

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO (PROTÓTIPO) PARA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

FERNANDO FERNANDES VIEIRA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

FERNANDO FERNANDES VIEIRA

AVALIAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO (PROTÓTIPO) PARA
EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do Grau de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

PROFESSOR ORIENTADOR: Kepler Borges Franca



V658a Vieira, Fernando Fernandes.
Avaliação de um equipamento (protótipo) para extração líquido-líquido / Fernando Fernandes Vieira. - Campina Grande, 1989.
104 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1989.

"Orientação: Prof. Dr. Kepler Borges Franca".
Referências.

1. Líquido - Separação. 2. Extração Líquido-Líquido. 3. Coeficiente de Distribuição. 4. Engenharia Química - Dissertação. I. Franca, Kepler Borges. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 542.66(043)

AVALIAÇÃO DE UM EQUIPAMENTO (PROTÓTIPO) PARA
EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 / Novembro / 1989



Kepler Borges Franca

PROFESSOR ORIENTADOR



Michel Francois Fossy

COMPONENTE DA BANCA



Júlio Goldfarb

COMPONENTE DA BANCA



José Duarte Rocha

COMPONENTE DA BANCA

Campina Grande, Novembro de 1989

Ao meu pai. Aquilino Fernandes
Galiza, a ele toda a minha gratidão,
admiração e respeito.

AGRADECIMENTOS

Ao corpo docente, discente e de funcionários do curso de pós-graduação em Engenharia Química pela amizade, incentivo e colaboração durante o transcorrer do curso, em especial ao amigo e professor Kepler Borges Franca, orientador deste trabalho e coordenador do curso de pós-graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, durante a realização deste curso.

Ao laboratório do Departamento Nacional de Obras Contra as Secas (DNOCS), nas pessoas dos professores Vicente Fernandes Monteiro e Orlando Rafael Meyer, pela colaboração prestada.

A EXTRABES, na pessoa do professor Salomão Anselmo Silva, pelo apoio à realização deste trabalho.

Aos mestrandos Severino Rodrigues de Farias Neto e Eliane Bezerra Cavalcanti, pela imensa colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química de Kent (Inglaterra) pelo apoio na realização deste trabalho.

Enfim a todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho.

SIMBOLOGIA

- a_i - Atividade da espécie i .
 c_i - Coeficiente estequiométrico da espécie i .
 Ca_i - Concentração da espécie metálica no refinado.
 Ca_f - Concentração da espécie metálica na alimentação.
 Co_i - Concentração da espécie metálica no extrato.
 Co_f - Concentração da espécie metálica no solvente de extração.
 D - Coeficiente de distribuição.
 E - Percentagem de extração.
 F - Fluxo volumétrico da fase aquosa.
 G - Vazão global de alimentação do misturador-decantador.
 HX - Molécula do extratante sob forma monomérica.
 (HX) - Molécula do extratante sob forma dimérica.
 K^2 - Constante de equilíbrio.
 Ln - Logaritmo natural.
 Me - Espécie metálica.
 $Min.$ - Minuto.
 n - Valência da espécie metálica.
 N - Estágio
 p - Coeficiente de partição
 pH - Potencial hidrogeniônico.
 ppm - Partes por milhão
 R - Constante universal dos gases.

- S - Fluxo volumétrico da fase orgânica
- T - Temperatura.
- T_o - Tempo de operação.
- V_a - Volume da fase aquosa.
- V_o - Volume da fase orgânica.
- X - Fração molar.
- (aq.) - Fase aquosa.
- (org.) - Fase orgânica.
- β - Seletividade.
- Σ - Somatório.
- Π - Produtório.
- EXP - Exponencial.
- [i] - Concentração molar.
- γ - Coeficiente de atividade da espécie i.
- μ - Potencial químico da espécie i.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a performance de um equipamento para extração líquido-líquido do tipo misturador-decantador (Mixer-Settler), o qual é constituído de cinco estágios, cada um contendo um misturador e um decantador, interligados entre si por janelas (weirs) que permitem a circulação de ambas as fases. O sistema escolhido para os testes foi: ácido clorídrico 0.10 M - Ferro (III) - ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) diluído em hexano, sendo o Ferro (III) o soluto a ser distribuído entre as fases aquosa e orgânica respectivamente.

Através do coeficiente de distribuição, foi estudado a influencia da variação da concentração do HDEHP e Ferro (III), para uma razão de volume entre as fases e um fluxo de alimentação constante.

Um outro parametro investigado foi a influencia da razão de volume entre as fases orgânica e aquosa sobre o coeficiente de distribuição quando mantem-se constante a concentração do extratante e do ion Ferro (III) em fase aquosa.

Finalmente foi verificado o comportamento da variação da vazão de alimentação da fases orgânica e aquosa com o objetivo de estudar a performance do equipamento,

mantendo-se constantes as concentrações do extratante e da espécie metálica em fase aquosa, e a razão de volume entre as duas fases.

ABSTRACT

The present work has as objective to evaluate the performance of an equipment for liquid-liquid extraction of the type mixer-settler, which is a set with five stages, each one contains one mixer and one settler, both are connected by weirs to allow the recycle of the phases (organic and aqueous). Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) diluted in hexane / hydrochloridric acid / Iron (III) system was chosen to test the equipment, where Iron (III) being the solute to be distributed between the aqueous and organic phases.

The influence of the variation of concentration of HDEHP and Iron (III) for a volume ratio between the phases and a constant feed flow rate was studied by means of the distribution coefficient.

The other parameter investigated was, the influence of the volume ratio between organic and aqueous phases on the distribution coefficient for these phases maintaining concentrations of HDEHP and Iron (III) constant.

Finally the behaviour of the variation of

volumetric flow rate of the phases was verified to study the performance of the equipment maintaining the concentrations of the extractant and the metallic specie and the volume ratio between the phases constant.

INDICE

1	Introdução	01
2	Revisão bibliografica	04
2.1	Separação de metais	05
2.2	Mecanismo de extração com quelantes	06
2.3	Separação de terras raras	07
2.4	Extração de Titânio (IV) e Vanádio (IV)	09
2.5	Extração do Ferro (III)	09
2.6	Extração do Cobre (II)	10
2.7	Equipamentos para extração líquido-líquido	11
2.8	Misturadores-decantadores	11
2.9	Desenvolvimento dos misturadores-decantadores ..	13
2.10	Avaliação de misturadores-decantadores	14
3	Fundamentos teóricos	17
3.1	Definições	18
3.1.1	Alimentação	18
3.1.2	Solvente	19
3.1.3	Diluyente	19
3.1.4	Modificador	19
3.1.5	Refinado	20
3.1.6	Extrato	20
3.1.7	Estágio	20

3.1.8	Coeficiente de distribuição	21
3.1.9	Percentagem de extração	22
3.1.10	Seletividade	22
3.2	Química da extração em fase líquida	23
3.2.1	Classificação dos sistemas de extração	24
3.2.2	Distribuição no equilíbrio	24
3.2.3	Taxa de extração	25
3.2.4	Distribuição física	26
3.2.5	Extração por formação de compostos	26
3.2.6	Extração por solvatação	29
3.2.7	Extração por formação de pares iônicos	29
3.2.8	Fatores que afetam a extração em fase líquida ..	30
3.2.9	Termodinâmica da extração líquido-líquido	31
3.2.10	Mecanismo de extração	34
3.3	Equipamentos para extração líquido-líquido	37
3.3.1	Misturadores-decantadores	38
3.3.2	Torres de pulverização e com recheio	40
3.3.3	Torres agitadas	41
3.3.4	Coluna pulsadas	42
3.3.5	Extratores centrífugos	42
4	Materiais e métodos	44
4.1	Preparação das soluções de trabalho	45
4.1.1	Ácido clorídrico 0.10 M	45
4.1.2	Solução estoque de Ferro (III)	45
4.1.3	Soluções diluídas de Ferro (III)	46

4.1.4	Solução estoque de HDEHP	46
4.1.5	Soluções diluídas de HDEHP	46
4.2	Preparações das soluções de análise	47
4.2.1	Ácido nítrico 0.40 N	47
4.2.2	Tiocianato de Potássio 1.50 M	47
4.2.3	Solução padrão de Ferro	47
4.3	Projeto e montagem do equipamento	48
4.3.1	Misturador-decantador	48
4.3.2	Bomba peristáltica	49
4.3.3	Medidor de tempo	49
4.3.4	Sistema de alimentação	49
4.3.5	Sistema de amostragem	50
4.3.6	Sistema de análise	50
4.4	Programação dos experimentos	51
4.4.1	Influência da concentração do HDEHP	51
4.4.2	Influência da concentração da alimentação	52
4.4.3	Influência da vazão de alimentação do equip. ...	52
4.4.4	Influência da razão de volume entre as fases ...	53
5	Resultados e discussões	54
5.1	Concentração do Fe (III) em fase orgânica	56
5.2	Variação do pH do refinado	58
5.3	Variação do coeficiente de distribuição	59
5.4	Variação da vazão de alimentação	60
5.5	Variação da razão de volume entre as fases	61
6	Conclusões	63

7 Sugestões 66

LISTA DE TABELAS

- Tabela 8.1 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[HDEHP] = 0.10 \text{ M}$ 70
- Tabela 8.2 - Variação do pH, das concentrações de Ferro(III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[HDEHP] = 0.08 \text{ M}$ 71
- Tabela 8.3 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[HDEHP] = 0.06 \text{ M}$ 72
- Tabela 8.4 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[HDEHP] = 0.04 \text{ M}$ 73

- Tabela 8.5 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[\text{HDEHP}] = 0.02 \text{ M}$ 74
- Tabela 8.6 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $[\text{HDEHP}] = 0.01 \text{ M}$ 75
- Tabela 8.7 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $C_a = 1000 \text{ ppm}$ de Ferro (III) 76
- Tabela 8.8 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $C_a = 500 \text{ ppm}$ de Ferro (III) 77
- Tabela 8.9 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $C_a = 100 \text{ ppm}$ de Ferro (III) 78

- Tabela 8.10 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $C_{a_i} = 50$ ppm de Ferro (III) 79
- Tabela 8.11 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $G = 6.0$ l/h 80
- Tabela 8.12 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $G = 7.0$ l/h 81
- Tabela 8.13 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $G = 8.0$ l/h 82
- Tabela 8.14 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $G = 9.0$ l/h 83

Tabela 8.15 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $G = 10.0$ l/h 84

Tabela 8.16 - Variação do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases orgânica e aquosa, do coeficiente de distribuição e da percentagem de extração do Ferro (III) para $V_o/V_a = 1.50$ 85

LISTA DE FIGURAS

Figura 9.1 - Fluxo de um misturador-decantador, operando em contra-corrente	87
Figura 9.2 - Torre de pulverização com recheio	88
Figura 9.3 - Torre agitada	89
Figura 9.4 - Coluna pulsada	90
Figura 9.5 - Misturador decantador	91
Figura 9.6 - Variação da concentração do Ferro (III) no extrato em função do tempo de operação, para $Ca_i = 2000$ ppm de Ferro (III)	92
Figura 9.7 - Variação da concentração do Ferro (III) no extrato em função do tempo de operação, para $[HDEHP] = 0.10$ M	93
Figura 9.8 - Variação do pH do refinado em função da percentagem de extração do Ferro (III), para $Ca_i = 2000$ ppm de Ferro (III)	94

Figura 9.9 - Variação do pH do refinado em função da percentagem de extração do Ferro (III), para [HDEHP] 0.01 M	95
Figura 9.10 - Variação da percentagem de extração do Ferro (III) em função da vazão de alimentação do equipamento	96
Figura 9.11 - Variação da percentagem de extração do Ferro (III) em função do tempo de operação para $V_0/V_a =$ 3/2	97

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

A separação dos constituintes de uma mistura homogênea é o mais frequente problema encontrado na engenharia química. Este é muitas vezes solucionado pela criação ou introdução de uma segunda fase imiscível ou parcialmente miscível com a fase inicial, o que acarretará a separação dos constituintes que possuem diferentes coeficientes de distribuição entre as duas fases.

A extração líquido-líquido vem sendo utilizada como um processo de separação dos constituintes de uma solução líquida homogênea. Isto é obtido pela adição de uma segunda fase, geralmente um solvente orgânico imiscível ou parcialmente miscível com o solvente inicial e que solubiliza preferencialmente um ou mais de seus constituintes.

Nas últimas décadas tem aumentado o interesse do uso da extração líquido-líquido na obtenção, recuperação e purificação de diversas espécies metálicas e no processamento de combustível para reatores nucleares. Como consequência deste interesse surgiram vários tipos de substâncias capazes de promover a separação em fase líquida e de equipamentos capazes de tratar grandes quantidades de misturas com alta eficiência.

Dentre as substâncias usadas na extração líquido-

líquido encontramos álcoois, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos, aminas e ésteres de ácido fosfórico, sendo que os ésteres de ácido fosfórico tem merecido especial atenção devido a grande gama de metais que os mesmos podem separar. Os principais ésteres de ácido fosfórico são: ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP), ácido di-n-butil fosfórico (HDBP), ácido monododecil fosfórico (HDDPA) e o ácido monoheptadecil fosfórico (HHDPA).

Com relação aos equipamentos, os mais utilizados são os do tipo misturador-decantador (Mixer-Settler) os quais são constituídos por uma série de estágios, cada um contendo uma seção de mistura e uma seção de separação, interligadas entre si. O uso deste tipo de equipamento é estimulado pela simplicidade de operação e alta performance obtida.

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 - Separação de metais

A separação de metais através da extração em fase líquida é uma operação conhecida a muito tempo.

Pode-se classificar os métodos de se extrair metais através de extração líquido-líquido da seguinte forma (TREYBAL, 1968):

a) Formação de quelatos, onde os agentes quelantes removem a água de coordenação dos metais, formando compostos covalentes solúveis em solventes não polares. Os exemplos típicos destes compostos são: acetilacetona, dimetilglioxima, 8-quinolinol e cupferron. Os agentes quelantes são muito usados na química analítica, porém por serem extremamente caros não podem ser usados em escala industrial.

b) Formação de compostos coordenados, um exemplo é a extração de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ onde X é o solvente, por exemplo o éter etílico.

c) Formação de associações de ions, neste tipo de sistema os ions positivos e negativos se associam para formar moléculas sem carga que podem ser extraídas em solventes

orgânicos. As associações iônicas é o meio mais importante para a separação de metais em escala industrial. Os extratantes mais comuns são: haletos, tiocianatos, nitratos, percloratos, ácidos alquil-fosfóricos e aminas.

