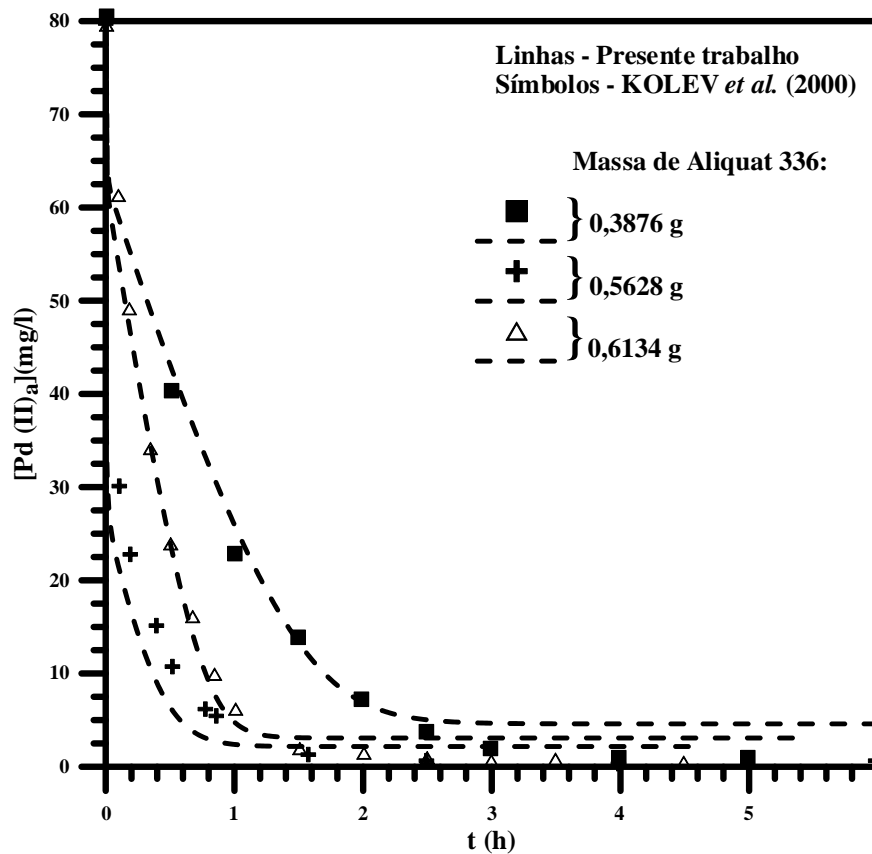
Para a análise da simulação da influência da composição e da quantidade mássica de Aliquat 336 da membrana, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3.3. Assim para o Pd (II), conforme KOLEV *et al.* (2000), a cinética de extração para este metal obedece a uma lei de reação de segunda

ordem (m=2). As análises de convergência das expansões para o estudo da extração mássica de paládio em membrana líquida polimérica estão apresentadas no formato de tabelas nos anexos. A difusividade  $D_{AB}$  para a análise do Pd (II) assumiu valores  $1xD_A$  em todas as simulações utilizadas.

**Tabela 3.3** - Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).

m (g)	$D_A$ ( $m^2/s$ )	$K_{b1}$ (m/s)	$K_{b2}$ (m/s)	$K_{f1}$ ( $m^7/mol^2.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^7/mol^2.s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	L (m)	$C_{A0}$ (g/g)	$C_{B0}$ (mg/l)
0,3876	$2,995 \times 10^{-11}$	$9,99 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$1,80 \times 10^{-9}$	$0,075 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	80,4
0,6134	$5,30 \times 10^{-11}$	$21,8 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$1,95 \times 10^{-9}$	$0,048 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	78,8
0,5628	$2,10 \times 10^{-11}$	$19,5 \times 10^{-9}$	$1 \times K_{b1}$	$0,77 \times 10^{-9}$	$0,073 \times K_{f1}$	15	0,1	50%	39,5
0,5596	$0,045 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-9}$	$39 \times K_{b1}$	$0,075 \times 10^{-9}$	$7,565 \times K_{f1}$	18	0,1	40%	41,3
0,5440	$0,70 \times 10^{-11}$	$7,50 \times 10^{-9}$	$12 \times K_{b1}$	$0,093 \times 10^{-9}$	$0,850 \times K_{f1}$	18	0,1	30%	41,3

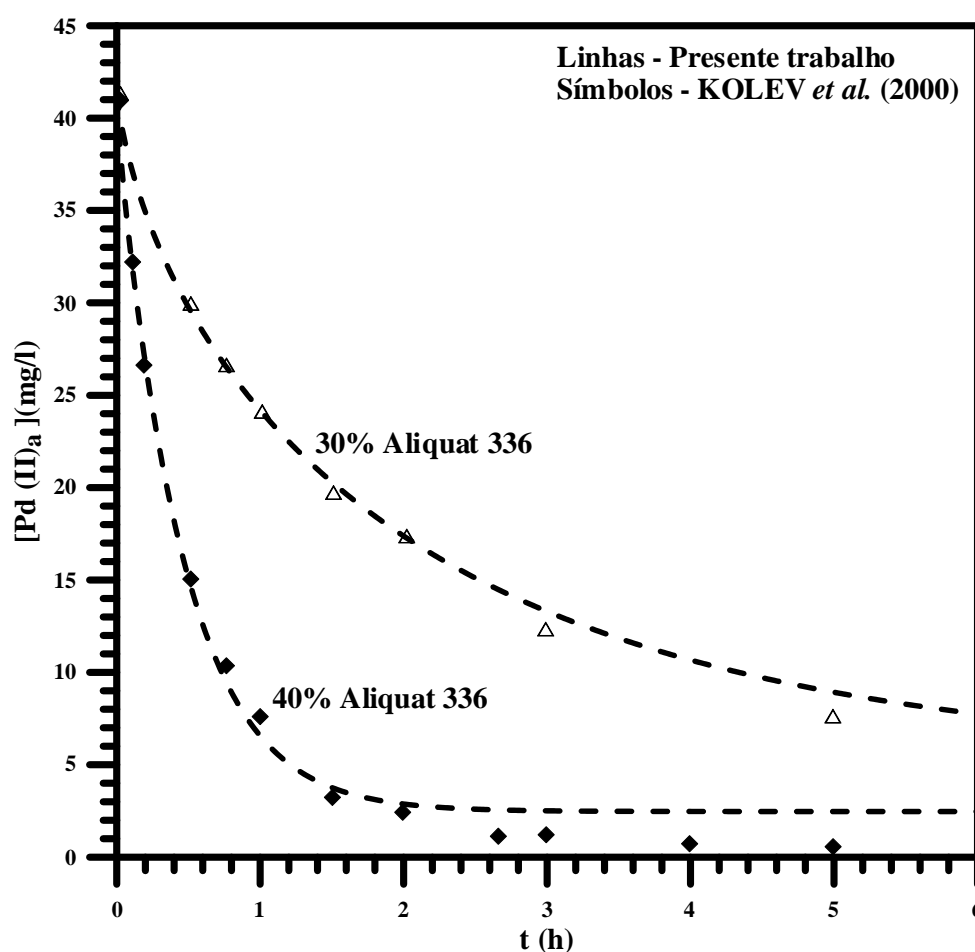
O estudo da extração do Pd (II) envolveu dois tipos de análise. Uma análise foi feita considerando três membranas com a mesma concentração de Aliquat 336, no caso 50% de Aliquat 336, e com iguais espessuras. Nessa análise foi considerada a massa da membrana, utilizando três massas distintas. A segunda análise considerou a variação da concentração da membrana sobre a extração de Pd (II). Nesse estudo as concentrações de Aliquat 336 empregadas foram de 30 e 40%.



**Figura 3.11** - Influência da massa de Aliquat 336 na membrana sobre a extração de Pd (II).

As Figuras 3.11 e 3.12 apresentam os resultados alcançados no presente trabalho pela GITT, com números de termos nos somatórios  $NT = 70$ , comparados com os resultados experimentais de KOLEV *et al.* (2000).

A Figura 3.11 apresenta a influência da massa de membrana na mesma concentração, no caso 50% de Aliquat 336, e com a mesma espessura,  $15\mu\text{m}$ . Observa-se nesta figura que a maior extração de Pd (II) acontece com a membrana de maior massa, no caso 0,6134g de membrana. Estes resultados teóricos mostraram concordar de forma satisfatória com os obtidos experimentalmente por KOLEV *et al.* (2000).



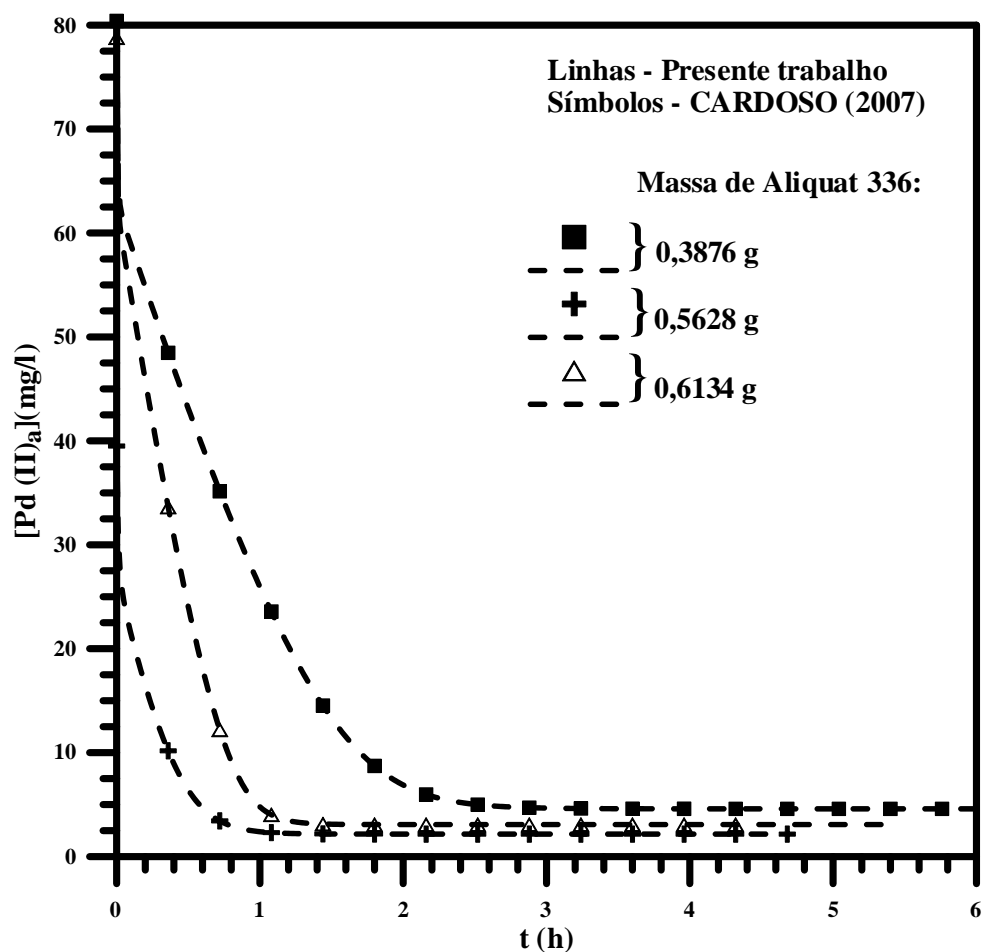
**Figura 3.12** - Influência da concentração de Aliquat 336 na membrana sobre a extração de Pd (II).

A análise da influência da concentração da membrana na extração de Pd (II) foi realizada com as concentrações de 30% e 40% de Aliquat 336, e esse comportamento é apresentado na Figura 3.12. A influência da concentração da membrana em Aliquat 336 evidencia que a extração de Pd (II) é mais eficiente na maior concentração de Aliquat 336, no caso 40% de Aliquat 336. Este comportamento também foi observado para os metais Cd (II) e

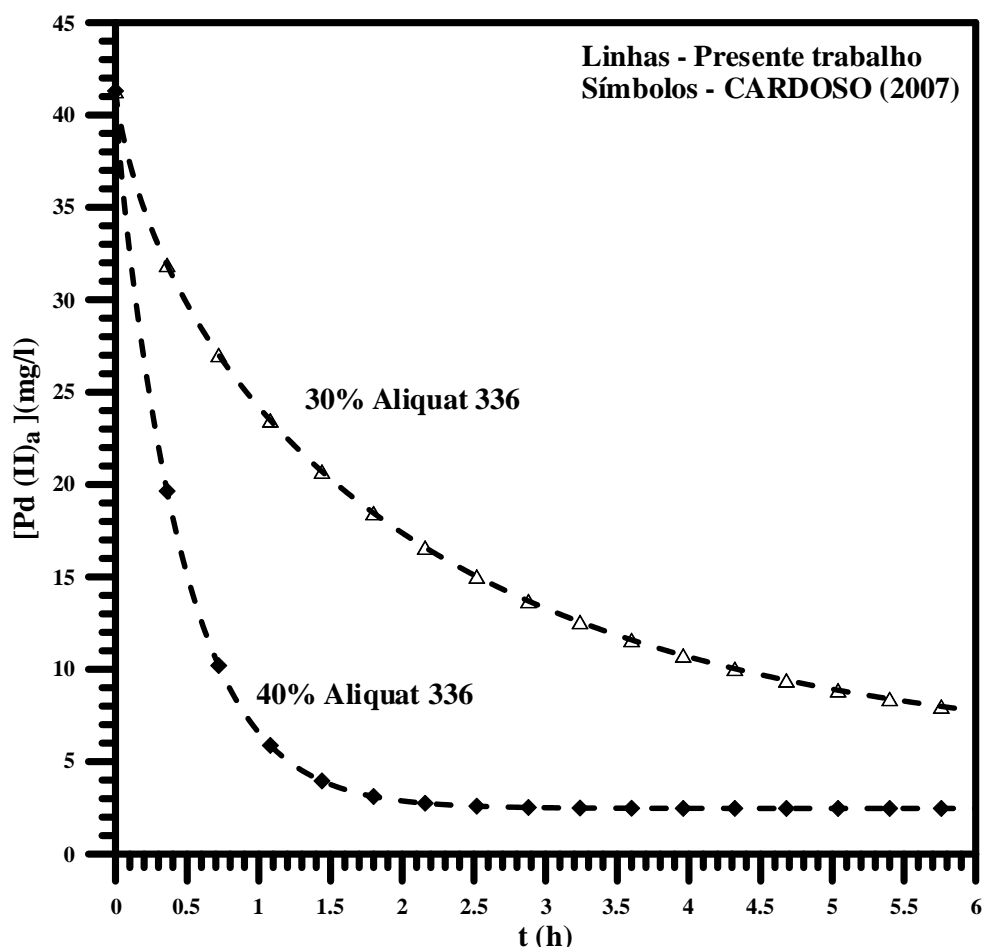


Au (III). Este comportamento se deve a maior quantidade de extratante presente em maiores concentrações de Aliquat 336. Estes resultados teóricos mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por KOLEV *et al.* (2000).

Nas Figuras 3.13 e 3.14 apresenta-se uma análise comparativa entre a solução por GITT do presente trabalho e a solução para o mesmo problema, porém obtida pelo Método das linhas na variável espacial e o Método de Gear na variável temporal (Método das linhas - Gear) por CARDOSO (2007). Estas Figuras ilustram o comportamento da extração de Pd (II), conforme o caso mencionado nas Figuras 3.11 e 3.12, respectivamente. Entretanto, a solução acima obtida pela GITT com  $NT = 70$  é outra obtida por CARDOSO (2007) com  $M = 400$ . Observa-se que nas Figuras 3.13 e 3.14 houve um bom acordo entre as duas soluções. Assim a GITT demonstrou ser uma forte alternativa de solução de problemas de difusão de massa em membrana polimérica para a extração de metais com cinética de segunda ordem com equações do problema físico de difusão não linear.



**Figura 3.13** - Comparativo da solução obtida pela GITT com o Método das linhas - Gear para a análise da influência da massa de membrana sobre a extração de Pd (II).



**Figura 3.14** - Comparativo da solução obtida pela GITT com o Método das linhas - Gear para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 sobre a extração de Pd (II).

Das Figuras 3.3 e 3.4 que apresentam o comportamento da extração de Cd (II), Figuras 3.7 e 3.8 que mostram a evolução da remoção de Au (III) e Figuras 3.11 e 3.12 que apresentam o desempenho da extração de Pd (II) em membrana líquida de Aliquat 336, observa-se que a extração de Pd (II) nesse tipo de membrana é bem mais veloz que em relação à remoção dos metais Cd (II) e Au (III). Isso se deve ao fato que a cinética de reação de complexação do Pd (II) obedece a uma lei de reação de segunda ordem ( $m = 2$ ), enquanto que para os metais Cd (II) e Au (III) a reação de complexação segue uma lei de reação de primeira ordem ( $m = 1$ ).

### 3.3.4 - Análise Paramétrica para Cinética de extração de 1ª ordem ( $m = 1$ )

Para realizar uma análise adimensional dos parâmetros mais importante no processo de extração, as Tabela 3.4 e 3.5 apresentam o conjunto de valores dos parâmetros físico-químicos para um caso com membrana com 50% em Aliquat 336. O estudo foi conduzido

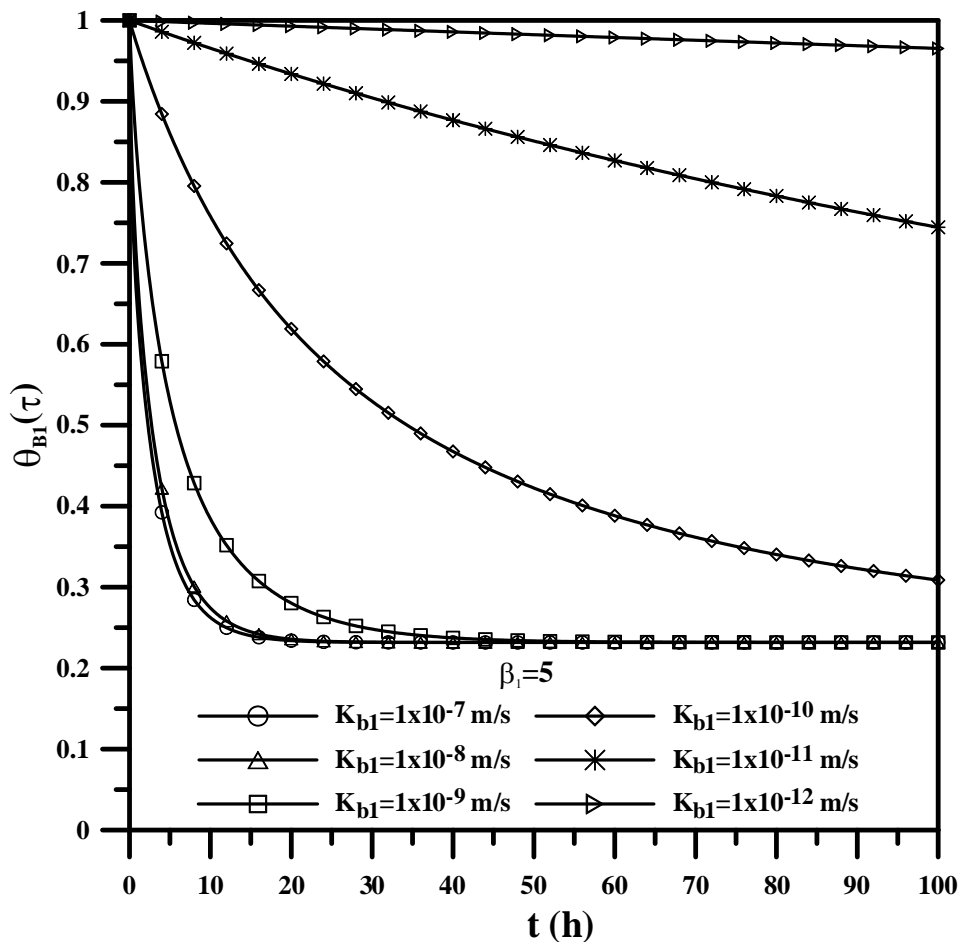
conforme as Eqs. (3.18-g,h), que determinam a influência relativa da difusão e da cinética química à posição  $x = 0$  da membrana. Tais grupos também são usados como uma indicação se o processo de extração estiver sobre controle difusivo ou cinético (KOLEV *et al.*, 1997).

**Tabela 3.4** - Parâmetros empregados na análise paramétrica para a extração de Au (III).

$D_{AB}$ ( $m^2/s$ )	$K_{f1}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{b2}$ ( $m/s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	$L$ ( $m$ )	$C_{A0}$ ( $mol/m^3$ )	$C_{B0}$ ( $mol/m^3$ )
$1 \times D_A$	$10 \times K_{b1}$	$1 \times K_{f1}$	$1 \times K_{b1}$	50	0,1	1000	0,5

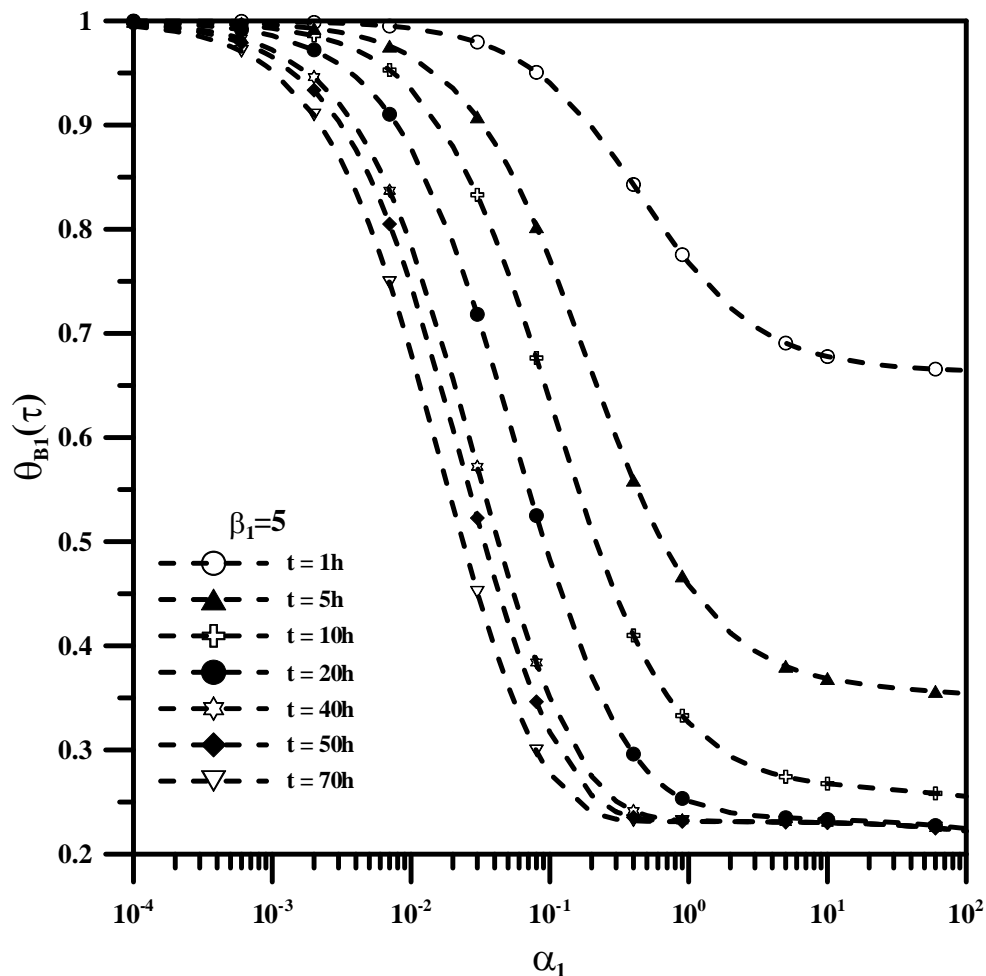
*-Extração sob influência da cinética da reação*

A Figura 3.15 apresenta a evolução da concentração adimensional  $\theta_{B1}$  ao longo do tempo adimensional  $\tau$  para diferentes valores dos parâmetros  $K_{b1}$  e com  $\beta_1 = 5$ . Dessa figura é observado que o comportamento da extração é influenciado pelos valores de  $K_{b1}$ , e que um aumento nos valores de  $K_{b1}$  torna melhor a eficiência de extração, mantendo a difusividade da extração constante, no caso foi mantida em  $D_A = 1 \times 10^{-13} m^2/s$ .



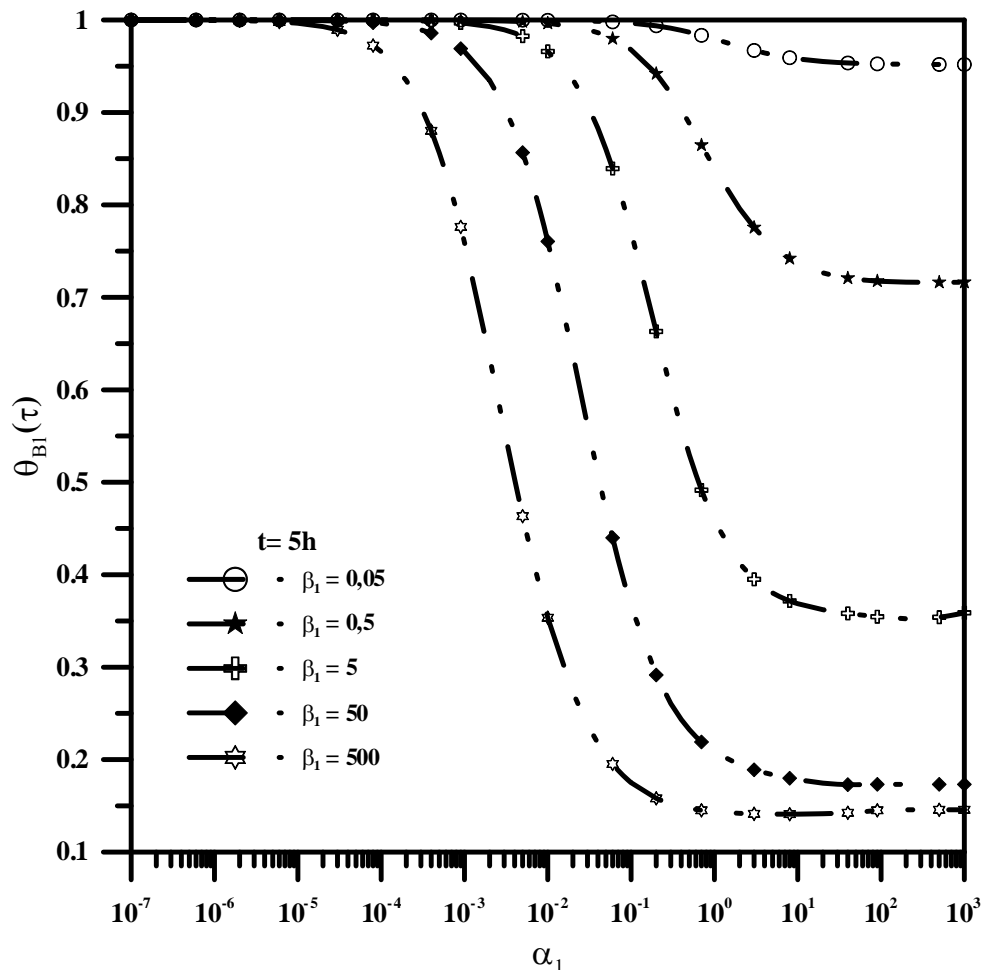
**Figura 3.15** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função do tempo para  $\beta_1 = 5$  em diferentes valores de  $K_{b1}$ .

A Figura 3.16 ilustra o comportamento de  $\theta_{B1}$  em função dos valores de  $\alpha_1$  para diferentes valores de tempo de extração com  $\beta_1$  igual a 5. Desta figura, observa-se que o comportamento da extração é influenciado pelo tempo de extração. Então um aumento no período de extração torna mais eficiente a extração, considerando a difusividade da extração constante, no caso ficou estabelecida em  $D_A=1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . A partir desta figura se observa que no intervalo entre 1 e 5 horas a variação de  $\theta_{B1}$  é menos sensível à variação de  $\alpha_1$ , ou seja, a reação de extração nesse intervalo de tempo é menos influenciada pela cinética de reação em função da constante cinética  $K_{b1}$ ; enquanto para períodos de extração maiores que 5h já se observa um ganho na taxa de extração do metal, devido ao aumento do efeito na constante cinética  $K_{b1}$ , a partir deste período, passa a ter sobre o processo. Pela Eq. (3.18-g) e pela figura abaixo se observa o comportamento esperado de decaimento da concentração adimensional do metal com o aumento do número adimensional  $\alpha_1$  em processo sob difusão mantida constante.



**Figura 3.16** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função do parâmetro  $\alpha_1$  para  $\beta_1 = 5$  em diferentes tempos de extração.

A Figura 3.17 mostra o comportamento de  $\theta_{B1}$  ao longo dos valores de  $\alpha_1$  para diferentes valores de  $\beta_1$  com tempo de extração igual a 5h. Desta Figura observa-se, que o comportamento da extração é influenciado pelos valores do parâmetro  $\beta_1$ . Então um aumento nos valores do parâmetro  $\beta_1$  torna mais eficiente a extração, desde que a difusividade da extração seja considerada constante, no caso foi mantida em  $D_A=1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Desta figura, observa-se que um aumento no período de extração torna-se mais eficiente devido ao rápido esgotamento do metal presente na célula de exaustão ter ocorrido em tempos de extração menores. Então, como se observa, aumentando o valor de  $\beta_1$ , a influência da cinética química  $K_{b1}$  pode ser desprezada. A taxa de extração do metal aumenta em consequência da constante cinética  $K_{f1}$ , que é acrescida em  $10 \times K_{b1}$  para facilitar a extração conforme a Eq. (3.18-l).

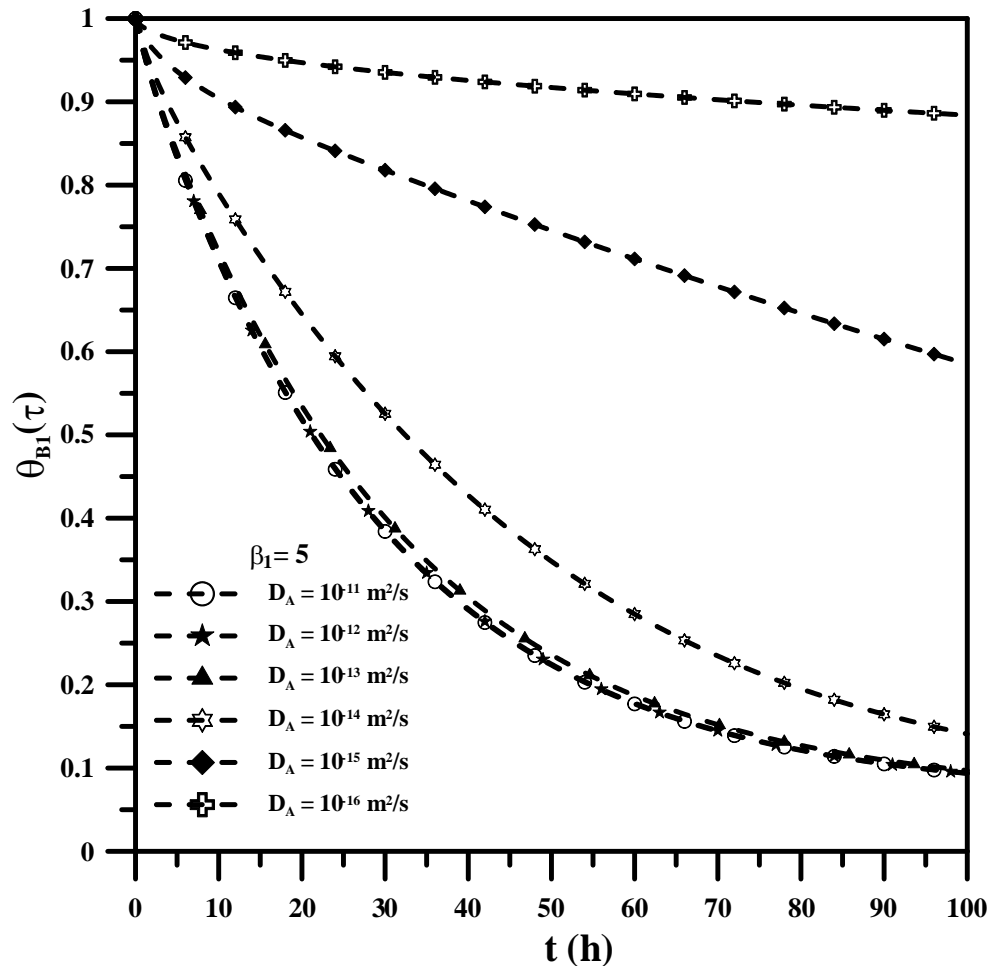


**Figura 3.17** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função do parâmetro  $\alpha_1$  para  $t = 5\text{h}$  em diferentes valores de  $\beta_1$ .

*-Extração sob influência da Difusividade na membrana*

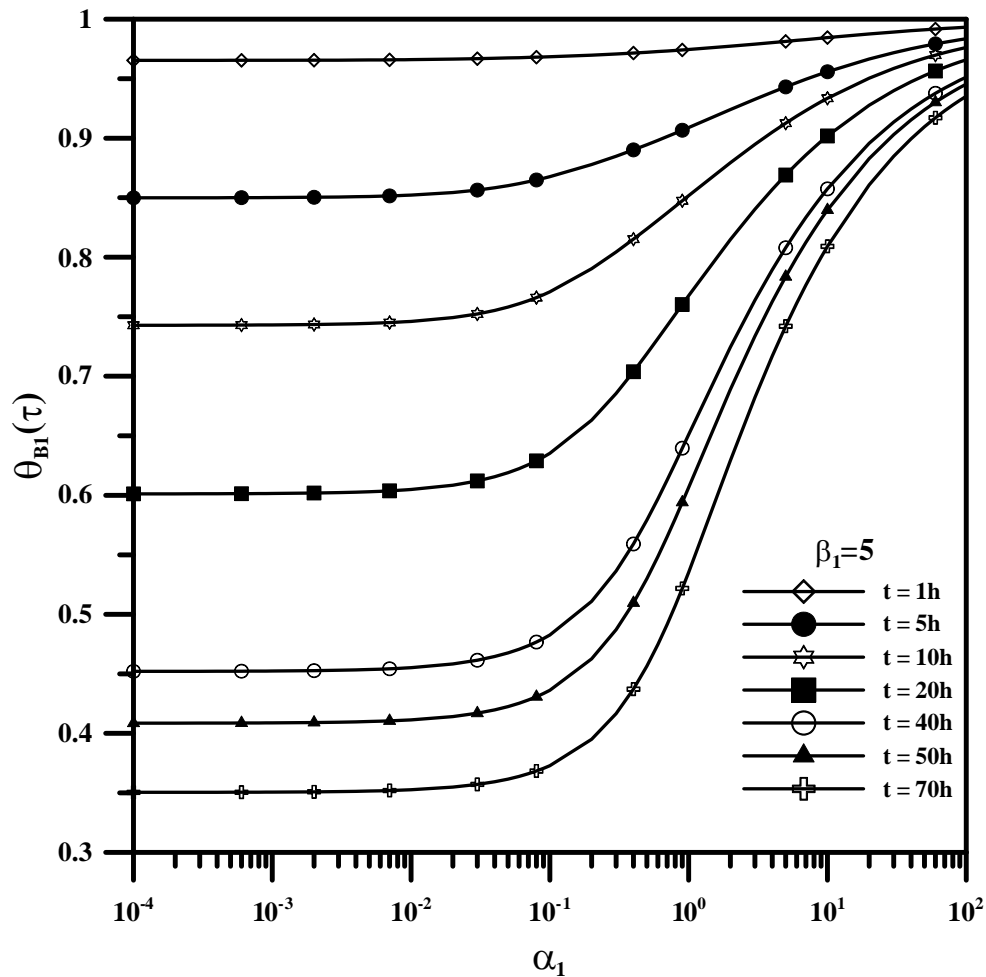
A Figura 3.18 apresenta a evolução da concentração adimensional  $\theta_{B1}$  ao longo do tempo dimensional  $t$  para diferentes valores dos parâmetros  $D_A$  e  $\beta_1 = 5$ . Desta Figura é

observado que o comportamento da extração é influenciado pelos valores de  $D_A$ , e que um aumento nos valores de  $D_A$  torna melhor a eficiência de extração, mantendo a constante cinética  $K_{b1}$  da extração constante, no caso mantida em  $K_{b1}=1 \times 10^{-10}$  m/s.