Alguns exemplos de extração de metais em fase líquida usando associação iônica são (HANSON, 1971):

Recuperação do cobre a partir de rejeitos industriais usando o LIX64.

Separação de nióbio e tântalo com o uso de metilisobutilcetona (MIBK).

Purificação de berílio obtido a partir da lixiviação de minérios de berílio com ácido sulfúrico, usando como extratante o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP).

Separação de tungstênio e molibdênio, partindo-se de uma solução lixiviada de schelita, usando como extratante o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico. (ROCHA, 1985)

2.2 - Mecanismo de extração de metais com quelantes

O mecanismo de extração de metais pode ser explicado através das seguintes etapas: inicialmente o componente ativo é transferido da fase orgânica para a fase aquosa por difusão onde se dissocia instantaneamente formando o complexo com o metal através de uma reação reversível, logo em seguida o

complexo é transferido por difusão da fase aquosa para a fase orgânica. Existem também trabalhos realizados, através da transferencia de massa nas camadas limites das fases orgânica e aquosa respectivamente. (ROD, 1980)

2.3 - Separação de terras raras

FISCHER et alii (1937) foram os primeiros a sugerirem o uso da extração líquido-líquido na separação de metais terras raras. No entanto os extratantes utilizados foram álcoois, éteres e cetonas os quais se mostraram pouco eficientes na separação destes metais. A extração eficiente destes metais só foi possível após a introdução do uso de compostos organofosfóricos tais como o tri-n-butil fosfato (TBP), o ácido di-butilfosfórico (HDBP) e o ácido di-2-etilhexilfosfórico (HDEHP).

BRIDGES & ROSEMBAUM (1962) descrevem a obtenção de compostos organofosfóricos apartir de reações entre o pentóxido de fósforo ou o oxicloreto de fósforo com um álcool, por exemplo para obter-se o HDEHP deve-se reagir um dos compostos de fósforo anteriormente citados e o 2-etilhexanol. Descreve também a purificação dos compostos obtidos por metodos de fracionamento, concluindo que as propriedades destes compostos estão relacionadas com a

natureza do grupo alquila.

PEPPARD et alii (1953) estudaram a separação de terras raras trivalentes em soluções aquosas de ácido clorídrico e ácido nítrico, usando como extratante o tri-n-butil fosfato (TBP). Os resultados obtidos comprovaram que em soluções aquosas de ácido clorídrico os coeficientes de distribuição das espécies metálicas eram baixos, porém em soluções aquosas de ácido nítrico os resultados se mostraram mais promissores.

Estudos posteriores mostraram que os terras raras podem ser extraídos por coordenação com a molécula de tri-n-butil-fosfato (TBP).

PEPPARD et alii (1957) foram os primeiros a utilizarem o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) como extratante na separação de metais terras raras. Os resultados mais importantes deste trabalho foram o estabelecimento de uma relação linear entre o logaritmo do coeficiente de distribuição e o número atômico do terra rara bem como o fator de separação de 2.50 entre terras raras adjacentes.

Porém em um trabalho posterior PEPPARD et alii (1969) concluíram que o fator de separação não é constante e que o HDEHP diluído em solventes orgânicos não polares pode apresentar-se sob forma dimerizada. Mostraram também que o sistema ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) - ácido clorídrico na separação de terras raras vem a ser o mais favorável ao invés dos ácidos nítrico ou sulfúrico.

2.4 - Extração de titânio (IV) e vanádio (IV)

A taxa de extração de titânio (IV) em soluções aquosas de ácido sulfúrico usando-se como extratante o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) diluído em benzeno e a extração reversa do complexo titânio-HDEHP em benzeno para uma fase aquosa foi estudada por ISLAM & BISWAS (1977) sob várias condições, o objetivo deste trabalho foi o de propor a cinética e o mecanismo de extração do titânio (IV) em ácido sulfúrico.

Com o mesmo objetivo do trabalho anterior ISLAM & BISWAS (1979) estudaram a taxa de extração do vanádio (IV) em soluções aquosas de ácido sulfúrico, usando como extratante o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico dissolvido em benzeno.

2.5 - Extração de ferro (III)

A extração de Ferro (III) em soluções aquosas de ácido perclórico usando como extratante o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) diluído em octano foi investigado por BAES & BAKER (1960).

Foram estudados vários parâmetros de extração mantendo-se constante a concentração da solução aquosa, concluindo que existe uma diferença na estrutura do complexo extraído se a

relação entre a concentração do ion férrico e a concentração do extratante for maior ou menor que 0.10.

Com o objetivo de extrair o ferro presente no sulfato de alumínio obtido por lixiviação de uma argila, como exemplo a bauxita com ácido sulfúrico diluído SCHULTZE et alii (1979) realizaram um estudo usando os seguintes extratantes: Primerine JMT, Amberlite XLA-3, Amberlite LA-2, Alamine 336, Aliquat 336, HDEHP e TBP. Foram realizados estudos com a finalidade de otimizar as condições de lixiviação, condições de extração e extração reversa. Os experimentos foram efetuados em um misturador-decantador operando em contracorrente.

2.6 - Extração de cobre (II)

A taxa de extração do cobre (II) em solução aquosa de ácido sulfúrico usando como extratante o LIX65N diluído em DISPERSOL foi estudada por KOJIMA & MIYAUCHI (1981). Foram estudados os seguintes parâmetros: coeficiente de difusão, efeito da velocidade de agitação, da concentração do extratante, da concentração do ion cobre (II) na fase aquosa e do pH da fase aquosa.

Em trabalho posterior KOJIMA & MIYAUCHI (1981) estudaram a taxa de extração reversa do Cobre (II), neste

trabalho foram avaliados os efeitos das concentrações do Cobre (II) e do extratante na fase orgânica e do ácido sulfúrico na fase aquosa durante a extração reversa.

2.7 - Equipamentos para extração líquido-líquido

Devido a expansão dos processos de extração em fase líquida, o número e variedade de equipamentos vem aumentando de forma considerável.

Eles variam desde simples recipientes com agitação até os extratores centrífugos de alta performance.

HANSON (1971) classifica os equipamentos de extração líquido-líquido em duas categorias: equipamentos de contato discreto e equipamentos de contato diferencial. Baseando-se nesta classificação são elaborados estudos sobre as características dos principais equipamentos disponíveis em escala industrial.

2.8 - Misturadores-decantadores

Os equipamentos para extração líquido-líquido do tipo misturador-decantador são descritos por TREYBAL (1968). Sendo analisadas as principais vantagens e desvantagens de tais

equipamentos, tipos de misturadores e decantadores, como também são descritos métodos de cálculos de eficiência de estágio e coeficiente de transferência de massa.

Um trabalho elaborado por DAVIS et alii (1954) propõe uma classificação para os equipamentos usados na extração em fase líquida operando de forma contínua e em contra-corrente. Os autores dão uma atenção especial aos misturadores-decantadores, onde são analisadas as possíveis variações existentes entre os misturadores-decantadores, como por exemplo: o uso de agitadores individuais em cada estágio ou o uso de agitadores interligados por um sistema de polias e roldanas e acionadas por um único motor, o arranjo vertical ou horizontal dos equipamentos, o tipo de fluxo no interior do equipamento sendo provocado pela ação da gravidade ou através de algum equipamento, o fluxo co-corrente ou contra-corrente nas câmaras de mistura e finalmente a independência da razão de volume entre as fases orgânica e aquosa nos misturadores com relação ao fluxo global no equipamento. Os autores analisam doze tipos de patentes de misturadore-decantadores sob os pontos de vista anteriormente citados, concluindo o trabalho com detalhes do projeto de um misturador-decantador horizontal, operando em contra-corrente.

2.9 - Desenvolvimento dos misturadores-decantadores

Um dos primeiros desenvolvimentos foi o de HOLLEY & MOTT (1929) os quais construíram um misturador-decantador o qual tem o formato de uma caixa com divisões internas para criar os estágios. O fluxo entre os estágios é obtido por força hidráulica a qual se origina quando as duas fases são misturadas. Este tipo de equipamento é ideal para operações em pequena escala.

Com a introdução da extração líquido-líquido em grande escala na indústria metalúrgica, foi criada uma demanda de equipamentos capazes de processar fluxos volumétricos bastante elevados com alta performance de extração.

AGERS & DEMENT (1972) desenvolveram um equipamento no qual o misturador é um tanque cilíndrico provido de chicanas e com um turbina que mistura e bombeia ambas as fases. A dispersão da parte superior do misturador é conduzida para o decantador de forma retangular, o qual apresenta em sua entrada uma grade cuja finalidade é reduzir a turbulência no interior do decantador.

WARWICK et alii (1971) descrevem um equipamento do tipo misturador-decantador, a seção de mistura deste equipamento é um tanque retangular que é alimentado por um tubo localizado na base do misturador, as fases são bombeadas e misturadas por uma turbina localizada imediatamente acima do tubo de

alimentação do misturador. O topo do misturador é provido de placas as quais impedem a formação de vórtices. A dispersão sai pelo topo do misturador, sendo transferida para um decantador retangular. Este tipo de equipamento é usado em larga escala para a extração de Cobre nos Estados Unidos da América do Norte e Zâmbia.

MIZRAHI et alii (1974) descrevem um misturador decantador muito usado na extração de Urânio e purificação de ácido fosfórico. Neste equipamento os misturadores são cilíndricos e alimentados por bombas axiais, a agitação é promovida por uma turbina que transfere o excesso de dispersão para a parte superior do misturador de onde é transferida para o centro de um decantador cilíndrico, provido de chicanas anti-turbulência para facilitar a separação das fases.

2.10 - Avaliação dos misturadores-decantadores

Com o objetivo de obter a performance do comportamento hidráulico dos misturadores-decantadores horizontais e verticais, HANSON & KAYE (1963, 1963, 1964) construíram dois protótipos de misturadores-decantadores. O protótipo vertical foi dimensionado de modo a permitir um tempo de residência de dois minutos em cada estágio, contando com chicanas que

minimizam a turbulência da mistura ao entrar no decantador e um controle das dimensões das passagens de fluxo que podem variar em função da vazão e densidade das fases. O sistema que foi utilizado nos testes do comportamento, hidráulico foi: água / querosene; sendo que a água foi acidulada com ácido nítrico para prevenir a formação de emulsões estáveis. Duas importantes conclusões foram obtidas: a primeira é que a máxima força propulsora e conseqüente o maior fluxo, ocorre quando o nível da interface nos decantadores coincide com a passagem de entrada da mistura; a segunda é que a força impulsora pode ser aumentada pela inclinação da base dos decantadores o que também auxilia na separação e diminui o risco de retro mistura.

Com relação ao protótipo horizontal, o sistema usado na avaliação foi o mesmo utilizado nos testes do misturador-decantador vertical. Observou-se que a força propulsora de fluxo é limitada pela ação mecânica ocorrida nos misturadores e que a diferença de nível entre os decantadores é a confirmação de que os estágios são hidráulicamente independentes, fato este mostrado por WILLIAMS et alii (1958) que usando as hipóteses de dispersão uniforme nos misturadores, decantadores que permitissem a perfeita separação das fases, variações desprezíveis de densidade e volume de ambas as fases em cada estágio, pequena perda de

carga nas passagens de fluxo e níveis das interfaces nos decantadores, abaixo das passagens da dispersão, elaborou um balanço hidráulico no qual previa-se a independência hidráulica dos estágios.

A eficiência de extração de um misturador-decantador foi estudada por ALTER et alii (1954), os autores escolheram um sistema com as seguintes características: o soluto obedece a lei de distribuição de Nernst, as fases líquidas são imiscíveis e a mudança de volume provocada em ambas as fases devido a transferência de massa é desprezível; o sistema que obedeceu estas propriedades foi: água / anilina / iso-octano (2,2,4 trimetilpentano). A anilina foi o soluto a ser distribuído entre as fases orgânica e aquosa, obtendo-se coeficiente de distribuição igual a um, para razões de volume também igual a um. Para a avaliação do equipamento para razões de volume diferentes de um, a anilina foi substituída pelo fenol. Os resultados obtidos mostraram a alta eficiência do equipamento, a qual atingiu cerca de 85 a 95%.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A extração líquido-líquido ou extração em fase líquida é uma operação de separação dos constituintes de uma mistura líquida a qual é tratada com um outro líquido imiscível ou parcialmente miscível com a solução inicial e que dissolve preferencialmente um de seus constituintes (COULSON & RICHARDSON, 1968). A extração em fase líquida foi usada inicialmente no aproveitamento dos licores de alcatrão de carvão, sendo nos últimos anos largamente utilizada na separação de hidrocarbonetos na indústria petrolífera e na obtenção e recuperação de metais na indústria metalúrgica.

3.1 - Definições

3.1.1 - Alimentação

Solução que contém o constituinte a ser extraído

3.1.2 - Solvente

Quimicamente, solvente é um líquido orgânico ou inorgânico que possui a capacidade de dissolver determinadas substâncias orgânicas ou inorgânicas, denominadas de solutos. Em uma solução o solvente é o constituinte presente em maior proporção. (CASTELAN, 1986)

Na extração em fase líquida solvente é um líquido o qual colocado em contato com a alimentação ocasionará a extração do soluto desejado. Na extração metalúrgica é comum denominar-se o solvente de extratante. (BRIDGES & ROSEMBAUM, 1962)

3.1.3 - Diluente

Substância na qual o solvente é diluído com a finalidade melhorar o processo, formando-se assim o denominado solvente de extração.

3.1.4 - Modificador

Substância que adicionada ao solvente de extração tem a finalidade de promover alguma mudança no mesmo, tais como:

aumentar a solubilidade mútua de diluente e extratante, diminuir ou eliminar a tendência a formação de emulsões e aumentar a solubilidade da espécies extraídas no diluente.

3.1.5 - Refinado

Solução residual do processo de extração em fase líquida, pobre em solvente de extração, contendo geralmente pequenas quantidades do soluto desejado.(BRIDGES & ROSEMBAUM, 1962)

3.1.6 - Extrato

Solução residual do processo de extração em fase líquida, rica em solvente de extração e que contém a maior parte do soluto desejado.(BRIDGES & ROSEMBAUM, 1962)

3.1.7 - Estágio

A operação de extração consiste da mistura do solvente e alimentação com a finalidade de efetuar a transferência do soluto, seguindo-se a separação das fases.

Qualquer dispositivo que realize este processo é um estágio. Quando os líquidos efluentes estão em equilíbrio, de modo que nenhuma modificação ocorra nas respectivas concentrações se fosse maior o tempo de contato, o estágio é um estágio teórico ou ideal.

3.1.8 - Coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição é a razão entre a concentração do soluto nas duas fases. Para um determinado soluto A, escreve-se:

$$D = C_o/C_a \quad (3.1)$$

onde: C_o é a concentração no equilíbrio da espécie metálica na fase orgânica.

C_a é a concentração no equilíbrio da espécie metálica na fase aquosa.

Quaisquer unidades massicas, molares ou volumetricas podem ser utilizadas no cálculo do coeficiente de distribuição. (TREYBAL, 1968)

3.4.9 - Percentagem de extração

A quantidade de soluto transferido da fase aquosa para a fase orgânica é frequentemente expressa quantitativamente em termos de percentagem extraída. O coeficiente de

distribuição e a percentagem de extração são relacionadas pela equação abaixo:

$$E = 100 / (1 + (V_a / D * V_o)) \quad (3.2)$$

onde: V_a é o volume da fase aquosa.

V_o é o volume da fase orgânica.

Para uma razão de volumes entre as fases orgânica e aquosa igual a unidade, $D = 1$ é equivalente a $E = 50\%$. (BRIDGES & ROSEBAUM, 1962)

3.4.10 - Seletividade

O processo de extração em fase líquida é baseado na seletividade do solvente, ou seja, na capacidade do solvente dissolver um determinado soluto preferencialmente.

Matematicamente a seletividade pode ser expressa por:

$$\beta = D_a / D_b \quad (3.3)$$

Determinadas vezes a seletividade e chamada fator de separação. (BRIDGES & ROSEMBAUM, 1962)

3.2 - Química da extração em fase líquida

A base teórica da extração líquido-líquido é a lei de distribuição de Nernst, esta mostra que no estado de equilíbrio a temperatura constante, a razão entre a concentração do soluto entre os dois líquidos imiscíveis é constante. Ainda que esta lei seja válida apenas para soluções ideais diluídas, muitas substâncias obedecem esta lei, por exemplo o Iodo distribuído entre tetra-cloreto de carbono e água. Compostos iônicos geralmente são insolúveis em solventes orgânicos, ao contrário os compostos covalentes mostram solubilidade preferencial nos solventes orgânicos. Logo durante a extração líquido-líquido a partir de soluções aquosas para um solvente orgânico imiscível, as espécies iônicas devem ser transformadas em espécies covalentes para então serem extraídas.

3.2.1 - Classificação dos sistemas de extração

Quando considera-se a química da extração líquido-líquido, muitas possíveis classificações podem ser usadas. Algumas baseiam-se no tipo de reação que governa a transferência das espécies iônicas da fase aquosa para a fase orgânica, outros classificam os sistemas de acordo com o tipo de extratante utilizado. Em recentes trabalhos(MARCUS & KERTZ, 1967) tem-se adotado a classificação usando o processo de extração e o extratante usado. Nesta classificação distingue-se quatro sistemas principais:

- a) Distribuição de simples moléculas.
- b) Extração por formação de compostos.
- c) Extração por solvatação.
- d) Extração por formação de pares iônicos.

3.2.2 - Distribuição no equilíbrio

A distribuição no equilíbrio pode ser tratada de diversas formas. Várias formas da lei de ação das massas tem sido apresentado para vários tipos de sistemas de extração.(MARCUS & KERTZ, 1967)

O tratamento matemático para a distribuição de simples moléculas incluem o caso quando o soluto sofre

agregação na fase orgânica porém permanece na forma monomérica na fase aquosa.

Um conjunto simples de equações é dado para a extração de metais quelados e sais metálicos com extratantes ácidos sob condições controladas na fase aquosa (força ionica, pH).

Distribuição envolvendo solvatação na fase orgânica é tratada em termos das relações estequiométricas definidas. Em tais sistemas a etapa de formação do complexo metálico em solução aquosa afeta a distribuição.

O equilíbrio na extração por associação iônica é discutido para duas situações. Na primeira o extratante é solúvel em água, na segunda a solubilidade é tão pequena que deve-se considerar as espécies do extratante envolvidas.

3.2.3 - Taxa de extração

Na maioria dos casos a reação de espécies inorgânicas entre duas fases é rápida. Porém nos casos onde o coeficiente global de transferência de massa é baixo, a reação em fase aquosa é a etapa mais lenta e conseqüentemente determina a taxa de extração. Nestes casos ocorrem duas causas mais frequentes: a primeira é a hidrólise irreversível da espécie metálica em solução e a segunda é a baixa conversão da reação.

A taxa de extração é governada pela convecção nos seio de uma das fases, a difusão através da interface e a conseqüente convecção para a outra fase. Obviamente a taxa de extração será influenciada pela temperatura, intensidade de agitação e viscosidade de cada fase.

3.2.4 - Distribuição física

Nesta pequena categoria de sistema de extração, não existe interação entre as fases e está limitada a transferência de espécies usualmente não hidratadas, não dissociadas e não associadas de uma fase aquosa para uma fase orgânica inerte. Poucos elementos e compostos pertencem a esta classe de extração, dentre eles o Mercúrio, Halogênios e Haletos dos grupos IVB e VB.

3.2.5 - Extração por formação de compostos

Nesta classe de sistemas de extração encontram-se os extratantes do tipo quelantes, ácidos carboxílicos e alquil-aryl sulfônicos e os ésteres de ácido fosfórico.

A extração com agentes quelantes praticamente só é usada na química analítica, devido ao elevado custo deste

tipo de extratante. O processo de extração com agentes quelantes se efetua pela remoção da água de coordenação dos metais, fazendo com que os mesmos sejam extraídos de solventes polares para solventes não polares.

A relativa simplicidade dos sistemas de extração com agentes quelantes segue usualmente o tratamento quantitativo usando-se a lei de ação das massas de Gubberg-Waage

Sistemas de extração usando ácidos carboxílicos e alquil-aril sulfônicos são pouco usados devido ao seu baixo poder de extração que é causado pela relativamente alta solubilidade dos complexos formados em fase aquosa. Apesar desta limitação eles podem ser usados com sucesso na separação de metais tendo propriedades químicas semelhantes pelo simples ajuste do pH da fase aquosa.

A extração usando-se ésteres de ácido fosfórico tem aumentado de importância nos últimos anos devido a síntese de novos compostos. (HANSON, 1971)

A solubilidade dos complexos formados entre as espécies metálicas e os compostos organofosfóricos em solução aquosa é menor que 10^{-4} M, diminuindo com o aumento do comprimento da cadeia do radical alquila. A facilidade de se extrair metais com compostos organofosfóricos aumenta a medida que aumenta a valência do cátion, sendo que em grupos

com a mesma valência a taxa distribuição varia inversamente com o raio atômico do íon. Metais de transição divalentes exibem altas taxas de distribuição, porém os íons do tipo: UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} e PnO_2^{2+} tem taxas de distribuição da ordem de 10.000. Os lantanídeos e actinídeos trivalentes apresentam taxa de distribuição quatro vezes maior que os metais de transição divalentes, enquanto que os íons tetravalentes de Zircônio, Háfnio e Tório tem taxa de distribuição duas vezes maior que os metais de transição, quando extraídos sob condições semelhantes.

Os compostos organofosfóricos extraem os metais por reação de troca iônica entre o hidrogênio do extratante e o íon metálico, a reação de extração conduz a formação de diferentes complexos metálicos dependendo das condições experimentais empregadas

a) Sob condições de baixa concentração do metal os ésteres ácidos monoionizados sob forma dimerizada neutralizam a carga do íon.

b) Sob condições de alta concentração metálica ou baixa concentração do extratante, o éster participa na forma de monomero no complexo da fase orgânica.

c) Quando um anion da fase aquosa compete com o extratante, o complexo é formado por ambas as partes.

d) Quando ácidos fortes são extraídos ou a extração é feita em meios extremamente ácidos, o éster não pode ser ionizado e atua como agente solvatante.

3.2.6 - Extração por solvatação

Nos processos de extração envolvendo solvatação podemos encontrar solventes doadores de carbono, fósforo e oxigênio. As características fortemente polares dos solventes que contém oxigênio provocam as diferenças marcantes na sua eficiência de extração. A diferença marcante entre estes sistemas e os demais se relaciona com a função da água. Enquanto que na extração com ésteres organofosfóricos a água não faz parte do complexo metálico em fase orgânica, na extração por solvatação ela é parte integrante do complexo. (HANSON, 1971)

3.2.7 - Extração por formação de pares iônicos

Um par iônico é um complexo neutro, isto é, um cátion e um ânion associados de tal forma que a carga elétrica líquida é igual a zero.

Neste tipo de sistema o solvente orgânico participa

ativamente da formação das espécies extraíveis. O complexo extraível é formado pela reação do metal hidratado proveniente do par iônico com compostos orgânicos tais como: álcoois, éteres, cetonas e ésteres. Durante a formação da espécie a interação entre o par iônico e a molécula orgânica desloca a água de hidratação do par iônico, formando então espécies neutras que são preferencialmente dissolvidas na fase orgânica.

O uso de soluções salinas concentradas e ácidos na fase aquosa, auxiliam na extração, pelo favorecimento da formação de pares iônicos. Especificamente a alta concentração salina facilita a troca da água de hidratação do metal pelo anion, reduz a atividade a água e diminui a constante dielétrica, favorecendo assim a formação do par iônico.

3.2.8 - Fatores que afetam a extração em fase líquida

No caso da extração com esteres de ácido fosfórico um dos fatores que afetam a extração é a dimerização da molécula do extratante. Em diluentes onde o extratante é predominantemente monomérico, a composição do complexo é MeX^m ao invés de $Me(X.HX)$. Em diluentes que apresentam baixa constante de dimerização, por exemplo hexano, HX e $(HX)_2$

coexistem em equilíbrio e ambas espécies podem extrair o metal independentemente. Consequentemente os gráficos do logaritmo do coeficiente de distribuição versus pH ou logaritmo da concentração do extratante no equilíbrio, mostraram retas de inclinação entre $m/2$ e m . Outro fato que pode complicar a análise dos dados de distribuição através da lei de ação das massas de Guddberg-Waage é a interação entre o diluente e o extratante.

3.2.9 - Termodinamica da extração líquido-líquido

Nos processos de extração em fase líquida a termodinamica é utilizada para obter relações que permitam avaliar de forma quantitativa dois tipos de equilíbrios existentes.

O primeiro equilíbrio a ser tratado é o equilíbrio de fases, devido a presença de duas fases líquidas imiscíveis. Para que um sistema se encontre em equilíbrio, o potencial químico de cada constituinte deve possuir o mesmo valor em todas os pontos do sistema. Estando presente varias fases, o potencial químico de cada espécie deve ter o mesmo valor em todas as fases das quais a substancia em questão participa,

ou seja:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3.4)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots, n$ representa o numero de espécies

$\alpha, \beta, \dots, \pi$ representa o numero de fases

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.5)$$

O outro equilíbrio a ser considerado é o equilíbrio químico. Considere-se a seguinte reação química



onde os c_i representam os coeficientes estequiométricos que convencionou-se positivo para produtos e negativos para reagentes, o critério geral de equilíbrio é definido pela equação

$$\sum c_i \mu_i = 0 \quad (3.7)$$

Combinando-se as eq (3.5) e (3.7), deduz-se

que:

$$\ln \pi a_i^{c_i} = - \frac{\sum (c_i \mu_i)}{RT} = \ln K \quad (3.8)$$

Substituindo-se $\sum c_i \mu_i^0 = \Delta \mu_i^0$ na eq (3.8),
obtem-se:

$$K = \pi a_i^{c_i} = \text{EXP} \left(\frac{- \Delta \mu_i^0}{RT} \right) \quad (3.9)$$

K depende de $\Delta \mu_i^0$, que é a variação do potencial químico padrão, que mede a diferença de potencial para a transferência da espécie considerada na interface.

Para a distribuição de uma espécie A entre duas fases 1 e 2, a eq (3.9) permite escrever:

$$K = \text{EXP} \left(- \frac{\Delta \mu_i^0}{R * T} \right) \quad (3.10)$$

Considerando-se que a reação seja em fase líquida, as atividades e os coeficientes de atividades são dados pelas eq (3.11) e (3.12), respectivamente

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (3.11)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.12)$$

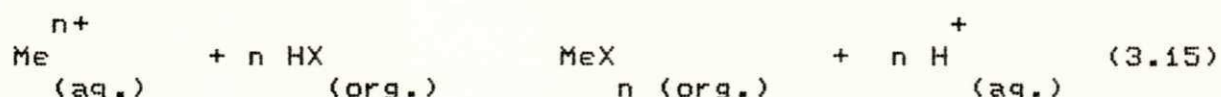
Utilizando-se as eq (3.11) e (3.12) obtem-se:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (3.13)$$

Substituindo-se este resultado na eq (3.9), obtemos:

$$K = \left(\frac{\gamma_i \cdot x_i}{\gamma_i \cdot x_i} \right)^c \quad (3.14)$$

Aplicando-se a eq (3.14) para a reação de extração de uma espécie metálica Me^{n+} por um extratante catiônico, segundo a reação:



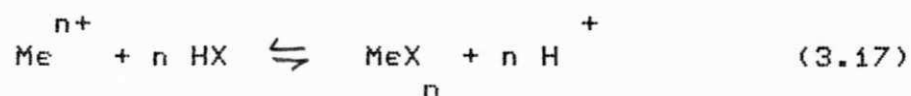
Obtem-se:

$$K = \frac{[MeX_n] [H^+]^n}{[Me^{n+}] [RX]^n}$$

3.2.4 - Mecanismo de extração

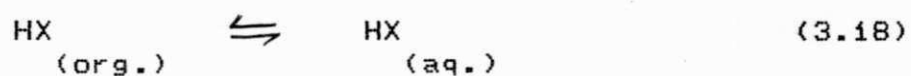
Ao colocar-se uma fase aquosa contendo uma espécie metálica Me^{n+} com um solvente de extração formado por um diluente não polar e um extratante, o complexo metálico MeL_n é formado através de reações em fase aquosa, sendo logo em seguida transferido para a fase orgânica. O processo global

de extração é descrito pela equação abaixo



A equação (3.17) pode ser subdividida nas seguintes etapas:

a) Inicialmente o extratante é transferido da fase organica para a fase aquosa.