**Figura 3.18** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função do tempo para  $\beta_1 = 5$  em diferentes valores da difusividade  $D_A$ .

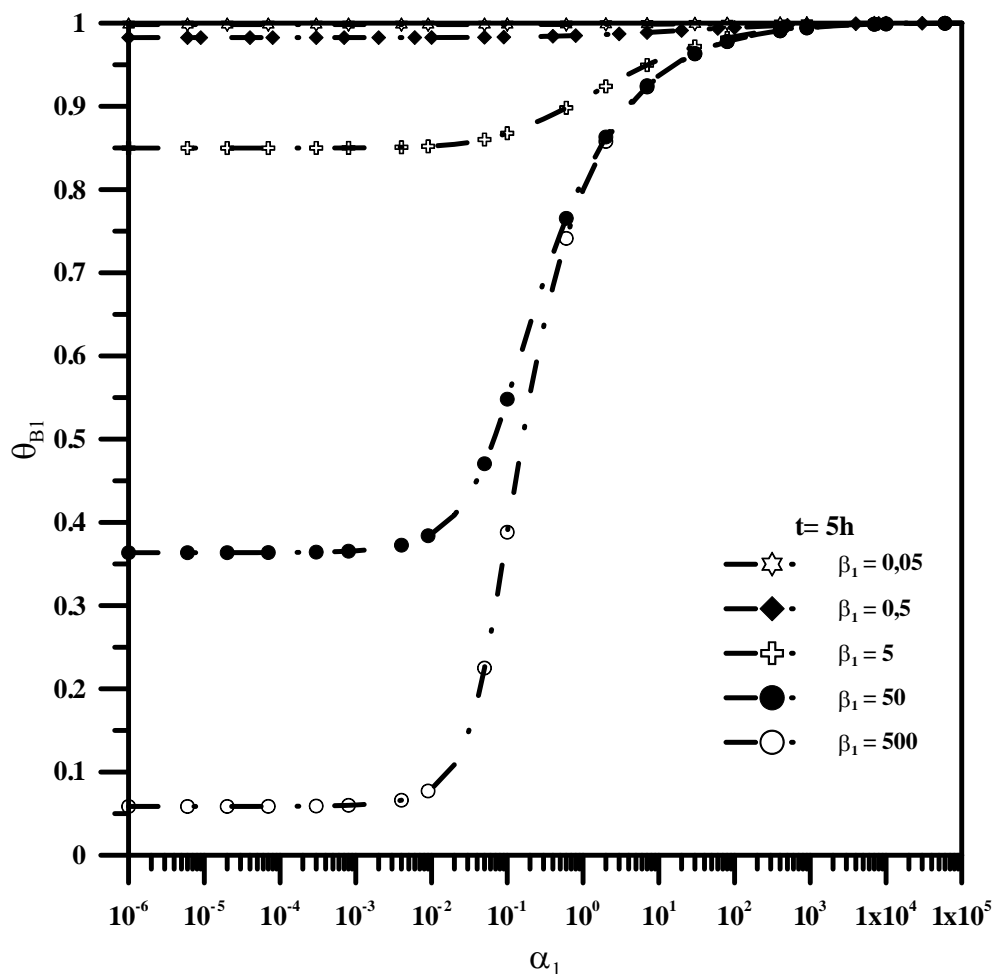
A Figura 3.19 ilustra o comportamento de  $\theta_{B1}$  em função dos valores de  $\alpha_1$  para diferentes valores de tempo de extração com  $\beta_1$  igual a 5. Desta Figura observa-se, que o comportamento da extração é influenciado pelo tempo de extração, então um aumento no período de extração torna mais eficiente a extração, e neste caso considerou-se o valor da constante cinética  $K_{b1}=1 \times 10^{-10}$  m/s. Pela Eq. (3.18-g) e pela Figura 3.19 constata-se que com o aumento de  $\alpha_1$  ocorre um aumento na concentração adimensional do metal em processo de extração mantido sob a cinética  $K_{b1}$  mantida constante.



**Figura 3.19** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função do parâmetro  $\alpha_1$  para  $\beta_1 = 5$  com diferentes tempos de extração.

Na Figura 3.19 evidencia-se ainda que com o aumento do período de extração torna-se mais difícil a extração do metal de interesse em valores de  $\beta_1 = 5$ , devido ao esgotamento desse metal na célula de exaustão continuar acontecendo, ou seja, a partir de um determinado valor do parâmetro  $\alpha_1$ , não se consegue mais extrair metal, mesmo para tempos extremamente elevados de extração.

A Figura 3.20 mostra o comportamento de  $\theta_{B1}$  em função de  $\alpha_1$  para diferentes valores de  $\beta_1$  com tempos de extração igual a 5h. Desta figura, observa-se que o comportamento da extração é influenciado pelos valores do parâmetro  $\beta_1$ . Então um aumento nos valores do parâmetro de  $\beta_1$  torna mais eficiente a extração para um determinado período de extração, desde que a constante cinética  $K_{b1}$  da extração seja considerada constante, no caso mantida em  $K_{b1}=1 \times 10^{-10}$  m/s. Em valores de  $\alpha_1$  muito elevados, ou seja, em difusividades pequenas, a extração é mínima, e que para pequenos valores de  $\alpha_1$  a remoção do metal é mais eficiente.



**Figura 3.20** - Concentração adimensional  $\theta_{B1}$  como função da difusividade  $D_A$  para  $t = 5h$  com diferentes valores de  $\beta_1$ .

### 3.4 - CONCLUSÕES

Um estudo do processo de extração de cádmio, ouro e paládio em membranas poliméricas líquidas suportadas (PLMs) foi desenvolvido no presente trabalho. O modelo matemático do problema físico foi realizado pelas equações de conservação de massa das espécies químicas envolvidas, que foi então resolvido pela GITT promovendo simulações eficientes e de baixo custo computacional para os casos considerados. A solução obtida pela GITT foi comparada com os resultados experimentais obtidos por WANG *et al.* (2000), ARGIROPOULOS *et al.* (1998) e KOLEV *et al.* (2000) e também com outra solução para o mesmo problema, porém resolvido pelo Método das linhas-Gear obtida por CARDOSO (2007).

Foi observado que a influência dos parâmetros físico-químicos do processo é de bastante relevância. Em relação ao efeito da composição da membrana em Aliquat 336, houve



um ganho na taxa de extração do metal devido ao aumento da porcentagem de extratante.

Para o metal Cd (II), a membrana com 50% em Aliquat 336 conduziu a pouco mais em 50% de extração desse metal. Para o Au (III) ocorreu que mais de 90% do metal presente foi extraído. Enquanto que para o Pd (II), em relação à concentração de Aliquat 336, a melhor extração aconteceu com 40% em Aliquat 336, e a taxa de extração obtida foi de mais de 90% de metal extraído; em relação à massa de membrana que foi utilizando, a membrana com 50% de Aliquat 336 e com a maior massa, no caso 0,6134g de membrana, se obteve quase 100% de extração do metal Pd (II).

A análise da influência da espessura da membrana sobre a extração do metal mostrou que um aumento na taxa de extração está associado ao acréscimo da espessura da membrana, isso se deve ao aumento da camada de extratante associada com o aumento da espessura da membrana.

Embora, se observe que a extração dos metais Cd (II) e Au (III) apresentaram resultados satisfatórios empregando a membrana Aliquat 336/PVC, mas a taxa de extração de Pd (II) é maior que para os metais Cd (II) e Au (III) empregando a membrana Aliquat 336/PVC. Isso leva a concluir que esta membrana tem um grande potencial de aplicação para a determinação quantitativa de Pd (II), como também para o enriquecimento industrial desse metal a partir de soluções ácidas. Essa maior seletividade do metal Pd (II) pelo extratante Aliquat 336 deve-se a cinética de reação de formação da espécie complexa na interface da membrana para esse metal ser de segunda ordem ( $m = 2$ ).

Os valores ajustados que foram obtidos empregando a GITT, conforme os valores obtidos experimentalmente por KOLEV *et al.* (2000), WANG *et al.* (2000) e ARGIROPOULOS *et al.* (1998) demonstrou a consistência dos resultados alcançados pela GITT.

A análise comparativa entre as soluções obtidas pela GITT no presente trabalho e a alcançada pelo Método das Linhas - Gear por CARDOSO (2007) mostrou que a solução pela GITT está em acordo com a outra solução do problema para casos iguais. Assim a GITT demonstrou ser uma forte alternativa de solução de problemas de difusão de massa em membrana polimérica para a extração de metais com equações não lineares. A GITT, devido seu maior envolvimento analítico na solução das equações do problema proposto, conduziu a um melhor entendimento analítico do problema físico em relação à solução obtida pelo Método das Linhas - Gear por CARDOSO (2007).

O estudo paramétrico realizado com o metal Au (III), caso  $m = 1$  foi importante para mostrar que a influência dos parâmetros mais importantes do modelo do processo de extração

pode ser estudada por simulações. Nessas simulações podem-se determinar as condições nas quais o sistema de extração está operando em relação aos controles cinéticos e difusivos. Esse estudo também mostrou que, para um determinado caso de extração, variações nos valores dos parâmetros  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  têm influência sobre o desempenho do processo de extração. Portanto, esse estudo pode ser utilizado para se obter um melhor entendimento do processo de extração e também para otimizar os parâmetros do processo.

## CAPÍTULO 4

### MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS PLANAS EMPREGANDO A TÉCNICA DAS INTEGRAIS ACOPLADAS

O presente capítulo apresenta uma modelagem matemática para a análise da extração de metais presente em meio clorídrico por membrana líquida polimérica utilizando o extratante Aliquat 336 e imobilizada em PVC (cloreto de polivinila), através da Técnica das Integrais Acopladas (CIEA) na solução das equações resultantes da modelagem do problema físico para cada metal.

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem a finalidade de examinar o potencial da Técnica das Integrais Acopladas (CIEA) através das aproximações integrais de Hermite (HERMITE, 1878) que foi empregada na solução das equações do modelo comparando a solução encontrada com os resultados experimentais de extração de metais obtidos por KOLEV *et al.* (2000), WANG *et al.* (2000) e ARGIROPOULOS *et al.* (1998), com os resultados obtidos por CARDOSO *et al.* (2008) e também com os obtidos por CARDOSO (2007) para o mesmo problema físico.

CARDOSO *et al.* (2008) realizaram um estudo de modelagem e simulação computacional da extração do metal ouro, Au (III), por membrana líquida suportada de Aliquat 336 suportada em PVC. Nesse estudo, o modelo proposto foi solucionado empregando a GITT.

A principal contribuição desse estudo advém da simulação computacional do processo de transferência de massa em membrana polimérica, pois poderá ser uma ferramenta alternativa, que tem a finalidade de determinar padrões de testes de transferência de massa em escala de tempo reduzida quando comparado aos procedimentos experimentais ou como um complemento às experiências de bancada em laboratório. Também como uma ferramenta alternativa de cálculo de parâmetros físicos do processo de extração de metais em membrana plana polimérica com modelamento matemático semelhante ao problema físico do presente trabalho. E finalmente validar os códigos computacionais desenvolvidos pelo presente estudo no caso de problemas de difusão não linear.

## 4.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

### 4.2.1 - Formulação matemática do problema físico de separação de metais

Um processo típico com membrana polimérica é semelhante à Figura 3.1 mostrada no Capítulo 3, no qual é assumido que o primeiro compartimento da célula de extração apresenta uma solução ácida concentrada em metais de interesse em ácido clorídrico (HCl), ( $C_{B1}$ ), no segundo compartimento há uma solução diluída dos metais de interesse em presença de HCl ( $C_{B2}$ ). A composição da membrana polimérica consiste de uma mistura de Aliquat 336 e PVC. No presente modelo também foram assumidas as hipóteses citadas no capítulo 3.

A modelagem matemática deste processo foi a mesma utilizada no Capítulo 3. A difusão na membrana se dá através de um filme fino como esquematizada na Figura 3.2 apresentada no capítulo 3. Em cada lado do filme há uma solução bem misturada de um soluto. Ambas as soluções são diluídas. O soluto se difunde através da membrana da solução mais concentrada, localizada em  $x = 0$  para a solução menos concentrada, localizada em  $x = \delta$ .

Conforme CARDOSO (2007), as equações de difusão transiente e adimensionais das espécies  $A_{(me)}$  e  $AB_{(me)}$  na membrana e suas respectivas condições iniciais e de contorno são:

$$\frac{\partial \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad \frac{\partial \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \tau} = \xi \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0$$
$$\theta_A(\eta, 0) = 1; \quad \theta_{AB}(\eta, 0) = 0 \quad (4.1.a-d)$$

- em  $\eta = 0$  (superfície de esgotamento):

$$\frac{\partial \theta_A(0, \tau)}{\partial \eta} = f_1(0, \tau); \quad \frac{\partial \theta_{AB}(0, \tau)}{\partial \eta} = f_2(0, \tau) \quad (4.2.a,b)$$

- em  $\eta = 1$  (superfície de enriquecimento):

$$\frac{\partial \theta_A(1, \tau)}{\partial \eta} = f_3(1, \tau); \quad \frac{\partial \theta_{AB}(1, \tau)}{\partial \eta} = f_4(1, \tau) \quad (4.2.c,d)$$

onde  $f_1(0, \tau)$ ,  $f_2(0, \tau)$ ,  $f_3(1, \tau)$  e  $f_4(1, \tau)$  são definidos como:

$$f_1(0, \tau) = \gamma_1 \beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m - \gamma_1 \theta_{AB}(0, \tau) \quad (4.3.a)$$

$$f_2(0, \tau) = \frac{1}{\xi} \left\{ \gamma_1 \theta_{AB}(0, \tau) - \gamma_1 \beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m \right\} \quad (4.3.b)$$

$$f_3(1, \tau) = \gamma_2 \theta_{AB}(1, \tau) - \gamma_2 \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m \quad (4.3.c)$$

$$f_4(1, \tau) = \frac{1}{\xi} \left\{ \gamma_2 \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m - \gamma_2 \theta_{AB}(1, \tau) \right\} \quad (4.3.d)$$

Para a adimensionalização das equações de difusão, das condições iniciais e das condições de contorno para as espécies  $A_{(me)}$  e  $AB_{(me)}$  utilizaram-se os grupos adimensionais empregados no Capítulo 3.

Resultando também nas seguintes equações cinéticas adimensionalizadas nas células de esgotamento e enriquecimento para o metal  $B_{(aq)}$  (CARDOSO, 2007):

- em  $\eta = 0$  (superfície de esgotamento):

$$\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_1 \beta_1 \theta_{B1}(\tau) [\theta_A(0, \tau)]^m + \theta_{AB}(0, \tau); \quad \theta_{B1}(0) = 1 \quad (4.4.a,b)$$

- em  $\eta = 1$  (superfície de enriquecimento):

$$\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = \alpha_2 \theta_{AB}(1, \tau) - \alpha_2 \beta_2 \theta_{B2}(\tau) [\theta_A(1, \tau)]^m; \quad \theta_{B2}(0) = 0 \quad (4.5.a,b)$$

Para se obter os potenciais  $\theta_{B1}(\tau)$  e  $\theta_{B2}(\tau)$  pela solução das Eqs. (4.4-5) também será necessário calcular os potenciais  $\theta_A(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AB}(\eta, \tau)$ , que serão obtidos pela solução das Eqs. (4.1-2) acopladas com as Eqs. (4.4-5) empregando a Técnica das Integrais Acopladas (CIEA) utilizando as aproximações integrais de Hermite (Hermite, 1878).

## 4.2.2 - Metodologia de solução

### 4.2.2.1 - Integrais de Hermite

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

(COTTA e MIKHAILOV, 1997).

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

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx = \sum_{v=0}^{\alpha} C_v y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} D_v y_i^{(v)} \quad (4.6.a)$$

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

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

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} y(x) dx = \sum_{v=0}^{\alpha} C_v(\alpha, \beta) h_i^{v+1} y_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\beta} C_v(\beta, \alpha) (-1)^v h_i^{v+1} y_i^{(v)} + O(h_i^{\alpha+\beta+3}) \quad (4.6.b)$$

onde

$$h_i = x_i - x_{i-1} \quad (4.6.c)$$

$$C_v(\alpha, \beta) = \frac{(\alpha + 1)! (\alpha + \beta + 1 - v)!}{(v + 1)! (\alpha - v)! (\alpha + \beta + 2)!} \quad (4.6.d)$$

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

Assim, o presente estudo formaliza as idéias da chamada técnica das Integrais Acopladas (CIEA) na formulação do problema de difusão em membrana polimérica líquida empregada na extração de metais de interesse.

Com o objetivo de encontrar soluções mais fáceis, as integrais de Hermite são aproximações que permitem obter soluções em termos de concentração de parâmetros para as

equações diferenciais. Para tal finalidade usualmente se considera as seguintes fórmulas de Hermite (HERMITE, 1878) para as integrais:

$$H_{0,0} = \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)] \quad (4.6.e)$$

$$H_{0,1} = \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{3} [f(0) + 2f(h)] - \frac{h^2}{6} f'(h) \quad (4.6.f)$$

$$H_{1,1} = \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)] + \frac{h^2}{12} (f'(0) - f'(h)) \quad (4.6.g)$$

Com a finalidade de tornar mais fácil a solução, foi necessário concentrar os potenciais. Assim se retirou a dependência dos potenciais em relação à variável espacial  $\eta$  aplicando a definição de potenciais médios para as espécies  $\theta_A(\eta, \tau)$  e  $\theta_{AmB}(\eta, \tau)$ , obtendo-se assim potenciais concentrados na variável espacial  $\tau$ , tais como:

$$\tilde{\theta}_A(\tau) = \frac{\int_0^1 \theta_A(\eta, \tau) d\eta}{\int_0^1 d\eta}; \quad \tilde{\theta}_{AB}(\tau) = \frac{\int_0^1 \theta_{AB}(\eta, \tau) d\eta}{\int_0^1 d\eta} \quad (4.7.a,b)$$

A definição acima de potencial médio deve ser aplicada nas equações diferenciais parciais, Eqs. (4.1-2). Para tal propósito operam-se as Eqs. (4.1-2) através de uma integração no domínio espacial  $\eta$ , definido em  $[0,1]$ , e adotando a seguinte consideração:

$$\theta_A(0, \tau) \equiv \theta_{A0}(\tau); \quad \theta_{AB}(0, \tau) \equiv \theta_{AB0}(\tau); \quad \theta_A(1, \tau) \equiv \theta_{A1}(\tau); \quad \theta_{AB}(1, \tau) \equiv \theta_{AB1}(\tau) \quad (4.8.a-d)$$

então fica da seguinte forma o problema:

$$\frac{d\tilde{\theta}_A(\tau)}{d\tau} = \tilde{f}_3(\tau) - \tilde{f}_1(\tau); \quad \frac{d\tilde{\theta}_{AB}(\tau)}{d\tau} = \tilde{f}_4(\tau) - \tilde{f}_2(\tau) \quad (4.9.a,b)$$

$$\frac{d\theta_{B1}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_1 \beta_1 [\theta_{A0}(\tau)]^m \theta_{B1}(\tau) + \alpha_1 \theta_{AB0}(\tau) \quad (4.9.c)$$

$$\frac{d\theta_{B2}(\tau)}{d\tau} = -\alpha_2 \beta_2 [\theta_{A1}(\tau)]^m \theta_{B2}(\tau) + \alpha_2 \theta_{AB1}(\tau) \quad (4.9.d)$$

e com as seguintes condições iniciais além das condições Eq. (4.4.b) e Eq.(4.5.b):

$$\tilde{\theta}_A(0) = 1; \tilde{\theta}_{AB}(0) = 0 \quad (4.10.a,b)$$

onde foi feita a consideração que  $\tilde{f}_i(\tau) \cong \int_0^1 f_i(\eta, \tau) d\eta$  com  $i=1,2,3$  e  $4$ .

Para encontrar a solução das Eqs. (4.9.a-d) torna-se necessário encontrar relações entre os potenciais  $\theta_{A0}(\tau)$ ,  $\theta_{AB0}(\tau)$ ,  $\theta_{A1}(\tau)$  e  $\theta_{AB1}(\tau)$ , que serão obtidas através das aproximações integrais de Hermite (HERMITE, 1878).

#### 4.2.2.2 - Aproximação Clássica

Com o propósito de tornar mais simplificada a solução das equações diferenciais, assume-se a hipótese de que a concentração de Aliquat 336 e da espécie complexa no interior da membrana não variam significativamente ao longo do comprimento da membrana, devido a espessura da membrana ser da ordem de micrômetros, fazendo assim a seguinte aproximação:

$$\theta_{A0}(\tau) \cong \tilde{\theta}_A(\tau); \theta_{AB1}(\tau) = \tilde{\theta}_{AB}(\tau) \quad (4.11.a,b)$$

Com a finalidade de encontrar relações entre os potenciais  $\theta_{A0}(\tau)$ ,  $\theta_{AB0}(\tau)$ ,  $\theta_{A1}(\tau)$  e  $\theta_{AB1}(\tau)$ , emprega-se a definição das Aproximações de Hermite  $H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}$  e  $H_{1,1}$ , dada pelas Eqs. (4.6.e-g) respectivamente, que são aplicadas em  $\theta$ , ou seja, nos potenciais e em  $\frac{\partial \theta}{\partial \eta}$ , isto é, nos fluxos, tanto para a espécie  $A_{(me)}$  como para a espécie  $AB_{(me)}$ :

#### 4.2.2.3 - Aproximação $H_{0,0}$

-nos potenciais:

$$2\tilde{\theta}_A(\tau) = [\theta_{A0}(\tau) + \theta_{A1}(\tau)]; \quad 2\tilde{\theta}_{AB}(\tau) = [\theta_{AB0}(\tau) + \theta_{AB1}(\tau)] \quad (4.12.a,b)$$

-nos fluxos:

$$2[\theta_{A1}(\tau) - \theta_{A0}(\tau)] = [\tilde{f}_1(\tau) + \tilde{f}_3(\tau)]; \quad 2[\theta_{AB1}(\tau) - \theta_{AB0}(\tau)] = [\tilde{f}_2(\tau) + \tilde{f}_4(\tau)] \quad (4.12.c,d)$$

#### 4.2.2.4 - Aproximação $H_{0,1}$

-nos potenciais:



$$6\tilde{\theta}_A(\tau) = 2[\theta_{A0}(\tau) + 2\theta_{A1}(\tau)] - \tilde{f}_3(\tau); \quad 6\tilde{\theta}_{AB}(\tau) = 2[\theta_{AB0}(\tau) + 2\theta_{AB1}(\tau)] - \tilde{f}_4(\tau) \quad (4.13.a,b)$$

-nos fluxos:

$$\begin{aligned} 6[\theta_{A1}(\tau) - \theta_{A0}(\tau)] &= 2[\tilde{f}_1(\tau) + 2\tilde{f}_3(\tau)] - \frac{d\theta_{A0}(\tau)}{d\tau} \\ 6[\theta_{AB1}(\tau) - \theta_{AB0}(\tau)] &= 2[\tilde{f}_2(\tau) + 2\tilde{f}_4(\tau)] - \frac{1}{\xi} \frac{d\theta_{AB0}(\tau)}{d\tau} \end{aligned} \quad (4.13.c,d)$$

onde foi considerado que  $\left. \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \cong \frac{d\theta_{A0}(\tau)}{d\tau}$  e  $\left. \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} \cong \frac{1}{\xi} \frac{d\theta_{AB0}(\tau)}{d\tau}$ .

#### 4.2.2.5 - Aproximação $H_{1,1}$

-nos potenciais

$$\begin{aligned} 12\tilde{\theta}_A(\tau) &= 6[\theta_{A0}(\tau) + \theta_{A1}(\tau)] + [\tilde{f}_1(\tau) - \tilde{f}_3(\tau)] \\ 12\tilde{\theta}_{AB}(\tau) &= 6[\theta_{AB0}(\tau) + \theta_{AB1}(\tau)] + [\tilde{f}_2(\tau) - \tilde{f}_4(\tau)] \end{aligned} \quad (4.14.a,b)$$

-nos fluxos

$$\begin{aligned} 12[\theta_{A1}(\tau) - \theta_{A0}(\tau)] &= 6[\theta_{A0}(\tau) + \theta_{A1}(\tau)] + \left[ \frac{d\theta_{A0}(\tau)}{d\tau} - \frac{d\theta_{A1}(\tau)}{d\tau} \right] \\ 12[\theta_{AB1}(\tau) - \theta_{AB0}(\tau)] &= 6[\theta_{AB0}(\tau) + \theta_{AB1}(\tau)] + \frac{1}{\xi} \left[ \frac{d\theta_{AB0}(\tau)}{d\tau} - \frac{d\theta_{AB1}(\tau)}{d\tau} \right] \end{aligned} \quad (4.14.c,d)$$

onde foi considerado que  $\left. \frac{\partial^2 \theta_A(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=1} \cong \frac{d\theta_{A1}(\tau)}{d\tau}$  e  $\left. \frac{\partial^2 \theta_{AB}(\eta, \tau)}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=1} \cong \frac{1}{\xi} \frac{d\theta_{AB1}(\tau)}{d\tau}$ .

Portanto, foi desenvolvido um código em linguagem de programação FORTRAN 90/95. A rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) foi utilizada conjuntamente com a rotina DNEQNF da biblioteca do IMSL (1991) para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias e do sistema não linear de equações, respectivamente, resultante da aplicação das aproximações de Hermite  $H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}$  e  $H_{1,1}$  nas equações do modelo físico de separação de metais.

Para a obtenção dos resultados foi utilizada uma plataforma computacional Intel (R) Core (TM) 2 Duo - 2.20GHz do Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos da

FEQ-ITEC/UFPA através de um algoritmo numérico para o problema de valor inicial, Eqs. (4.9.a-d) empregando a sub-rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) com tolerância de cálculo de  $1 \times 10^{-8}$  definida pelo usuário. Entretanto, a solução dos potenciais  $\theta_{A0}(\tau)$ ,  $\theta_{AB0}(\tau)$ ,  $\theta_{A1}(\tau)$  e  $\theta_{AB1}(\tau)$  foi obtida através da combinação das aproximações de Hermite para os potenciais e fluxos na forma apresentada na Tabela 4.1 abaixo, com o objetivo de obter um sistema de 4 equações que relacionem os potenciais  $\theta_{A0}(\tau)$ ,  $\theta_{AB0}(\tau)$ ,  $\theta_{A1}(\tau)$  e  $\theta_{AB1}(\tau)$  para cada combinação de aproximação de Hermite. O sistema resultante de cada combinação foi solucionado empregando a rotina DNEQNF da biblioteca do IMSL (1991), que é apropriada para a solução de sistema de equações não lineares, assim essa rotina foi utilizada na solução do sistema de equações resultantes das combinações de equações apresentadas na Tabela 4.1 com tolerância de  $1 \times 10^{-8}$  definida pelo usuário.

**Tabela 4.1** - Combinações de aproximações de Hermite para o potencial e fluxo.

No potencial	No fluxo	Equações
$H_{0,0}$	$H_{0,0}$	4.12a-d
$H_{0,1}$	$H_{0,0}$	4.13a,b - 4.12c,d
$H_{1,1}$	$H_{0,0}$	4.14a,b - 4.12c,d
Aprox. Clássica	-----	4.11a,b - 4.12c,d

### 4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resultados numéricos para a distribuição da concentração para os casos de cinéticas de reação de primeira ordem ( $m=1$ ) [análises do Cd (II) e do Au (III)] e de segunda ordem ( $m=2$ ) [análise do Pd (II)] foram obtidos ao longo do tempo e nas posições de interface.

#### 4.3.1 - Cádmio – Cd (II)

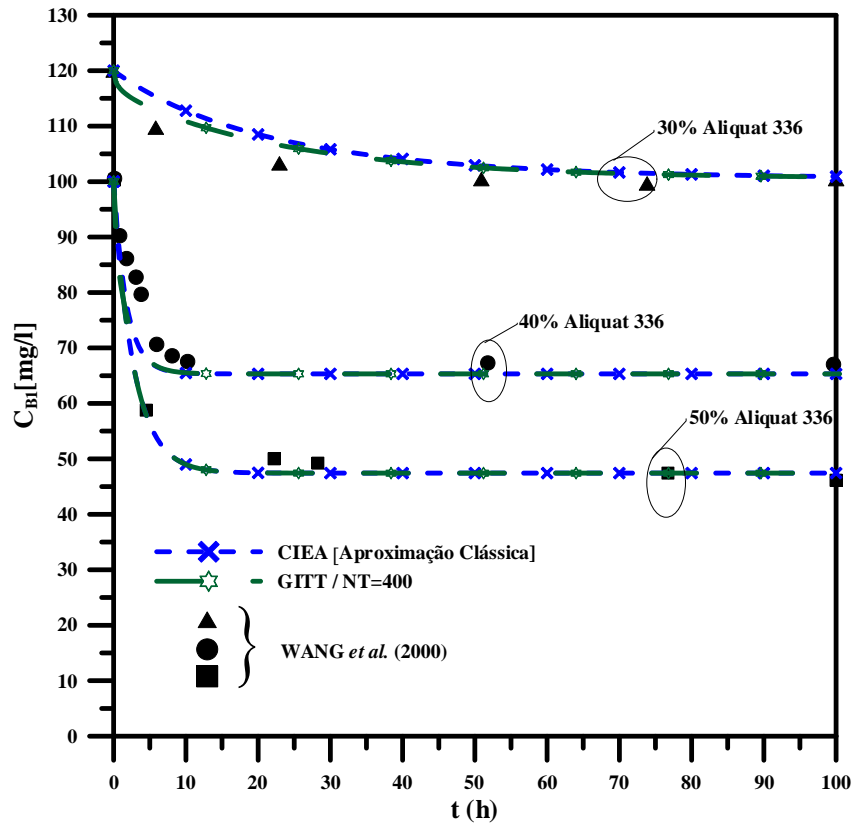
Para a análise da simulação da influência da composição e da espessura da membrana, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os resultados apresentados na Tabela 4.2. O cálculo da composição da membrana foi baseado nos dados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998). Assim, conforme WANG *et al.* (2000), a cinética de extração para o metal cádmio, Cd (II), obedece a uma lei de reação de primeira ordem ( $m=1$ ).

**Tabela 4.2** - Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional do Cd (II).

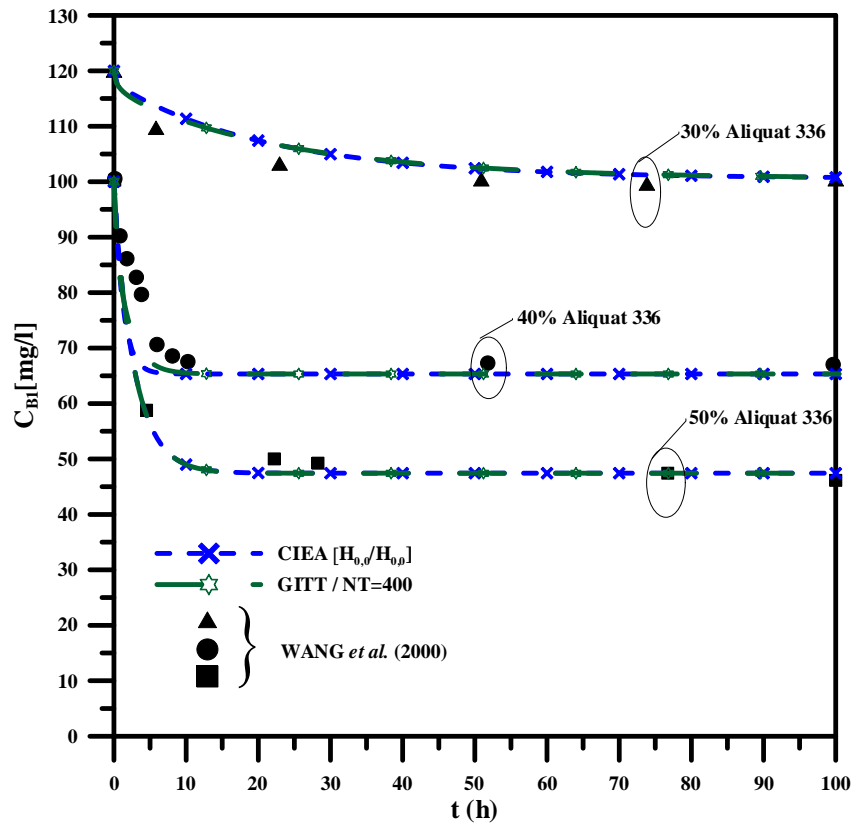
$D_A$ ( $m^2/s$ )	$D_{AB}$ ( $m^2/s$ )	$K_{b1}$ ( $m/s$ )	$K_{b2}$ ( $m/s$ )	$K_{f1}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^4/mol.s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	L (m)	$C_{A0}$ (g/g)	$C_{B0}$ (mg/l)
$1 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,1 \times K_{b1}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{f1}$	81,7	0,1	30%	120
$9 \times 10^{-12}$	$1 \times D_A$	$7 \times 10^{-9}$	$0,1 \times K_{b1}$	$9,99 \times 10^{-10}$	$0,1 \times K_{f1}$	279	0,1	30%	100
$8,2 \times 10^{-13}$	$1 \times D_A$	$5 \times 10^{-7}$	$10^{-4} \times K_{b1}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$0,1 \times K_{f1}$	138	0,1	40%	100
$3,85 \times 10^{-11}$	$1 \times D_A$	$1,5 \times 10^{-7}$	$1 \times K_{b1}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times K_{f1}$	133	0,1	50%	100

As Figuras 4.1.a-d e 4.2.a-d apresentam uma análise comparativa entre a solução obtida pela CIEA através de aproximações de Hermite (Hermite, 1878) do presente trabalho e a solução obtida pela GITT apresentada no Capítulo 3 para o mesmo problema físico. Foram utilizados os resultados obtidos na solução pela GITT com número de termos no somatório  $NT = 400$ . Observa-se nessas figuras que houve uma excelente concordância entre os dois conjuntos de resultados, validando dessa forma os códigos computacionais desenvolvidos no presente trabalho. Com exceção do caso de membrana com espessura de 81,7  $\mu m$ , isso se explica pela limitação de solução da técnica CIEA conforme o valor de  $\alpha_1$ , que nesse caso conforme valor apresentado na Tabela 4.3, apresenta o maior valor entre os casos de extração apresentados nessa Tabela 4.3.

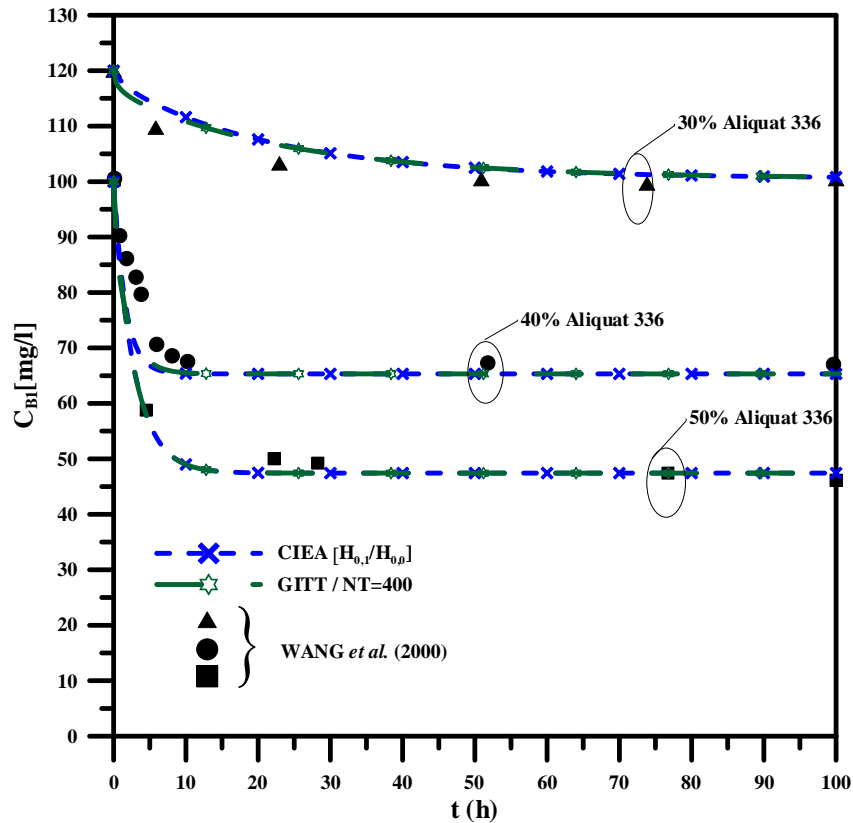
É observado das Figuras 4.1.a-d e 4.2.a-d que todas as aproximações de Hermite conduzidas no presente estudo conduziram para um excelente ajuste com os resultados obtidos pela GITT e uma concordância razoável com os experimentais obtidos por WANG *et al.* (2000). Para membrana com espessura igual a 81,7  $\mu m$  as combinações de aproximações de Hermite conduziram para bons resultados que mostraram excelentes ajustes com os resultados pela GITT e WANG *et al.* (2000), com exceção dos resultados pela aproximação clássica para esse caso, que apresentou um desvio um pouco maior nos resultados nas primeiras 20 horas de extração. Isso se explica pelo fato que a técnica apresentada no presente capítulo não é recomendada para ser utilizada em casos de membrana com valores elevados do grupo  $\alpha_1$ .