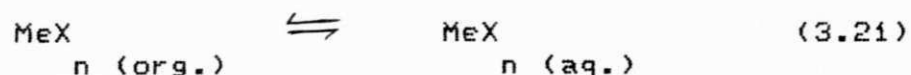
b) Dissociação do extratante em fase aquosa.



c) Formação do complexo metálico 1:n.



d) Transferencia do complexo metálico 1:n da fase aquosa para a fase organica.



Baseando-se nas equações anteriores podemos escrever quatro expressões para o equilíbrio:

$$P_{HL} = \frac{[HL]_{(aq.)}}{[HL]_{(org.)}} \quad (3.22)$$

$$K_{HL} = \frac{[H^+]^+ [L]^-}{[HL]} \quad (3.23)$$

$$K_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]_{(org.)}}{[Me]^{n-} [L]^-} \quad (3.24)$$

$$P_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]_{(org.)}}{[MeL_n]_{(aq.)}} \quad (3.25)$$

Escrevendo-se o coeficiente de distribuição da espécie metálica para este sistema, obtem-se:

$$D = K_{MeL_n} * \frac{[HL]_{(aq.)}^n}{[H^+]_{(aq.)}^n} \quad (3.26)$$

Pela equação (3.26) pode-se observar que o coeficiente de distribuição varia diretamente proporcional a n-ésima potência da concentração no equilíbrio do extratante na fase orgânica e inversamente proporcional a n-ésima potência da concentração de ions hidrogenio no equilíbrio na fase aquosa. Um grafico do logaritmo do coeficiente de distribuição versus pH mantendo-se constante a concentração

do extratante ou versus o logaritmo da concentração do extratante na fase organica a pH constante, obtem-se uma reta cuja inclinacao e igual a valencia do metal extraido.

3.3 - Equipamentos para extração líquido-líquido

Na extração líquido-líquido, na absorção gasosa e na destilação, duas fases devem ser colocadas em contato intimo para ocorrer a transferencia de massa e logo em seguida estas fases devem ser separadas.

Apesar do consumo energetico na extração em fase liquida ser muito inferior quando comparado com a destilação e a absorção, a mistura e separação das fases é dificultada, devido principalmente as viscosidades das duas fases serem relativamente altas e a baixa velocidade linear das fases no interior do equipamento.

Os equipamentos de extração em fase liquida podem operar em batelada ou continuamente, sendo que o equipamento continuo pode operar em co-corrente ou contra-corrente com ou sem reciclo.

Tres tipos de equipamentos continuos de fluxo contra-corrente são conhecidos. (DAVID et alii, 1954)

a) Equipamentos nos quais o fluxo vertical das duas fases (ou fluxo radial sob a ação de força centrifuga)

acompanha o contato entre as fases. Colunas verticais equipadas com pulverizadores, pratos perfurados ou enchimento são os melhores exemplos deste tipo de equipamento.

b) Equipamentos nos quais a interface para a transferência de massa é obtida por fluxo oscilatório dos líquidos passando através do equipamento, um exemplo deste tipo de equipamento são as colunas pulsadas de recheio ou de pratos perfurados.

c) Equipamentos do tipo misturador-decantador no qual o contato entre as fases é obtido em cada estágio por meio da ação mecânica de um agitador ou outro equipamento que provoque o contato íntimo das duas fases, e então as fases são separadas por gravidade ou centrifugação antes de entrarem no estágio seguinte.

3.3.1 - Misturadores-decantadores

O equipamento consiste de uma série de estágios, cada um contendo uma seção de mistura e uma seção de separação. Todas as seções de mistura contêm um agitador ou um mecanismo capaz de provocar o contato íntimo entre as fases líquidas. A seção de separação é um tanque com dimensões suficientes para realizar a perfeita separação das fases.

O fluxo padrão de um misturador decantador oprenado

em contra-corrente é o seguinte (Fig 9.1); a fase organica proveniente da seção de separação do estágio $n+1$ e a fase aquosa vinda da seção de separação do estágio $n-1$ fluem para a seção de mistura do estágio n e logo em seguida para o estágio de separação do mesmo estágio.

As correntes de alimentação são introduzidas continuamente nos extremos opostos do equipamento ou em algum estágio do equipamento, sendo possível a operação com refluxo ou alimentação central. O extrato e refinado também são coletados nos extremos opostos do equipamento ou em algum estágio de forma continua. (ALTER et alii, 1954)

As principais vantagens de um misturador-decantador são:

a) O risco de inundação do equipamento é menor quando comparado com as torres verticais de extração em fase líquida.

b) Oferecem melhor controle sobre a razão de volume entre as fases organica e aquosa.

c) Estes equipamentos quase sempre possuem uma alta eficiencia de extração.

Em contra-partida as principais desvantagens dos misturadores-decantadores são:

a) A instalação de um misturador-decantador requer uma área relativamente grande.

b) A necessidade de agitação requer energia e um

equipamento de agitação para cada estágio, o que eleva sensivelmente os custos de instalação, operação e manutenção do equipamento.

c) O manuseio de líquidos radioativos requer uma blindagem perfeita, que poderá interferir na performance do equipamento.

3.3.2 - Torres de pulverização e com recheio

Neste tipo de equipamento, obtém-se contato diferencial e não contato discreto, a mistura e separação das fases ocorrem simultaneamente e continuamente. Na torre de pulverização mostrada na Figura 9.2 a fase orgânica, também chamada fase leve é introduzida na base da torre e distribuída, sob forma de pequenas gotas, no seio da fase aquosa. As gotas da fase orgânica sobem através da fase aquosa, a qual flui de cima para baixo sob forma de uma corrente contínua. As gotas da fase orgânica são coletadas no topo da coluna de modo a formar uma corrente contínua saindo pelo topo da torre. O líquido pesado ou fase aquosa sai pela base da torre. Na figura 9.2, a fase orgânica é dispersa e a aquosa contínua. Isto poderá ser modificado pela pulverização da fase aquosa no topo da coluna. Neste tipo de equipamento, a transferência de massa é contínua entre as

as fases e a composição de cada fase varia ao longo do equipamento.

Nas atuais torres de pulverização, o contato entre as gotas e a fase contínua não é eficiente, exceto onde as gotas são inicialmente dispersas. Cerca de 40 a 45% da transferência de massa ocorre nesta região do equipamento. Uma maneira de aumentar a eficiência deste tipo de equipamento é o uso de recheio que causa a redispersão das gotas e conseqüentemente um aumento da eficiência das mesmas. Os inconvenientes das colunas com enchimento são: não podem receber fluidos que contenham sólidos em suspensão; terem capacidade de produção relativamente baixa e o fato da eficiência diminuir substancialmente à medida que aumenta o diâmetro da coluna. Contudo, a simplicidade de sua construção e funcionamento tem levado à larga utilização para baixos fluxos. (TREYBAL, 1968)

3.3.3 - Torres agitadas

Neste tipo de equipamento, mistura das duas fases líquidas é efetuada por meio de agitadores, montados em um eixo central. O conjunto de agitadores são separados por seções de separação. Este tipo de equipamento é ilustrado na Figura 9.3 . A seção de separação entre os agitadores são

recheios com telas metálicas que promovem a coalescência e a separação das fases. As torres agitadas possuem eficiência da ordem de 90%, porém sua principal desvantagem é a dificuldade de manutenção das partes móveis internas, principalmente quando trabalha-se com líquidos corrosivos. (TREYBAL, 1968)

3.3.4 - Colunas pulsadas

Neste tipo de equipamento, a agitação é promovida por agentes externos, normalmente utiliza-se uma bomba a qual promove pulsos periódicos no interior do equipamento (ver Figura 9.4). Este tipo de torre poderá ser recheada ou de pratos. No caso de colunas recheada, a pulsação elimina a tendência a formação de canais preferenciais e aumenta o contato entre as fases, alcançando-se eficiências da ordem de 70%. (McCABE & SMITH, 1967)

3.3.5 - Extratores centrífugos

Neste tipo de extrator, a dispersão e separação das fases é grandemente acelerada pelo uso da força centrífuga. O tipo de extrator mais comum é o de Podbielniak, o qual

consta de uma fita metálica enrolada em espiral e perfurada a qual gira em alta velocidade no interior de uma cobertura fixa. O líquido leve é introduzido no exterior da espiral enquanto que o líquido pesado é introduzido no centro da espiral. As vantagens deste tipo de equipamento são a alta eficiência obtida e a possibilidade de separação de emulsões estáveis. (McCABE & SMITH, 1967)

MATERIAIS E MÉTODOS

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

4.1.1 - Ácido clorídrico (0.1 M)

Mediu-se exatamente 8.50 ml de ácido clorídrico concentrado P.A (Merck S/A Industrias Químicas), dissolveu-se em água destilada e transferiu-se a solução para um balão volumetrico de 1000 ml, completando-se com água destilada.

4.1.2 - Solução estoque de Ferro (III)

Pesou-se exatamente 35.1146 g de sulfato ferroso amoniacal P.A (Quimibras Industrias Químicas S/A) e dissolveu-se em 200 ml de ácido clorídrico 0.10 M, adicionou-se 10 ml de ácido nítrico concentrado P.A (Merck), deixando-se em repouso por 24 horas. Transferiu-se para um balão volumetrico de 1000 ml e completou-se com ácido clorídrico 0.10 M.

4.1.3 - Soluções diluídas de Ferro (III)

A partir da solução estoque de Ferro (III) foram preparadas por diluição uma série de soluções contendo 2000, 1000 e 500 ppm de Ferro (III).

4.1.4 - Solução estoque de HDEHP

Mediu-se exatamente 32 ml de HDEHP concentrado P.A (Sigma Chemical Company), dissolveu-se em 200 ml de hexano P.A (Merck) e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 ml, completando-se com hexano P.A (Merck S/A Industrias Químicas). Esta solução contém 0.10 moles/litro de HDEHP.

4.1.5 - Soluções diluídas de HDEHP

A partir da solução estoque foram preparadas por diluição, soluções contendo 0.08, 0.06, 0.04, 0.02, 0.01 , 0.001 e 0.0001 moles/l de HDEHP.

4.2 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ANÁLISE

4.2.1 - Ácido nítrico (0.40 N)

Mediu-se exatamente 26.0 ml de ácido nítrico concentrado P.A (Merck S/A Industrias quimicas) e dissolveu-se em água destilada, transferiu-se a solução para um balão volumetrico de 1000 ml e completou-se com água destilada.

4.2.2 - Tiocianato de potássio (1.50 M)

Pesou-se exatamente 145.65 g de tiocianato de potássio P.A (Merck S/A Industrias químicas) dissolveu-se em 200 ml de água destilada e transferiu-se para um balão volumetrico de 1000 ml.

4.2.3 - Solução padrão de Ferro

Pesou-se exatamente 0.702 g de sulfato ferroso amoniacal P.A (Quimibras Industrias Químicas S/A) e

dissolveu-se em 20 ml de ácido clorídrico 3.0 N. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1000 ml e completou-se com água destilada.

4.3 - PROJETO E MONTAGEM DO EQUIPAMENTO

Foi projetado e construído um equipamento para a extração líquido-líquido, em escala de laboratório, com a finalidade de estudar a performance deste tipo de equipamento. O sistema Ferro (III) em ácido clorídrico) 0.10 M e HDEHP diluído em hexano foi utilizado nos testes.

Basicamente o sistema montado encontra-se descrito como segue:

4.3.1 - Misturador-Decantador (mixer-settler)

O misturador-decantador possui cinco estágios, cada um deles é constituído de um tanque de mistura (mixer) e um tanque de separação (settler) interligados entre si por janelas (weirs) as quais permitem a circulação das duas fases (Fig. 9.5). A capacidade volumétrica do equipamento é 2880³ cm . Os misturadores dispõem de um sistema de agitação

composto por cinco agitadores interligados entre si por um sistema de polias e roldanas que são acionadas por um motor da marca Diacti modelo M20BF com potenciai de 1/45 HP e com rotação máxima de 4500 rpm., provido de um controlador de velocidade da marca Diacti modelo 00510.

4.3.2 - Bomba peristáltica

O sistema foi alimentado através de uma bomba peristáltica da marca Watson-Marlow Limited modelo MHRE 100 com vazão máxima de 12 l/h. Todavia antes de ser utilizada, foi necessário fazer uma curva de calibração para a mesma, conforme anexo 01.

4.3.4 - Medidor de tempo

Foi utilizado na cronometragem, um cronometro da marca Citizen modelo ANADIG.

4.3.5 - Sistema de alimentação

O misturador-decantador operou em contra-corrente com

4.4 - PROGRAMAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

O trabalho experimental, cuja finalidade foi avaliar a performance do equipamento construído foi efetuado segundo a seguinte programação:

4.4.1 - Influência da concentração do extratante

Foram utilizadas soluções do extratante com concentrações iguais a 0.10, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02 e 0.01 M diluído em hexano. Uma solução aquosa de ácido clorídrico 0.10 M contendo 2000 ppm de Ferro (III) foi utilizada nos testes. Foram utilizados em cada teste 1500 ml de cada uma das fases.

O sistema operou em regime contra-corrente com reciclo e inicialmente bombeou-se somente a fase aquosa para o interior do equipamento, o tempo para encher o equipamento foi função da vazão utilizada, logo após o início do reciclo da solução aquosa, iniciou-se o bombeamento da fase orgânica.

Observou-se que durante os dez minutos iniciais de operação, ocorreu uma diferença entre os níveis da fase orgânica em cada um dos decantadores do equipamento, isto deve-se ao fato do sistema não haver atingido o estado estacionário. Foi observado a perfeita mistura entre as fases

nos misturadores, como também a perfeita separação das fases nos decantadores.