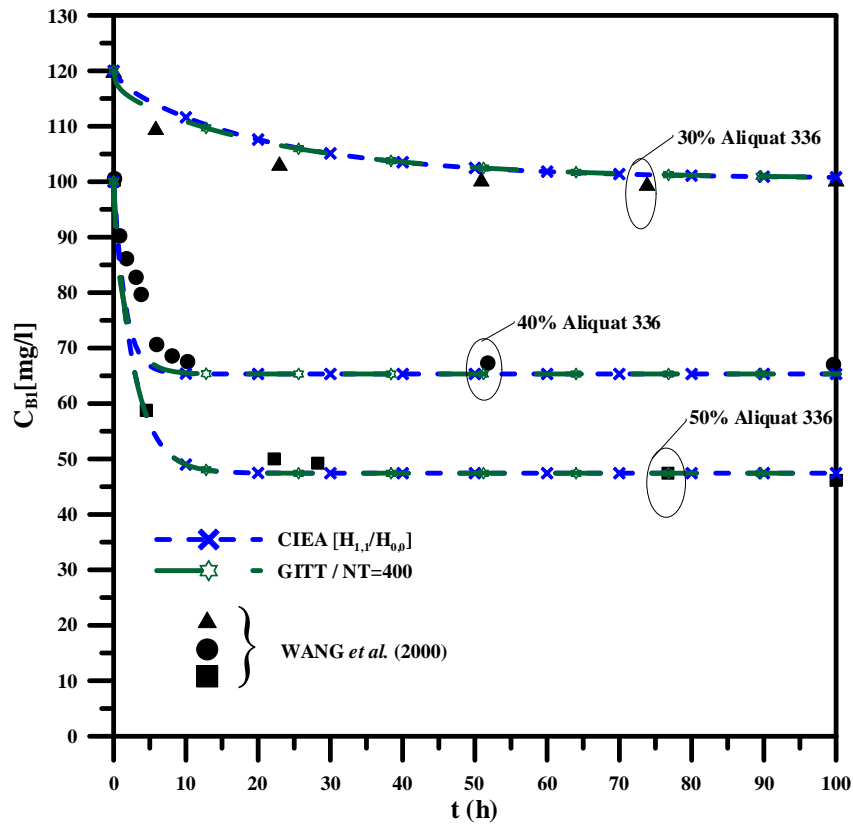
**Figura 4.1.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



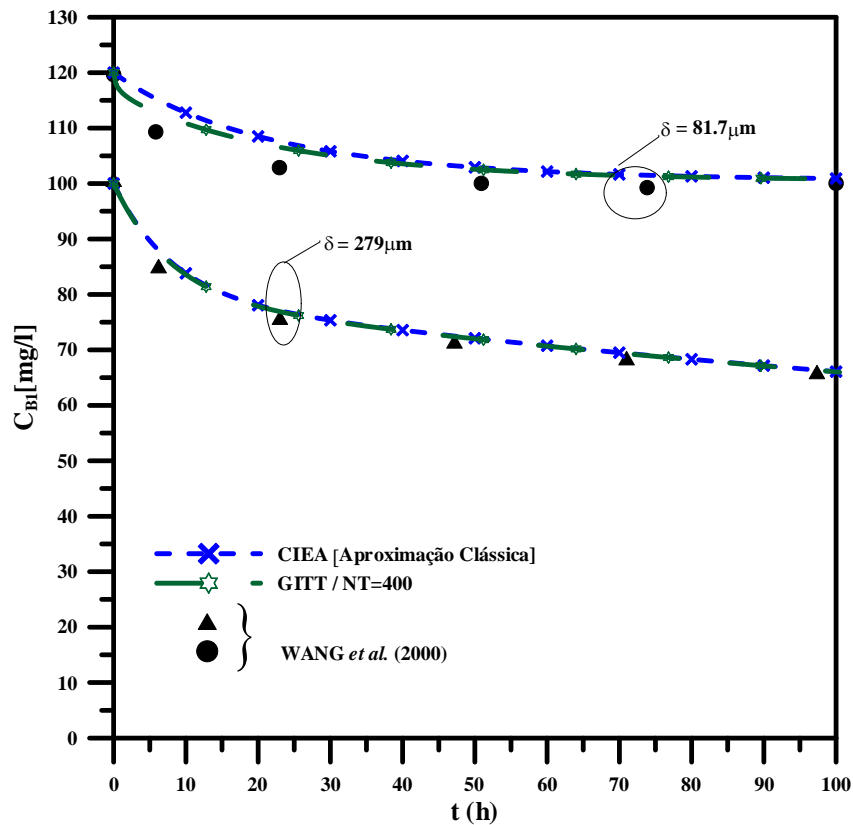
**Figura 4.1.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



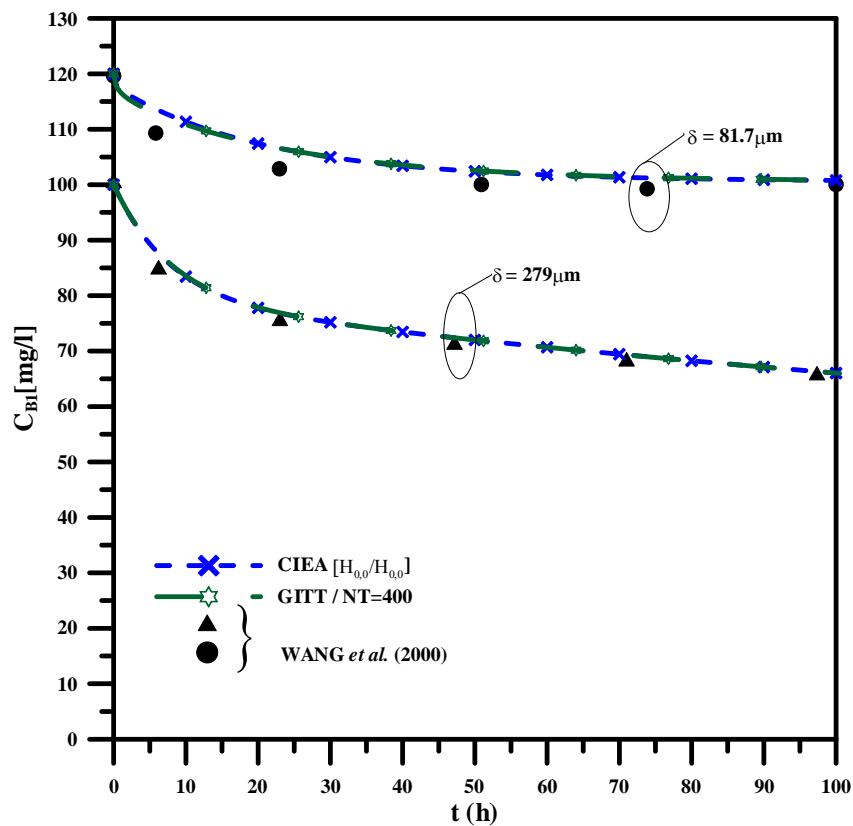
**Figura 4.1.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,1}/H_{0,0}]$  e GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



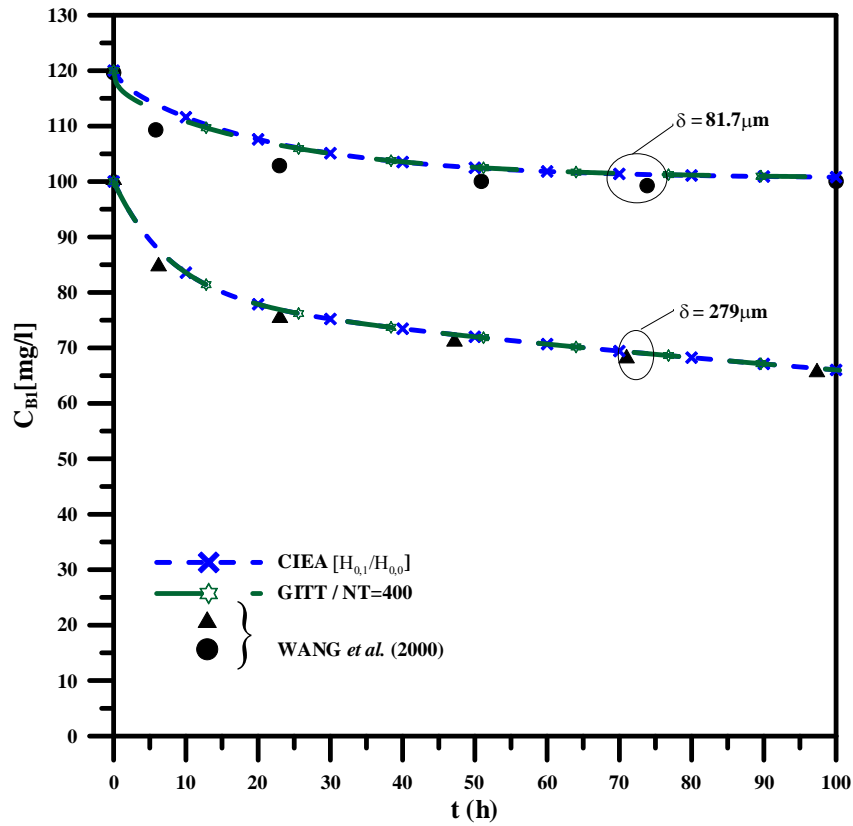
**Figura 4.1.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{1,1}/H_{0,0}]$  e com GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



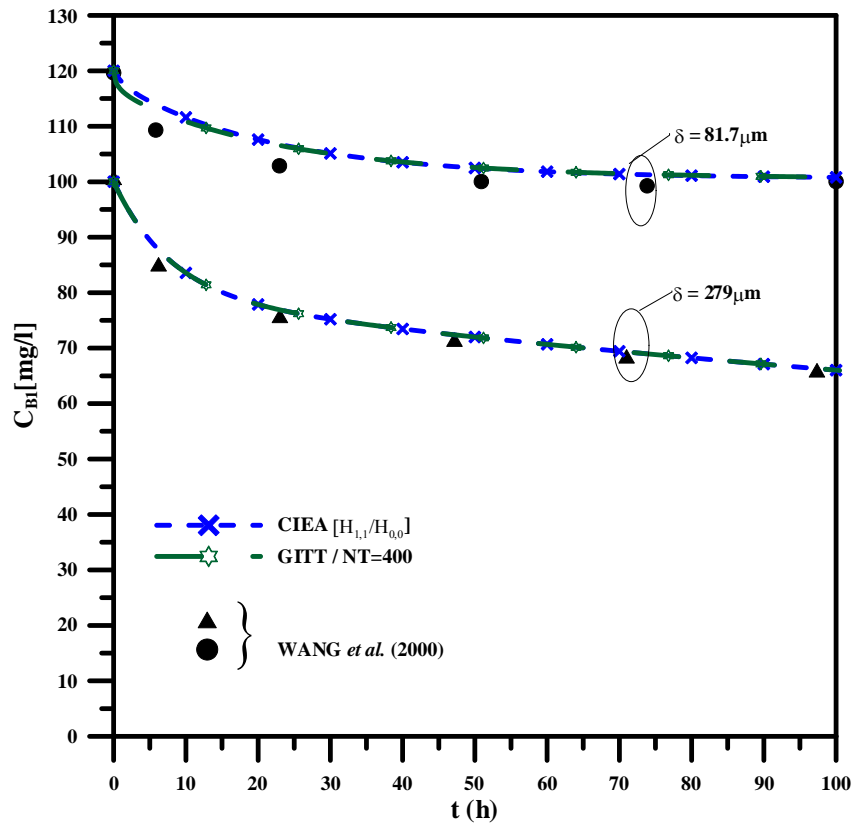
**Figura 4.2.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.



**Figura 4.2.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.



**Figura 4.2.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,1}/H_{0,0}]$  com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.



**Figura 4.2.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{1,1}/H_{0,0}]$  com a GITT para a análise da influência da espessura da membrana.

A Tabela 4.3 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente estudo através das soluções obtidas pelas aproximações de Hermite com os alcançados pela GITT no Capítulo 3 para as mesmas análises de extração de cádmio em membrana líquida polimérica. Nessa tabela é mostrado o desvio relativo ( $\epsilon$ ) entre as duas soluções, e observa-se que as combinações de aproximação  $H_{0,1}/H_{0,0}$  e  $H_{1,1}/H_{0,0}$  foram as que melhor conduziram para resultados satisfatórios. Os casos de extração de Cd (II) com membranas de espessura igual a 81,7  $\mu\text{m}$  e 138  $\mu\text{m}$  nas primeiras 20 h de extração não apresentaram resultados satisfatórios para nenhuma combinação de aproximação de Hermite empregada no presente estudo, isso se explica pelo valor do número adimensional  $\alpha_1$ , para esses dois casos, apresentarem esse valor elevado. Então esse fato leva-nos a concluir que esse número adimensional  $\alpha_1$  apresenta influência significativa sobre a capacidade de solução pelas aproximações de Hermite para o problema físico de separação de metais apresentado no presente estudo.

**Tabela 4.3** - Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com a GITT para  $\eta = 0$  (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Cd (II).

Membrana	t (h)	$\theta_{B1}(\tau)$								
		Aprox. Clássica	$\epsilon$ (%)	$H_{0,0}/H_{0,0}$	$\epsilon$ (%)	$H_{0,1}/H_{0,0}$	$\epsilon$ (%)	$H_{1,1}/H_{0,0}$	$\epsilon$ (%)	GITT
30% Aliquat 336 $\delta = 81,7\mu\text{m}$ $\alpha_1 = 578,745$	0,32	0,99728	1,51	0,97983	0,26	0,99429	1,21	0,99429	1,21	0,98242
	3,20	0,97686	2,36	0,96152	0,76	0,96524	1,15	0,96524	1,15	0,95431
	32,00	0,87839	0,67	0,87167	0,10	0,87274	0,02	0,87274	0,02	0,87257
	99,84	0,84088	0,07	0,83984	0,06	0,83994	0,04	0,83994	0,04	0,84031
30% Aliquat 336 $\delta = 279\mu\text{m}$ $\alpha_1 = 0,5726$	0,32	0,99143	0,05	0,99105	0,01	0,99122	0,02	0,99122	0,02	0,99097
	3,20	0,92730	0,18	0,92463	0,10	0,92576	0,02	0,92576	0,02	0,92560
	32,00	0,74948	0,17	0,74801	0,03	0,74821	0,00	0,74821	0,00	0,74822
	99,84	0,66101	0,08	0,66055	0,01	0,66048	0,00	0,66048	0,00	0,66048
40% Aliquat 336 $\delta = 138\mu\text{m}$ $\alpha_1 = 138,045$	0,32	0,94105	5,95	0,91934	3,50	0,93717	5,51	0,93717	5,51	0,88822
	3,20	0,71077	0,53	0,67747	4,18	0,69936	1,08	0,69936	1,08	0,70699
	32,00	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329
	99,84	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329	0,00	0,65329
50% Aliquat 336 $\delta = 133\mu\text{m}$ $\alpha_1 = 0,9710$	0,32	0,92698	0,41	0,92307	0,01	0,92347	0,03	0,92347	0,03	0,92317
	3,20	0,63957	0,07	0,63912	0,00	0,63913	0,00	0,63913	0,00	0,63914
	32,00	0,47437	0,00	0,47437	0,00	0,47437	0,00	0,47437	0,00	0,47437
	99,84	0,47436	0,00	0,47436	0,00	0,47436	0,00	0,47436	0,00	0,47436

$$\epsilon = \frac{\theta_{\text{aprox. Hermite}} - \theta_{\text{GITT}}}{\theta_{\text{GITT}}} \times 100\%$$



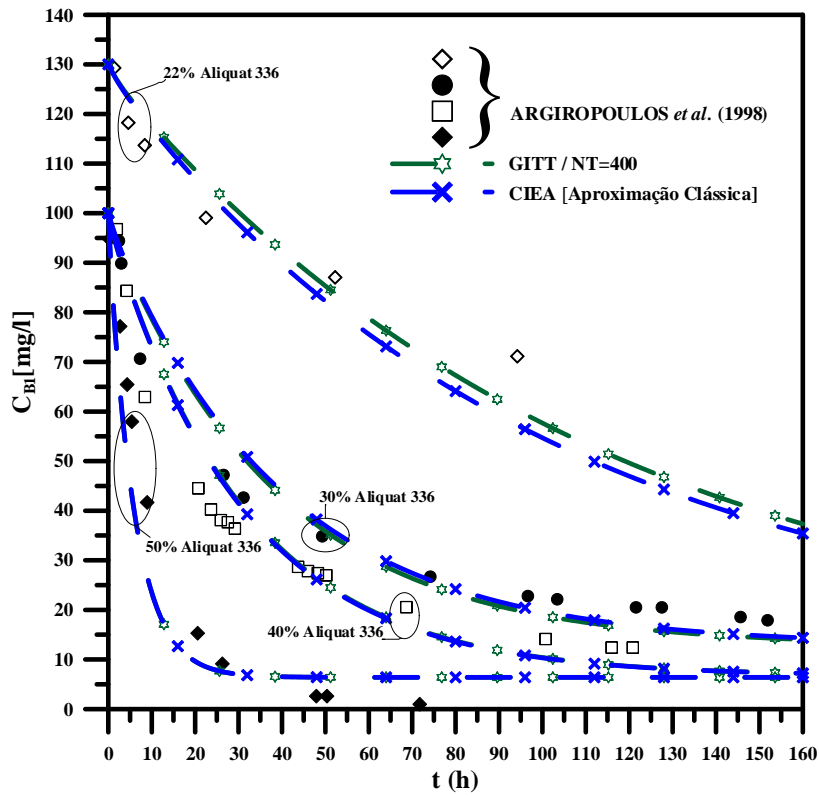
### 4.3.2 - Ouro – Au (III)

Resultados numéricos para a distribuição de concentração de Au (III) foram obtidos a fim de se analisar a influência da composição e da seletividade da membrana na presença de outros metais, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos. Para esse propósito, foram utilizados os resultados apresentados na Tabela 4.4. Similarmente à análise para o metal cádmio, Cd (II), de acordo com ARGIROPOULOS *et al.* (1998), a cinética de extração para o metal de Au (III) obedece também uma lei de reação de primeira ordem ( $m=1$ ). A difusividade  $D_{AB}$  para a análise do Au (III) assumiu valores  $1xD_A$  em todas as simulações utilizadas.

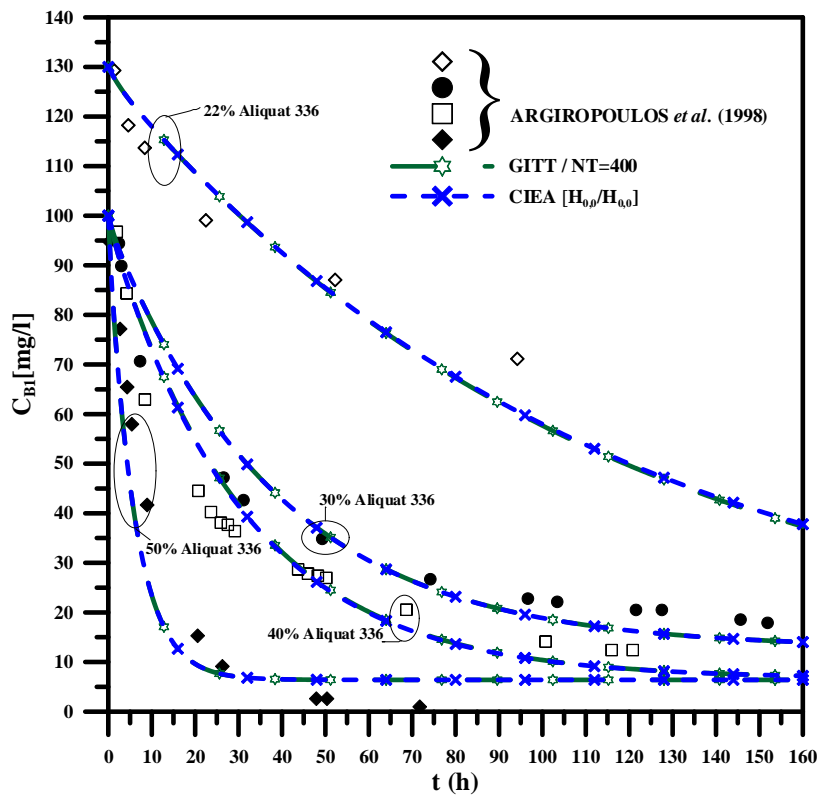
**Tabela 4.4** - Parâmetros físico-químicos para a simulação computacional da extração de Au (III).

$D_A$ ( $m^2/s$ )	$K_{b1}$ ( $m/s$ )	$K_{b2}$ ( $m/s$ )	$K_{f1}$ ( $m^4/mol.s$ )	$K_{f2}$ ( $m^4/mol.s$ )	$\delta$ ( $\mu m$ )	L (m)	$C_{A0}$ ( $g/g$ )	$C_{B0}$ ( $mg/l$ )	HCl (M)
$2,6 \times 10^{-14}$	$8,5 \times 10^{-11}$	$10xK_{b1}$	$6,35 \times 10^{-10}$	$1xK_{f1}$	13	0,1	22%	130	2,5
$8,5 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-10}$	$1,72 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-9}$	$1xK_{f1}$	14	0,1	30%	100	2,5
$4,5 \times 10^{-12}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$13xK_{b1}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$1xK_{f1}$	13,5	0,1	40%	100	2,5
$2,5 \times 10^{-10}$	$4,6 \times 10^{-10}$	$13xK_{b1}$	$5 \times 10^{-9}$	$1xK_{f1}$	16	0,1	50%	100	2,5
$1,07 \times 10^{-15}$	$5 \times 10^{-13}$	$1xK_{b1}$	$3 \times 10^{-10}$	$2,55 \times 10^{-13}$	16	0,1	50%	100	0,5
$2,5 \times 10^{-12}$	$3 \times 10^{-10}$	$2,25 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$0,1xK_{f1}$	16	0,1	50%	100	2,5

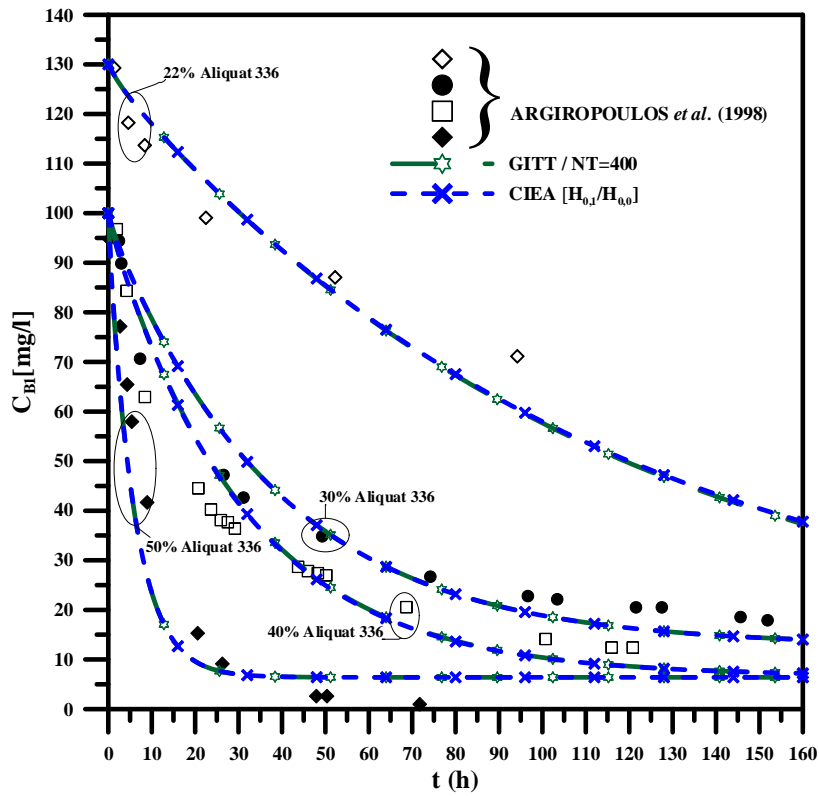
As Figuras 4.3.a-d ilustram a influência da composição de membrana para a extração de Au (III). Observa-se que a extração é mais eficiente quando são utilizados maiores quantidades de Aliquat 336. Para o caso de membrana com 50% em Aliquat 336, mais de 80% do Au (III) presente na solução de esgotamento é extraído depois de 50 horas de tempo de contato da solução com a membrana. Também, nessas figuras, está apresentada uma comparação dos resultados presentes obtidos com a CIEA, com os resultados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998), com os resultados simulados obtidos pela GITT no Capítulo 3 para o mesmo problema físico, demonstrando uma boa concordância entre os conjuntos de resultados. Neste ponto também, o comportamento da concentração de Aliquat 336 no processo de extração pode ser explicado pelo princípio de L'Chatelier, desde que da Eq. (4.1.a) pode-se notar que um aumento na concentração do Aliquat 336 promove o deslocamento de equilíbrio para a formação do complexo metálico  $[AmB]_{(me)}$  na membrana. Para membrana com concentração em 22% de Aliquat 336 as combinações de aproximações de Hermite conduziram para bons resultados que mostraram excelentes ajustes com os resultados pela GITT e WANG *et al.* (2000), com exceção dos resultados pela aproximação clássica para esse caso, que apresentou um desvio maior nos resultados nas 160 horas de extração.



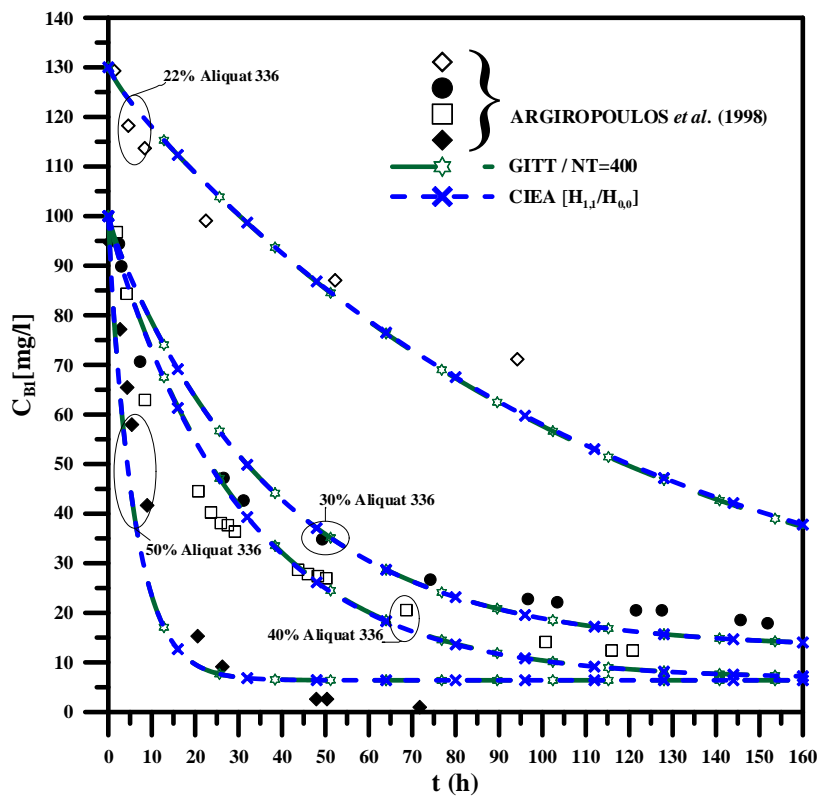
**Figura 4.3.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



**Figura 4.3.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ], com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



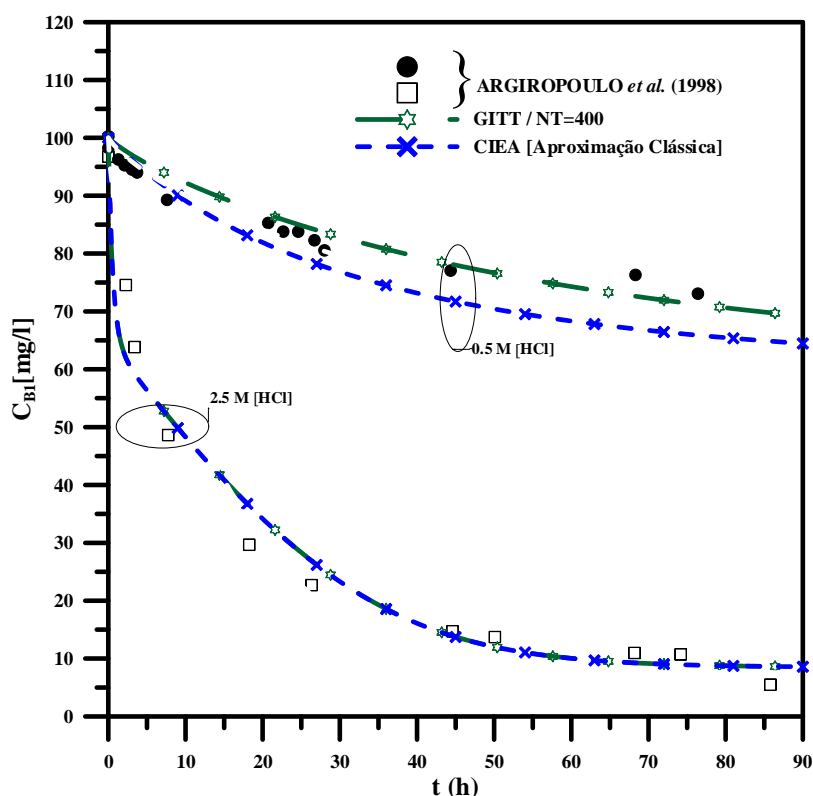
**Figura 4.3.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,1}/H_{0,0}]$ , com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



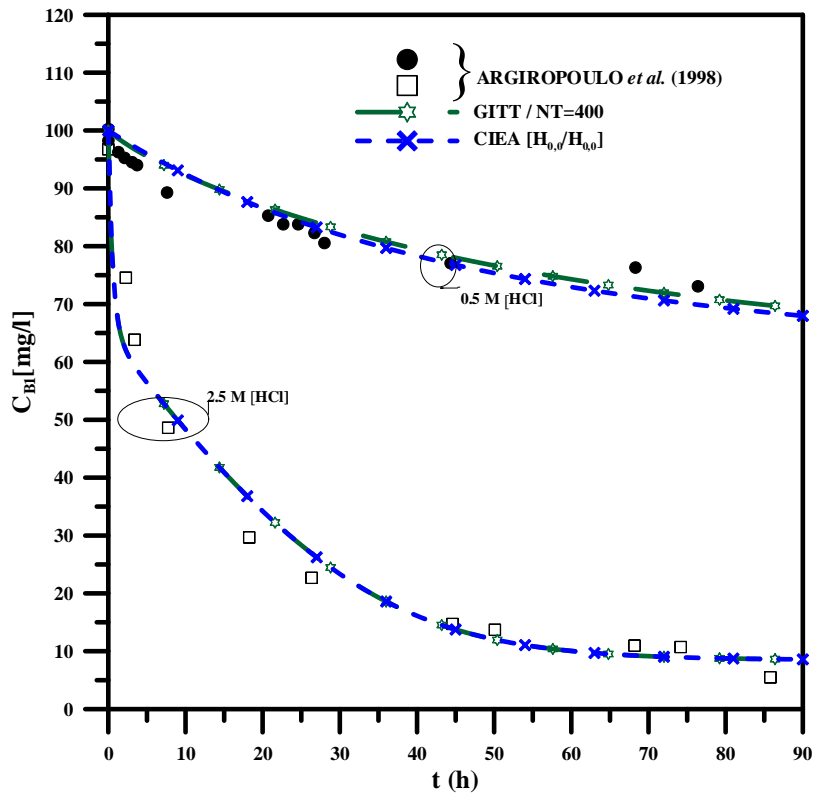
**Figura 4.3.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{1,1}/H_{0,0}]$ , com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.

Das Figuras 4.3.a-d observa-se que o melhor ajuste entre as soluções obtidas pela GITT, e com os dados experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998) com as soluções obtidas no presente estudo pela metodologia das Integrais Acopladas CIEA, foram as obtidas pelas combinações de aproximações de Hermite  $H_{0,0}/H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}/H_{0,0}$  e  $H_{1,1}/H_{0,0}$  apresentadas nas Figuras 4.3.b-d. A solução obtida pela Aproximação Clássica apresentada na Figura 4.3.a não conduziu para bons resultados para o caso de extração do metal Au (III) com membrana de concentração 22% em Aliquat 336.

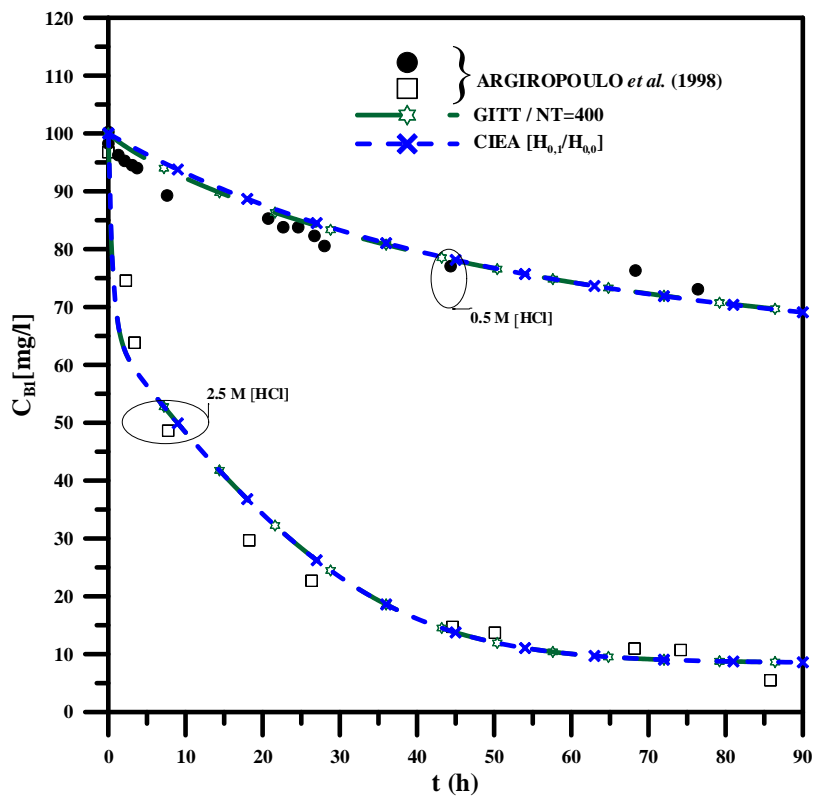
É observado das Figuras 4.4.a-d que o melhor ajuste entre as soluções obtidas pela GITT, e com os experimentais de ARGIROPOULOS *et al.* (1998) com as soluções apresentadas no presente estudo pela metodologia CIEA, foram os alcançadas pela combinação de aproximações de Hermite clássica,  $H_{0,0}/H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}/H_{0,0}$  e  $H_{1,1}/H_{0,0}$  apresentadas nas Figuras 4.4.a-d para o caso de extração de Au (III) em presença Cu (II) em solução ácida de HCl com concentração 2,5M. Para o caso de extração de Au (III) em presença de Cu (II) em solução ácida de HCl com concentração 0,5M não produziu resultados satisfatórios para as aproximações clássica e  $H_{0,0}/H_{0,0}$  de Hermite utilizadas nesse trabalho.



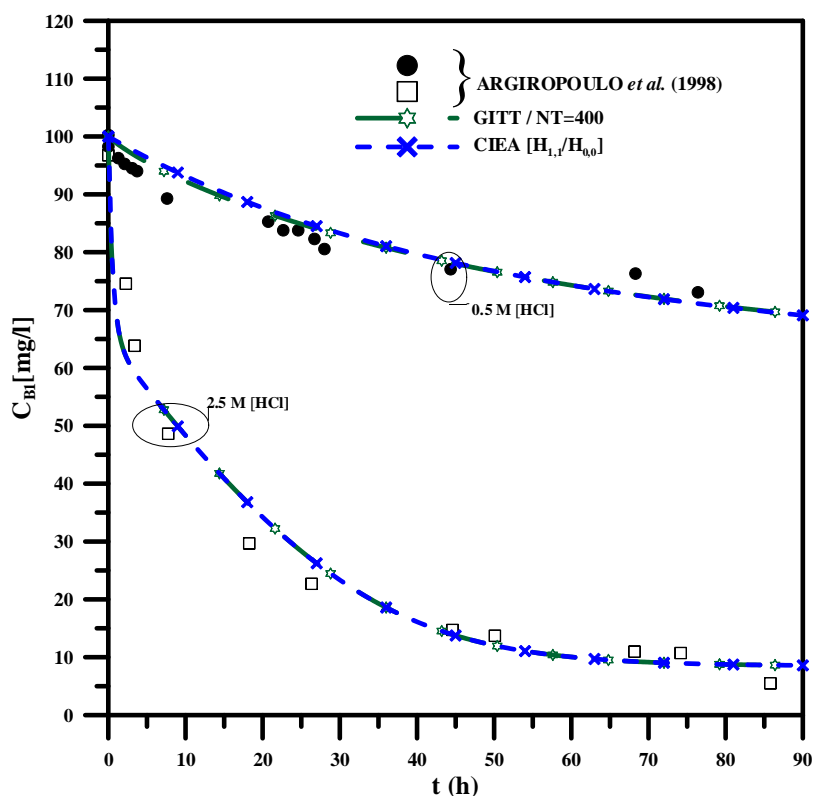
**Figura 4.4.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.



**Figura 4.4.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,0}/H_{0,0}]$ , com a GITT para a análise da seletividade da membrana.



**Figura 4.4.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,1}/H_{0,0}]$ , com a GITT para a análise da seletividade da membrana.



**Figura 4.4.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [H<sub>1,1</sub>/H<sub>0,0</sub>], com a GITT para a análise da seletividade da membrana.

A Tabela 4.5 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente estudo através das soluções obtidas pelas aproximações de Hermite com os alcançados pela GITT para as mesmas análises de extração de ouro em membrana líquida polimérica, nessa tabela é mostrado o desvio relativo ( $\varepsilon$ ) entre as duas soluções. O caso de extração de Au (III) em presença do metal cobre com membrana com concentração de 50% em Aliquat 336 e 2,5M de HCl, foi o único caso em que a solução obtida pelas aproximações de Hermite apresentou elevados desvios relativos em relação ao resultados obtidos pela GITT que para os outros casos de extração de Au (III) pelas mesmas aproximações de Hermite empregada no presente estudo. Observa-se também dessa tabela que o caso de extração de Au (III) com membrana com 50% em Aliquat 336 foi o que apresentou os melhores resultados pelos quatro conjuntos de aproximações de Hermite utilizados no presente estudo.

**Tabela 4.5** - Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos pela GITT para  $\eta = 0$  (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Au (III).

Membrana	t (h)	$\theta_{B1}(\tau)$								
		Aprox. Clássica	$\varepsilon$ (%)	$H_{0,0}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	$H_{0,1}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	$H_{1,1}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	GITT
22% Aliquat 336 $\alpha_1 = 0,001662$	1,6	0,97914	0,11	0,98008	0,02	0,98036	0,01	0,98036	0,01	0,98023
	16	0,85248	1,33	0,86414	0,02	0,86416	0,02	0,86416	0,02	0,86397
	32	0,73950	2,54	0,75918	0,06	0,75920	0,06	0,75920	0,06	0,75876
	160	0,27246	5,13	0,29074	1,24	0,29074	1,24	0,29074	1,24	0,28718
30% Aliquat 336 $\alpha_1 = 0,033903$	1,6	0,95541	0,25	0,95288	0,02	0,95312	0,01	0,95312	0,01	0,95307
	16	0,69809	0,93	0,69140	0,04	0,69141	0,04	0,69141	0,04	0,69167
	32	0,50843	1,91	0,49851	0,08	0,49851	0,08	0,49851	0,08	0,49891
	160	0,14372	2,44	0,14022	0,05	0,14022	0,05	0,14022	0,05	0,14029
40% Aliquat 336 $\alpha_1 = 0,000105$	1,6	0,94191	0,05	0,94194	0,04	0,94194	0,04	0,94194	0,04	0,94234
	16	0,61292	0,51	0,61315	0,48	0,61315	0,48	0,61315	0,48	0,61609
	32	0,39285	0,88	0,39308	0,82	0,39308	0,82	0,39308	0,82	0,39632
	160	0,07207	0,23	0,07208	0,23	0,07208	0,23	0,07208	0,23	0,07224
50% Aliquat 336 $\alpha_1 = 0,000012$	1,6	0,75695	0,00	0,75696	0,00	0,75696	0,00	0,75696	0,00	0,75696
	16	0,12682	0,00	0,12683	0,00	0,12683	0,00	0,12683	0,00	0,12683
	32	0,06842	0,00	0,06842	0,00	0,06842	0,00	0,06842	0,00	0,06842
	160	0,06406	0,00	0,06406	0,00	0,06406	0,00	0,06406	0,00	0,06406
50% Aliquat 336 0,5HCl $\alpha_1 = 0,002953$	0,9	0,98812	0,18	0,99234	0,24	0,99316	0,33	0,99316	0,33	0,98992
	4,5	0,94523	1,44	0,96348	0,46	0,96719	0,85	0,96719	0,85	0,95906
	9	0,90032	3,05	0,93108	0,27	0,93766	0,97	0,93766	0,97	0,92862
	45	0,71703	8,08	0,76757	1,60	0,78142	0,17	0,78142	0,17	0,78007
	90	0,64463	6,85	0,67968	1,78	0,69088	0,17	0,69088	0,17	0,69203
50% Aliquat 336 2,5HCl $\alpha_1 = 0,000758$	0,9	0,70521	0,24	0,70652	0,06	0,70693	0,00	0,70693	0,00	0,70693
	4,5	0,57220	0,09	0,57270	0,00	0,57271	0,00	0,57271	0,00	0,57271
	9	0,49846	0,11	0,49899	0,00	0,49899	0,00	0,49899	0,00	0,49898
	45	0,13735	0,15	0,13757	0,00	0,13757	0,00	0,13757	0,00	0,13756
	90	0,08591	0,01	0,08591	0,00	0,08591	0,00	0,08591	0,00	0,08591

$$\varepsilon = \frac{\theta_{\text{aprox. Hermite}} - \theta_{\text{GITT}}}{\theta_{\text{GITT}}} \times 100\%$$

### 4.3.3 - Paládio – Pd (II)

Para a análise da simulação da influência da composição e da quantidade mássica de Aliquat 336 da membrana, do coeficiente de difusão e dos parâmetros cinéticos, foram utilizados os resultados apresentados na Tabela 4.6. Assim, para o Paládio, Pd (II), conforme KOLEV *et al.* (2000), a cinética de extração para este metal obedece a uma lei de reação de segunda ordem ( $m=2$ ). A difusividade  $D_{AB}$  para a análise do Pd (II) assumiu valores  $1 \times D_A$  em todas as simulações utilizadas.

**Tabela 4.6** - Parâmetros físicos ajustados na simulação da extração de Pd (II).

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

Nas Figuras 4.5.a-d e 4.6.a-d também é apresentada uma análise comparativa entre a solução por CIEA do presente trabalho e a solução para o mesmo problema, porém obtida pela GITT com número de termos no somatório  $NT = 70$ .

As Figuras 4.5.a-d apresentam a influência da massa de membrana na mesma concentração, no caso 50% de Aliquat 336, e membrana com a mesma espessura, 15 $\mu m$ . Observa-se nestas figuras que a maior extração de Pd (II) acontece com a membrana de maior massa, no caso membrana com 0,6134g, isso conduz a uma maior quantidade de extratante em 50% de Aliquat 336. Estes resultados teóricos obtidos pelo Método das Integrais Acopladas CIEA, empregando as combinações de aproximações de Hermite (Aproximação Clássica,  $H_{0,0}/H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}/H_{0,0}$  e  $H_{1,1}/H_{0,0}$ ) para o presente estudo, mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por KOLEV *et al.* (2000) e pela GITT para a mesma análise.

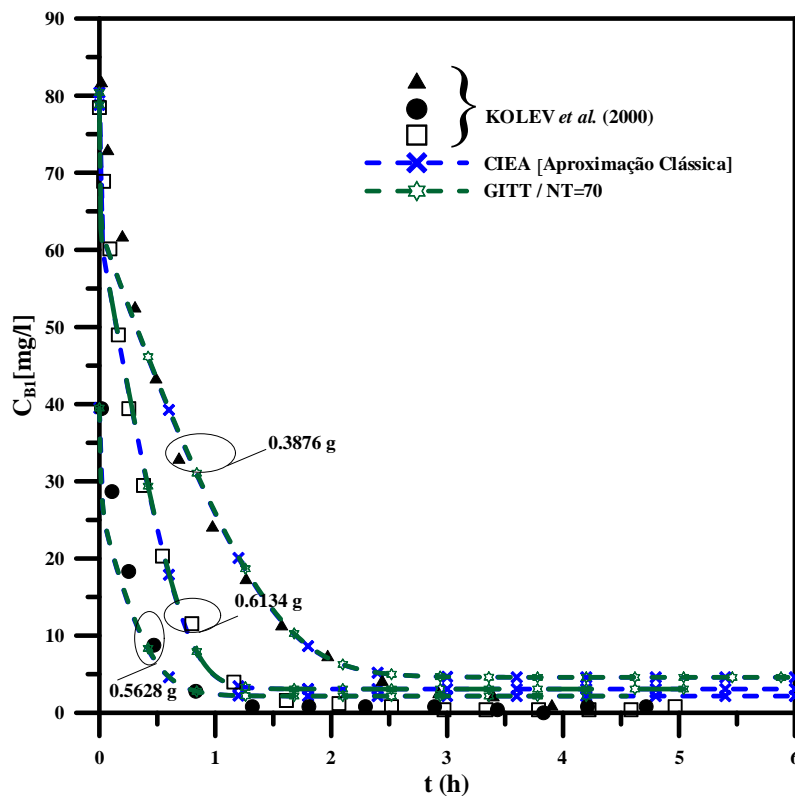
A análise da influência da concentração da membrana na extração de Pd (II) foi realizada com as concentrações de 30% e 40% em m/m de Aliquat 336, ver Figuras 4.6.a-d. A influência da concentração da membrana em Aliquat 336 evidencia que a extração de Pd (II) é mais eficiente na maior concentração de Aliquat 336, no caso 40% de Aliquat 336. Este comportamento também foi observado para os metais Cd (II) e Au (III). Este comportamento se deve a maior quantidade de extratante presente em maiores concentrações de Aliquat 336. Entretanto, os resultados teóricos obtidos pela CIEA com a aproximação clássica, para a análise de membrana com 30% em Aliquat 336, não mostraram concordar de forma bastante satisfatória com os obtidos experimentalmente por KOLEV *et al.* (2000) e pela GITT para a mesma análise. As outras combinações  $H_{0,0}/H_{0,0}$ ,  $H_{0,1}/H_{0,0}$  e  $H_{1,1}/H_{0,0}$  conduziram para excelentes resultados para o caso de extração de Pd (II) sob influência da concentração de Aliquat 336 em membrana com teor de 30% em Aliquat 336.

Observa-se das Figuras 4.5.a-d e 4.6.a-d que houve um bom acordo entre as duas soluções, assim a Técnica CIEA demonstrou ser uma forte alternativa de solução de

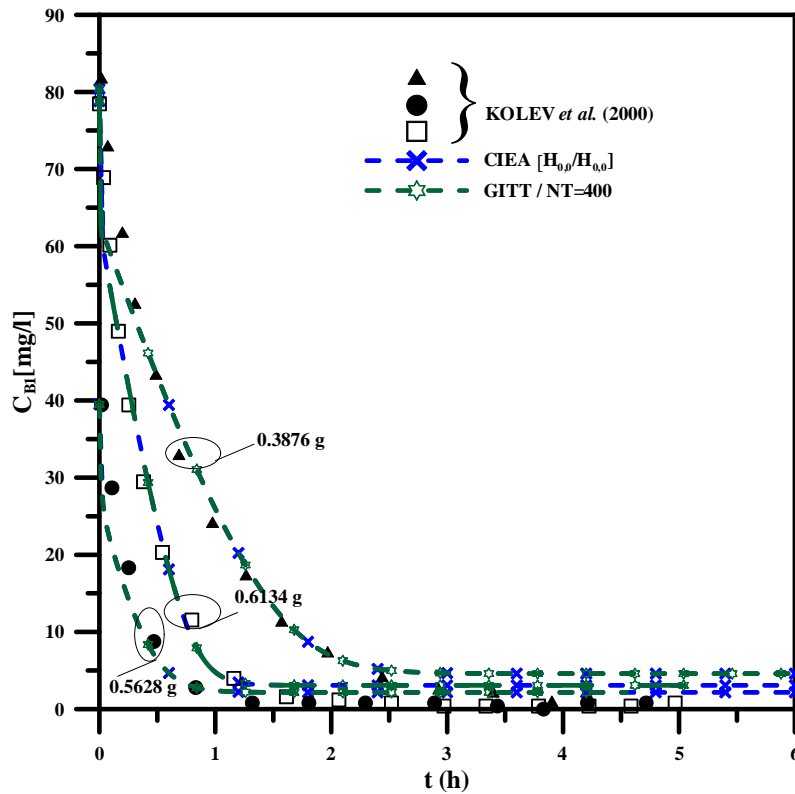


problemas de difusão de massa em membrana polimérica para a extração de metais com cinética de segunda ordem com equações de problema físico de difusão não linear.

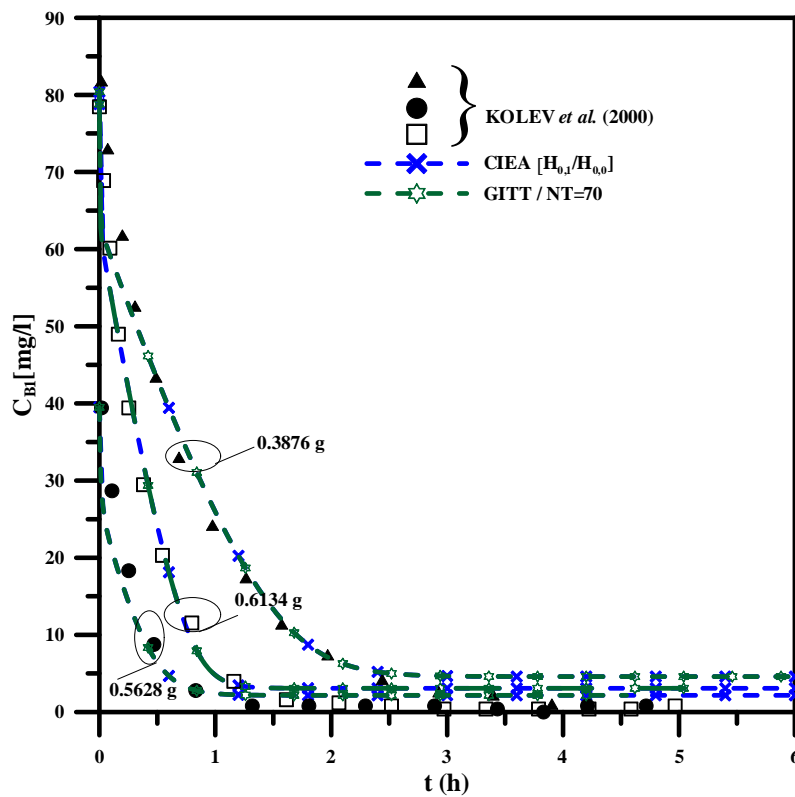
Das Figuras 4.1.a-d e 4.2.a-d que apresentam o comportamento da extração de Cd (II), Figuras 4.3.a-d e 4.4.a-d que mostram a evolução da remoção de Au (III) e Figuras 4.5.a-d e 4.6.a-d que apresentam o desempenho da extração de Pd (II) em membrana líquida de Aliquat 336/PVC, observa-se que a extração de Pd (II) nesse tipo de membrana é bem mais veloz que em relação à remoção dos metais Cd (II) e Au (III). Isso se deve ao fato que a cinética de reação de complexação do Pd (II) obedece a uma lei de reação de segunda ordem ( $m = 2$ ), enquanto que para os metais Cd (II) e Au (III) a reação de complexação segue uma lei de reação de primeira ordem ( $m = 1$ ).



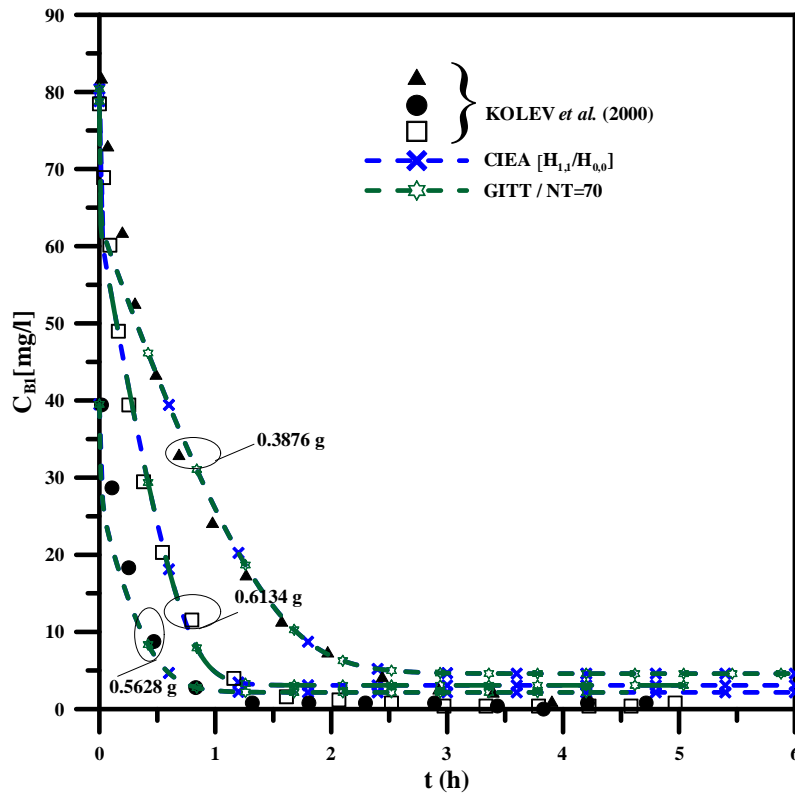
**Figura 4.5.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.



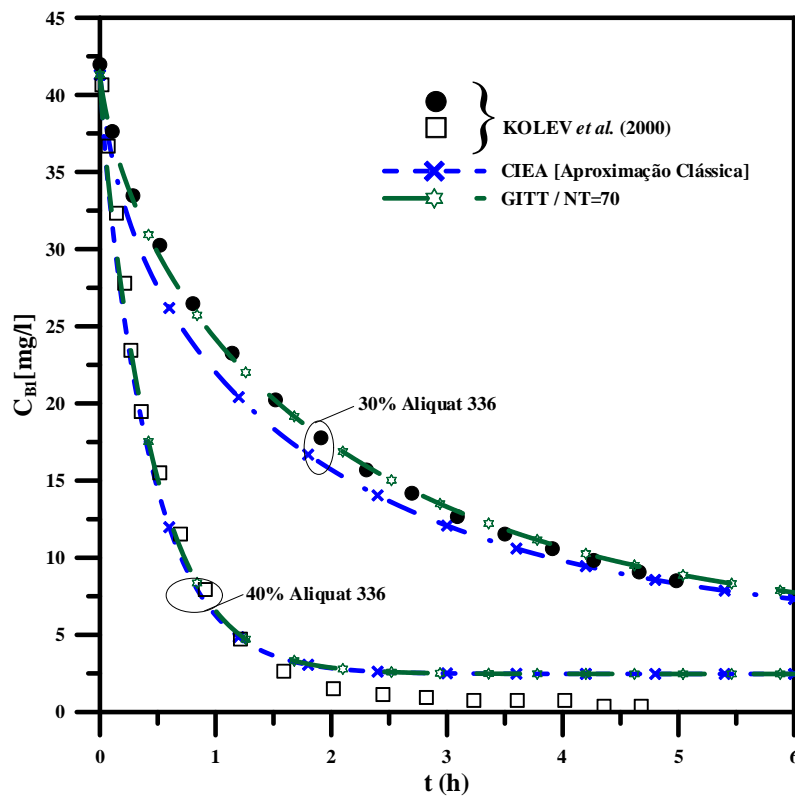
**Figura 4.5.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,0}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.



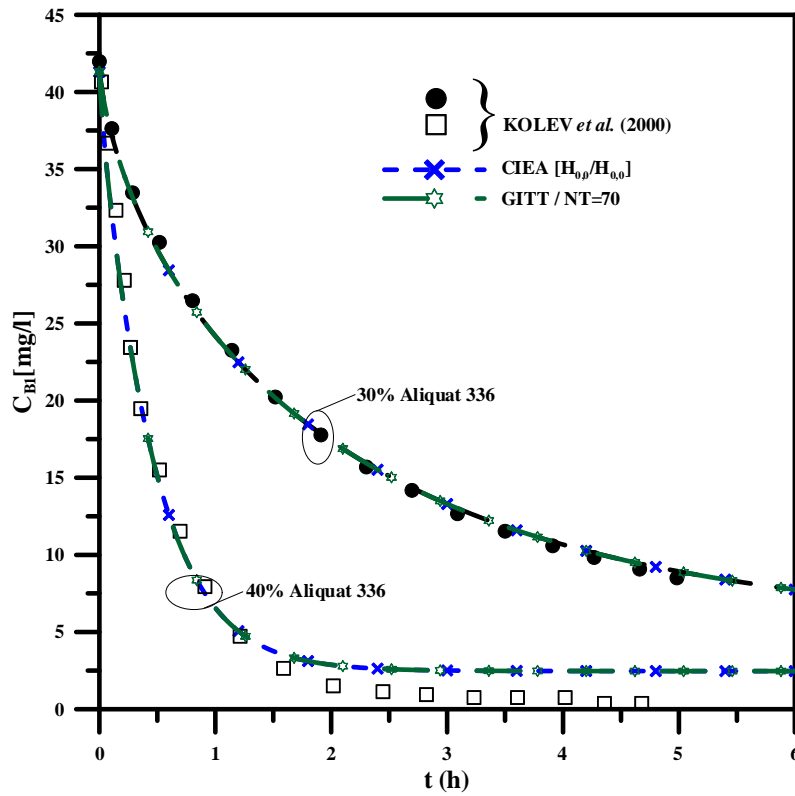
**Figura 4.5.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{0,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.



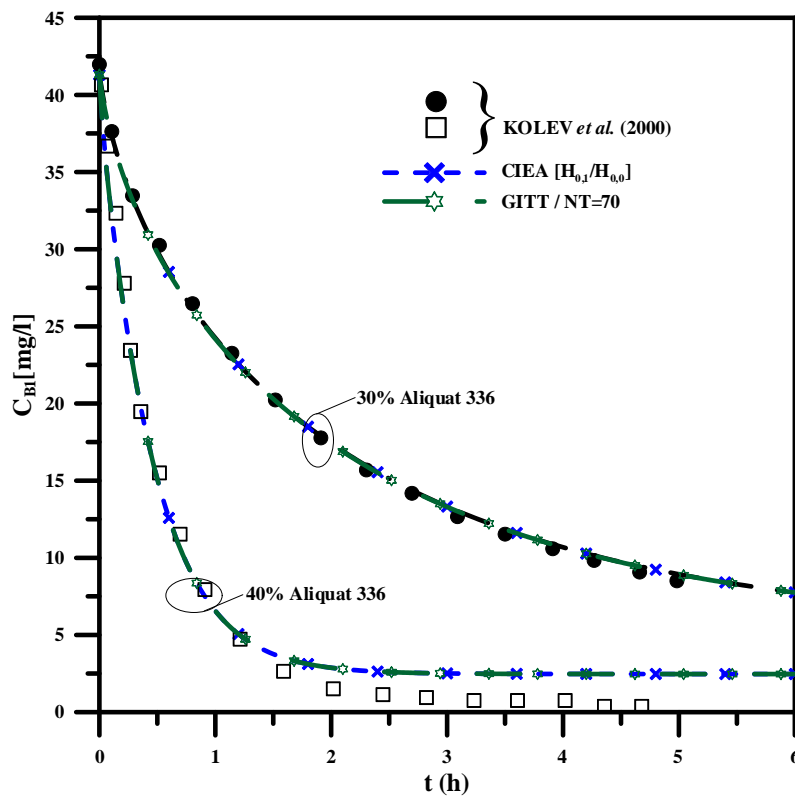
**Figura 4.5.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [ $H_{1,1}/H_{0,0}$ ] e com a GITT para a análise da influência da massa de Aliquat 336 na membrana.



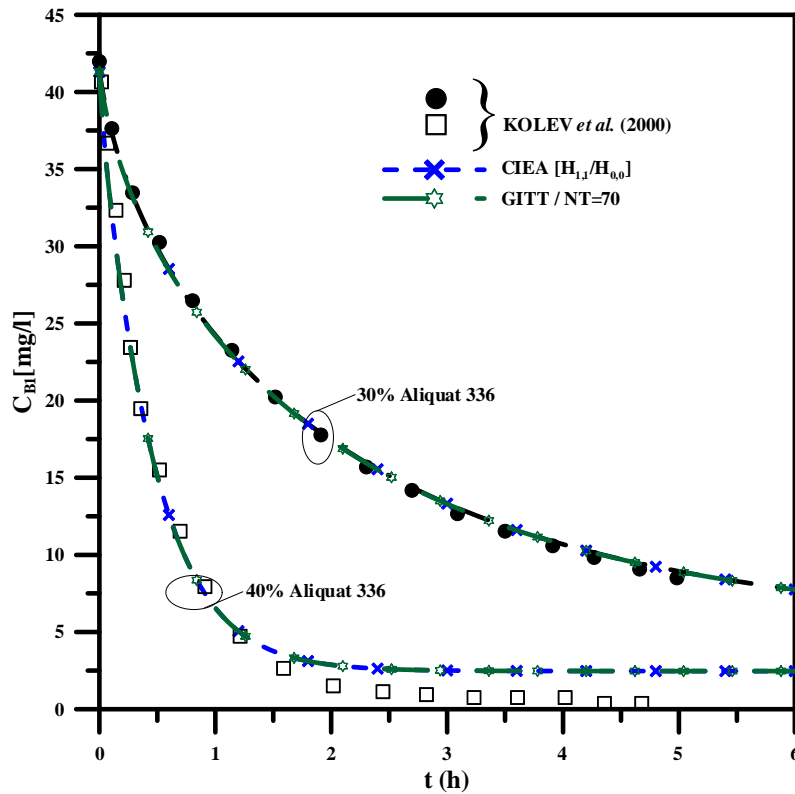
**Figura 4.6.a** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA [Aprox. Clássica] e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



**Figura 4.6.b** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,0}/H_{0,0}]$  e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



**Figura 4.6.c** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{0,1}/H_{0,0}]$  e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.



**Figura 4.6.d** - Comparação dos resultados obtidos com a CIEA  $[H_{1,1}/H_{0,0}]$  e com a GITT para a análise da influência da concentração de Aliquat 336 na membrana.

A Tabela 4.7 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente estudo desse Capítulo 4 através das soluções obtidas pelas aproximações de Hermite com os alcançados através da solução pela GITT apresentada no Capítulo 3 para as mesmas análises de extração de paládio em membrana líquida polimérica. Para os casos analisados na extração de Pd (II), observa-se que todas as combinações de aproximações de Hermite utilizadas para obter a solução conduziram para excelentes ajustes com os obtidos pela GITT, com exceção do caso que apresentou maiores desvios que foi o da extração de Pd (II) com membrana com concentração de 30% de Aliquat 336 na composição. Os resultados pela aproximação clássica foram os que menos se ajustaram e, por conseguinte conduziram para maiores desvios  $\epsilon$ . Enquanto que, os resultados obtidos pela aproximação  $H_{1,1}/H_{0,0}$  foram os que conduziram aos menores valores de desvio  $\epsilon$  para todos os casos de extração de Pd (II) analisados.

**Tabela 4.7** - Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos pela GITT para  $\eta = 0$  (superfície de esgotamento) e diferentes valores de tempos para a extração de Pd (II).

Membrana	t (h)	$\theta_{BI}(\tau)$								
		Aprox. Clássica	$\varepsilon$ (%)	$H_{0,0}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	$H_{0,1}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	$H_{1,1}/H_{0,0}$	$\varepsilon$ (%)	GITT
50% Aliquat 336 0,3876 g $\alpha_1 = 0,001244$	0,06	0,75171	0,18	0,75307	0,00	0,75316	0,01	0,75316	0,01	0,7530684
	0,3	0,63040	0,26	0,63211	0,01	0,63215	0,02	0,63215	0,02	0,6320411
	0,6	0,48831	0,42	0,49045	0,02	0,49049	0,03	0,49049	0,03	0,4903627
	3	0,05803	0,03	0,05805	0,01	0,05805	0,01	0,05805	0,01	0,0580469
	6	0,05715	0,00	0,05715	0,00	0,05715	0,00	0,05715	0,00	0,0571456
50% Aliquat 336 0,6134 g $\alpha_1 = 0,001566$	0,06	0,72598	0,21	0,72756	0,00	0,72761	0,01	0,72761	0,01	0,72753
	0,30	0,48072	0,52	0,48330	0,02	0,48333	0,02	0,48333	0,02	0,48322
	0,60	0,22706	1,16	0,22983	0,04	0,22985	0,05	0,22985	0,05	0,22973
	3,00	0,03908	0,00	0,03908	0,00	0,03908	0,00	0,03908	0,00	0,03908
	6,00	0,03908	0,00	0,03908	0,00	0,39081	0,00	0,03908	0,00	0,03908
50% Aliquat 336 0,5628 g $\alpha_1 = 0,007199$	0,06	0,59919	0,80	0,60372	0,05	0,60415	0,02	0,60415	0,02	0,60402
	0,30	0,30690	1,41	0,31139	0,03	0,31141	0,04	0,31141	0,04	0,31130
	0,60	0,11647	1,69	0,11852	0,04	0,11852	0,04	0,11852	0,04	0,11847
	3,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482
	6,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482	0,00	0,05482
40% Aliquat 336 0,5596 g $\alpha_1 = 0,017172$	0,06	0,91455	2,23	0,93557	0,01	0,93995	0,48	0,93995	0,48	0,93546
	0,30	0,74750	6,25	0,79719	0,01	0,80022	0,36	0,80022	0,36	0,79731
	0,60	0,63411	7,93	0,68868	0,01	0,69081	0,30	0,69081	0,30	0,68876
	3,00	0,29255	9,16	0,32202	0,00	0,32260	0,17	0,32260	0,17	0,32204
	6,00	0,17737	5,49	0,18769	0,00	0,18786	0,10	0,18786	0,10	0,18768
30% Aliquat 336 0,5440 g $\alpha_1 = 0,009460$	0,06	0,84778	0,85	0,85479	0,03	0,85525	0,02	0,85525	0,02	0,85508
	0,30	0,51546	3,38	0,53353	0,01	0,53359	0,02	0,53359	0,02	0,53347
	0,60	0,29009	4,81	0,30479	0,01	0,30482	0,02	0,30482	0,02	0,30475
	3,00	0,06069	0,13	0,06077	0,00	0,06077	0,00	0,06077	0,00	0,06077
	6,00	0,05981	0,00	0,05981	0,00	0,05981	0,00	0,05981	0,00	0,05981

$$\varepsilon = \frac{\theta_{\text{aprox. Hermite}} - \theta_{\text{GITT}}}{\theta_{\text{GITT}}} \times 100\%$$

#### 4.4 - CONCLUSÕES

Um estudo do processo de extração de cádmio, ouro e paládio em membrana empregando membranas poliméricas líquidas suportadas (PLMs) foi desenvolvido no presente trabalho. O modelo matemático do problema físico foi realizado pelas equações de conservação de massa das espécies químicas envolvidas, sendo resolvido pela CIEA que promoveu simulações de baixo custo computacional para os casos considerados. A solução obtida pela CIEA foi comparada com os resultados experimentais obtidos por WANG *et al.*

(2000), ARGIROPOULOS *et al.* (1998) e KOLEV *et al.* (2000) e também com outra solução para o mesmo problema, porém resolvido pela GITT demonstrando assim consistência dos resultados alcançados pela CIEA. A CIEA demonstrou ser uma forte alternativa de solução de problemas de difusão de massa em membrana polimérica para a extração de metais com equações não lineares.

Foi observado que a influência dos parâmetros físico-químicos do processo é de bastante relevância. Em relação ao efeito da composição da membrana em Aliquat 336, houve um ganho na taxa de extração do metal devido ao aumento da composição da membrana.

Para o metal Cd (II), a membrana com 50% em Aliquat 336 conduziu a pouco mais de 50% de extração do metal. Para o Au (III) ocorreu que mais de 80% do metal presente foi extraído. Enquanto que para o Pd (II), em relação à concentração de Aliquat 336, a melhor extração aconteceu com 40% em Aliquat 336, e a taxa de extração obtida foi de mais de 90% de metal extraído; em relação à massa de membrana, que foi utilizando membrana com 50% de Aliquat 336 com a maior massa da membrana, no caso 0,6134g de membrana, se obteve quase 100% de extração do metal Pd (II).

A análise da influência da espessura da membrana sobre a extração do metal mostrou que um aumento na taxa de extração está associado ao acréscimo da espessura da membrana; também teve comportamento semelhante foi o aumento do coeficiente de difusão  $D_A$  que conduziram ao mesmo comportamento da taxa de extração.

Como se observa, a taxa de extração de Pd (II) é maior que para os metais Cd (II) e Au (III) empregando a membrana Aliquat 336/PVC. Isso leva a concluir que esta membrana tem um grande potencial de aplicação para a determinação quantitativa de Pd (II), como também para o enriquecimento industrial desse metal a partir de soluções ácidas. Essa maior seletividade do metal Pd (II) pelo extratante Aliquat 336 deve-se a cinética de reação de formação da espécie complexa na interface da membrana para esse metal ser de segunda ordem ( $m = 2$ ).

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

O parâmetro adimensional  $\alpha_1$ , que relaciona a taxa de transferência mássica por reação química que ocorre na superfície  $\eta = 0$  com a taxa de transferência mássica que acontece por difusão nessa superfície, é um número adimensional que tem importância relevante sobre a capacidade de solução de problemas de difusão não linear de troca mássica. Assim, valores de  $\alpha_1$  pequenos conduzem para soluções com menores desvios relativos em relação à outras soluções para o mesmo problema físico, o que implica que valores pequenos

de  $\alpha_1$  acontecem quando o processo de transferência mássica está sob controle cinético, pois a taxa de transferência mássica menos veloz é a que controla determinado processo de transferência mássica.

Finalmente, sugere-se que a Técnica das Integrais Acopladas (CIEA), utilizada no presente estudo, tenha uma extensão de sua aplicação para outros casos de extração conforme o estudado no presente trabalho, porém com ordem de reação  $m > 2$ , que é de interesse prático, porque o caso de extração de metais em membrana líquida polimérica faz o processo de transferência mássica ter um alto custo com o consumo de ácido HCl nas meias células, que será empregado para alcançar a ordem de reação  $m = 1$ , e também grandes quantidades desse ácido nas meias células podem comprometer a estabilidade estrutural da membrana líquida polimérica Aliquat 336 suportada em PVC.



## CAPÍTULO 5

### MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE METAIS COM MEMBRANA DIFUSIVA POLIMÉRICA DE FIBRA-OCAS

No presente capítulo é apresentado o modelo matemático, que representa o problema de transferência de massa num dispositivo de separação mássica classificado como membrana tubular fibra-oca para promover a separação de metais, como também a metodologia de solução para esse problema de separação, os resultados alcançados e simulações em função dos parâmetros mais importantes.