4.4.2 - Influência da concentração da alimentação

Durante a realização destes testes, manteve-se constante a concentração do extratante em 0.01 M, enquanto que a concentração da espécie metálica na alimentação foi 1000, 500, 100 e 50 ppm de Ferro (III).

O sistema operou e comportou-se de forma análoga a descrita no item 4.4.1.

4.4.3 - Influência da vazão de alimentação do equipamento

Com o objetivo de verificar a influência da variação da vazão de alimentação sobre a performance do equipamento, foram realizados testes com vazões de 6, 7, 8, 9 e 10 l/h. As concentrações utilizadas foram 500 ppm e 0.01 M para as fases aquosa e orgânica respectivamente.

Não foram efetuados testes com vazões superiores a 10 l/h devido ao transbordamento do equipamento.

O sistema operou de forma análoga a descrita no item 4.4.1.

4.4.4 - Influência da razão de volume entre as fases

Com o objetivo de verificar a influência da razão de volume entre as fases orgânica e aquosa, foi realizado um teste sob as seguintes condições: a vazão de alimentação do equipamento foi 8 l/h, as concentrações das fases aquosa e orgânica foram 50 ppm e 0.001 M e utilizou-se uma razão de volume entre as fases orgânica e aquosa igual a 3/2.

O sistema operou de forma análoga a descrita no item 4.4.1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A escolha do sistema HDEHP diluído em hexano / Ferro (III) / ácido clorídrico para os testes de avaliação do desempenho do misturador-decantador, foi influenciada pelos seguintes fatos: nos sistemas de extração por formação de compostos, os ésteres de ácido fosfórico, especialmente o HDEHP tem merecido um destaque especial devido a enorme gama de metais que o mesmo pode separar. O uso do hexano como diluente, deve-se ao fato de que o mesmo apresenta pequena taxa de dimerização do extratante, como consequência HX e (HX)₂ coexistem em equilíbrio e ambas as formas do extratante, extraem o metal de forma independente. (HANSON, 1971); o uso do ion Férrico como espécie metálica a ser extraída, deve-se ao fato de que o comportamento de extração desta espécie metálica é muito semelhante a de outras espécies, tais como os terras raras (Sc, Y e Lantanóides) e vários metais de transição (elementos dos grupos 3, 4, 5, 6, 7 e 8B). (BLAKES et alii, 1958)

Não foi necessário o uso de nenhum modificador no sistema, visto que o mesmo possui excelentes propriedades de separação não havendo tendência à formação de emulsões estáveis.

Com os dados obtidos e representados na Tabelas 8.1 a

8.16 foram avaliados os seguintes parâmetros de extração do sistema, como segue:

5.1 - Concentração do Fe (III) em fase orgânica

Conhecendo-se as concentrações da espécie metálica na alimentação e no solvente de extração bem como o fluxo das fases aquosa e orgânica, respectivamente, foi elaborado um balanço material com a finalidade de calcular a concentração da espécie metálica em fase orgânica, após a extração, obtendo-se a seguinte equação:

$$C_{of} = (F / S) * (C_{ai} - C_{af}) \quad (5.1)$$

onde: C_{of} é a concentração da espécie metálica no extrato

C_{ai} é a concentração da espécie metálica na alimentação.

C_{af} é a concentração da espécie metálica no refinado.

As Tabelas 8.1 a 8.16 e as Figuras 9.6 e 9.7 mostram a variação da concentração da espécie metálica no extrato em função do tempo de operação e sob diversas condições experimentais. Nas Tabelas 8.1 a 8.6 e na Figura 9.6 observa-

se que a variação da concentração da espécie metálica no extrato quando são mantidas constantes a concentração da espécie metálica na alimentação e a vazão de alimentação do equipamento e varia-se a concentração do solvente de extração. Os resultados obtidos mostram que dentro da faixa de concentrações utilizadas, a concentração da espécie metálica no extrato num dado instante será maior quanto maior for a concentração do extratante no solvente de extração, fato este que concorda com o exposto por BLAKES et alii (1958).

As Tabelas 8.7 a 8.10 e a Figura 9.7 mostram a variação da concentração da espécie metálica no extrato, quando variou-se a concentração da espécie metálica na alimentação e manteve-se constante a concentração do extratante no solvente de extração, a vazão de alimentação do equipamento e a razão de volume entre as fases orgânica e aquosa respectivamente. Os resultados obtidos mostram que dentro da faixa de concentrações analisadas, a maior variação da concentração da espécie metálica no extrato ocorreu quando trabalhou-se com uma concentração de 50 ppm da espécie metálica na alimentação, ou seja, quanto menor a concentração da espécie metálica na alimentação maior será a variação da concentração da espécie metálica no extrato.

5.2 - Variação do pH do refinado

As Tabelas 8.1 a 8.10 e as Figuras 9.8 e 9.9 mostram a variação do pH do refinado em função da percentagem de extração, quando a extração é efetuada sob duas condições experimentais distintas.

As Tabelas 8.1 a 8.6 e a Figura 9.8 representam a variação do pH do refinado em função da percentagem de extração quando mantem-se constantes a concentração da espécie metálica na alimentação e varia-se a concentração do extratante no solvente de alimentação. E as Tabelas 8.7 a 8.10 e a Figura 9.9 representam a variação do pH do refinado em função da percentagem de extração, quando mantem-se constante a concentração do extratante no solvente de alimentação e varia-se a concentração da espécie metálica na alimentação.

Pode-se observar que em ambas as situações anteriormente citadas, a medida em que aumenta a percentagem de extração, ocorre um aumento da acidez na fase aquosa, o que mostra que durante o processo de extração, verifica-se uma reação de troca iônica entre a molécula do extratante e o meio aquoso, ou seja, a espécie metálica em fase aquosa é substituída pelo hidrogênio, proveniente da ionização do extratante, fato este que concorda com o exposto por ROD (1980).

5.3 - Variação do coeficiente de distribuição

Conhecendo-se as concentrações da espécie metálica no extrato e no refinado, é calculado o coeficiente de distribuição, de acordo com a eq (3.1).

As Tabelas 8.1 a 8.10 mostram os valores do coeficiente de distribuição em função do tempo de operação para duas condições experimentais distintas.

Os resultados mostrados na Tabelas de 8.1 a 8.6, foram obtidos mantendo-se constantes a concentração da espécie metálica na alimentação e variando-se a concentração do extratante no solvente de extração, o coeficiente de distribuição dentro das faixas de concentração utilizadas, variou diretamente com a concentração do extratante no solvente de extração, ou seja, para um determinado instante o coeficiente de distribuição será maior, quanto maior for a concentração do extratante. Resultados semelhantes foram obtidos por BLAKES et alii (1958) ao estudarem o comportamento de extração de metais tais como: Tório (IV), Urânio (V), Vanádio (IV), Európio (III), Alumínio (III) e o próprio Ferro (III).

Os resultados mostrados nas Tabelas 8.7 a 8.10 foram obtidos mantendo-se constantes a concentração do extratante no solvente de extração, a razão de volume entre as fases e a vazão de alimentação do equipamento, e variando-se a

concentração da espécie metálica na alimentação.

Os resultados obtidos mostram que a medida que a alimentação se torna mais diluída, ocorre um aumento na taxa de extração, devido a forma de complexo que é formado em fase orgânica, entre o metal e o extratante, e que favorece a maior disponibilidade do extratante, conforme o exposto por HANSON (1971).

5.4 - Variação da vazão de alimentação

Conhecendo-se a capacidade volumétrica do equipamento e a vazão volumétrica de alimentação, pode-se calcular o tempo de residência do equipamento de acordo com a seguinte equação:

$$T_r = v / G \quad (5.2)$$

onde: T_r é o tempo de residência do equipamento

v é a capacidade volumétrica do equipamento

G é o fluxo volumétrico de alimentação do equipamento

As vazões utilizadas nos teste foram iguais a 6, 7, 8, 9 e 10 l/h, obtendo-se tempos de residência iguais a 28, 24,

21, 19 e 17 minutos respectivamente.

As Tabelas 8.11 a 8.15 e a Figura 9.10 mostram a influencia da variaçãõ da vazãõ de alimentaçaõ do equipamento, quando mantem-se constantes as concentrações da espécie metálica na alimentaçaõ e do extratante no solvente de extraçãõ bem como a razãõ de volumes entre as fases .

Os resultados obtidos mostram que o melhor desempenho do equipamento ocorre quando trabalha-se com tempo de residencia igual a 21 minutos, ou seja 8 l/h. Tempos de residencia superiores podem acarretar a formaçãõ de zonas de estagnaçãõ dentro do equipamento, o que implica na reduçãõ da performance do mesmo. Por outro lado, tempos de residencia inferiores a 21 minutos, provocam pouco tempo de contato entre as fases e consequentemente a diminuiçãõ da transferencia de massa.

5.5 - Variaçãõ da razãõ de volume entre as fases

A Tabela 8.16 e a Figura 9.11, mostram a variaçãõ da percentagem da extraçãõ do Ferro (III) em funçãõ do tempo de operaçãõ para uma razãõ de volume entre as fases orgânica e aquosa igual a 3/2, quando mantem-se constantes as concentrações de espécie metálica na alimentaçaõ e do extratante no solvente de extraçãõ, bem como a vazãõ de

alimentação do equipamento.

O resultado obtido mostra que o aumento na razão de volume de 1 para 3/2, provocou um aumento na taxa de extração, devido a maior disponibilidade de extratante na fases orgânica.

Uma das razões da percentagem de extração aumentar é devido a capacidade volumetrica da fase orgânica ser superior a da fase aquosa, fazendo com que haja maior possibilidade de transporte ionico em função da área de contato difusional entre as duas fases. Portanto o tempo de saturação passa a ser em função da capacidade volumetrica das fases, bem como da concentração do extratante. Pode-se comparar estes resultados com aqueles obtidos para $[HDEHP] = 0.01 \text{ M}$, $V_o/V_a = 1.0$ e $C_a = 50 \text{ ppm}$, observa-se que os 15 minutos iniciais de experiencia a percentagem de extração alcançou 92.70 (Tabela 8.10). Todavia para o mesmo tempo de operação com $[HDEHP] = 0.001 \text{ M}$ (Tabela 8.16) obteve-se 97.20% de extração do Ferro (III).

CONCLUSÕES

6 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante os testes de avaliação do misturador-decantador, usando-se o sistema HDEHP diluído em hexano / Ferro (III) / ácido clorídrico 0.10 M, confirmam que:

1 - O aumento da concentração do extratante no solvente de extração, quando mantém-se constante a concentração da espécie metálica na alimentação, acarreta um aumento no coeficiente de distribuição da espécie metálica e conseqüentemente o rendimento de extração.

2 - A diminuição da concentração da espécie metálica na alimentação, quando mantém-se constante a concentração do extratante no solvente de extração, aumenta o coeficiente de distribuição da espécie metálica e conseqüentemente o rendimento de extração.

3 - O aumento da percentagem de extração da espécie metálica, provoca um decréscimo do pH do refinado.

4 - Para o equipamento testado, o melhor desempenho é obtido com $G = 8.0$ l/h.

5 - O aumento da razão de volume entre as fases orgânica e aquosa, do valor 1 para $3/2$ acarretou um aumento na taxa de extração da espécie metálica.

SUGESTÕES

7 - SUGESTÕES

Visando um melhor desempenho do equipamento que foi testado, sugerimos desenvolver um trabalho onde se possa:

1 - Utilizar um melhor sistema de agitação, o qual permita avaliar a influencia da velocidade de agitação sobre a performance do equipamento.

2 - Desenvolver um sistema que permita a retirada de amostras de cada um dos decantadores com a finalidade de avaliar o coeficiente de distribuição de cada estágio.

3 - Testar o equipamento com outros tipos de extratantes, como por exemplo o tri-n-butil fosfato (TBP), ácido di-butil fosfórico (HDBP), aminas, LIX64 e outros.

4 - Estudar o comportamneto hidraulico do equipamento em função das propriedades físicas e químicas do sistema com o objetivo de melhorar as condições de mistura e separação

das fases organica e aquosa.

5 - Introduzir um sistema de controle onde se venha melhorar a entrada e saída das fases aquosa e organica nos compartimentos de mistura e separação de cada estágio.

6 - Desenvolver um estudo que possibilite encontrar sistemas de equações que permitam a simulação do equipamento de extração.

7 - Utilizar o equipamento testado com a finalidade de separar Tungstenio e Molibdenio provenientes da schelita, Niobio e tantalio provenientes da Tantalita e a remoção do ferro existente no sulfato de aluminio obtido a partir da lixiviação da bauxita.