Assim, o presente capítulo apresenta o estudo da extração de um soluto de interesse pelo processo de separação em membrana tubular fibra-oca, com a aplicação do método matemático analítico-numérico denominado Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT), juntamente com o método de Gear, na solução das equações de conservação de espécies, resultantes da modelagem do processo de extração do soluto em dois tipos de situações distintas de separação em membrana tubular fibra-oca.

A primeira situação aborda a análise feita por URTIAGA *et al.* (1992) que realizaram uma simulação computacional em membrana fibra-oca para a extração de um soluto de interesse considerando a relevância do número de Sherwood,  $Sh_w$ , sobre o modelo de difusão, e assumindo um coeficiente de distribuição de equilíbrio variável,  $H$ .

Na segunda situação, QIN e CABRAL (1988) fizeram a análise da transferência de massa num dispositivo de separação por membrana tubular que apresenta condição de contorno não linear na parede da membrana. Realizaram uma análise numérica, onde seis condições de contorno não lineares distintas encontradas na literatura foram simplificadas em quatro condições de contorno não lineares dimensionais. No presente estudo foram solucionados os casos 1 e 2 abordados no trabalho de QIN e CABRAL (1988).

As duas situações serão solucionadas pela GITT, e são discutidas conforme cada situação.

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

Membranas cilíndricas em módulos representam uma tecnologia emergente, na qual a membrana é impregnada com um extratante orgânico seletivo para a espécie de interesse

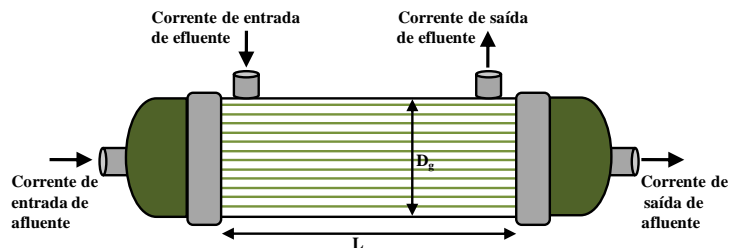
como uma ferramenta para a operação de transferência de massa entre fases. Estes dispositivos de separação mássica fornecem uma elevada área interfacial entre as duas fases para se obter taxas globais de transferência de massa da espécie de interesse (ALONSO e PANTELIDES, 1996).

O processo de separação por sistemas de membranas representa uma tecnologia emergente na qual a membrana é empregada como uma ferramenta útil em operações de transferência mássica entre fases. Estes sistemas de membranas promovem uma alta área interfacial entre as duas fases que assim promove uma alta taxa global de transferência mássica (DRIOLI *et al.*, 2003 e SIRKAR *et al.*, 1999).

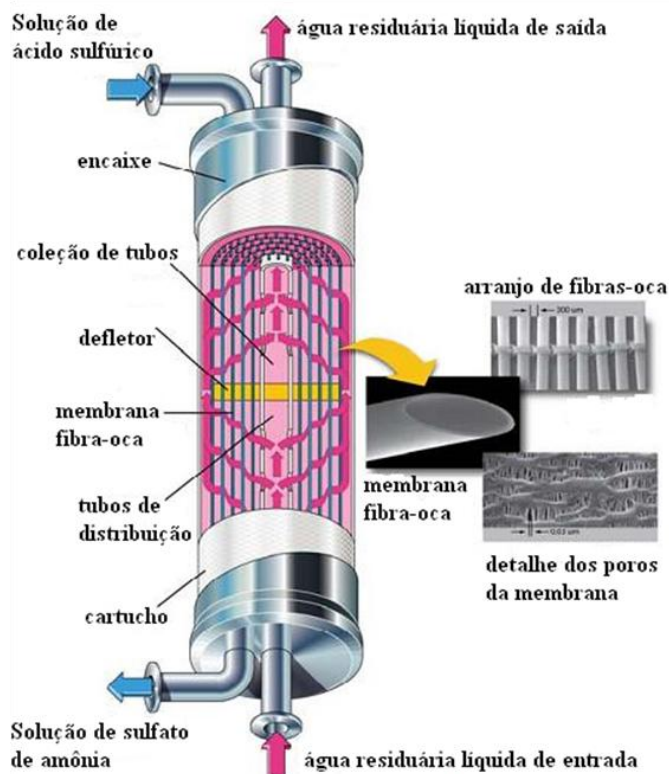
Uma técnica de separação promissora por membrana líquida é o emprego de módulos micro-porosos de fibra-oca como elemento de contato entre as fases líquido-líquido (PRAKORN *et al.*, 2004). O princípio básico de separação mássica em membranas líquidas suportadas fibras-ocas (HFSLM) é a imobilização do extratante orgânico nos poros de uma membrana hidrofóbica (LOIACONO *et al.*, 1986; SHENG *et al.*, 2004).

KIEFFER *et al.* (2008) desenvolveram uma simulação numérica sobre a transferência mássica em membrana líquida, onde as condições de escoamento da solução aquosa foram assumidas estarem em regime laminar. Nesse estudo, um componente A presente na solução aquosa da corrente de afluente entra no canal e reage com um componente B presente nos poros da membrana. A solução numérica foi obtida empregando um pacote de dinâmica fluido computacional (CFD) na solução das equações de transferência de momento e de massa em condições de escoamento em regime laminar. Os resultados obtidos mostraram a influência dos coeficientes de difusão, raios internos do canal, concentrações iniciais das espécies A e B, velocidade de escoamento da espécie A no canal e a importância do dispositivo tubular de troca mássica como uma alternativa promissora de separação.

No presente estudo considera-se um processo de extração de determinado metal de interesse, que emprega um dispositivo de separação mássica tubular, classificado como membrana tubular fibra- oca, o qual apresenta em sua estrutura uma quantidade estabelecida de membrana porosa na forma de fibras como barreira seletiva de separação entre as fases aquosas e orgânicas e que é responsável pela remoção do metal de interesse, e enriquecimento do mesmo numa região de coleta desse dispositivo. A Figura 5.1 apresenta o corpo esquemático de um dispositivo de separação mássica com comprimento  $L$  e diâmetro  $D_g$  composto por um conjunto de módulos cilíndricos.



**Figura 5.1** - Dispositivo de membrana fibra-oca com comprimento  $L$  e diâmetro  $D_g$ .



**Figura 5.2** - Representação esquemática de um módulo tubular de membrana comercializado pela Liqui-Cel<sup>®</sup> empregado na separação de gás amônia presente em efluentes líquidos industriais. Fonte: *Using TransMembraneChemiSorption' (TMCS) for Ammonia Removal from Industrial Waste Waters/Liqui-Cel membrane*. USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].

A Figura 5.2 apresenta um esquema de um módulo de membrana tubular comercializado no mercado e fabricado pela empresa *Liqui-Cel Membrane Contactors* que disponibiliza no mercado e realiza pesquisas nesse setor de separação por membranas. Esse dispositivo é útil na separação líquido-líquido e líquido-gás. No presente modelo, o dispositivo de separação mássica que é comercializado pela **Liqui-Cel<sup>®</sup>** é utilizado na separação de gás amônia presente em efluentes líquidos industriais.

A Figura 5.3 apresenta um modelo de micro módulos comercializados pela **Liqui-Cel<sup>®</sup>** na forma de cartuchos que são utilizados em operações de transferência mássica com condições de taxas de escoamento baixas onde o fluxo mássico radial é ignorado.

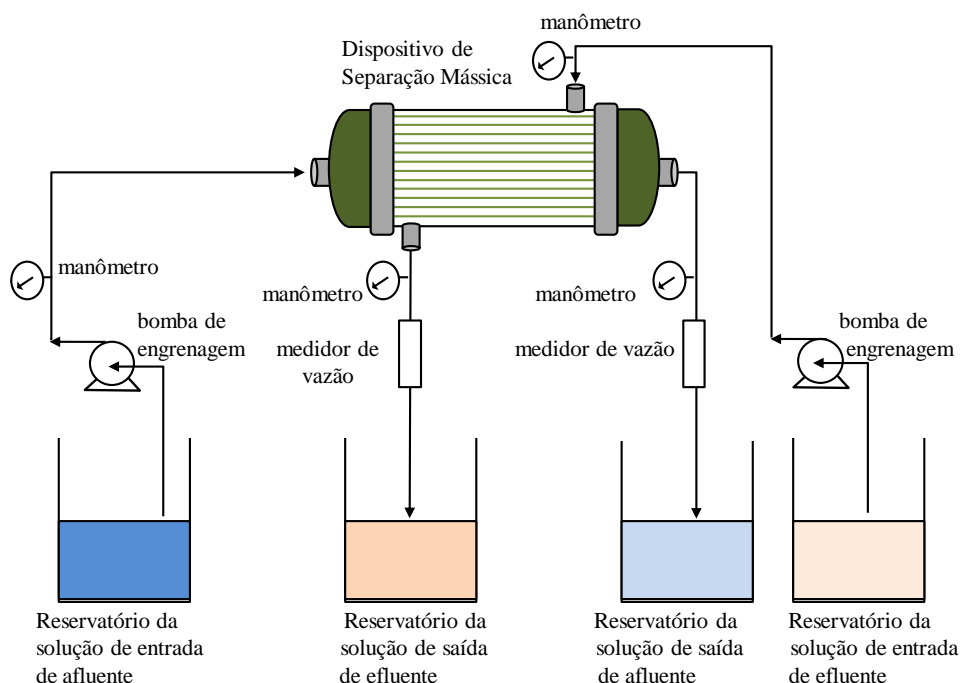


**Figura 5.3** - Modelo de micro módulo comercializados pela Liqui-Cel<sup>®</sup> na forma de cartuchos Fonte: *Micro Module: Start-up procedures/Liqui-Cel membrane*, USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].

Atualmente, estudos vêm sendo realizados para investigar a separação de metais empregando os princípios da operação unitária de separação, que utilizam módulos de membrana tubular fibra-oca impregnado com um extratante orgânico específico para promover essa separação do metal de interesse da solução aquosa proveniente de alguma linha de afluente industrial ou de alguma linha de efluente industrial, com a finalidade de tratar o efluente, promovendo a retirada desse metal de interesse antes do descarte final dessa solução da corrente de efluente. PRAPASAWAT *et al.* (2008) realizaram um estudo da separação do metal arsênio As (III) e arsênio As(V) através de membrana tubular fibra-oca comercializada pela **Liqui-Cel<sup>®</sup>** impregnada com o extratante orgânico Cyanex 923, que é um óxido líquido de fosfina comercializado pela indústria *Cytec*, utilizando as teorias de transferência mássica, para assim calcular os coeficientes de transferência de massa, e mostraram um bom ajuste com os resultados experimentais desse estudo. UEDEE *et al.* (2008) realizaram um estudo semelhante ao conduzido por PRAPASAWAT *et al.* (2008), entretanto o metal de interesse utilizado foi o mercúrio Hg (II) extraído por membrana tubular fibra-oca, também comercializada pela **Liqui-Cel<sup>®</sup>**, porém impregnada com o extratante orgânico TOA (tri-n-octil-amina), então investigaram a influência da concentração de NaOH presente na solução aquosa da corrente de afluente, a concentração de TOA contida na membrana, a concentração de mercúrio que entra na corrente de afluente, a velocidade de escoamento da solução aquosa nas correntes de afluente e efluente e calcularam o coeficiente de transferência de massa para a fase aquosa e para a fase membrana, nesse caso de extração, e compararam com os resultados experimentais obtidos.

RAMAKUL *et al.* (2009) investigaram a separação do metal ítrio presente numa misturas de metais terras raras de uma mesma classificação periódica, lantanídeos, empregando membrana tubular fibra-oca e utilizou Cyanex 272 como extratante, que tem como agente ativo de extração um ácido fosfórico e é comercializado pela *Cytec*, juntamente com TBP (Tri-butilfosfato) que é um extratante orgânico neutro e empregaram módulos de

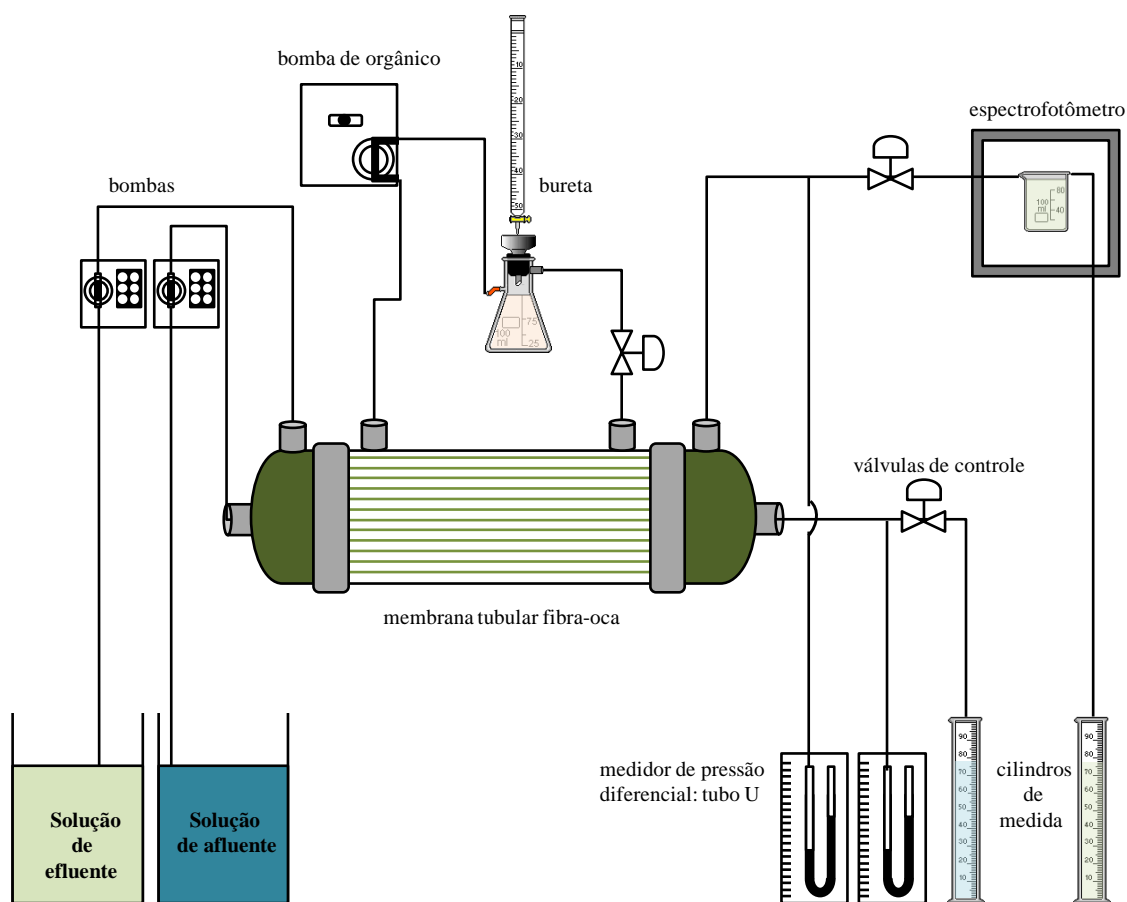
membrana tubular comercializados pela **Liqui-Cel**<sup>®</sup>, que nesse caso foram oferecidos pela *Celgard LLC*. A Figura 5.4 apresenta um esquema do aparato experimental que foi utilizado para realizarem o estudo de separação do metal ítrio e que também foi utilizado por PRAPASAWAT *et al.* (2008), USAPIEN *et al.* (2009) e UEDEE *et al.* (2008) para a separação de arsênio e mercúrio, respectivamente. Então, RAMAKUL *et al.* (2009) investigaram a influência da concentração de Cyanex 272 na membrana líquida, a influência da concentração de TBP na membrana líquida, o efeito sinérgico de separação para o metal ítrio pela combinação de Cyanex 272 e TBP na membrana líquida. Concluíram que o metal ítrio é extraído seletivamente quando presente numa mistura de metais terras raras de lantanídeos, através de membrana tubular fibra-oca empregando os extratantes orgânicos Cyanex 272 e TBP.



**Figura 5.4** - Esquema do aparato experimental utilizado por RAMAKUL *et al.* (2009) na extração do metal ítrio. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de RAMAKUL *et al.* (2009).

USAPIEN *et al.* (2009) investigaram a eficiência de transporte e a seletividade de extração de Cr (VI) proveniente da solução de resíduos de recapagem de um processo de produção de chapa de aço inoxidável laminado a frio empregando os extratantes Aliquat 336, TOA e TBP em membrana tubular fibra-oca, também comercializada pela **Liqui-Cel**<sup>®</sup>. Eles analisaram os efeitos de vários parâmetros como o melhor extratante orgânico entre os três escolhidos para realizar o estudo, a melhor combinação de mistura entre os três extratantes

utilizados, tipo de solução para a região de enriquecimento (NaCl ou NaOH), pH e concentração da solução de enriquecimento e a temperatura de operação. Eles concluíram que a contaminação de outros metais presente na solução de resíduos de recapagem não apresentou efeito significativo na extração de Cr (VI) utilizando Aliquat 336, e constataram também que o melhor desempenho de extração é utilizando solução de NaCl com pH igual a 7 na região de enriquecimento da membrana tubular. Também observaram que com aumento da temperatura de operação ocorreu um aumento na eficiência de extração e de enriquecimento do metal.



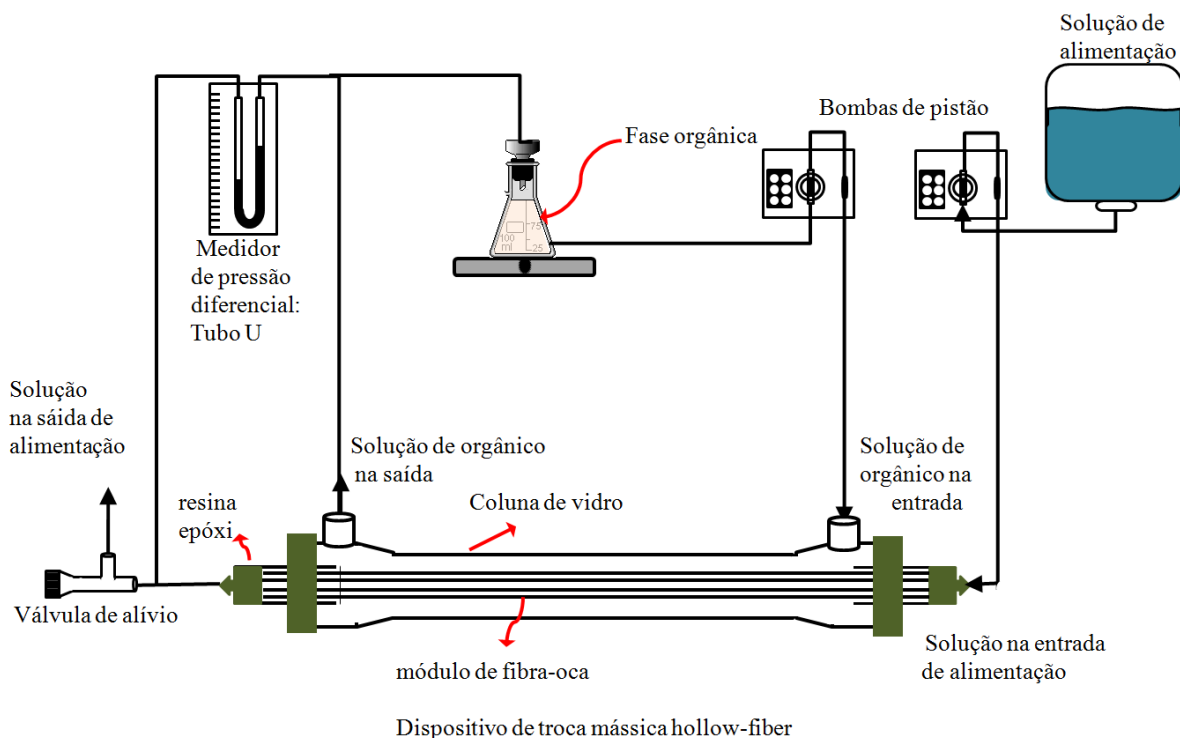
**Figura 5.5** - Esquema do procedimento experimental para separação em membrana tubular fibra-oca. Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de HARRINGTON e STEVENS (2001).

HARRINGTON e STEVENS (2001) realizaram um estudo de modelagem e transferência mássica em membrana tubular fibra-oca em condições de estado estacionário com o objetivo de investigar o escoamento de fases, a geometria e as propriedades físicas do processo de separação. Os resultados obtidos pelo modelo proposto por eles foram comparados com os resultados experimentais para a extração de Cr (VI) em membrana tubular fibra-oca e utilizando uma amina terciária agente classificada como Radamine 6366

como extratante comercializada por *Radia Oleochemical Ltd.*. A Figura 5.5 apresenta o esquema do procedimento experimental que eles utilizaram para comparar os resultados com o modelo computacional desenvolvido. Os resultados alcançados por HARRINGTON e STEVENS (2001) mostraram está em concordância com os resultados experimentais e com o resultado de outros modelos previamente reportados na literatura e serviu para analisar a influência dos parâmetros mais importantes da separação estudada por eles.

URTIAGA e IRABIEN (1993) realizaram um estudo sobre a transferência mássica em membrana líquida suportada fibra-oca para a extração de fenol com o objetivo de investigar parâmetros importantes para o dimensionamento de um módulo de membrana líquida suportada fibra-oca, onde eles iniciaram a análise definindo um coeficiente de permeabilidade global, o qual é um parâmetro que concentra informações de um determinado sistema particular de separação em membrana líquida suportada fibra-oca e condições do processo que englobam parâmetros de transferência mássica e de operação. Eles concluíram que o melhor dimensionamento de um módulo de membrana líquida suportada fibra-oca requer a solução das equações de conservação da massa para as espécies envolvidas na separação mássica com suas respectivas condições de contorno.

ALONSO *et al.* (1993) fizeram uma investigação sobre a extração de Cr (VI) empregando o extratante Aliquat 336 utilizando uma modelagem e simulação da transferência mássica num dispositivo de troca mássica por membrana tubular fibra-oca. Nesse estudo foi feita uma modelagem matemática do processo de extração em membrana tubular “hollow-fiber” em condições de regime estacionário de transferência mássica das espécies químicas envolvidas. No estudo de ALONSO *et al.* (1993), também desenvolveram além da modelagem e simulação computacional da extração de Cr (VI) em membrana “hollow-fiber”, um aparato experimental que foi importante para mostrar três regimes de difusão distintos dependentes da concentração inicial da fase aquosa e da velocidade linear da fase aquosa. A Figura 5.6 apresenta o esquema do procedimento experimental desenvolvidos por ALONSO *et al.* (1993). Os resultados experimentais obtidos por eles ajustaram-se satisfatoriamente com os resultados simulados, os quais foram modelados matematicamente assumindo que ocorre uma condição de equilíbrio não linear na parede da fibra-oca.

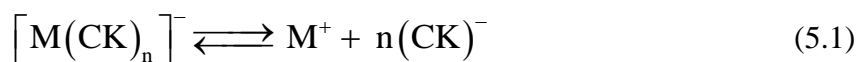


**Figura 5.6** - Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no estudo de ALONSO *et al.* (1993). Fonte: Figura desenhada pela autora a partir de informações da obra de ALONSO *et al.* (1993).

### 5.1.2 - Reação de complexação

Um íon complexo (ou molécula) consta de um átomo central (íon) e vários ligantes intimamente acoplados a ele (VOGEL, 1981).

A estabilidade de complexos químicos é medida com base nas constantes de complexação obtidas pela aplicação da lei de ação das massas sobre os equilíbrios de complexação. Considerando a reação hipotética de dissociação de complexo:



Aplicando-se a lei da ação das massas a essa dissociação hipotética, podemos expressar a constante de dissociação a uma dada temperatura como:

$$K = \frac{[M^+] \times [CK^-]^n}{\{[M(CK)_n]\}} \quad (5.2)$$



De interpretação da Eq. (5.2), evidencia-se que se os íons  $[CK^-]$  estão em excesso, a concentração de íon  $[M^+]$  em solução deve ser muito pequena, assim, quanto menor for o valor da constante K, mais estável será o complexo e vice-versa. A constante de dissociação é um valor importante que é utilizado para prever o que pode ocorrer se, a uma solução que contenha o íon complexo, for adicionado um reagente, o qual, sob condições normais, iria formar um precipitado com o íon central (íons metálicos) (VOGUEL, 1981).

### 5.1.2 - Coeficiente de partição ou distribuição

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

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

$$H = \frac{\text{Concentração do soluto na membrana}}{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}} \quad (5.3)$$

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

A Eq. (5.3) acima é válida em condições de equilíbrio, ou seja, em condições fixas de temperatura e pressão. Portanto, é muito importante o conceito de equilíbrio, que é indispensável alcançar antes de efetuar as medições para realizar comparações corretas e reproduzíveis, no entanto, em realizações práticas não se alcança as condições de equilíbrio e então se trabalha em condições de pseudo-equilíbrio.

Quando se quer medir a eficiência de descarga do soluto após a etapa de difusão do soluto na membrana, ou seja, a operação inversa, a Eq. (5.3) se inverte, e fica como:

$$H^* = \frac{\text{Concentração do soluto na fase aquosa}}{\text{Concentração do soluto na membrana}} \quad (5.4)$$

### 5.1.3 - Número de Sherwood

É um número adimensional aplicado em transporte de massa e representa a relação entre o transporte de massa por advecção, ou convecção, e o transporte de massa por difusão, ou condução, no próprio fluido (ROMA, 2003).

INCOPRERA e De WITT (2003) definiram o número de Sherwood como um parâmetro que é igual ao gradiente de concentração adimensional na superfície e fornece uma medida da transferência de massa por convecção ocorrendo numa superfície.

$$Sh_w \equiv \frac{h_m L}{D} = \left. \frac{\partial C'}{\partial r'} \right|_{r'=1} \quad (5.5)$$

Portanto, com base em trabalhos recentes, sobre a investigação do processo de separação de metais empregando membrana tubular fibra-oca, os parâmetros de operação que devem ser analisados através de uma simulação computacional, com a finalidade de estudar esse tipo de extração em condições padronizadas de separação, foram selecionados os seguintes:

- Concentração de entrada da solução aquosa de afluente;
- Concentração inicial da solução aquosa de afluente;
- Concentração inicial da solução de extratante orgânico;
- Tipo de extratante orgânico;
- Total de espécies presentes nas soluções aquosas além do metal de interesse;
- Velocidade média de escoamento da solução aquosa da corrente de afluente;
- Velocidade da solução aquosa da corrente de afluente
- Difusividade da espécie metálica na solução aquosa da corrente de afluente;
- Constantes cinéticas de reação na interface do raio interno do canal da fibra-oca;
- Difusividade das espécies complexas e extratante no interior da membrana;
- Constantes cinéticas de reação na interface do raio externo do canal da fibra-oca;
- Vazão de escoamento da solução aquosa da corrente de efluente;
- Concentração de entrada da solução aquosa de efluente;
- Coeficiente de permeabilidade da membrana;

- Raios internos e externos (espessura da membrana);
- Porosidade da membrana;
- Comprimento do canal da fibra-oca;
- Queda de pressão ao longo do comprimento do canal da fibra-oca;
- Coeficiente de distribuição na seção de esgotamento e na seção de enriquecimento do dispositivo de troca mássica;
- Acidez (pH) das soluções aquosas das correntes de esgotamento e enriquecimento;
- Temperatura de operação.

O presente estudo apresenta uma simulação computacional do processo de transferência mássica num dispositivo tubular de troca mássica composto por um determinado número de fibras de membranas que contém o extratante orgânico impregnado em seus poros. O propósito da simulação é calcular os perfis de concentração das espécies participantes, investigar a influência de vários parâmetros do processo (coeficientes de difusão, velocidades, constantes cinéticas, raios internos e externos e outros) sobre a transferência mássica e calcular o coeficiente global de transferência mássica do dispositivo de separação.

O presente capítulo tem o objetivo de apresentar a implementação de um código computacional capaz de solucionar a equação diferencial, proveniente do princípio da conservação de espécies, aplicado à modelagem matemática do processo de extração mássica em membranas líquidas suportadas fibras-ocas, utilizando-se a GITT na variável espacial radial e desenvolver uma análise sobre a influência do coeficiente de distribuição no processo de separação mássica conforme mudanças no número de Sherwood e na concentração do soluto.

## 5.2 - FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROBLEMA FÍSICO

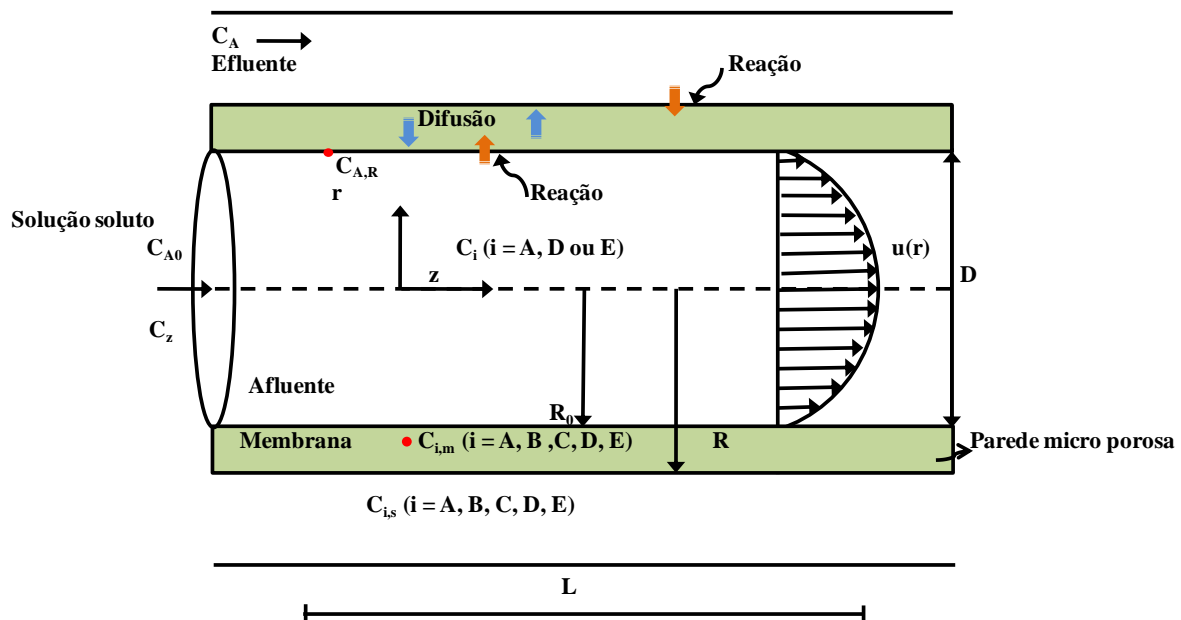
O presente capítulo apresenta a modelagem matemática na forma de um sistema de equações diferenciais parciais resultantes do balanço de massa no processo de extração por membrana difusiva líquida polimérica de geometria cilíndrica classificada como “hollow fiber” (fibra-oca) para a separação de metais. A solução do problema físico resultante do modelo matemático do processo de separação será realizada através da implementação de um código computacional que será importante na simulação computacional do fenômeno de

separação em membrana tubular.

Um processo de separação com membrana tubular fibra-oça para a separação de metais é ilustrado na Figura 5.7, a qual apresenta uma ampliação do mecanismo de transporte num único módulo cilíndrico do conjunto de módulos que compõe o dispositivo de separação mássica, no qual são assumidas as seguintes hipóteses:

- Membrana tubular fibra oça que apresenta em seus poros o extratante orgânico responsável pela separação do metal de interesse;
- Corrente de alimentação (afluente) é uma solução ácida aquosa que contém a espécie de interesse em concentração elevada, inicialmente  $C_{A0}$ , que é assumido ser um fluido newtoniano;
- Afluente escoando em escoamento laminar completamente desenvolvido;
- A corrente efluente é uma solução aquosa que contém a espécie de interesse em pequena concentração  $C_A$ , que é assumido ser um fluido newtoniano;
- A concentração do componente de interesse no canal é baixa, então o transporte mássico não afeta a vazão volumétrica;
- Efluente escoando em escoamento laminar completamente desenvolvido;
- Reação de troca iônica e complexação nas superfícies da membrana (interfaces) e descrita pela lei de ação das massas;
- A membrana apresenta espessura igual à  $\delta$ , onde  $\delta = R - R_0$ ;
- A velocidade de extração do íon de interesse é influenciada pela cinética de reação química que ocorre nas interfaces da membrana;
- O transporte na membrana ocorre por difusão bidimensional axial e radial;
- O soluto de interesse se difunde através da membrana a partir da solução da corrente de afluente em  $r = R_0$  para a solução da corrente de afluente em  $r = R$ ;
- Escoamento bidimensional axial e radial da corrente de afluente no canal do dispositivo de separação (membrana tubular);
- A difusão da espécie de interesse na fase aquosa da corrente de afluente é ignorada;
- Temperatura de escoamento das correntes de afluente e efluente é constante e igual;
- A difusão na membrana acontece sem influência da porosidade, por considerar-se que o tamanho dos poros é muito pequeno e não interferem na transferência mássica;
- A transferência radial do componente que escoo no canal é por difusão, e a difusão axial é desprezível;
- O portador orgânico e o complexo soluto-portador estão presentes somente na fase membrana;

- O transporte mássico do componente no canal não é influenciado pelos outros componentes;
- A concentração mássica do componente na casca e a resistência a transferência mássica na parede, se for desprezível, será tratada como constante, o que é válido quando:
  - O fluido que escoar na parede está em excesso (KIM e STROVE, 1988, 1989);
  - Quando uma reação irreversível instantânea com uma solução ácida concentrada de ácido forte ou base forte acontece na parede (URTIAGA *et al.*, 1992; QUIN e CABRAL, 1998).
- Escoamento em sistema de correntes paralelas entre as correntes de afluente e efluente,

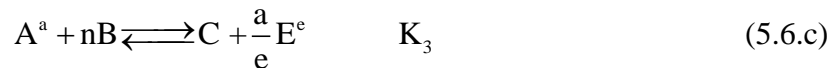
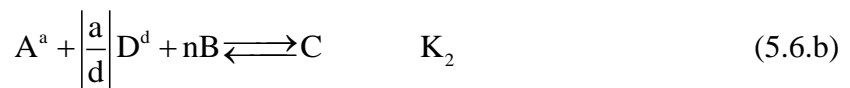


**Figura 5. 1** - Esquema do problema físico de extração de metal em membrana tubular fibra-oça.

No presente estudo, uma corrente de afluente que contém a espécie de interesse, espécie A, em grande concentração  $C_A$  entra no canal de alimentação da membrana tubular fibra-oça em escoamento laminar completamente desenvolvido com velocidade média  $u_{av}$  e concentração inicial  $C_{A0}$ . Essa corrente de alimentação escoar em regime estacionário bidimensional axial e radial sem a ocorrência de difusão da espécie metálica na solução aquosa. O metal presente na solução aquosa segue por difusão e encontra a superfície da membrana em  $r = R_0$ , onde reage com o extratante orgânico (portador), para favorecer a formação do complexo espécie de interesse-portador na membrana com constante cinética de

reação  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ), esta espécie segue por difusão através da membrana até a interface  $r = R$  da membrana, onde reage com a solução da corrente de efluente que apresenta baixa concentração  $C_A$  do metal de interesse para a regeneração da espécie metálica na corrente de coleta com constante cinética de reação  $K_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). O presente estudo seguiu o modelo proposto por QIN e CABRAL (1998).

A representação simbólica das reações reversíveis e em equilíbrio que ocorrem nas interfaces da membrana conforme o modelo de QIN e CABRAL (1998) é:



onde A designa a espécie permeada de interesse presente no fluido que escoar no canal, B é portador orgânico na membrana, C é complexo formado na membrana de A e B, D é o componente presente no fluido que escoar no canal que faz parte da reação de interface, e E é o componente no canal formado pela reação interfacial, e os subscritos  $a$ ,  $d$  e  $e$  são os coeficientes estequiométricos das espécies A, D e E, respectivamente.

Assim as constantes de equilíbrio químico interfacial podem ser expressas como:

$$K_1 = \frac{C_C}{C_A C_B}; K_2 = \frac{C_C}{C_A C_B^n C_D^{\left| \frac{a}{d} \right|}}; K_3 = \frac{C_C C_E^{\left| \frac{a}{e} \right|}}{C_A C_B^n} \quad (5.7.a-c)$$

QIN e CABRAL (1998) no modelo que conduziram a análise sobre a separação por membrana, observaram que esse processo de separação caía em duas categorias básicas: Modo A, onde há uma fase na interface da superfície do canal onde ocorre o processo reativo, quando os poros da membrana são molhados pela fase intermediária; o Modo B, onde há duas fases uma na interface no canal e outra na superfície intermediária da membrana fibra-oca, respectivamente.

Portanto, o campo de concentração no canal pode ser descrito pelas equações da conservação de massa para o soluto presente na fase fluida em estado estacionário e as

condições de contorno associadas a esta são:

$$2u \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right], \quad 0 < r < R_0, \quad z > 0 \quad (5.8)$$

$$C_A(r, 0) = C_{A0}, \quad 0 \leq r \leq R \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial C_A(0, z)}{\partial r} = 0, \quad z > 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial C_A(R_0, z)}{\partial r} + Sh_w C_A(R_0, z) = f(C_w), \quad z > 0 \quad (5.11)$$

onde  $C_A$  é a concentração do soluto,  $u$  é a velocidade de escoamento da corrente de afluyente na direção  $z$ ,  $r$  é a coordenada radial,  $z$  é a coordenada axial e  $Sh_w$  é o número de Sherwood,  $f(C_w)$  pode ser definida como uma expressão específica para cada tipo de situação estudada no presente capítulo.

### 5.2.1 - Coeficiente de distribuição variando linearmente com a concentração da espécie de interesse no canal de acordo com URTIAGA *et al.* (1992)

Foi realizada uma simulação computacional sobre a influência de um coeficiente de distribuição do soluto variável sobre um processo de separação mássica em membranas fibras-ocas. Neste tipo de extração, extratantes líquidos são utilizadas nos poros de membranas fibras-ocas para facilitar a separação mássica. Ver esquema de transporte do modelo na Figura 5.7. Um coeficiente variável de distribuição do soluto na membrana representa um efeito significativo sobre o desempenho do processo de separação mássica num módulo de membrana fibras-ocas se o número de Sherwood for menor que 10. O presente estudo tem o objetivo de investigar a influência deste coeficiente no processo de separação mássica conforme mudanças no número de Sherwood e na concentração do soluto.

O transporte de soluto através de uma membrana é o que torna limitante as taxas de transferência mássica nos dispositivos de separação mássica seletiva. Um parâmetro físico importante para analisar o transporte de solutos através de uma membrana é o número de Sherwood. O número de Sherwood numa membrana é definido como a razão entre a resistência à transferência mássica do soluto no fluido e a resistência mássica do soluto na membrana.

URTIAGA *et al.* (1992) relatam que membranas empregadas em processos de extração mássica seletiva têm um número de Sherwood relativamente pequeno, o que torna baixa a taxa de transferência mássica do soluto, e que em membranas líquidas, um número de Sherwood relativamente alto é obtido quando se utiliza um líquido apropriado e com um elevado coeficiente de distribuição para o soluto.

#### 5.2.1.1 - Formulação Matemática do Problema Físico

No presente modelo foram assumidas as seguintes hipóteses simplificadoras ao modelo matemático de extração de um soluto de interesse através de um módulo de membrana tubular fibra-oca, além das hipóteses assumidas no tópico 5.2:

- Adota-se que existe um coeficiente variável de distribuição do soluto com a concentração do soluto e seu efeito sobre a taxa de transferência mássica em módulos de membranas líquidas suportadas fibras-ocas;
- A solução de esgotamento que circula pela parte externa da membrana remove o soluto presente no fluido que permeia ao longo da membrana por reação química;
- A reação química que ocorre entre o soluto e a solução de esgotamento na parede externa da fibra-oca é instantânea e torna a concentração do soluto na fase de esgotamento igual a zero;
- Assume-se que as fibras-ocas são pequenas o suficiente para assim conduzirem o escoamento estacionário do fluido que contém o soluto para um regime de escoamento laminar perfeitamente desenvolvido com perfil de velocidade parabólico e difusão na direção perpendicular ao escoamento. Ver Figura 5.7.

Um melhor esclarecimento sobre o coeficiente de distribuição juntamente com o modelo matemático desenvolvido na análise de URTIAGA *et al.* (1992) está apresentado no APÊNDICE.

A função  $f(C_w)$  nesse caso é definida como:

$$f(C_w) = Sh_w C' - \frac{Sh_w}{2} [1 + \alpha_1 C'(1, z')] C'(1, z') \quad (5.12)$$



## 5.2.2 - Transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana de acordo com QIN e CABRAL (1998)

A segunda situação investigada no presente capítulo, conforme o estudo realizado por QIN e CABRAL (1988) que analisaram a transferência de massa em membrana tubular fibrosa com transporte facilitado por íons portadores, representa o caso do tipo 2 no trabalho destes. A membrana líquida contém a espécie portadora que está suportada na parede porosa da membrana.

O caso do tipo 2 estudado por QIN e CABRAL (1998) se baseia no modelo de KIM e STROEVE (1988), no qual a adição de uma espécie transportadora reativa no interior da membrana, com a qual a reação com o soluto seja reversível e rápida, é de grande importância, pois a mesma pode influenciar no aumento na transferência de massa e num alto grau de seletividade do soluto. Analisando o mecanismo, tem-se a seguinte ocorrência: a membrana líquida é retida nos poros da membrana devido às forças capilares, e, partindo disso, a espécie transportadora permanece na membrana líquida devido à ampla diferença de solubilidade, se comparado às outras soluções que estão em contato com a membrana.

### 5.2.2.1 - Formulação Matemática do Problema Físico

O modelo investigado assumiu as seguintes hipóteses, além das hipóteses assumidas no tópico 5.2:

- O fluido efluente banha a superfície externa da membrana e remove as espécies que se difundiram através da membrana;
- É razoável assumir que as condições em cada fibra são idênticas e independentes das outras fibras empacotadas no dispositivo de transferência mássica,
- A concentração de entrada do soluto é uniforme e igual a  $C_{A,0}$  em  $z = 0$ ;
- O soluto, ao entrar em contato com a seção reativa da membrana, se difunde através da membrana por transporte facilitado e emerge no fluido efluente que banha a superfície externa da membrana;
- A concentração do soluto no fluido efluente é assumida ser desprezível em toda a posição axial no trocador de massa;
- É desejável um rápido escoamento do fluido efluente para minimizar a resistência à transferência mássica sobre a superfície membrana-efluente;

- A reação de equilíbrio reversível, elementar e de formação do par iônico é da forma da Eq. (5.6.a);
- Difusão axial desprezível em comparação a convecção axial, e essa afirmação é válida quando o número de Peclet é maior que 100.

O fluido de entrada, afluente que contém soluto, e como o fluxo é muito grande para esse fluido no canal, a concentração de solutos no efluente é assumida como insignificante em todas as posições axiais no trocador de massa. Este pressuposto permite investigar o efeito máximo da espécie transportadora no transporte facilitado de pares de íons partindo do desempenho operacional do separador de massa, pois a concentração no efluente é tida como zero. Além disso, o rápido fluxo do fluido efluente é desejável para minimizar a resistência à transferência de massa na parede externa da membrana. Em operações de separação de massa real, onde há condições em que a concentração do soluto é insignificante, um grande fluxo de efluente pode ser obtida utilizando um volume relativamente grande de efluente em um fluxo de reciclo (KIM e STROEVE, 1988).

Um melhor esclarecimento sobre o modelo matemático desenvolvido na análise de QIN e CABRAL (1998) está apresentado no APÊNDICE.

A função  $f(C_w)$  nesse caso é definida como:

$$f(C_w) = Sh_w C' - \frac{Sh_w C'(1, z')}{2[1 + \alpha_2 C'(1, z')]} \quad (5.13)$$

### 5.3 - METODOLOGIA DE SOLUÇÃO

Para encontrar uma solução para o potencial  $C(r, z)$  conforme as idéias do formalismo da Técnica GITT, para esse propósito foi selecionado um problema de autovalor apropriado, que conduz para uma expansão em autofunções e o seguinte problema de autovalor foi proposto:

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{d\psi_i}{dr} \right) + 2r(1-r^2)\mu_i^2 \psi_i = 0, \quad 0 < r < 1 \quad (5.14)$$

$$\frac{d\psi_i(0)}{dr} = 0, \quad \frac{d\psi_i(1)}{dr} + \text{Sh}_w \psi_i(1) = 0 \quad (5.15-16)$$

onde  $\mu_i$  and  $\psi_i(r)$  são os autovalores e autofunções, respectivamente, referente ao problema de auto valor proposto. O problema definido pela Eqs. (5.14-16) é solucionado pela metodologia da contagem de sinais ou pela própria Técnica GITT (MIKHAILOV e ÖZISIK, 1984; COTTA, 1993) o qual oferece acurácia computacional segura e automática para muitos autovalores e autofunções de interesse. O problema de autovalor emprega a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 W(r)\psi_i(r)\psi_j(r)dr = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ N_i, & i = j \end{cases}; \quad N_i = \int_0^1 W(r)\psi_i^2(r)dr; \quad W(r) = 2r(1-r^2) \quad (5.17-19)$$

O problema de autovalor definido pelas Eqs. (5.14-16) conduzem a definição do seguinte par transformada integral para o potencial  $C(r,z)$ :

$$\bar{C}_i(z) = \int_0^1 W(r)\tilde{\psi}_i(r)C(r,z)dr \quad \text{Transformada} \quad (5.20)$$

$$C(r,z) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_i(r)\bar{C}_i(z) \quad \text{Inversa} \quad (5.21)$$

onde  $\tilde{\psi}_i(r) = \psi_i(r) / N_i^{1/2}$  são as autofunções normalizadas, e  $N_i$  é a integral de normalização.

A próxima etapa da metodologia consiste em promover a transformação integral das equações diferenciais originais e de suas condições de contorno dadas pelas Eqs. (5.8-11). Para essa finalidade, as Eqs. (5.8-11) são multiplicadas pelas autofunções normalizadas e integradas no domínio  $[0,1]$  em  $r$ , e a fórmula inversa, Eq. (5.21), é utilizada. Em seguida, feita as manipulações apropriadas, resulta no seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias, que vai possibilitar o cálculo do potencial transformado  $\bar{C}_i(z)$ :

$$\frac{d\bar{C}_i(z)}{dz} + \mu_i^2 \bar{C}_i(z) = \tilde{\psi}_i(1)f[\bar{C}_j(z)] \quad (5.22)$$

$$f[\bar{C}_j(z)] = -\gamma \text{Sh}_w \left[ \sum_{j=1}^{\infty} \tilde{\psi}_j(1) \bar{C}_j(z) \right]^2 \quad (5.23)$$

$$\bar{C}_i(0) = \bar{f}_i = \int_0^1 W(r) \tilde{\psi}_i(r) dr \quad (5.24)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas definido pelas Eqs. (5.22-24) constitui um problema de valor inicial não linear de equações infinitas, o qual pode ser truncado em número de termos N suficientemente grande, e assim computar o potencial transformado  $\bar{C}_i(z)$ . Na solução deste sistema, devido sua característica de problema do tipo “stiff”, (rígido), sub-rotinas apropriadas devem ser empregadas, como a rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991). Esta sub-rotina fornece uma característica importante de controle automático do erro relativo na solução do sistema de equações diferenciais ordinárias, possibilitando ao usuário estabelecer a princípio o erro de interesse para obter os potenciais desejados. Então, o sistema dado pelas Eqs. (5.22-24) é solucionado para obter os potenciais transformados, e a fórmula inversa, Eq. (5.21), é utilizada para fornecer o campo de concentração  $C(r, z)$ .

Um perfil adimensional médio da concentração do soluto é um resultado mais útil em termos de análise que o perfil de concentração adimensional local, e pode ser obtido da definição de potencial médio como:

$$C_{av}(z) = \frac{\int_0^1 W(r) C(r, z) dr}{\int_0^1 W(r) dr} = 2 \int_0^1 W(r) C(r, z) dr \quad (5.25)$$

Em seguida, aplicando-se a fórmula inversa definida pela Eq. (5.21) na Eq. (5.25), assim obtém-se a expressão para a concentração média do soluto em função de potenciais transformados.

$$C_{av}(z) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \bar{f}_i \bar{C}_i(z) \quad (5.26)$$

## 5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados numéricos para a distribuição de concentração  $C_{av}(z)$  foram obtidos ao longo da evolução da coordenada axial. Para esta finalidade, um código computacional foi desenvolvido em linguagem de programação FORTRAN 90/95 e implementado num computador INTEL CORE (TM) 2 DUO 2.13 GHz. A rotina DIVPAG da biblioteca do IMSL (1991) foi utilizada para resolver numericamente o sistema de equações diferenciais ordinárias dadas pelas Eqs. (5.22-24), com um erro igual  $10^{-8}$  definido pelo usuário.

### 5.4.1 - Coeficiente de distribuição variando linearmente com a concentração da espécie de interesse no canal de acordo com URTIAGA *et al.* (1992)

Diferentes valores dos parâmetros que governam o processo ( $Sh_w$  e  $\gamma$ ) foram utilizados na simulação computacional, tais resultados estão apresentados em termos de comportamento da convergência no formato de Tabelas e graficamente comparados com os resultados de URTIAGA *et al.* (1992).

**Tabela 5.1** - Comportamento da convergência da concentração média do soluto ao longo comprimento axial do módulo da membrana tubular para  $Sh_w=0,1$  and  $\gamma=10$ .

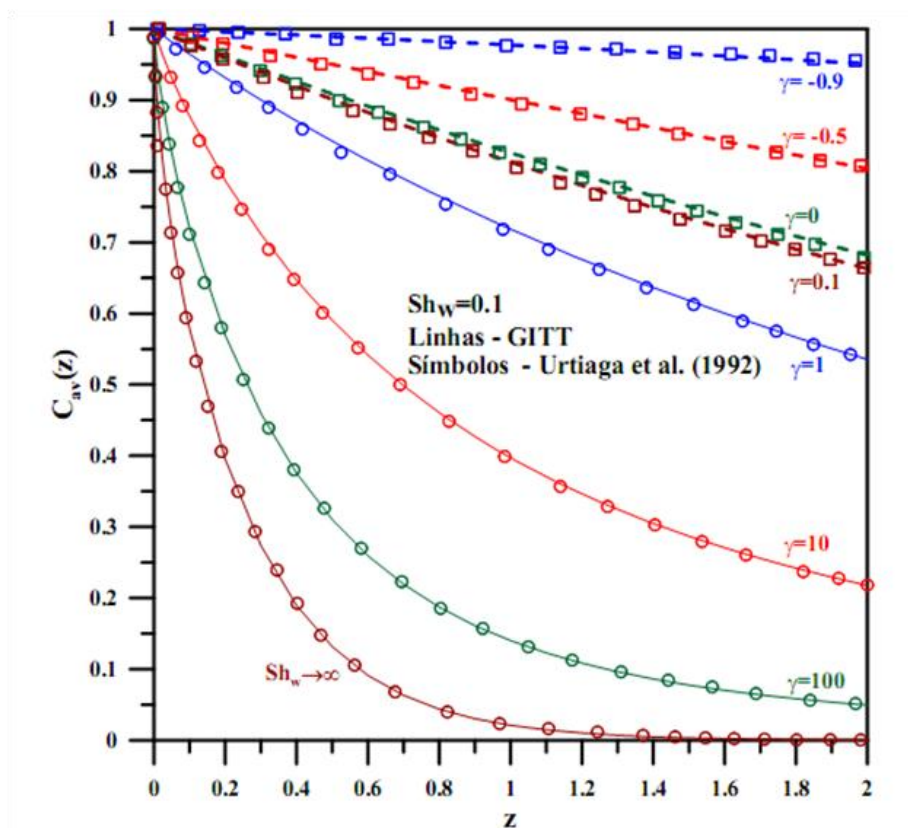
z	$C_{av}(z)$									
	$Sh_w=0,1$ e $\gamma=10$									
	N=100	N=200	N=300	N=400	N=500	N=600	N=700	N=800	N=900	N=1000
0,01	0,9833	0,9834	0,9834	0,9835	0,9835	0,9835	0,9835	0,9835	0,9835	0,9835
0,1	0,8762	0,8768	0,8770	0,8771	0,8772	0,8773	0,8773	0,8773	0,8774	0,8774
0,2	0,7851	0,7859	0,7863	0,7865	0,7866	0,7867	0,7867	0,7868	0,7868	0,7869
0,5	0,5881	0,5891	0,5896	0,5898	0,5900	0,5901	0,5901	0,5902	0,5903	0,5903
1,0	0,3950	0,3960	0,3963	0,3966	0,3967	0,3968	0,3969	0,3969	0,3970	0,3970
2,0	0,2165	0,2171	0,2173	0,2175	0,2175	0,2176	0,2176	0,2177	0,2177	0,2177

**Tabela 5.2** - Comportamento da convergência da concentração média do soluto ao longo comprimento axial do módulo da membrana tubular para  $Sh_w=10$  and  $\gamma=1$ .

z	$C_{av}(z)$						
	$Sh_w=10$ e $\gamma=1$						
	N=100	N=200	N=300	N=400	N=500	N=600	N=700
0,01	0,9224	0,9225	0,9226	0,9226	0,9227	0,9227	0,9227
0,1	0,6360	0,6361	0,6362	0,6362	0,6363	0,6363	0,6363
0,2	0,4556	0,4557	0,4558	0,4558	0,4558	0,4558	0,4558
0,5	0,1749	0,1749	0,1749	0,1749	0,1749	0,1749	0,1749
1,0	0,0358	0,0358	0,0358	0,0358	0,0358	0,0358	0,0358
2,0	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da concentração média do soluto  $C_{av}(z)$  para o caso de número de Sherwood igual a 0,1, coeficiente adimensional de distribuição de

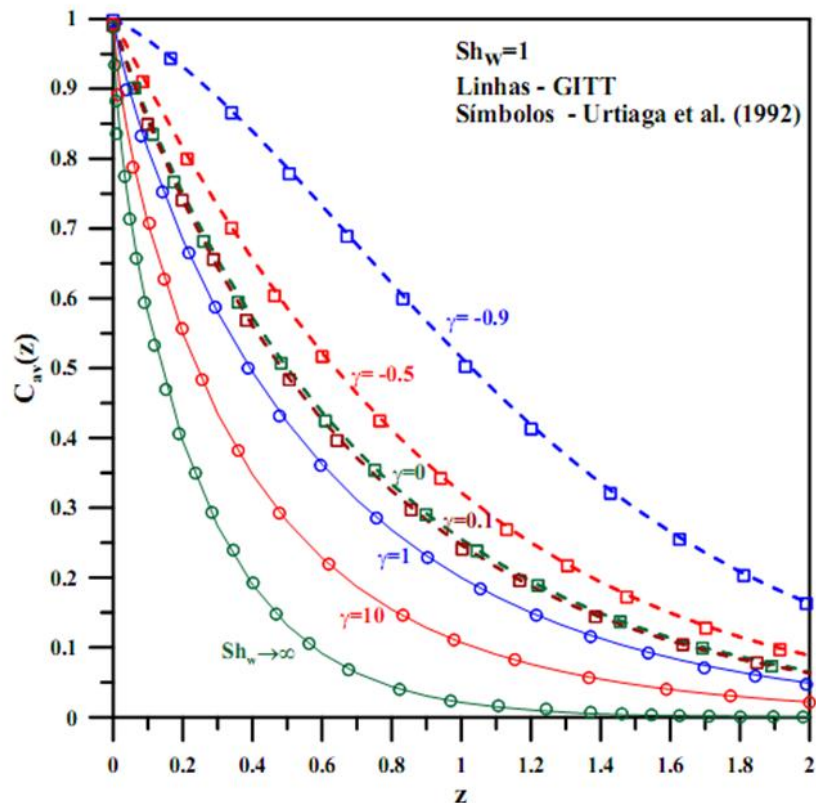
equilíbrio variável  $\gamma = 10$  e nas seguintes posições axiais  $z = 0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0$  e  $2,0$ . Como se observa, foi obtida uma convergência para quatro dígitos significativos empregando uma ordem de truncamento de termos  $N = 1000$  nos somatórios. Analogamente, a Tabela 5.2 apresenta o comportamento da convergência para  $C_{av}(z)$  com  $Sh_w = 10$  e  $\gamma = 1$ , e para este caso, a ordem de truncamento dos termos nos somatórios ficou entre 500 e 600 termos, e foi obtida uma convergência completa com quarto dígitos. A consistência dos resultados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 são uma verificação direta do código computacional desenvolvido no presente trabalho.



**Figura 5.8** - Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso  $Sh_w=0,1$  e diferentes valores do parâmetro  $\gamma$ .

A Figura 5.8 mostra a influência da mudança no coeficiente de distribuição sobre a concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  com a distância axial para número de Sherwood igual a 0,1 em distintos valores do parâmetro  $\gamma$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para todos os valores de  $\gamma$  analisados, tem-se uma diminuição da concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  do soluto, entretanto essa diminuição de  $C_{av}(z)$  é menos acentuada para valores negativos de  $\gamma$ , e assim indica que a extração torna-se mais eficiente para valores de  $\gamma$  positivos. Pois valores positivos de  $\gamma$ , conforme as Eq. (5.12) e Eq. (A.1,2) do Apêndice, conduz para um aumento da extração do

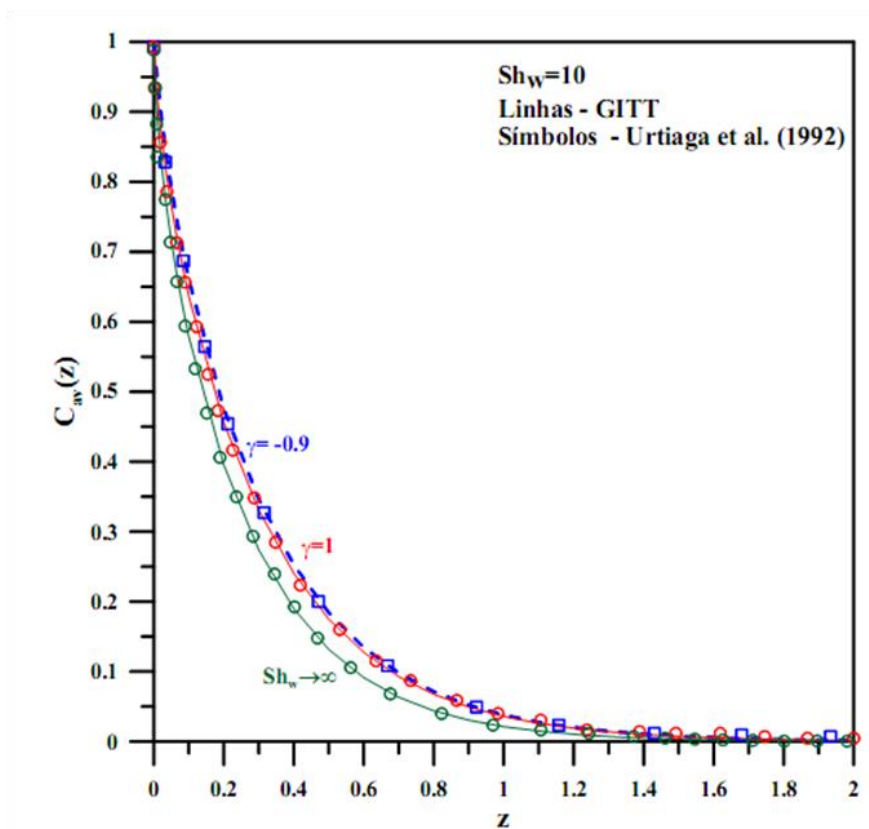
soluto, pois o valor de  $\gamma$  representa a inclinação da curva para o coeficiente de distribuição, então para coeficiente de distribuição elevados, como se observa na Eq. (5.3), a concentração do soluto na fase membrana é bem maior que na fase aquosa, evidenciando dessa forma o ganho no aumento da extração de soluto.



**Figura 5.9** - Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso  $Sh_w=1$  e diferentes valores do parâmetro  $\gamma$ .

Analogamente, na Figura 5.9 é apresentada a influência da mudança no coeficiente de distribuição sobre a concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  com a distância axial para número de Sherwood igual a 1 em distintos valores de  $\gamma$ . Observa-se que conforme o fluido que contém o soluto escoar através da distância axial  $z$  do módulo para valores negativos e positivos de  $\gamma$  tem-se uma diminuição da concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  do soluto, entretanto essa diminuição de  $C_{av}(z)$  é mais acentuada para valores positivos de  $\gamma$ . É evidenciado que a extração torna-se mais eficiente para valores de  $\gamma$  positivos. Nesse caso, o efeito da inclinação do coeficiente de distribuição na separação mássica é mais evidente comparado ao caso com Sherwood igual a 0,1 apresentado na Figura 5.8. Em ambos os casos, para  $\gamma = 0,1$  a variação da concentração adimensional média  $C_{av}(z)$ , enquanto o fluido escoar ao longo do comprimento do módulo, passa a apresentar comportamento bem próximo para o

caso de um coeficiente de distribuição constante ( $\gamma = 0$ ). Entretanto para  $\gamma = 1$  observa-se um aumento do desempenho da extração mássica do soluto em relação ao caso  $\gamma = 0$ . A concentração  $C_{av}(z)$  é mais elevada em posições da entrada do fluido no módulo (pequenas distâncias axiais) do que para posições mais longas no módulo (elevadas distâncias axiais), conseqüentemente o coeficiente de distribuição é menor, o que conduz para uma extração mássica do soluto menos eficiente para pequenas distâncias axiais. Em posições mais distantes ao longo do comprimento do módulo de membrana, a concentração  $C_{av}(z)$  diminui, e assim originando um elevado coeficiente de distribuição e, portanto tornando melhor a separação do soluto. É notório entre as Figuras 5.8 e 5.9 que a extração mássica de soluto é mais eficiente para o caso de  $Sh_w = 1$  apresentado na Figura 5.9, devido a diminuição provocada na resistência à transferência mássica do soluto presente no fluido.



**Figura 5.10** - Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso  $Sh_w = 10$  e diferentes valores do parâmetro  $\gamma$ .

A Figura 5.10 evidencia a influência da mudança no coeficiente de distribuição sobre a concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  com a distância axial para número de Sherwood igual a 10 em distintos valores de  $\gamma$ . Quando o número de Sherwood é grande ( $Sh_w = 10$ ) a variação da concentração  $C_{av}(z)$  com a distância axial  $z$  se assemelha ao comportamento



esperado para  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para valores negativos e positivos de  $\gamma$  tem-se uma diminuição da concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  do soluto, entretanto essa diminuição de  $C_{av}(z)$  é bem próxima entre valores negativos e positivos de  $\gamma$ . Indicando que a extração não sofre efeito sobre valores de  $\gamma$ . Para um valor de  $\gamma = 1$ , a concentração  $C_{av}(z)$  comporta-se quase identicamente para o caso com  $\gamma = -0,9$ . O emprego de valores mais elevados que  $\gamma = 1$  fornece variações semelhantes da concentração  $C_{av}(z)$  ao longo do comprimento do módulo de membrana para as variações da concentração  $C_{av}(z)$  obtidas com  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que, comparando o comportamento da concentração  $C_{av}(z)$  com a distância axial nas Figuras 5.8 e 5.9 com a Figura 5.10, a extração do soluto é mais eficiente quando o número de Sherwood se aproxima de valores infinitos, como o caso de  $Sh_w = 10$ .

Portanto, das Figuras 5.8 a 5.10, comparações realizadas mostraram que foi verificado um excelente ajuste com os resultados de URTIAGA *et al.* (1992), isso forneceu uma validação direta da presente metodologia empregada no presente trabalho. E também dessas figuras foi observado que para valores positivos de  $\gamma$ , conforme as Eq. (5.12) e Eq. (A.1,2) do Apêndice, conduz para um aumento da extração do soluto, pois o valor de  $\gamma$  representa a inclinação da curva para o coeficiente de distribuição, então para coeficiente de distribuição elevado, como se observa na Eq. (5.3), a concentração do soluto na fase membrana é bem maior que na fase aquosa, evidenciando dessa forma o ganho no aumento da extração de soluto. No caso de  $\gamma = 0$ , tem-se o caso de parede com coeficiente de distribuição constante.

#### **5.4.2 - Transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana de acordo com QIN e CABRAL (1998)**

Diferentes valores dos parâmetros que governam o processo ( $Sh_w$  e  $\alpha_2$ ) foram utilizados na simulação computacional. Tais resultados são apresentados em termos de comportamento da convergência no formato de tabelas e graficamente comparados com os resultados de QIN e CABRAL (1998).

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da concentração média do soluto  $C_{av}(z)$  para o caso de número de Sherwood igual a 5 e 1000 e coeficiente adimensional  $\alpha_1 = 19$  (caso 1) e  $\alpha_2 = 100$  (caso 2), respectivamente, em relação as posições axiais  $z$ , obtidos com a solução apresentada no presente trabalho em comparação com a solução para os mesmos casos apresentada por QIN e CABRAL (1998). Nessa tabela, observa-se que houve boa

concordância entre os resultados, com até três dígitos decimais, empregando uma ordem de truncamento de termos nos somatórios de  $N = 2500$ . Assim a GITT forneceu um excelente ajuste com os resultados de QIN e CABRAL (1998). Isso ofereceu uma validação direta dos resultados obtidos no presente trabalho através do código computacional desenvolvido.

**Tabela 5.3** - Resultados simulados da concentração média do soluto  $C_{av}(z)$  para distintos valores de  $Sh_w$ , comparando-os com a solução obtida no presente trabalho e com os resultados obtidos por QIN e CABRAL (1998).

Z	Sh <sub>w</sub> = 5, α <sub>1</sub> = 19 Caso 1		Sh <sub>w</sub> = 1000, α <sub>2</sub> = 100 Caso 2	
	Presente trabalho	QIN e CABRAL (1998)	Presente trabalho	QIN e CABRAL (1998)
0,001	0,9577	0,9577	0,9611	0,9611
0,002	0,9312	0,9313	0,9251	0,9253
0,004	0,8895	0,8897	0,8703	0,8710
0,007	0,8396	0,8400	0,8092	0,8102
0,010	0,7977	0,7982	0,7598	0,7609
0,015	0,7383	0,7389	0,6915	0,6928
0,020	0,6874	0,6879	0,6342	0,6356
0,025	0,6423	0,6429	0,5842	0,5857
0,030	0,6016	0,6022	0,5398	0,5413
0,035	0,5645	0,5651	0,4996	0,5012
0,040	0,5303	0,5310	0,4631	0,4646
0,045	0,4988	0,4994	0,4296	0,4311
0,050	0,4694	0,4700	0,3987	0,4002
0,060	0,4165	0,4171	0,3439	0,3454
0,070	0,3703	0,3708	0,2969	0,2983
0,080	0,3296	0,3302	0,2564	0,2577
0,090	0,2938	0,2944	0,2215	0,2275
0,100	0,2623	0,2627	0,1913	0,1925
0,120	0,2096	0,2101	0,1428	0,1438
0,140	0,1683	0,1687	0,1066	0,1074
0,160	0,1357	0,1360	0,0795	0,0825
0,200	0,0893	0,0895	0,0443	0,0448
0,250	0,0540	0,0541	0,0213	0,0216
0,300	0,0332	0,0333	0,0103	0,0104
0,400	0,0131	0,0131	0,0024	0,0024

A Figura 5.11 apresenta a variação de  $Sh_z$  (Número de Sherwood local) com  $Sh_w$  (Número de Sherwood na parede) e  $\alpha_1$ , nota-se que a diferença entre  $Sh_z$  para determinados valores de  $Sh_z$  ( $Sh_w = \infty$ ) é apresentada no eixo y ao invés de somente  $Sh_z$ , que é o número de Sherwood local. Essa figura apresenta os resultados obtidos pela solução apresentada no presente trabalho e a solução apresentada por QIN e CABRAL (1998) para o mesmo problema e situação. Observa-se que pela comparação entre as duas soluções que foi verificado um excelente ajuste entre as duas soluções, isso forneceu uma validação direta da presente metodologia empregada no presente trabalho. Nota-se desta figura que essa diferença

de  $Sh_z$  tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca,  $z$ , e que para o caso apresentado na Figura 5.11, isso acontece em valores de  $z$  de 0,1 até 1. Também se observa nessa figura que para  $Sh_w$  muito elevados, a diferença entre  $Sh_z$  para determinados valores de  $Sh_z$  ( $Sh_w = \infty$ ) torna-se menor; e que quando  $\alpha_1$  assume valores não nulos e positivos, essa diferença tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca somente a partir da posição  $z = 1$  do canal.

Da Figura 5.11 observa-se que a diferença entre  $Sh_z$  com o aumento dos valores de  $\alpha_1$  torna-se menor. Isso se explica ao fato de que com  $\alpha_1$  elevados, a concentração de soluto na fase membrana é maior que a concentração de soluto na fase aquosa, possibilitando dessa forma que o número de  $Sh_z$  assumam valores pequenos conforme a Eq. (5.5) devido a pequena concentração de soluto na fase aquosa.

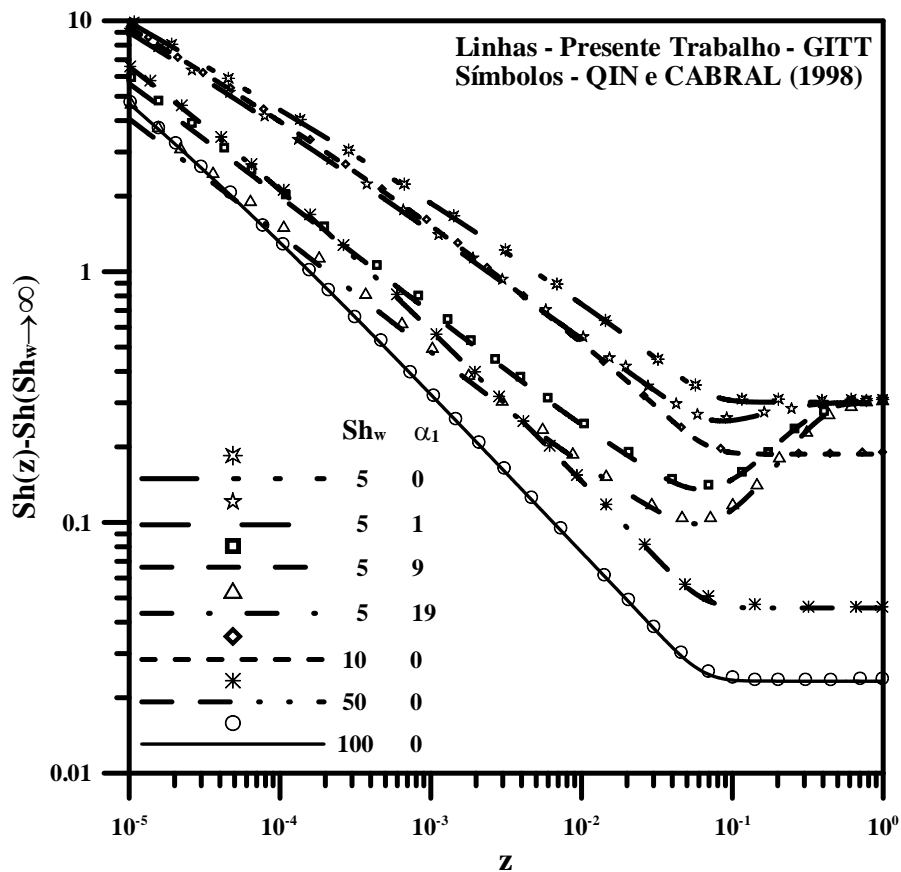
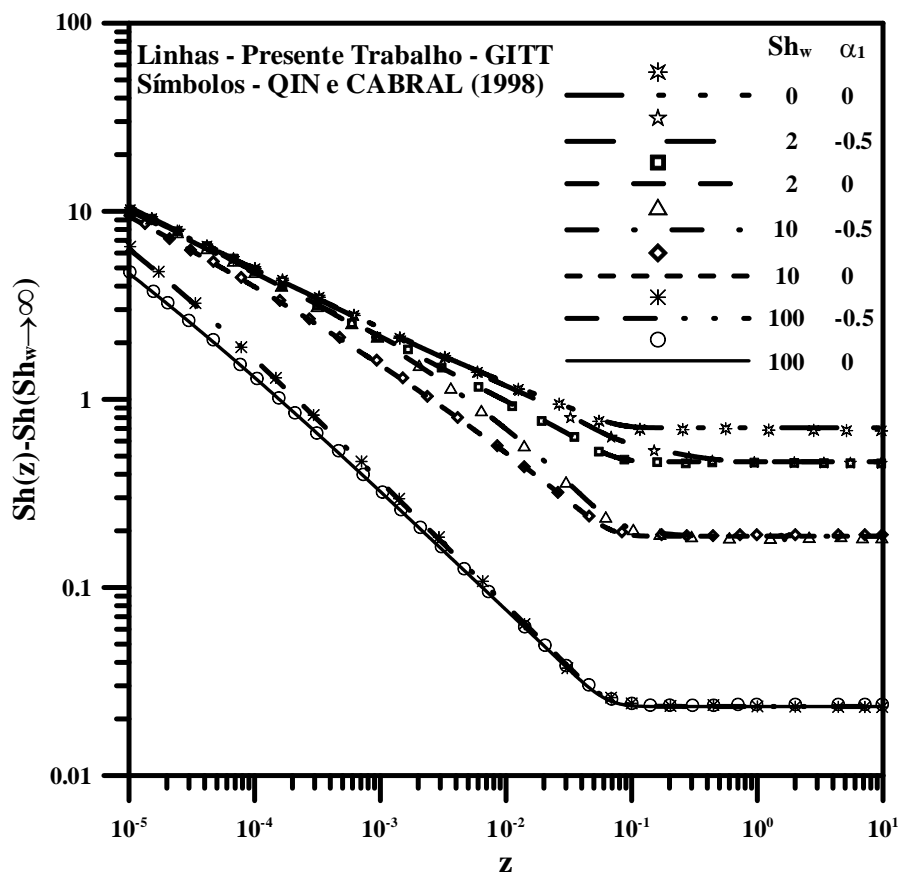


Figura 5.11 - Variação de  $Sh_z$  com  $z$  em distintos valores de  $\alpha_1$ .