TABELAS

Tabela 8.1 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.56	1255.80	744.20	0.5926	37.21
10.0	2.43	828.00	1172.00	1.4155	58.60
15.0	2.36	583.40	1416.60	2.4282	70.83
20.0	2.28	376.60	1623.40	4.3107	81.17
25.0	2.15	195.00	1805.00	9.2564	90.25
30.0	1.90	36.60	1963.40	53.6448	98.17

[HDEHP] = 0.10 M, Ca_T = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

κ = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.2 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	C _{af} (ppm)	C _{of} (ppm)	D	E (%)
5.0	2.49	1313.30	686.70	0.5229	34.33
10.0	2.41	1053.60	946.40	0.8983	47.32
15.0	2.37	898.00	1102.00	1.2272	55.10
20.0	2.30	696.20	1303.80	1.8727	65.19
25.0	2.25	554.00	1446.00	2.6101	72.30
30.0	2.21	427.80	1572.20	3.6751	78.61

[HDEHP] = 0.08 M, C_{af} = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

6 = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.3 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.48	1426.20	573.80	0.4023	28.69
10.0	2.43	1268.80	731.20	0.5763	36.56
15.0	2.39	1157.20	842.80	0.7283	42.14
20.0	2.37	1068.00	932.00	0.8727	46.60
25.0	2.35	992.20	1007.80	1.0157	50.39
30.0	2.33	427.80	1074.20	1.1603	53.71

[HDEHP] = 0.06 M, Ca_T = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

6 = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.4 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	C _{aq} (ppm)	C _{org} (ppm)	D	E (%)
5.0	2.48	1546.40	453.60	0.2933	22.68
10.0	2.44	1441.20	558.80	0.3877	27.94
15.0	2.41	1369.20	630.80	0.4607	31.54
20.0	2.39	1312.20	687.80	0.5242	34.39
25.0	2.38	1264.60	735.40	0.5815	36.77
30.0	2.36	1223.20	776.80	0.6351	38.84

[HDEHP] = 0.04 M, C_{aq} = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, U_o/U_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.5 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.48	1581.40	418.60	0.2647	20.93
10.0	2.45	1502.22	497.78	0.3314	24.89
15.0	2.43	1449.00	551.00	0.3803	27.55
20.0	2.41	1408.00	592.00	0.4205	29.60
25.0	2.40	1374.40	625.00	0.4547	31.26
30.0	2.38	1344.80	655.20	0.4872	32.76

[NDEHP] = 0.02 M, Ca_T = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.6 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	C _{af} (ppm)	C _{of} (ppm)	D	E (%)
5.0	2.48	1682.80	397.20	0.2478	19.86
10.0	2.45	1530.80	469.20	0.3065	23.46
15.0	2.43	1483.00	517.00	0.3486	25.85
20.0	2.42	1446.00	554.00	0.3831	27.70
25.0	2.41	1415.40	584.60	0.4130	29.23
30.0	2.40	1389.40	616.60	0.4395	30.53

[HDEHP] = 0.01 M, C_{at} = 2000 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.7 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	C_{af} (ppm)	C_{of} (ppm)	D	E (%)
5.0	2.46	612.80	387.20	0.6319	38.72
10.0	2.43	531.60	468.40	0.8811	46.84
15.0	2.40	483.00	517.00	1.0704	51.70
20.0	2.35	446.80	553.20	1.2381	55.32
25.0	2.30	403.40	596.60	1.4789	59.66
30.0	2.28	389.40	610.60	1.5681	61.06

[HDEHP] = 0.01 M, C_{a1} = 1000 ppm de Fe (III)

pH_0 = 2.60, V_o/V_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.8 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.44	209.60	290.40	1.3855	58.08
10.0	2.42	148.70	351.30	2.3625	70.26
15.0	2.40	112.25	387.75	3.4543	77.55
20.0	2.35	84.50	415.50	4.9172	83.10
25.0	2.30	52.55	447.45	8.5147	89.49
30.0	2.26	42.05	457.95	10.8905	91.59

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 500 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, U₀/U_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.9 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.46	37.10	62.90	1.6954	62.90
10.0	2.43	23.00	77.00	3.3478	77.00
15.0	2.48	16.30	83.70	5.1350	83.70
20.0	2.37	9.00	91.00	10.1111	91.00
25.0	2.38	3.10	96.90	31.2581	96.90
30.0	2.23	1.20	98.80	82.3333	98.80

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 100 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

β = 6.0 l/l, T = 25 °C

Tabela 8.10 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.47	15.35	35.65	1.6954	62.90
10.0	2.44	7.65	42.35	5.5359	84.70
15.0	2.40	3.65	46.35	12.6986	92.70
20.0	2.37	0.65	49.35	75.9231	98.70
25.0	2.30	0.25	49.75	199.0000	99.50
30.0	2.21	0.20	49.80	249.0000	99.60

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 50 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V₀/V_a = 1.0

6 = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.11 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.44	209.61	290.40	1.3855	58.08
10.0	2.42	148.70	351.32	2.3625	70.26
15.0	2.40	112.25	387.75	3.4543	77.55
20.0	2.35	84.50	415.50	4.9173	83.10
25.0	2.30	52.55	445.45	8.5147	89.49
30.0	2.26	42.05	457.95	10.8905	91.59

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 500 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, U₀/V_a = 1.0

G = 6.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.12 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.52	349.15	150.85	0.4320	30.17
10.0	2.46	299.20	200.80	0.6721	40.16
15.0	2.40	238.60	261.40	1.0956	52.20
20.0	2.35	199.30	300.70	1.5088	60.14
25.0	2.30	144.15	355.85	2.4686	71.17
30.0	2.21	69.30	430.70	6.2150	86.14

C HDEHP I = 0.01 M, Ca_I = 500 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V₀/V_a = 1.0

κ = 7.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.13 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.53	298.65	201.35	0.6742	48.27
10.0	2.41	248.65	251.35	1.0109	58.27
15.0	2.36	158.70	341.38	2.1506	68.26
20.0	2.30	144.20	355.80	2.4674	71.16
25.0	2.19	99.15	400.85	4.0459	80.17
30.0	2.00	9.50	490.50	51.6316	98.10

[HDEHP] = 0.01M, Ca_T = 500 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V₀/V_a = 1.0

ε = 8.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.14 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.56	349.00	151.00	0.4327	30.20
10.0	2.44	293.65	206.35	0.7027	41.27
15.0	2.40	240.65	259.35	1.0777	51.87
20.0	2.35	193.95	306.05	1.5780	61.21
25.0	2.30	148.95	351.05	2.3568	70.21
30.0	2.25	64.50	435.50	6.7519	87.10

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 500 ppm

pH₀ = 2.60, V_o/V_a = 1.0

6 = 9.0 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.15 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	Ca _F (ppm)	Co _F (ppm)	D	E (%)
5.0	2.56	399.95	100.85	0.2502	20.01
10.0	2.48	369.15	130.85	0.3545	26.17
15.0	2.40	309.30	190.70	0.6166	38.14
20.0	2.37	224.30	275.70	1.2292	55.14
25.0	2.33	189.25	310.75	1.6420	62.15
30.0	2.27	109.50	390.50	3.5662	78.10

[HDEHP] = 0.01 M, Ca_T = 500 ppm de Fe (III)

pH₀ = 2.60, V₀/V_a = 1.0

κ = 10 l/h, T = 25 °C

Tabela 8.16 - Variações do pH, das concentrações de Ferro (III) nas fases aquosa e orgânica e do coeficiente de distribuição e percentagem de extração do Ferro (III).

Tempo (min.)	pH	C_{aF} (ppm)	C_{oF} (ppm)	D	E (%)
5.0	2.53	17.50	21.67	1.2383	65.00
10.0	2.50	7.00	28.67	4.0957	86.00
15.0	2.43	1.40	32.40	23.1429	97.20
20.0	2.42	0.60	32.93	54.8833	98.80
25.0	2.41	0.50	33.00	66.0000	99.00
30.0	2.40	0.42	33.05	78.6905	99.16

$[\text{HDEHP}] = 0.001 \text{ M}$, $C_{aI} = 50 \text{ ppm de Fe (III)}$

$\text{pH}_0 = 2.60$, $V_o/V_a = 1.50$

$\phi = 8.0 \text{ l/h}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

FIGURAS

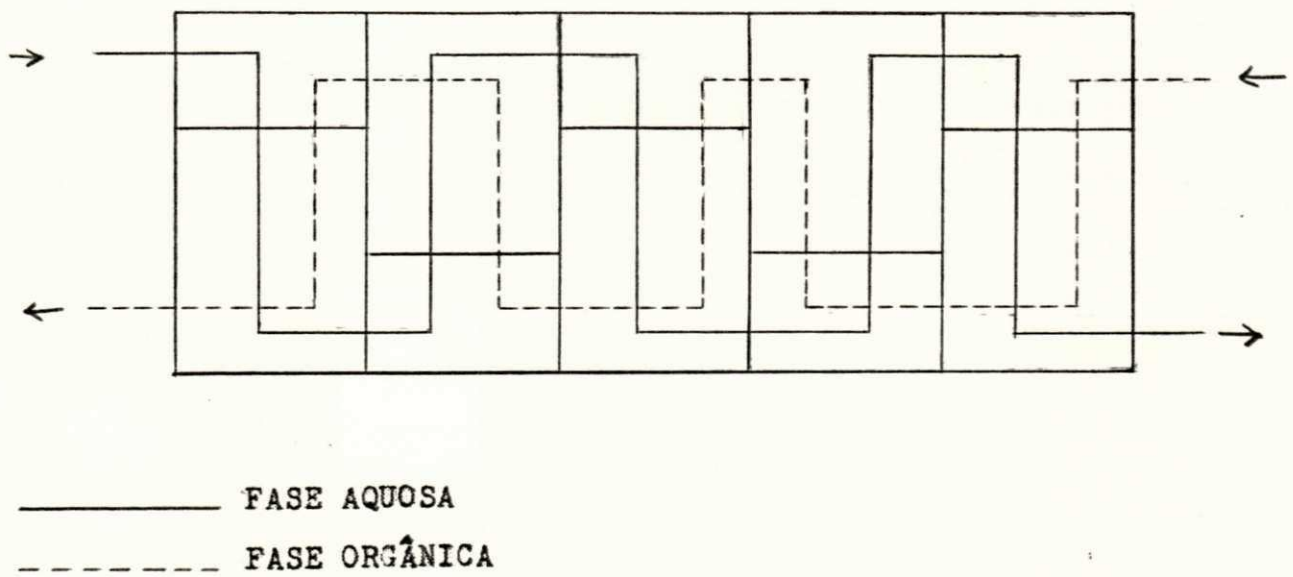


Figura 9.1 -Fluxo padrão de um misturador-decantador, operando em contra-corrente.

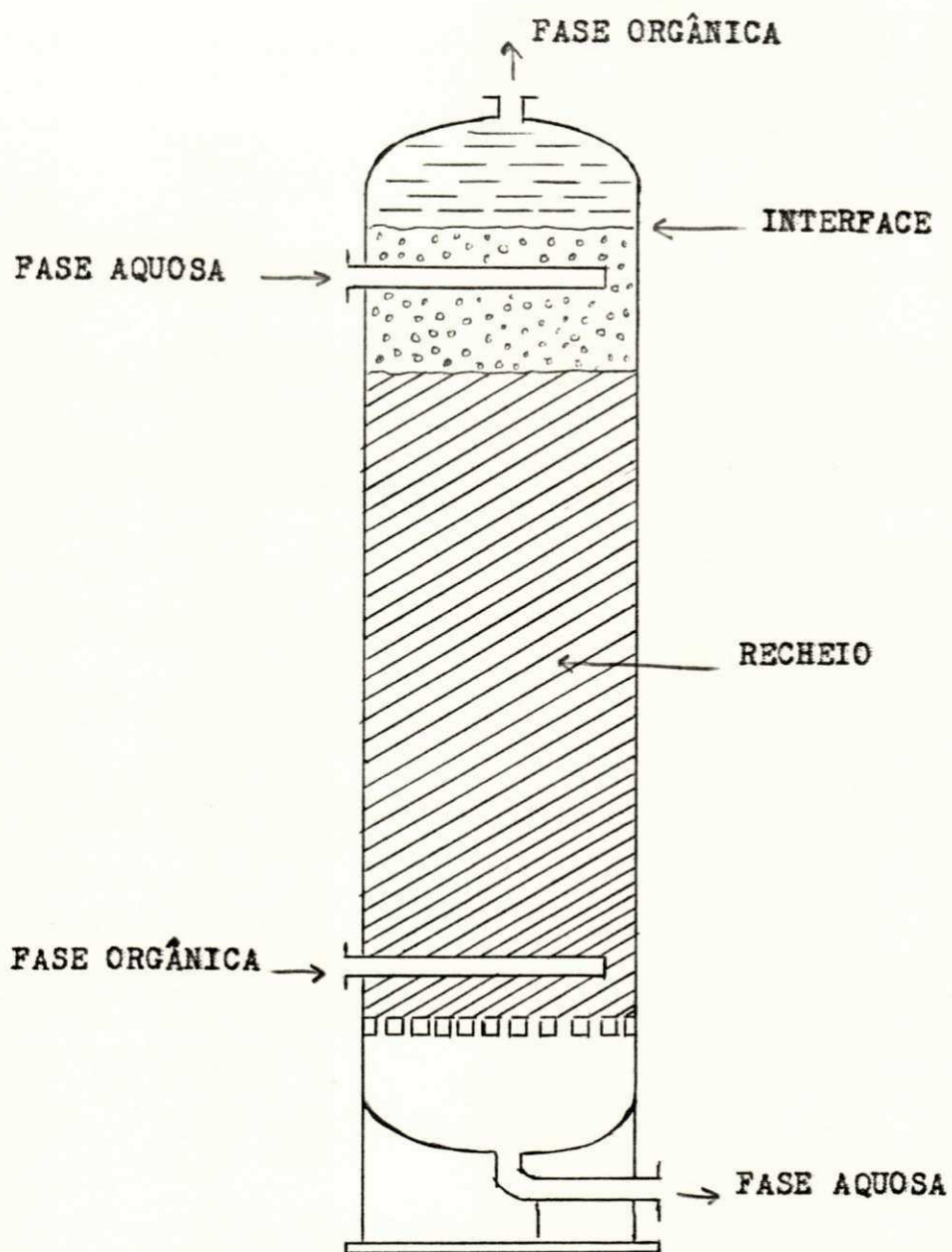


Figura 9.2 - Torre de pulverização com recheio.