A Figura 5.12 apresenta a variação de  $Sh_z$  com  $Sh_w$  e  $\alpha_1$ . Essa figura apresenta os resultados obtidos pela solução apresentada no presente trabalho e a solução apresentada por QIN e CABRAL (1998) para o mesmo problema e situação apresentado na Figura 5.11, porém com outros valores de  $Sh_w$  e  $\alpha_1$ . Também se observa que pela comparação entre as

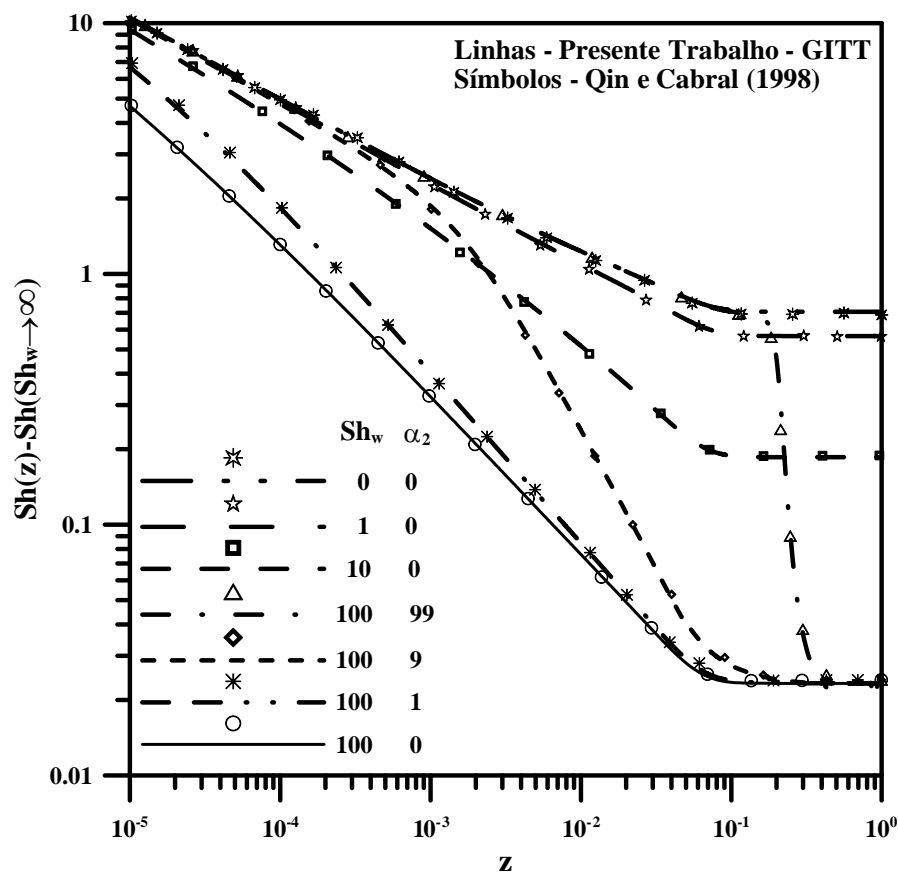
duas soluções, que foi verificado um excelente ajuste entre as duas soluções, isso também forneceu uma validação direta da presente metodologia empregada no presente trabalho. Nota-se desta figura que essa diferença de  $Sh_z$  tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca,  $z$ , e que para o caso apresentado na Figura 5.12, isso acontece em valores de  $z$  de 0,1 até 10. Também se observa nessa figura que para  $Sh_w$  muito elevados, a diferença entre  $Sh_z$  para determinados valores de  $Sh_z$  ( $Sh_w = \infty$ ) torna-se menor; e que quando  $\alpha_1$  assume valores não nulos e negativos, essa diferença tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca também a partir da posição  $z = 0,1$  do canal. É notado dessa figura que tanto valores de  $\alpha_1$  não nulos e negativos e  $\alpha_1$  nulos em determinados  $Sh_w$  possuem resultados de  $Sh_z$  muito próximos.



**Figura 5.12** - Variação de  $Sh_z$  com  $z$  em distintos valores de  $\alpha_1$ .

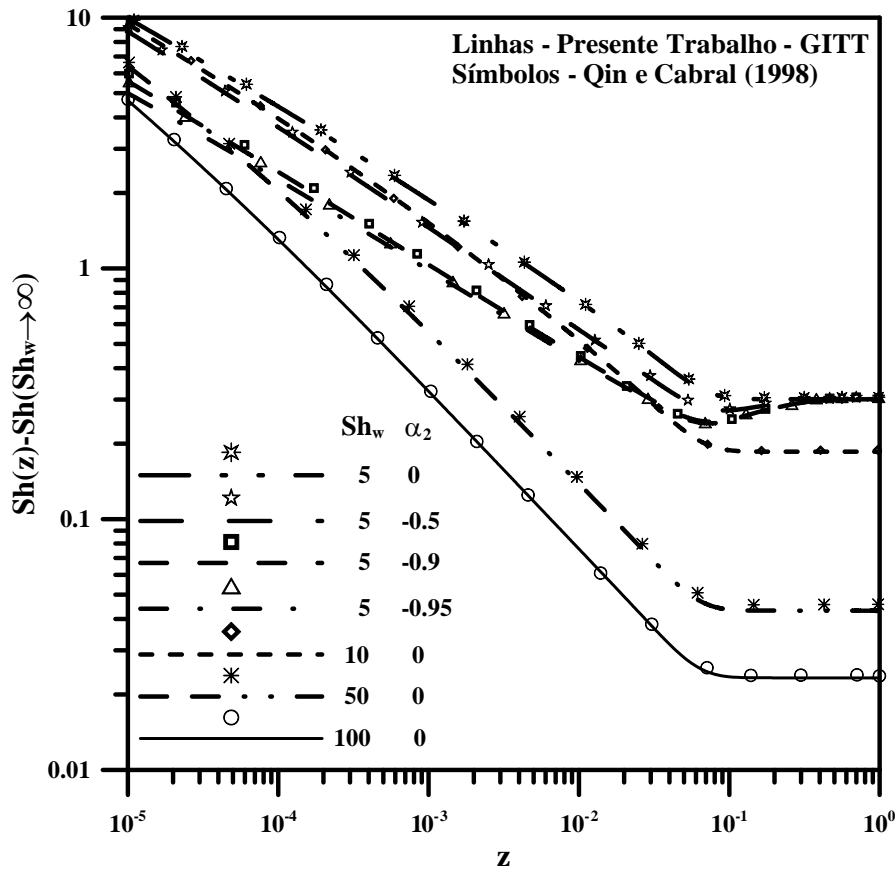
Da Figura 5.12 observa-se que a diferença entre  $Sh_z$  com a diminuição dos valores de  $\alpha_1$  torna-se maior. Isso se explica ao fato de que com  $\alpha_1$  pequenos, a concentração de soluto na fase membrana é menor que a concentração de soluto na fase aquosa, possibilitando dessa forma que o número de  $Sh_z$  assumam valores maiores conforme a Eq. (5.5) devido a elevada concentração de soluto na fase aquosa.

É mostrada na Figura 5.13 a variação de  $Sh_Z$  com  $Sh_W$  e  $\alpha_2$ . Essa figura apresenta os resultados obtidos pela solução apresentada no presente trabalho e a solução apresentada por QIN e CABRAL (1998), conforme o problema de separação em membrana fibra-oca proposto por KIM e STROEVE (1988). Nota-se desta figura que essa diferença de  $Sh_Z$  tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca, e que para o caso apresentado na Figura 5.13, isso ocorre em valores de  $z$  de 0,1 até 1. Também se observa nessa figura que para  $Sh_W$  muito elevados, a diferença entre  $Sh_Z$  para determinados valores de  $Sh_Z$  ( $Sh_W = \infty$ ) torna-se menor; e que quando  $\alpha_2$  assume valores não nulos e negativos, essa diferença tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca somente a partir da posição próxima de  $z = 1$  do canal.



**Figura 5.13** - Variação de  $Sh_Z$  com  $z$  em distintos valores de  $\alpha_2$ .

É observado da Figura 5.13, que em valores de  $\alpha_2$  positivos e muito elevados, acontece um decréscimo acentuado da diferença de  $Sh_Z$  ao longo do comprimento do canal tubular, isso é devido ao fato que  $\alpha_2$  muito grande torna a extração instantânea, retirando rapidamente toda a espécie soluto presente na fase aquosa, conseqüentemente conduzindo para um decréscimo acentuado de  $Sh_Z$  conforme a Eq. (5.5).



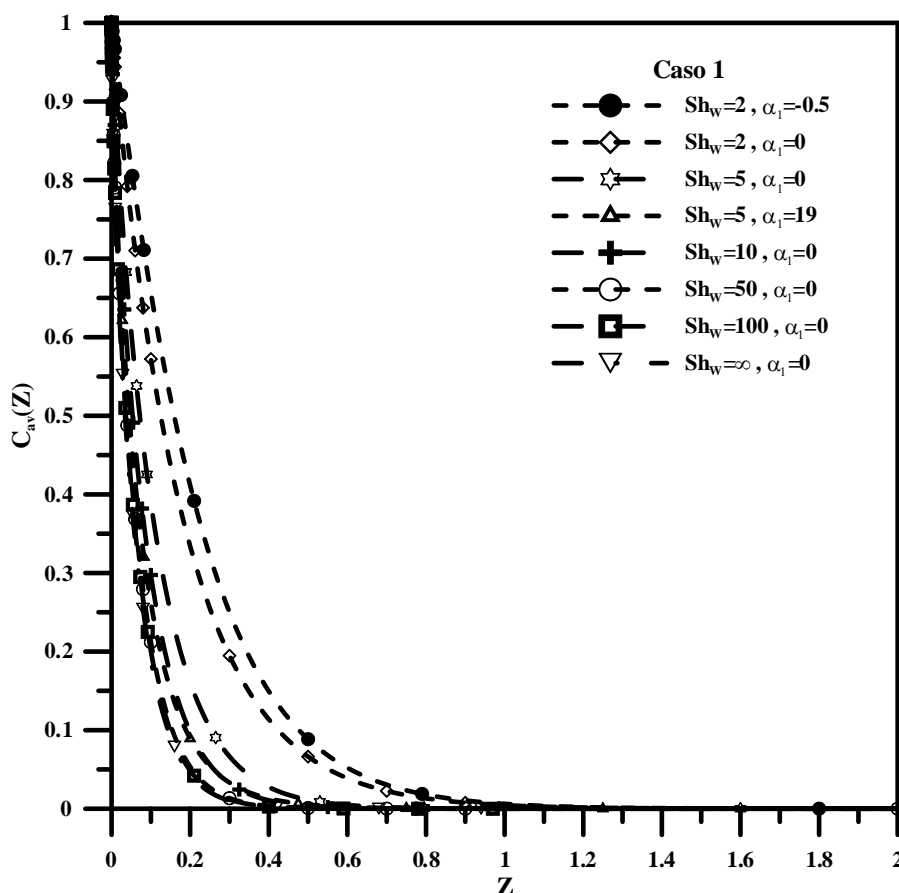
**Figura 5.14** - Variação de  $Sh_z$  com  $z$  em distintos valores de  $\alpha_2$ .

Na Figura 5.14 é apresentada a variação de  $Sh_z$  com  $Sh_w$  e  $\alpha_2$ . Essa figura apresenta os resultados obtidos pela solução apresentada no presente trabalho e a solução apresentada por QIN e CABRAL (1998) para o mesmo problema e situação apresentado na Figura 5.13, porém com outros valores de  $Sh_w$  e  $\alpha_2$ . Nota-se desta figura que essa diferença de  $Sh_z$  tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca, e que para o caso apresentado na Figura 5.13, isso ocorre em valores de  $z$  de 0,1 até 1. Também se observa nessa figura que para  $Sh_w$  muito elevados, a diferença entre  $Sh_z$  para determinados valores de  $Sh_z$  ( $Sh_w = \infty$ ) torna-se menor; e que quando  $\alpha_2$  assume valores não nulos e negativos, essa diferença tende para valores constantes ao longo do comprimento do canal da fibra-oca também a partir da posição  $z = 0,1$  do canal. É notado dessa figura que tanto valores de  $\alpha_2$  não nulos e negativos e  $\alpha_2$  nulos em determinados  $Sh_w$  possuem resultados de  $Sh_z$  muito próximos.

Da Figura 5.14 é observado uma elevação na diferença entre  $Sh_z$  com a diminuição dos valores de  $\alpha_2$  para valores negativos. Isso é devido que com  $\alpha_2$  negativos, a concentração de soluto na fase membrana é menor que a concentração de soluto na fase aquosa, possibilitando dessa forma que o número de  $Sh_z$  assumam valores maiores conforme a Eq. (5.5)

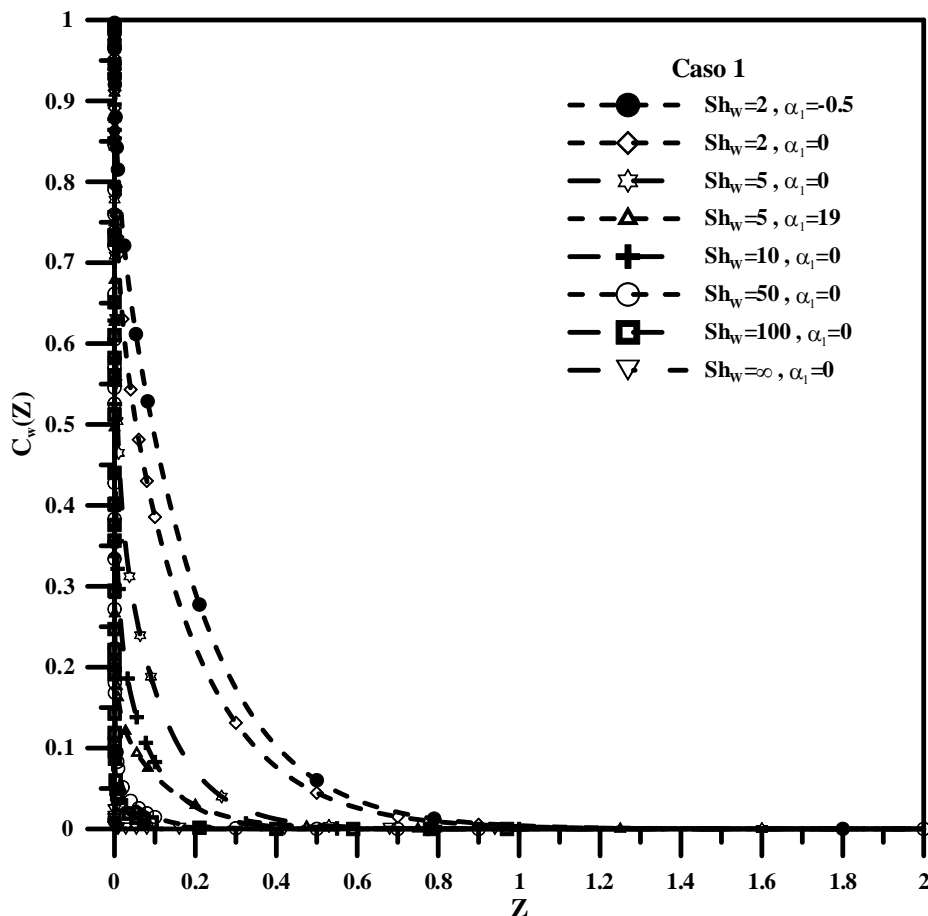
devido a elevada concentração de soluto ainda presente na fase aquosa e na parede da membrana.

A Figura 5.15 evidencia a influência da mudança no coeficiente de distribuição  $\alpha_1$  sobre a concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  com a distância axial para número de Sherwood distintos. Quando o número de Sherwood é grande ( $Sh_w > 10$ ) a variação da concentração  $C_{av}(z)$  com a distância axial  $z$  se assemelha ao comportamento esperado para  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para valores negativos, positivos e nulos de  $\alpha_1$  tem-se uma diminuição da concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  do soluto. O emprego de valores de  $\alpha_1 > 1$  fornece variações semelhantes da concentração  $C_{av}(z)$  ao longo do comprimento do módulo de membrana para as variações da concentração  $C_{av}(z)$  obtidas com  $Sh_w = \infty$ . Observa-se, que a extração do soluto é mais eficiente quando o número de Sherwood se aproxima de valores infinitos, como o caso de  $Sh_w > 10$ .



**Figura 5.15** - Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 1 e diferentes valores dos parâmetros  $Sh_w$  e  $\alpha_1$ .

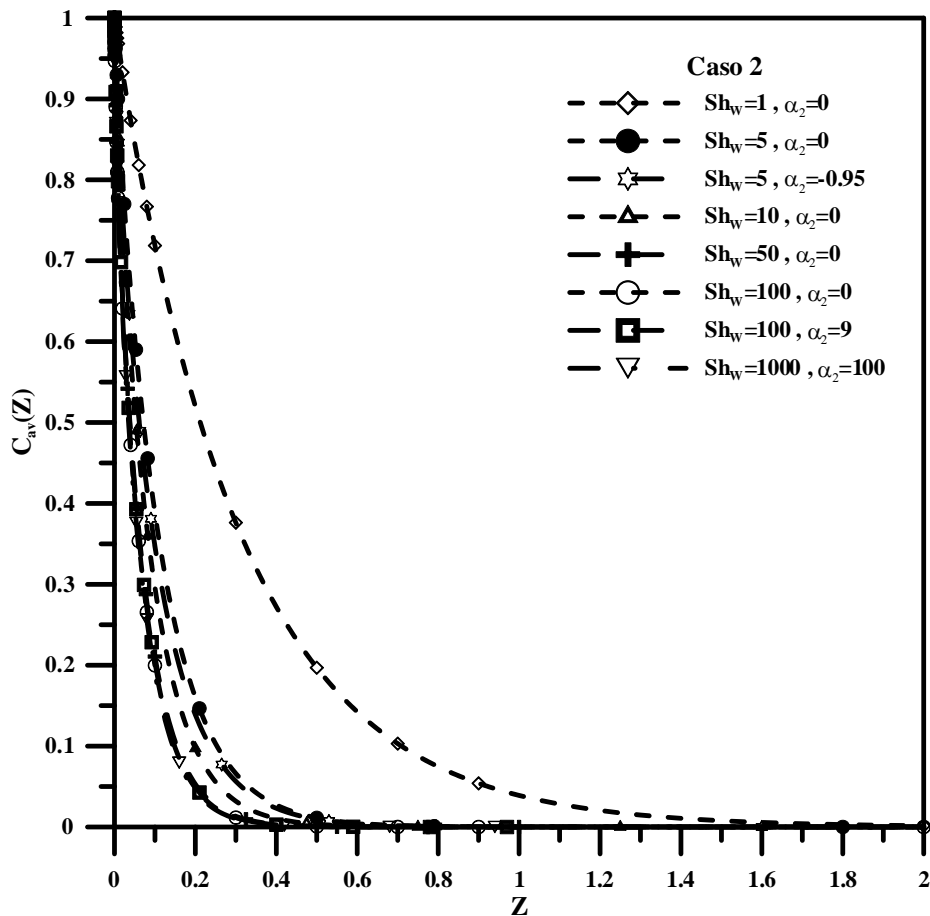
A Figura 5.16 evidencia a influência da mudança no coeficiente de distribuição  $\alpha_1$  sobre a concentração na parede da fibra-oca adimensional  $C_w(z)$  com a distância axial para número de Sherwood distintos. Quando o número de Sherwood é grande ( $Sh_w > 10$ ) a variação da concentração  $C_w(z)$  com a distância axial  $z$  se assemelha ao comportamento esperado para  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para valores negativos, positivos e nulos de  $\alpha_1$  tem-se uma diminuição da concentração na parede adimensional  $C_w(z)$  do soluto. O emprego de valores de  $\alpha_1 > 1$  fornece variações semelhantes da concentração  $C_w(z)$  ao longo do comprimento do módulo de membrana para as variações da concentração  $C_w(z)$  obtidas com  $Sh_w = \infty$ . Observa-se, que a extração do soluto é mais eficiente quando o número de Sherwood se aproxima de valores infinitos, como o caso de  $Sh_w > 10$ . Observa-se desta figura que o decréscimo da concentração do soluto na parede  $C_w(z)$  é bem maior que o decréscimo da concentração média do soluto  $C_{av}(z)$  ao longo do comprimento do canal como apresentada na Figura 5.15, e que na entrada do canal já se observa um decréscimo acentuado da concentração do soluto na parede do canal e que em situações de  $Sh_w > 10$  esse decaimento é bem mais evidente.



**Figura 5.16** - Comparação da concentração do soluto na parede da fibra-oca ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 1 e diferentes valores dos parâmetros  $Sh_w$  e  $\alpha_1$ .



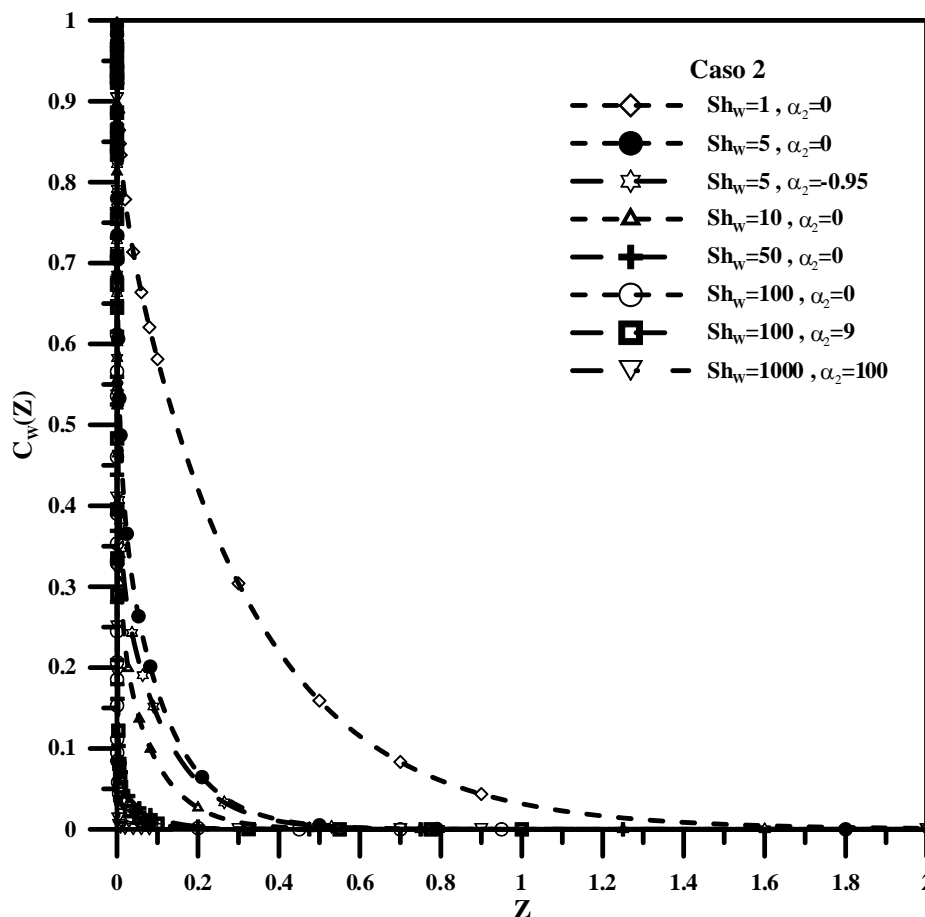
A Figura 5.17 evidencia a influência da mudança no coeficiente de distribuição  $\alpha_2$  sobre a concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  com a distância axial para número de Sherwood distintos. Quando o número de Sherwood é grande ( $Sh_w > 50$ ) a variação da concentração  $C_{av}(z)$  com a distância axial  $z$  se assemelha ao comportamento esperado para  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para valores negativos, positivos e nulos de  $\alpha_2$  tem-se uma diminuição da concentração média adimensional  $C_{av}(z)$  do soluto. Observa-se, que a extração do soluto é mais eficiente quando o número de Sherwood se aproxima de valores infinitos, como o caso de  $Sh_w > 50$ . Evidencia-se desta figura que para caso de membranas não reativas ( $\alpha_2 = 0$ ), o comportamento da concentração  $C_{av}(z)$  com a distância axial  $z$  é semelhante ao comportamento com membrana reativa ( $\alpha_2 \neq 0$ ).



**Figura 5.17** - Comparação da concentração média do soluto ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 2 e diferentes valores dos parâmetros  $Sh_w$  e  $\alpha_2$ .

A Figura 5.18 evidencia a influência da mudança no coeficiente de distribuição  $\alpha_2$  sobre a concentração na parede da fibra-oca adimensional  $C_w(z)$  com a distância axial para número de Sherwood distintos. Quando o número de Sherwood é grande ( $Sh_w > 50$ ) a variação

da concentração  $C_w(z)$  com a distância axial  $z$  se assemelha ao comportamento esperado para  $Sh_w = \infty$ . Observa-se que com o aumento da distância axial  $z$  ao longo do comprimento do módulo para valores negativos, positivos e nulos de  $\alpha_2$  tem-se uma diminuição da concentração na parede adimensional  $C_w(z)$  do soluto. Observa-se, que a extração do soluto é mais eficiente quando o número de Sherwood se aproxima de valores infinitos, como o caso de  $Sh_w > 50$ . Observa-se desta figura que o decréscimo da concentração do soluto na parede  $C_w(z)$  é bem maior que o decréscimo da concentração média do soluto  $C_{av}(z)$  ao longo do comprimento do canal como apresentada na Figura 5.17, e que na entrada do canal já se observa um decréscimo acentuado da concentração do soluto na parede do canal e que em situações de  $Sh_w > 50$  esse decaimento é bem mais evidente.



**Figura 5.18** - Comparação da concentração do soluto na parede da fibra-oca ao longo do comprimento axial adimensional para o caso 2 e diferentes valores dos parâmetros  $Sh_w$  e  $\alpha_2$ .

Das Figuras 5.16 e 5.18, observa-se comportamento semelhante de queda acentuada da concentração do soluto na parede do canal ao longo do comprimento do canal tubular, isso é explicado devido à parede do canal ser a região onde acontece a transferência da espécie

soluto da fase aquosa para a fase membrana, então é a região onde a troca mássica é mais intensa.

## 5.5 - CONCLUSÕES

Um estudo do processo de extração de solutos por membranas utilizando membranas líquidas suportadas fibras-ocas (HFSLM) foi desenvolvido no presente capítulo. A modelagem matemática do problema físico foi feita através das equações químicas considerando dois casos para análise:

- Um coeficiente de distribuição do soluto variável (caso 1);
- Transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana (caso 2).

O modelo foi solucionado através da GITT, a qual forneceu simulações de custo efetivo e confiáveis para os casos considerados. Também foi constatado que a solução obtida pela GITT forneceu um excelente ajuste com os resultados de URTIAGA *et al.*(1992) e QIN e CABRAL (1998), isso ofereceu uma validação direta dos resultados obtidos no presente trabalho. A análise também mostrou que um coeficiente de distribuição variável tem influência importante sobre a separação mássica em membranas de fibras-ocas caso o número de Sherwood seja menor que 10 e o parâmetro  $\alpha_1$  maior que 1. Portanto, ao predizer o desempenho de um módulo de membrana líquida, a variação do coeficiente de distribuição deve ser considerada. Então, quanto mais elevado o valor de  $\alpha_1$ , mais eficiente é a transferência, pois se tem que a concentração do soluto na membrana é maior que a concentração do soluto na fase aquosa. Portanto, a eficiência de extração de um soluto é muitas vezes medida pelo coeficiente de distribuição, e é desejável que valores desse coeficiente sejam elevados na corrente de afluente do dispositivo de troca mássica.

Para o caso de transporte facilitado através da membrana, enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana, o coeficiente  $\alpha_2$ , que está relacionado com a taxa de reação que ocorre na interface da membrana, deve ser considerado na análise desse tipo de transferência mássica e tem influência sobre a separação mássica em membranas de fibras-ocas, caso o número de Sherwood seja menor que 50 e o parâmetro  $\alpha_2 \neq 0$ .

Uma queda acentuada da concentração do soluto na parede do canal ao longo do comprimento do canal tubular é observada, e isso é explicado devido à parede do canal ser a região onde acontece a transferência da espécie soluto da fase aquosa para a fase membrana por reação, então é a região onde a troca mássica é mais intensa.

## CAPÍTULO 6

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

#### 6.1 - CONCLUSÕES GERAIS

Um estudo do processo de extração de metais usando membranas líquidas suportadas planas e tubulares de fibras-ocas foi desenvolvido no presente trabalho. A modelagem matemática do problema físico foi feita através das equações de conservação de massa das espécies químicas, que foram resolvidas através da técnica GITT, a qual demonstrou ser capaz de resolver com eficácia os problemas analisados. A excelente concordância dos presentes resultados com os da literatura demonstrou a coerência desta abordagem e adequação para aferir resultados para essa classe de problemas.

No estudo apresentado no Capítulo 3 para a extração de metais por membrana plana polimérica, observou-se que a aplicação da GITT na solução das equações do balanço de espécies, conduziu para resultados satisfatórios, pois o modelo matemático solucionado pela GITT conseguiu acompanhar a tendência física da extração de metal em membrana plana polimérica, conforme os dados experimentais presentes na literatura.

No Capítulo 4, o problema apresentado no Capítulo 3 foi solucionado pela CIEA, e observou-se que a aplicação dessa metodologia conduziu para resultados coerentes e satisfatórios. Entretanto, o uso da CIEA mostrou limitação em relação aos resultados gerados quanto aos valores de  $\alpha_1$  assumidos em cada caso específico de extração, que foram utilizados nas simulações, mostrando que essa técnica é sensível aos valores de  $\alpha_1$ .

Do comparativo entre os Capítulos 3 e 4, conclui-se que a GITT mostrou ser a metodologia que melhor solucionou o problema de extração de metais em membrana plana polimérica por não apresentar limitação de sua utilização devido aos valores dos grupos adimensionais utilizados no modelo.

O Capítulo 5 abordou o problema de extração de soluto em membrana cilíndrica fibra-oca utilizando a GITT como metodologia de solução das equações provenientes do balanço de espécies no dispositivo tubular de troca mássica. Nesse capítulo mostrou-se que a GITT foi capaz de solucionar as equações do modelo e que os resultados obtidos mostraram excelente concordância com os previamente reportados na literatura para o mesmo caso de extração. Foi constatado que o valor do número de Sherwood tem importância significativa para predizer o desempenho adequado da troca mássica em membrana tubular fibra-oca.

## 6.2 - SUGESTÕES

Como sugestões de trabalhos que podem ser feitos para promoverem uma continuação da pesquisa desenvolvida no presente trabalho propõe-se:

- Simulação experimental da extração em membrana difusiva polimérica em uma célula de extração de bancada, conforme esquema proposto por CARDOSO (2007), para contribuir ainda mais com a validação da metodologia da solução empregada nos Capítulos 3 e 4, e assim produzir dados confiáveis para uma posterior aplicação desse processo.
- Aplicar a teoria de Problemas Inversos (ÖZISIK & ORLANDE, 2000) para a estimativa de parâmetros com as soluções obtidas nos Capítulos 3 e 4.
- Realizar o estudo em membrana tubular fibra-oça, adicionando-se a análise da influência das difusões transversais e axiais na membrana (problema conjugado) em regime transiente conforme o mecanismo de reação de extração proposto no Capítulo 3, utilizando a GITT como metodologia de solução.

## REFERÊNCIAS

- ALONSO, A. I.; URTIAGA, A. M.; IRABIEN, A.; ORTIZ, M. I., 1993, “Extraction of Cr(VI) with Aliquat 336 in hollow fiber contactors: mass transfer analysis and modeling”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 6, p. 901-909.
- ALONSO, A. I.; PANTELIDES, C. C., 1996, “Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr (VI) with Aliquat 336”, *Journal of Membrane Science*, v. 110, p. 151-167.
- ARGIROPOULOS, G. A.; CATTTRALL, R. W.; HAMILTON, I. C.; KOLEV, S. D.; PAIMIN, R., 1998, “The Study of a Membrane for Extracting Gold (III) from Hydrochloric Acid Solutions”, *J. Membr. Sci.*, v. 138, p. 279-285.
- BENZAL, G.; KUMAR, A.; DELSHAMS, A.; SASTRE, A. M., 2004, “Mathematical modeling and simulation of cotransport phenomena through flat sheet-supported liquid membranes”, *Hidrometallurgy*, v. 74, p. 117-130.
- CARDOSO, S. A., 2007, *Modelagem e Simulação de Processo de Separação de Metais por Membrana Difusiva Polimérica*. 93f, Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPEQ) – Universidade Federal do Pará, Belém.
- CARDOSO, S. A.; MACÊDO, E. N.; QUARESMA, J. N. N.; COTTA, R. M. A., 2008, *Computational Simulation of Metal Extraction Process Using Polymeric Membranes through the Hybrid Solution of the Species Transport Equations*. In: 12th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences – ENCIT 2008, Belo Horizonte.
- COTTA R, M., 1993, *Integral transforms in computational heat and fluid flow*, Boca Raton: CRC Press.
- COTTA, R. M.; MIKHAILOV, M. D., 1997, *Heat Conduction: Lumped Analysis, Integral Transform, Symbolic Computation*, John Wiley & Sons.
- CUSSLER, E. L., 1997, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid System*, 2<sup>nd</sup> ed., New York, Cambridge University Press.
- DEVANATHAN, R., 2008, “Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells”, *Energy & Environmental Science*, v.1, p. 101-119.
- DOMIC, E. M., 2001, “Hidrometalurgia: Fundamentos, Processos y Aplicaciones”, 1<sup>a</sup> Ed., Santiago-Chile, p. 445-521.
- GHERROU, A. e KERDJOUDI, H., 2002, “Removal of Gold as Au (Tu)<sub>2</sub><sup>+</sup> complex with a Supported Liquid Membrane Containing Macrocyclic Polyethers Ligands as Carriers”, *Desalination*, v. 144, p. 231.

- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R., 2006, “Processos de separação por membranas”, *E-papers Serviços Editoriais Ltda*, p. 180.
- HERMITE, M. Ch., 1878, *Sur la Formule d’Interpolation de Lagrange*, J. Crelle, v. 84.
- IMSL Library, MATH/LIB, Houston; 1991.
- INCROPERA, FRANK P. & DEWITT, DAVID P., 2003, *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, RJ.
- KIM, J., STROEVE, P., 1988, “Mass transfer in Separation Devices with Reactive Hollow Fibers”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 2, p. 247-257.
- KIM, J., STROEVE, P., 1989, “Selective and Enhanced Mass Separation in Hollow Fiber Membranes with Facilitated ion-pair Transport”, *Journal of Membrane Science*, v. 45, p. 99-114.
- KOLEV, S. D.; ARGIROPOULOS, G.; CATTRALL, R. W.; HAMILTON, I. C.; PAIMIN, R., 1997, “Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions”, *Journal of Membrane Science*, v. 137, p. 261-269.
- KOLEV, S. D.; SAKAI, Y.; CATTRALL, R. W.; PAIMIM, R.; POTTER, I. D., 2000, “Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction from hydrochloric acid solutions into aliquat 336/PVC membranes”, *Analytica Chimica Acta*, v. 413, p. 241-246.
- LIQUI-CEL MEMBRANE. *Using TransMembraneChemiSorption’ (TMCS) for Ammonia Removal from Industrial Waste Waters from Industrial Waste Water*. USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].
- LIQUI-CEL MEMBRANE. *Micro Module: Start-up procedures*. USA, North Carolina: [s.n. e s.a.].
- LOIACONO, O.; DRIOLI, E., MOLINARI, R., 1986, “Metal Ions Separation and Concentration with Supported Liquid Membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 28, n. 2, p. 123-138.
- MEMBRANA TUBULAR FIBRA OCA COMERCIAL. Disponível em: < <http://www.everpure.com/SiteCollectionImages/Press%20Room%20Images/hollowFiber3.jpg> >. Acesso em 30 nov. 2009.
- MIKHAILOV, M. D. e OZISIK, M. N., 1984, *Unified analysis and solutions of heat and mass diffusion*, John Wiley, New York.
- NOBLE, R. D., 1983, “Shape Factors in Facilitated Transport through Membranes”, *Ind, Eng. Chem. Fundam.*, v. 22, n.1, p.139-144.



- NUNES, S. P. e PEINEMANN, K., 2006, "Membrane Technology in the Chemical Industry", **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, 2ª edição, p. 340.
- ÖZISIK, M. N., 1994, **Finite Methods in Heat Transfer**, CRC Press, Boca Raton.
- ÖZISIK, M. N. & ORLANDE, H. R. B., 2000, **Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications**, Taylor & Francis, 1<sup>st</sup> edition, p. 352.
- PRAPASAWAT, T.; RAMAKUL, P.; SATAYAPRASERT, C.; PANCHAROEN, U., LOTHONGKUM, A. W., 2008, "Separation of As(III) e As(V) by hollow fiber supported liquid membrane based on the mass transfer theory", **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 158-163.
- PORTER, M. C., 1990, **Handbook of Industrial Membrane Technology**, Noyes Publications, New York.
- QIN, Y. & CABRAL, J. M. S., 1998, "Lumen Mass Transfer in Hollow-Fiber Membrane Processes with Nonlinear Boundary Conditions", **AIChE Journal**, v. 44, n. 4, p. 836-848.
- RAMAKUL, P.; KWANTA, N.; PANCHAROEN, U., 2004, "Recycling of Cr (VI) by membrane solvent extraction: Long term performance with the mathematical model", **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 1212.
- RAMAKUL, P.; SUPAJAROON, P.; PRAPASAWAT, T.; PANCHAROEN, U.; LOTHONGKUM, A. W., 2009, "Synergistic separation of yttrium ions in lanthanide series from rare earths mixture via hollow fiber supported liquid membrane", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 15, p. 224-228.
- ROMA, W. L., 2003, **Fenômenos de Transporte para Engenharia**, RiMa, São Carlos, SP.
- SEADER, J. D.; HANLEY, E. J., 1998, "Separation Process Principles". In: **Membrane Separations**, John Wiley & Sons, United States of America.
- SHENG, S., MASTUYAMA, H. e TERAMOTO, M., 2004, "Ce(III) Recovery by Supported Liquid Membrane using Polyethylene Hollow Fiber Prepared via Thermally Induced Phase Separation", **Sep. and Purifi. Tech.**, v. 36, p. 17.
- STEVENS, G.W. e HARRINGTON, P. J., 2001, "Steady-state mass transfer and modelling in hollow fibre liquid membranes", **Journal of Membrane Science**, v. 192, p. 83-98.
- STRATHMANN, H., 2000, "Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities", **AIChE Journal**, v. 47, n. 5, p. 1077-1087.
- UEDEE, E.; RAMAKUL, P.; PANCHAROEN, U., LOTHONGKUM, A. W., 2008, "Performance of hollow fiber supported liquid membrane on the extraction of mercury (II) ions", **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 1486-1494.

- URTIAGA, A. M., 1991, *Aplicacion de las membrana liquidas soportadas a la recuperacion de fenol en módulos de fibras huecas*. Tese de Ph.D., Universidad del Pais Vasco, Bilbao, Spain.
- URTIAGA, A. M.; IRABIEN, A.; STROEVE, P., 1992, "Effect of a Variable Solute Distribution Coefficient on Mass Separation in Hollow Fibers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, p. 1362-1366.
- URTIAGA, A. M. & IRABIEN, A., 1993, "Internal Mass Transfer in Hollow Fiber Supported Liquid Membranes", *AIChE Journal*, v. 39, n. 3, p. 521-525.
- URTIAGA, A. M.; GORRI, E. D.; BEASLEY, J. K., ORTIZ, I., 1999, "Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices", *Journal of Membrane Science*, v. 156, p. 275-291.
- USAPEIN, P.; LOTHONGKUM, A. W.; RAMAKUL, P.; PANCHAROEN, U., 2009, "Efficient transport and selective extraction of Cr(VI) from waste pickling solution of the stainless steel-cold rolled plate process using Aliquat 336 via HFSLM ", *Korean Journal Chemical Engineering*, v. 23, n. 6, p. 791-798.
- VOGEL, ARTHUR ISRAEL, 1981, *Química Analítica Qualitativa*, 5ª Ed., Mestre Jou, São Paulo.
- YEH, H. M.; HO, C. D.; GUO, J. J., 2007, "Mass-Transfer Efficiency of Membrane Extraction in Laminar Flow between Parallel-Plate Channels: Theoretical and Experimental Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 7788-7801.
- WANG, Y. X.; WEN, J. M., 2006, "Gear Method for Solving Differential Equations of Gear Systems", *Journal of Physics Publishing*, série 48, p. 143-148.
- WANG L, PAIMIN R.; CATTRAL, R. W.; SHEN, W.; KOLEV, S. D., 2000, "The Extraction of Cadmium (II) and Copper (II) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC Membrane", *J. Membr. Sci.*, v. 176, p. 105-111.

## ANEXOS I

### TABELAS DE CONVERGÊNCIA UTILIZANDO A GITT PARA A EXTRAÇÃO DE METAIS EM MEMBRANA PLANA POLIMÉRICA

A Tabela A.1 a seguir apresenta os resultados para as concentrações  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana, com 30% de Aliquat 336 e 81,7 $\mu$ m de espessura, nos instantes de tempo adimensionais  $\tau = 0,08629356$ ; 0,8629356 e 5,4019770, e nas posições adimensionais  $\eta=0, 0,25; 0,50; 0,75$  e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 50 pontos.

**Tabela A.1** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 30% (m/m) em Aliquat 336 com espessura de 81,7  $\mu$ m para a extração de cádmio.

$\tau = 0,08629356 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,871231	0,890669	0,891551	0,902026	0,940498	0,128768	0,109330	0,1084486	0,0979732	0,0595012
50	0,866843	0,908053	0,930094	0,945248	0,967681	0,133156	0,0919464	0,0699058	0,0547518	0,0323181
100	0,864540	0,916023	0,948999	0,967627	0,983272	0,135459	0,0839762	0,0510003	0,0323722	0,0167277
200	0,863390	0,920096	0,958585	0,978948	0,991191	0,136609	0,0799038	0,0414148	0,0210514	0,0880835
300	0,863007	0,921466	0,961800	0,982741	0,993849	0,136992	0,0785332	0,0381998	0,0172583	0,0615009
400	0,862815	0,922154	0,963411	0,984641	0,995182	0,137184	0,0778454	0,0365886	0,0153581	0,0481749
GEAR	0,862240	0,924227	0,968259	0,990356	0,999194	0,137759	0,0757720	0,0317400	0,0096430	0,0008050
$\tau = 0,8629356 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,874349	0,884098	0,893575	0,902328	0,909938	0,125650	0,115901	0,1064243	0,0976719	0,0900614
50	0,872195	0,887199	0,901760	0,915166	0,926762	0,127804	0,112801	0,0982391	0,0848338	0,0732375
100	0,871057	0,888906	0,906216	0,922124	0,935847	0,128942	0,111093	0,0937836	0,0778755	0,0641522
200	0,870493	0,889772	0,908460	0,925620	0,940403	0,129506	0,110227	0,0915395	0,0743791	0,0595961
300	0,870306	0,890062	0,909210	0,926788	0,941924	0,129693	0,109937	0,0907893	0,0732112	0,0580755
400	0,870212	0,890207	0,909586	0,927373	0,942685	0,129787	0,109792	0,0904138	0,0726269	0,0573148
GEAR	0,869932	0,890644	0,910714	0,929127	0,944968	0,130067	0,109355	0,0892850	0,0708720	0,0550310
$\tau = 5,4019770 = 100,16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,878392	0,878728	0,879055	0,879359	0,879625	0,121607	0,121271	0,120944	0,120640	0,120374
50	0,878318	0,878821	0,879312	0,879767	0,880166	0,121681	0,121178	0,120688	0,120233	0,119833
100	0,878280	0,878870	0,879445	0,879979	0,880447	0,121719	0,121129	0,120554	0,120021	0,119553
200	0,878261	0,878894	0,879510	0,880083	0,880585	0,121738	0,121105	0,120489	0,119916	0,119414
300	0,878255	0,878902	0,879532	0,880117	0,880630	0,121744	0,121097	0,120467	0,119882	0,119369
400	0,878252	0,878906	0,879543	0,880134	0,880653	0,121747	0,121093	0,120456	0,119865	0,119346
GEAR	0,878242	0,878917	0,879575	0,880186	0,880721	0,121757	0,121082	0,120424	0,119813	0,119278

A Tabela A.2 apresenta os resultados para a concentração de A (adimensional) na membrana,  $\theta_A$  e a concentração de AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$  em membrana com 30% de Aliquat 336 e 279 $\mu$ m de espessura, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,6659729; 6,659729 e 41,68991 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 50 pontos.

**Tabela A.2** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 30% (m/m) em Aliquat 336 com espessura de 279  $\mu$ m para a extração de cádmio.

$\tau = 0,6659729 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011761
50	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011760
100	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011760
200	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011760
300	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011760
400	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017949	0,014569	0,012496	0,011760
GEAR	0,97742	0,98205	0,98543	0,98750	0,98824	0,022580	0,017950	0,014570	0,012490	0,011760
$\tau = 6,659729 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072820	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
50	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072822	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
100	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072822	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
200	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072822	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
300	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072822	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
400	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,072822	0,07178	0,070920	0,070255	0,069787
GEAR	0,92717	0,92822	0,92908	0,92974	0,93021	0,07282	0,07178	0,070920	0,070250	0,069780
$\tau = 41,68991 = 100,16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609
50	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609
100	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609
200	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609
300	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732370	0,0729892	0,0727271	0,0724509	0,0721608
400	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609
GEAR	0,926763	0,927010	0,927272	0,927549	0,927839	0,0732369	0,0729891	0,0727271	0,0724509	0,0721609

A Tabela A.3 demonstra os resultados para a concentração de A (adimensional) na membrana,  $\theta_A$  e a concentração de AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$  em membrana com 40% de Aliquat 336, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,2480151; 2,480151 e 15,52575 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 100 pontos.

**Tabela A.3** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 40% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de cádmio.

$\tau = 0,2480151 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,76904	0,81213	0,84990	0,87521	0,88410	0,23096	0,18787	0,15010	0,12479	0,11590
50	0,76542	0,81625	0,86109	0,89142	0,90215	0,23458	0,18375	0,13891	0,10858	0,09785
100	0,76360	0,81835	0,86678	0,89966	0,91132	0,23640	0,18165	0,13322	0,10034	0,08868
200	0,76268	0,81942	0,86965	0,90382	0,91594	0,23732	0,18059	0,13035	0,09618	0,08406
300	0,76237	0,81977	0,87061	0,90521	0,91748	0,23763	0,18023	0,12939	0,09479	0,08252
400	0,76222	0,81995	0,87109	0,90590	0,91826	0,23778	0,18005	0,12891	0,09410	0,08174
GEAR	0,76176	0,82048	0,87253	0,90799	0,92058	0,23824	0,17951	0,12746	0,09200	0,07941
$\tau = 2,480151 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,78904	0,78908	0,78911	0,78913	0,78914	0,21096	0,21092	0,21089	0,21087	0,21086
50	0,78904	0,78908	0,78912	0,78915	0,78916	0,21096	0,21092	0,21088	0,21085	0,21084
100	0,78903	0,78908	0,78913	0,78916	0,78917	0,21097	0,21092	0,21087	0,21084	0,21083
200	0,78903	0,78908	0,78913	0,78916	0,78917	0,21097	0,21092	0,21087	0,21084	0,21083
300	0,78903	0,78908	0,78913	0,78916	0,78917	0,21097	0,21092	0,21087	0,21084	0,21083
400	0,78903	0,78908	0,78913	0,78916	0,78917	0,21097	0,21092	0,21087	0,21084	0,21083
GEAR	0,78903	0,78908	0,78913	0,78916	0,78917	0,21097	0,21092	0,21087	0,21084	0,21083
$\tau = 15,52575 = 100,16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
50	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
100	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
200	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
300	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
400	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,78906	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094	0,21094
GEAR	0,789057	0,789057	0,789057	0,789057	0,789057	0,210942	0,210942	0,210942	0,210942	0,210942

A Tabela A.4 evidencia os resultados para a concentração de A (adimensional) na membrana,  $\theta_A$  e a concentração de AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$  em membrana com 50% de Aliquat 336, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 12,53660; 125,3660 e 784,7915 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.4** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de cádmio.

$\tau = 12,53660 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
50	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
100	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
200	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
300	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
400	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,02897	0,02730	0,02560	0,02391
GEAR	0,96930	0,97100	0,97270	0,97440	0,97609	0,03070	0,029004	0,02730	0,02560	0,02391
$\tau = 125,3660 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
50	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
100	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
200	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
300	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
400	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
GEAR	0,97261	0,97263	0,97264	0,97265	0,97266	0,02739	0,02737	0,02736	0,02735	0,02734
$\tau = 784,7915 = 100,16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
50	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
100	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
200	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
300	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
400	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736
GEAR	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,97264	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736	0,02736

A Tabela A.5 apresenta os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 22% de Aliquat 336, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,8861538; 8,861538 e 88,61538 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.5** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 22% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de ouro.

$\tau = 0,8861538 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
50	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
100	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
200	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
300	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
400	0,80315	0,83873	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16127	0,13303	0,11216	0,09840
GEAR	0,80315	0,83872	0,86697	0,88784	0,90160	0,19685	0,16128	0,13303	0,11216	0,09840
$\tau = 8,861538 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
50	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
100	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
200	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
300	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
400	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
GEAR	0,63527	0,66014	0,68500	0,70981	0,73455	0,36473	0,33986	0,31500	0,29019	0,26545
$\tau = 88,61538 = 160h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
50	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
100	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
200	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
300	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
400	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961
GEAR	0,68268	0,68959	0,69651	0,70345	0,71039	0,31732	0,31041	0,30349	0,29655	0,28961

Está ilustrado na Tabela A.6 os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 30% de Aliquat 336, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 2,497959; 24,97959 e 249,7959 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.6** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 30% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de ouro.

$\tau = 2,497959 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,81777	0,83422	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
50	0,81777	0,83423	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
100	0,81777	0,83422	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
200	0,81777	0,83422	0,84851	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15149	0,13937	0,12938
300	0,81777	0,83422	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
400	0,81777	0,83422	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
GEAR	0,81777	0,83422	0,84852	0,86063	0,87062	0,18223	0,16578	0,15148	0,13937	0,12938
$\tau = 24,97959 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23317	0,22322	0,21307
50	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24332	0,23337	0,22322	0,21307
100	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
200	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
300	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
400	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
GEAR	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
$\tau = 249,7959 = 160h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,77498	0,77521	0,77543	0,77566	0,77589	0,22502	0,22479	0,22457	0,22434	0,22411
50	0,77498	0,77521	0,77543	0,77566	0,77589	0,22502	0,22479	0,22457	0,22434	0,22411
100	0,77498	0,77521	0,77543	0,77566	0,77589	0,22502	0,22479	0,22457	0,22434	0,22411
200	0,77498	0,77521	0,77543	0,77566	0,77589	0,22502	0,22479	0,22457	0,22434	0,22411
300	0,77498	0,77521	0,77543	0,77566	0,77589	0,22502	0,22479	0,22457	0,22434	0,22411
400	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307
GEAR	0,74633	0,75647	0,76663	0,77678	0,78693	0,25367	0,24353	0,23337	0,22322	0,21307



Os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 40% de Aliquat 336 são apresentados na Tabela A.7, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 14,22222; 142,2222 e 1422,222 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.7** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 40% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de ouro.

$\tau = 14,22222 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,84603	0,84904	0,85168	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14833	0,14607	0,14418
50	0,84603	0,84904	0,85168	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14832	0,14607	0,14418
100	0,84603	0,84904	0,85168	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14832	0,14607	0,14418
200	0,84603	0,84904	0,85168	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14832	0,14607	0,14418
300	0,84603	0,84904	0,85167	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14833	0,14607	0,14418
400	0,84603	0,84904	0,85168	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14833	0,14607	0,14418
GEAR	0,84603	0,84904	0,85167	0,85393	0,85582	0,15397	0,15096	0,14833	0,14607	0,14418
$\tau = 142,2222 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
50	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
100	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
200	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
300	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
400	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
GEAR	0,76462	0,76638	0,76813	0,76988	0,77164	0,23538	0,23362	0,23187	0,23012	0,22836
$\tau = 1422,222 = 160h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
50	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
100	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
200	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
300	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
400	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987
GEAR	0,77006	0,77008	0,77009	0,77011	0,77013	0,22994	0,22992	0,22991	0,22989	0,22987

Os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 estão evidenciados na Tabela A.8, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 5625,000; 56250,00 e 562500,0 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.8** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 para a extração de ouro.

$\tau = 5625,000 = 1,6h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
50	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
100	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
200	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
300	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
400	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
GEAR	0,74722	0,74724	0,74726	0,74728	0,74730	0,25278	0,25276	0,25274	0,25272	0,25270
$\tau = 56250,00 = 16h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
50	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
100	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
200	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
300	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
400	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
GEAR	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
$\tau = 562500,0 = 160h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
50	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
100	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
200	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
300	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
400	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118
GEAR	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,73882	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118	0,26118

São mostrados na Tabela A.9 os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 em solução de HCl de 0,5Molar, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,01354219; 0,1354219 e 1,354219 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.9** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 em solução 0,5Molar de HCl para a extração de ouro.

$\tau = 0,01354219 = 0,9h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,76456	0,98439	0,99911	0,99714	0,99642	0,23544	0,01561	0,00893	0,00286	0,00358
50	0,76271	0,98307	0,99944	0,99856	0,99819	0,23729	0,01693	0,00563	0,00144	0,00181
100	0,76177	0,98240	0,99960	0,99927	0,99909	0,23823	0,01760	0,00396	0,00726	0,00910
200	0,76129	0,98206	0,99969	0,99964	0,99954	0,23871	0,01794	0,00312	0,00364	0,00456
300	0,76114	0,98195	0,99972	0,99976	0,99970	0,23886	0,01805	0,00284	0,00243	0,00304
400	0,76106	0,98189	0,99973	0,99982	0,99977	0,23894	0,01811	0,00270	0,00182	0,00228
GEAR	0,76081	0,98171	0,99977	1,00000	1,00000	0,23919	0,18288	0,00228	0,00000	0,00000
$\tau = 0,1354219 = 9h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,49265	0,71796	0,86558	0,94178	0,96429	0,50735	0,28204	0,13442	0,05822	0,03571
50	0,49250	0,71788	0,86579	0,94232	0,96498	0,50750	0,28212	0,13421	0,05768	0,03502
100	0,49242	0,71784	0,86590	0,94260	0,96532	0,50758	0,28216	0,13410	0,05740	0,03468
200	0,49239	0,71782	0,86596	0,94274	0,96550	0,50761	0,28218	0,13404	0,05726	0,03450
300	0,49237	0,71782	0,86597	0,94278	0,96556	0,50763	0,28218	0,13403	0,05722	0,03444
400	0,49237	0,71781	0,86598	0,94281	0,96559	0,50763	0,28219	0,13402	0,05719	0,03441
GEAR	0,49235	0,71780	0,86601	0,94287	0,96567	0,50765	0,28220	0,13399	0,05713	0,03433
$\tau = 1,354219 = 90h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,14410	0,19462	0,23372	0,25881	0,26827	0,85590	0,80538	0,76628	0,74119	0,73173
50	0,14414	0,19468	0,23379	0,25889	0,26835	0,85586	0,80532	0,76621	0,74111	0,73165
100	0,14416	0,19470	0,23382	0,25892	0,26838	0,85584	0,80530	0,76618	0,74108	0,73162
200	0,14417	0,19472	0,23384	0,25894	0,26840	0,85584	0,80528	0,76616	0,74106	0,73160
300	0,14417	0,19472	0,23384	0,25895	0,26841	0,85583	0,80528	0,76616	0,74105	0,73159
400	0,14417	0,19472	0,23385	0,25895	0,26841	0,85583	0,80528	0,76615	0,74105	0,73159
GEAR	0,14418	0,19473	0,23386	0,25896	0,26842	0,85583	0,80527	0,76614	0,74104	0,73158

Os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 em solução 2,5Molar de HCl são apresentados na Tabela A.10, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,3164063; 3,164063 e 31,64062 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 25 pontos.

**Tabela A.10** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  na membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 em solução 2,5Molar de HCl para a extração de ouro.

$\tau = 0,3164063 = 0,9h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,27577	0,27781	0,27938	0,28042	0,28094	0,72423	0,72219	0,72062	0,71958	0,71906
50	0,27572	0,27781	0,27938	0,28042	0,28094	0,72428	0,72219	0,72062	0,71958	0,71906
100	0,27572	0,27781	0,27937	0,28042	0,28094	0,72428	0,72219	0,72063	0,71958	0,71906
200	0,27572	0,27781	0,27938	0,28042	0,28094	0,72428	0,72219	0,72062	0,71958	0,71906
300	0,27572	0,27781	0,27938	0,28042	0,28094	0,72428	0,72219	0,72062	0,71958	0,71906
400	0,27572	0,27781	0,27938	0,28042	0,28094	0,72428	0,72219	0,72062	0,71958	0,71906
GEAR	0,27572	0,27781	0,27938	0,28042	0,27662	0,72428	0,72219	0,72062	0,71958	0,72338
$\tau = 3,164063 = 9h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
50	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
100	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
200	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
300	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
400	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
GEAR	0,10360	0,10388	0,10417	0,10447	0,10477	0,89640	0,89612	0,89583	0,89553	0,89523
$\tau = 31,64062 = 90h$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
25	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
50	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
100	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
200	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
300	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
400	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081
GEAR	0,28918	0,28919	0,28919	0,28919	0,28919	0,71082	0,71081	0,71081	0,71081	0,71081

Na Tabela A.11 estão apresentados os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 e com massa total de 0,3876g, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 28,75200; 287,52000 e 2875,2000 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 10 pontos.

**Tabela A.11** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 e massa total de 0,3876g para a extração de paládio.

$\tau = 28,75200$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
30	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
50	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
70	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
110	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
130	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
150	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
GEAR	0,11867	0,11982	0,12096	0,12208	0,12317	0,88133	0,88018	0,87904	0,87792	0,87683
$\tau = 287,52000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
30	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
50	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
70	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
110	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
130	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
150	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
GEAR	0,13912	0,14007	0,14103	0,14199	0,14297	0,86088	0,85993	0,85897	0,85801	0,85703
$\tau = 2875,2000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
30	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
50	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
70	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
110	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
130	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
150	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695
GEAR	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,27305	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695	0,72695

A Tabela A.12 evidencia os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 e com massa total de 0,6134 g, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 50,88000; 508,8000 e 5088,0000 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 10 pontos.

**Tabela A.12** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 e massa total de 0,6134 g para a extração de paládio.

$\tau = 50,88000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
30	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
50	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
70	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
110	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
130	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
150	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
GEAR	0,16497	0,16622	0,16748	0,16874	0,17001	0,83503	0,83378	0,83252	0,83126	0,82999
$\tau = 508,8000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,25803	0,25886	0,25970	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
30	0,25803	0,25886	0,25970	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
50	0,25803	0,25886	0,25970	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
70	0,25803	0,25886	0,25970	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
110	0,25803	0,25886	0,26057	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
130	0,25803	0,25886	0,26057	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
150	0,25803	0,25886	0,26057	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
GEAR	0,25803	0,25886	0,26057	0,26057	0,26145	0,74197	0,74114	0,74030	0,73943	0,73855
$\tau = 5088,0000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
30	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
50	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
70	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
110	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
130	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
150	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794
GEAR	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,42206	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794	0,57794

Os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 50% de Aliquat 336 e com massa de 0,5628 g estão apresentados na Tabela A.13, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 20,16000; 201,60000 e 2016,00000 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 10 pontos.

**Tabela A.13** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 50% (m/m) em Aliquat 336 e massa total de 0,5628g para a extração de paládio.

$\tau = 20,16000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
30	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
50	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
70	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
110	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
130	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
150	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
GEAR	0,35493	0,35749	0,35995	0,36228	0,36451	0,64507	0,64251	0,64005	0,63772	0,63549
$\tau = 201,60000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
30	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
50	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
70	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
110	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
130	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
150	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
GEAR	0,53177	0,53232	0,53292	0,53359	0,53432	0,46823	0,46768	0,46708	0,46641	0,46568
$\tau = 2016,00000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
30	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
50	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
70	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
110	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
130	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
150	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317
GEAR	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,61683	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317	0,38317

Estão apresentados na Tabela A.14 os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 30% de Aliquat 336 e com massa total de 0,5596 g, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 0,30; 3,0 e 30,0 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 70 pontos.

**Tabela A.14** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 30% (m/m) em Aliquat 336 e massa total de 0,5596 g para a extração de paládio.

$\tau = 0,3000000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,69125	0,78588	0,85812	0,90903	0,93932	0,30875	0,21412	0,14188	0,09097	0,06068
30	0,69125	0,78590	0,85818	0,90912	0,93944	0,30875	0,21410	0,14182	0,09088	0,06056
50	0,69125	0,78590	0,85819	0,90914	0,93946	0,30875	0,21410	0,14181	0,09086	0,06054
70	0,69125	0,78590	0,85819	0,90914	0,93947	0,30875	0,21410	0,14181	0,09086	0,06053
110	0,69125	0,78591	0,85820	0,90915	0,93948	0,30875	0,21409	0,14180	0,09085	0,06052
130	0,69125	0,78591	0,85820	0,90915	0,93948	0,30875	0,21409	0,14180	0,09085	0,06052
150	0,69125	0,78591	0,85820	0,90915	0,93949	0,30875	0,21409	0,14180	0,09085	0,06051
GEAR	0,69125	0,78591	0,85820	0,90915	0,93949	0,30875	0,21409	0,14180	0,09085	0,06051
$\tau = 3,0000000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,51293	0,55093	0,58691	0,62086	0,65278	0,48707	0,44907	0,41309	0,37914	0,34722
30	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65280	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34720
50	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65280	0,48706	0,41307	0,41307	0,37912	0,34720
70	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65280	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34720
110	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65281	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34719
130	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65281	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34719
150	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65281	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34719
GEAR	0,51294	0,55095	0,58693	0,62088	0,65281	0,48706	0,44905	0,41307	0,37912	0,34719
$\tau = 30,0000000$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
30	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
50	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
70	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
110	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
130	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
150	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384
GEAR	0,44456	0,44751	0,45043	0,45331	0,45616	0,55544	0,55249	0,54957	0,54669	0,54384



São mostrados na Tabela A.15 os resultados para a concentração de Aliquat 336 (adimensional) na membrana,  $\theta_A$ , e a concentração do complexo metálico AB (adimensional) na membrana,  $\theta_{AB}$ , em membrana com 40% de Aliquat 336 e com massa total de 0,5440 g, sob os instantes de tempo adimensionais  $\tau$  de 4,666667; 46,666670 e 466,66670 e nas posições adimensionais  $\eta$  iguais a 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 da membrana. Pode-se verificar que houve uma convergência com quatro algarismos significativos com o uso de uma malha de 10 pontos.

**Tabela A.15** - Convergência da concentração de  $\theta_A$  e  $\theta_{AB}$  em membrana com 40% (m/m) em Aliquat 336 e massa total de 0,5440g para a extração de paládio.

$\tau = 4,666667$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
30	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
50	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
70	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
110	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
130	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
150	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
GEAR	0,79057	0,80227	0,81318	0,82329	0,83261	0,20943	0,19773	0,18682	0,17671	0,16739
$\tau = 46,666670$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
30	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
50	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
70	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
110	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
130	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
150	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
GEAR	0,78554	0,78913	0,79273	0,79635	0,79999	0,21446	0,21087	0,20727	0,20365	0,20001
$\tau = 466,66670$										
NT	$\theta_A$					$\theta_{AB}$				
	$\eta$					$\eta$				
	0	0,25	0,50	0,75	1,00	0	0,25	0,50	0,75	1,00
10	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
30	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
50	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
70	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
110	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
130	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
150	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650
GEAR	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,80350	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650	0,19650

## APÊNDICE I

### ANÁLISE MATEMÁTICA DO MODELO DE SEPARAÇÃO DE SOLUTO ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE FIBRA-OCAS

A.1 - COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO VARIANDO LINEARMENTE COM A CONCENTRAÇÃO DA ESPÉCIE DE INTERESSE NO CANAL DE ACORDO COM URTIAGA *et al.* (1992)

O coeficiente de distribuição de equilíbrio  $H$  é definido como a razão de distribuição de equilíbrio da concentração do soluto presente na parede micro porosa da membrana líquida para com a concentração de soluto presente no fluido (URTIAGA *et al.*, 1992).

Conforme URTIAGA *et al.*(1991), assume-se uma dependência do coeficiente de distribuição de equilíbrio sobre a concentração do soluto na fase aquosa, e que apresenta a seguinte forma adimensional:

$$H = h_0(1 + \gamma C); \quad \gamma = \frac{C_i^* h^*}{h_0} \quad (\text{A.1,2})$$

onde  $h_0$  é o valor do coeficiente de distribuição para soluções com diluição infinita,  $C_i^*$  é a concentração do soluto em mol/m<sup>3</sup> e  $h^*$  é a inclinação da curva para o coeficiente de distribuição em m<sup>3</sup>/mol.

A modelagem matemática proposta por URTIAGA *et al.* (1992) acompanhou o modelo proposto por QIN e CABRAL (1998) para o caso em que há um coeficiente de distribuição que varia linearmente com a concentração da espécie de interesse no canal (caso 1).

QUIN e CABRAL (1998) assumiram que em processos de separação por membrana, o coeficiente de distribuição de fase,  $H$ , varia com a concentração no canal e a equação que relaciona pode ser considerada aproximadamente linear como:

$$H = H_0(1 + H_1 C_A) \quad (\text{A.3})$$

onde  $H_0$  e  $H_1$  são parâmetros empíricos. Então, para o Modo B e quando a resistência na parede é desprezível, a Eq. (5.11) do Capítulo 5 pode ser expressa como:

$$D \frac{\partial C_A(r,z)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = K_{m,A} (C_{A,m,l} - C_{A,m,s}) \quad (\text{A.4})$$

onde  $C_{A,m,l}$  e  $C_{A,m,s}$  são as concentrações da espécie A na fase membrana na superfície de entrada na membrana e na superfície de saída da membrana, respectivamente, e  $K_{m,A}$  é o coeficiente de transferência mássica da espécie A através da membrana. Assim, a Eq. (A.4) com uso da definição da Eq. (A.3), torna-se:

$$D \frac{\partial C_A(r,z)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = K_{m,A} H_0 (C_{A,R} - C_{A,S}) [1 + H_1 (C_{A,R} - C_{A,S})] \quad (\text{A.5})$$

onde  $C_{A,R}$  é a concentração de soluto na corrente de afluente na superfície da membrana e  $C_{A,S}$  é a concentração de soluto na corrente de efluente na superfície da membrana.

Assumindo os seguintes grupos adimensionais na Eq. (A.5):

$$r' = r/R_0; \quad z' = zD/(4uR_0^2); \quad C' = (C_A - C_{A,S}) / (C_{A0} - C_{A,S}) \quad (\text{A.6.a-c})$$

então a Eq. (A.5) pode ser expressa como:

$$\frac{\partial C'(1,z')}{\partial r'} = -\frac{Sh_W}{2} [1 + \alpha_1 C'(1,z')] C'(1,z') \quad (\text{A.7})$$

definindo:

$$Sh_W = 2 \frac{K_{m,A} H_0 R_0}{D} (1 + 2H_1 C_{A,S}) \quad (\text{A.8.a})$$

$$\alpha_1 = \frac{H_1 (C_{A,R} - C_{A,S})}{(1 + 2H_1 C_{A,S})} = \frac{(1 + 2H_1 C_{A,S})}{2(1 + 2H_1 C_{A,S})} - 0.5 \quad (\text{A.8.b})$$

onde  $Sh_W$  é o número de Sherwood (KIM e STROEVE, 1988,1989; URTIAGA *et al.*, 1992),  $\alpha_1$  é um parâmetro adimensional. No estudo de URTIAGA *et al.*, (1992)  $\alpha_1 = \gamma$ , e nesse caso foi assumido que  $C_{A,S} = 0$ .

A.2 - TRANSPORTE FACILITADO ATRAVÉS DA MEMBRANA ENQUANTO UM EQUILÍBRIO DE FASE E/OU QUÍMICO É MANTIDO NA INTERFACE DA MEMBRANA DE ACORDO COM QIN e CABRAL (1998)

Então, para o Modo A e  $n=1$  quando a resistência na parede não é desprezível, a Eq. (5.11) do Capítulo 5 pode ser expressa como:

$$D \frac{\partial C_A(r,z)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = K_{m,C} (C_{C_{m,l}} - C_{C_{m,s}}) \quad (A.9)$$

A modelagem matemática proposta por KIM e STROEVE (1988) acompanhou o modelo proposto por QIN e CABRAL (1998) para o caso em que acontece o transporte facilitado através da membrana enquanto um equilíbrio de fase e/ou químico é mantido na interface da membrana (caso 2).

QIN e CABRAL (1998) definiram que quando o peso molecular de B é bem maior que o peso molecular de A, e quando  $n=1$ , B e C podem ser assumidos ter a mesma difusividade na fase membrana, assim tem-se a seguinte relação:

$$C_{B,m,l} + C_{C,m,l} = C_{B,m,s} + C_{C,m,s} = C_{B,0} \quad (A.10)$$

Então combinando a Eq. (A.9) com a Eq. (A.10), a Eq. (A.9) pode ser expressa como:

$$D \frac{\partial C_A(r,z)}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = K_{m,C} K_1 C_{B,0} \left( \frac{C_{A,R}}{1 + K_1 C_{A,R}} - \frac{C_{A,S}}{1 + K_1 C_{A,S}} \right) \quad (A.11)$$

onde  $C_{A,S}$  é uma concentração suposta da espécie A em equilíbrio com  $C_{C,S}$ , respectivamente,  $C_{A,R}$  é a concentração da espécie A presente no fluido afluente na interface do canal, e  $K_{s,A}$  é o coeficiente de transferência mássica da espécie A através da casca em m/s.

Pela definição da concentração adimensional dada pela Eq. (A.6.c), a Eq. (A.11) fica escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C'(1,z')}{\partial r'} = - \frac{R K_{m,C} C_{B,0}}{D(1 + K_1 C_{A,S})} \frac{C'(1,z')}{1 + \frac{C_{A,0} - C_{A,S}}{1 + K_1 C_{A,S}} K_1 C'(1,z')} \quad (A.12)$$

Definindo então:

$$\text{Sh}_W = 2 \frac{RK_m C_{B,0}}{D(1+K_1 C_{A,S})}; \quad \alpha_2 = \frac{K_1(C_{A,0} - C_{A,S})}{1+K_1 C_{A,S}} = (C_{A,0}/C_{A,S} - 1)/(1+1/K_1 C_{A,S}) \quad (\text{A.13})$$

Portanto, a forma adimensional da Eq. (A.12) pode ser expressa como:

$$\frac{\partial C'(1, z')}{\partial r'} = -\frac{\text{Sh}_W}{2} \frac{C'(1, z')}{1 + \alpha_2 C'(1, z')} \quad (\text{A.14})$$