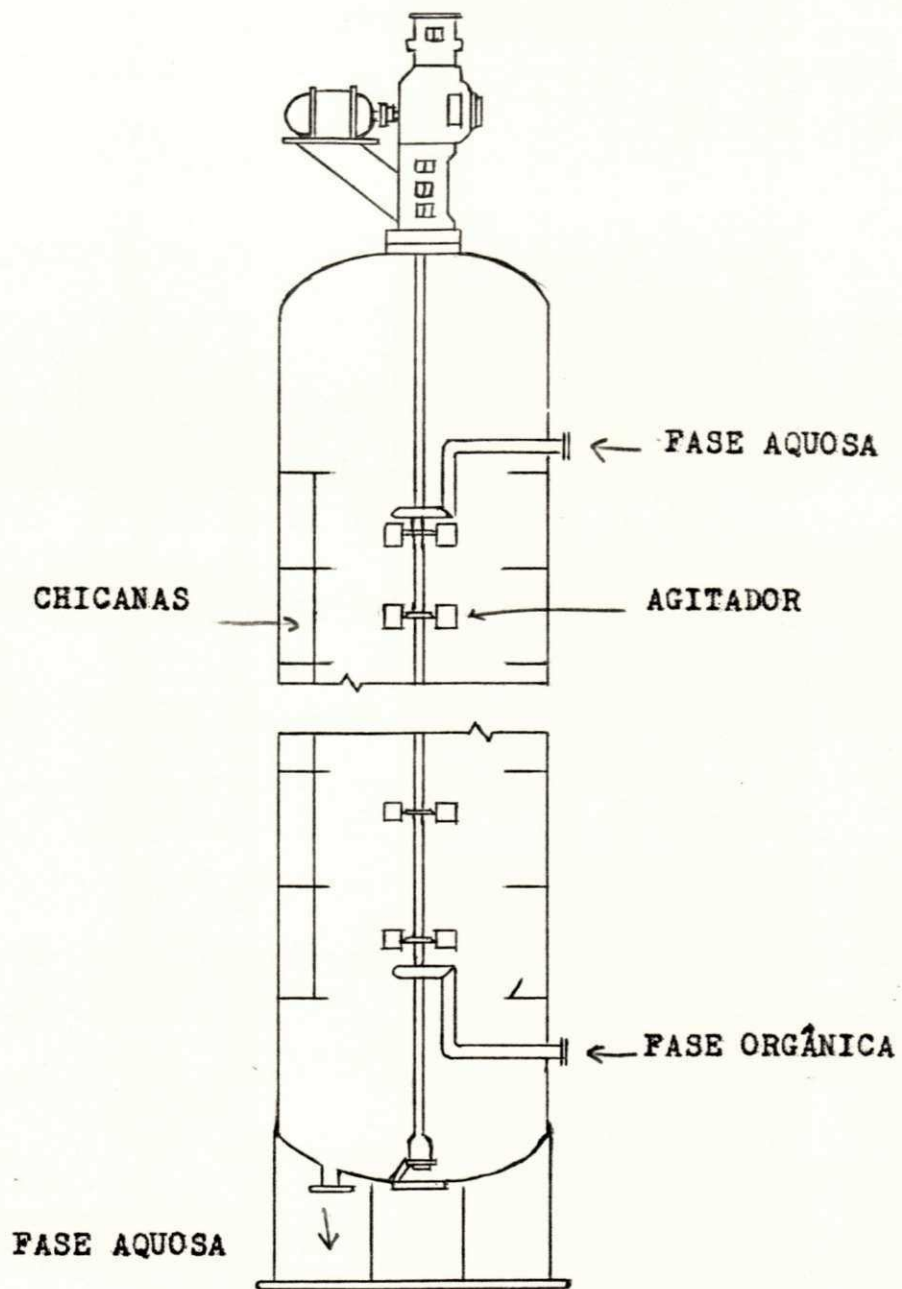


Figura 9.3 - Torre agitada.

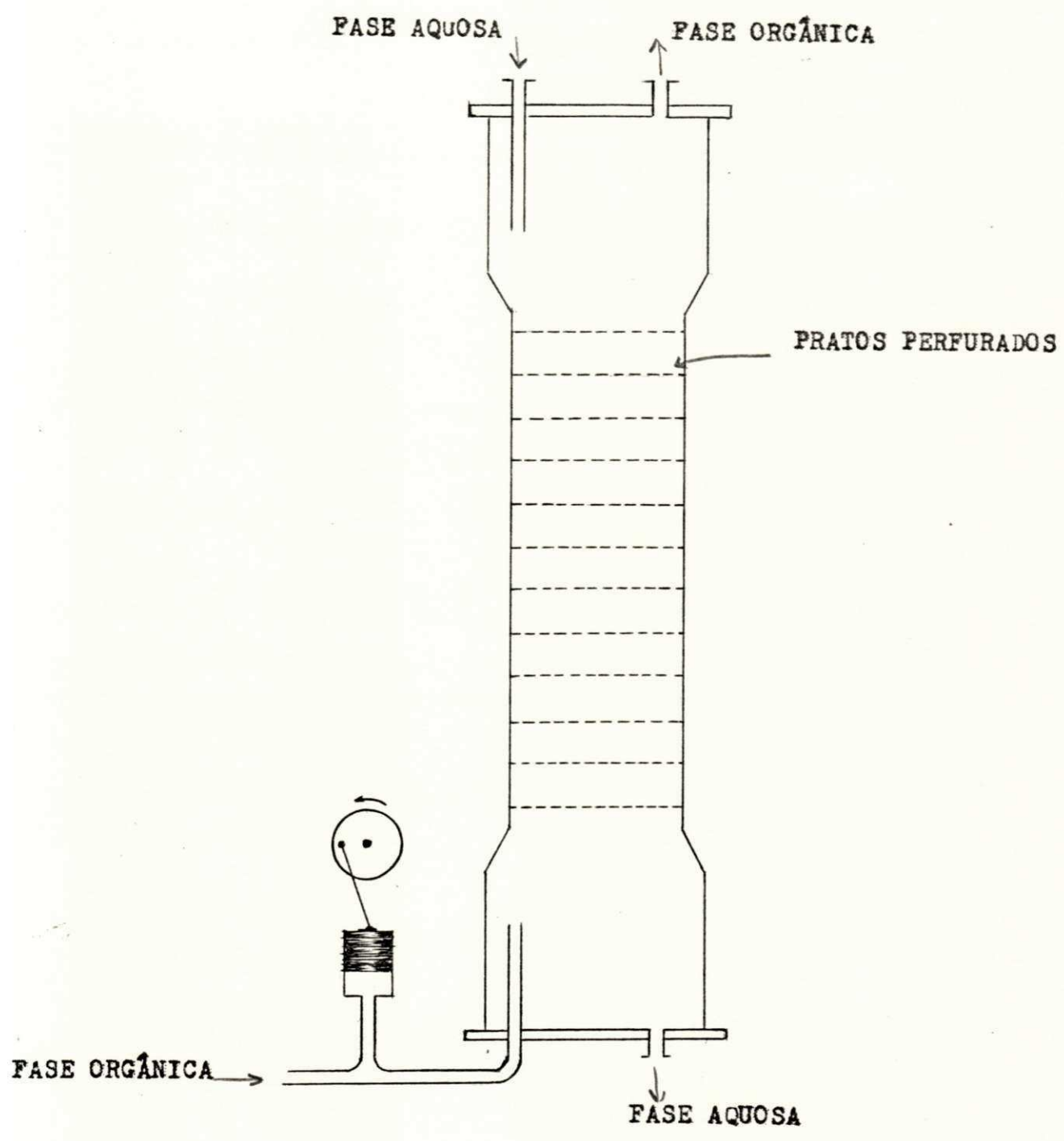


Figura 9.4 - Coluna pulsada.

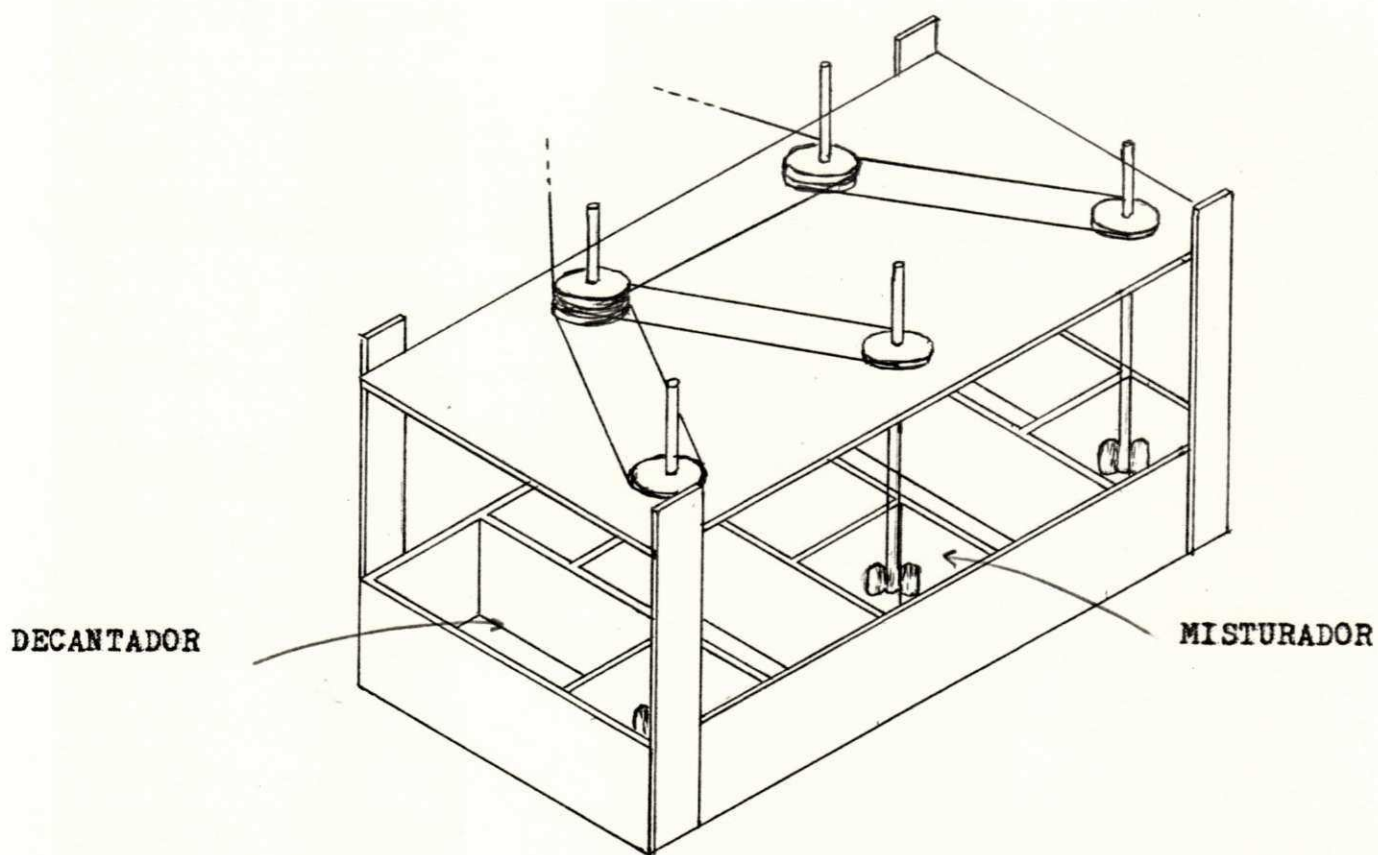


Figura 9.5 - Misturador-decantador.

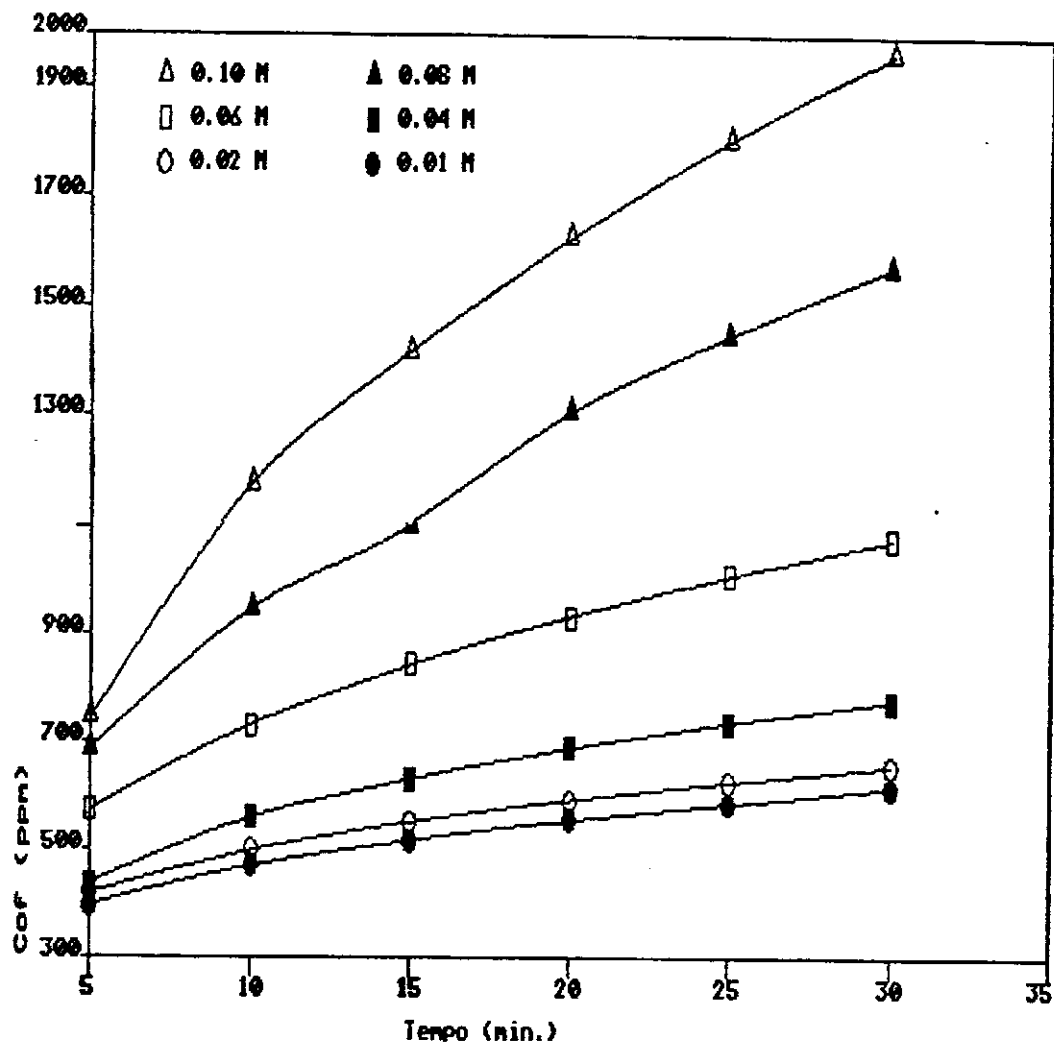


Figura 9.6 - Variação da concentração do Ferro (III) no extrato em função do tempo de operação, para $Ca = 2000$ ppm de Ferro (III)

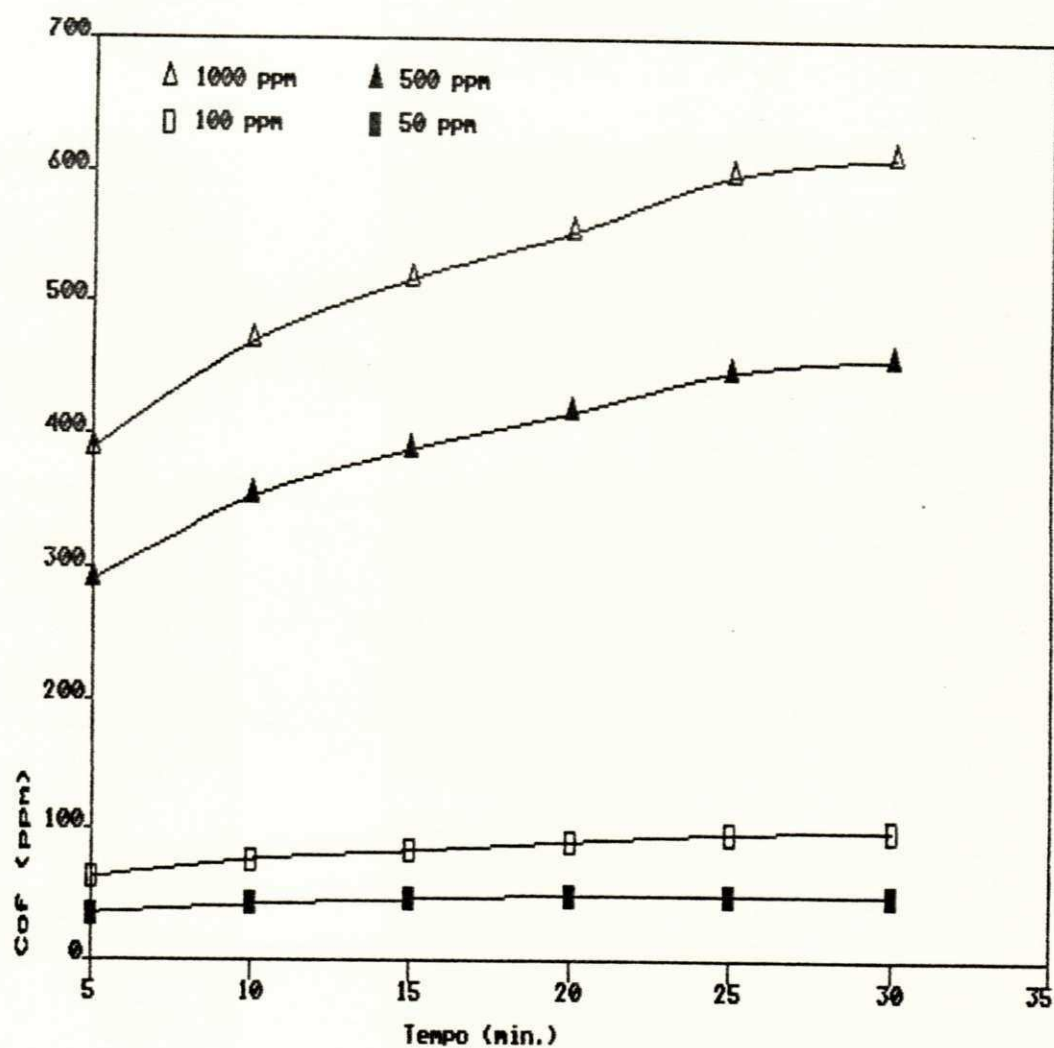


Figura 9.7 - Variação da concentração do Ferro (III) no extrato em função do tempo de operação para [HDEHP] = 0.01 M.

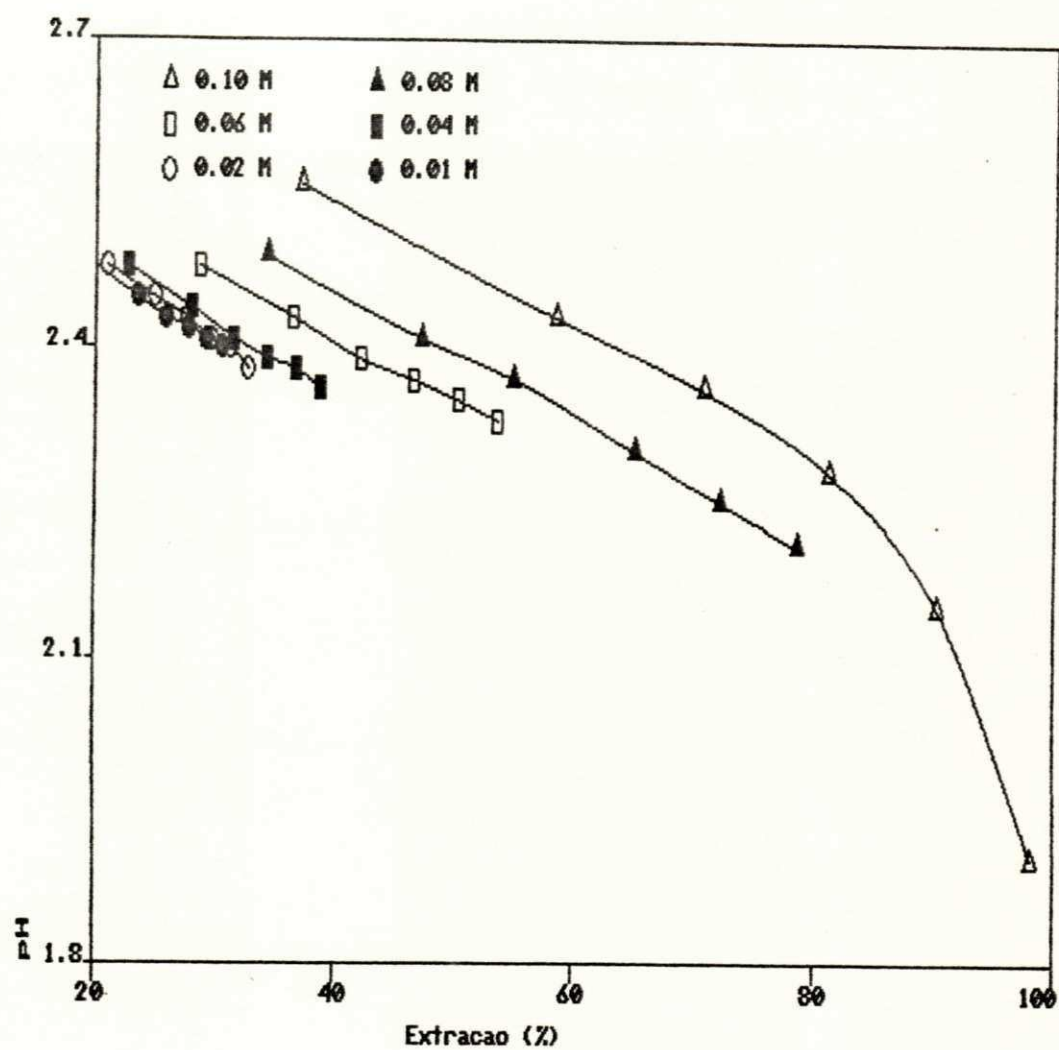


Figura 9.8 - Variação do pH do refinado em função da porcentagem de extração do Ferro (III) para $\text{Ca} = 2000$ ppm de Ferro (III).

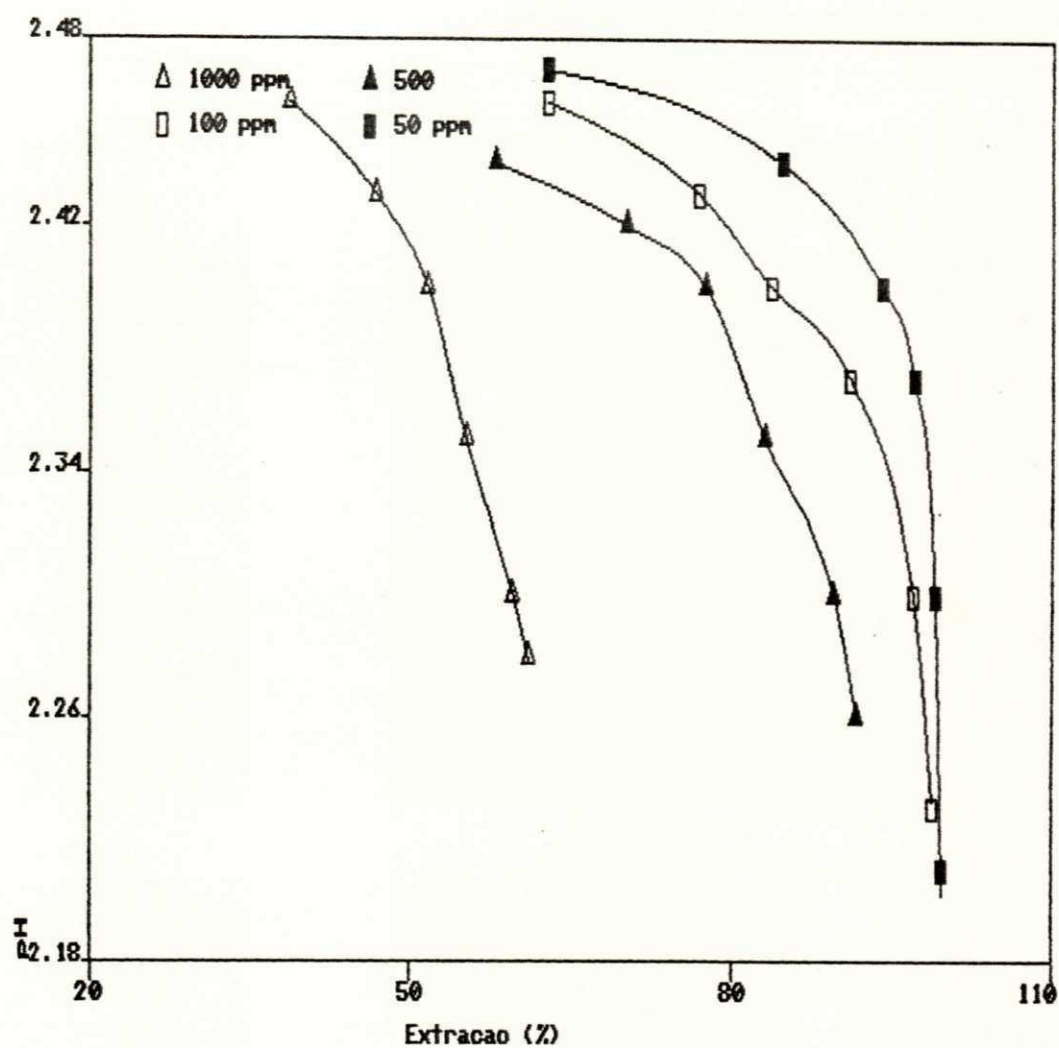


Figura 9.9 - Variação do pH do refinado em função da porcentagem de extração do Ferro (III) para $[HDEHP] = 0.01 M$.

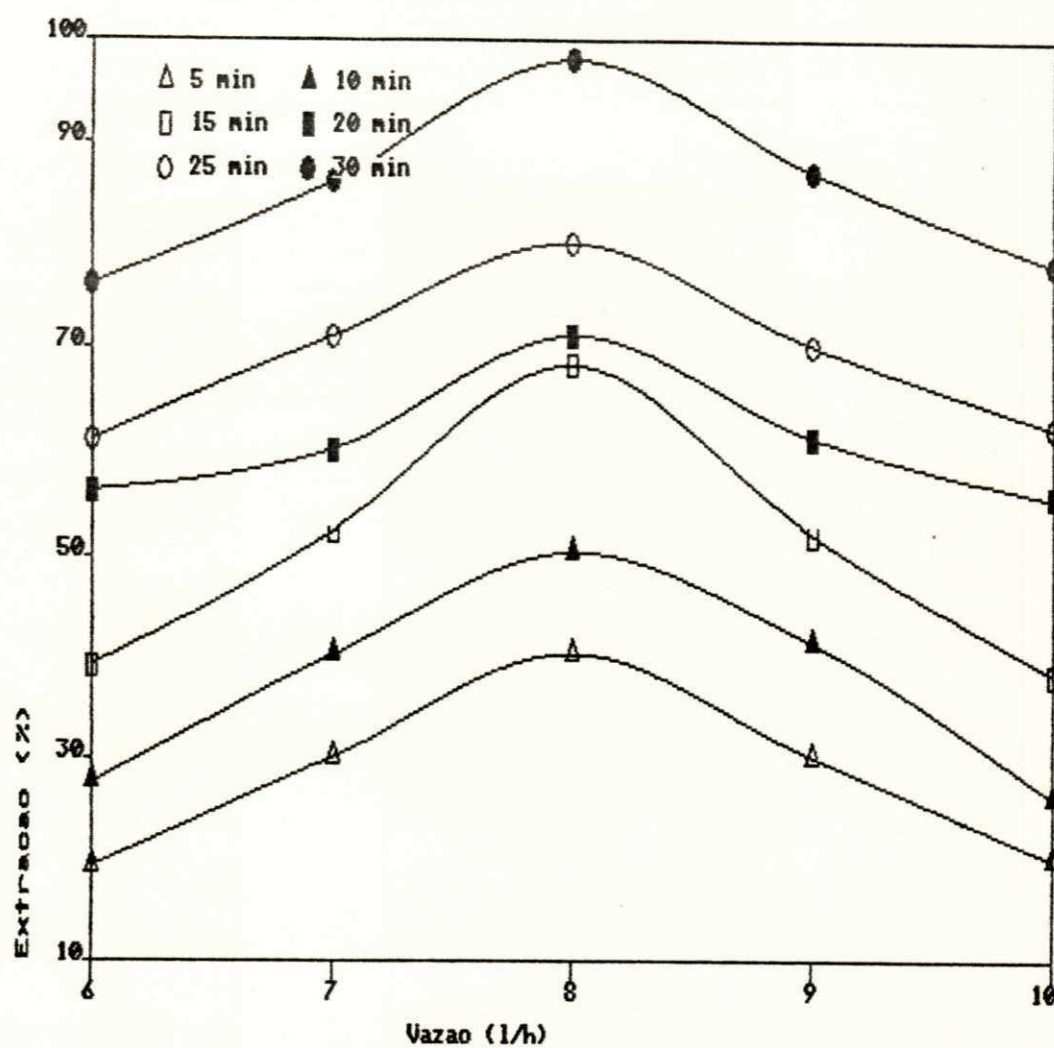


Figura 9.10 - Variação da porcentagem de extração do Ferro (III) em função da vazão de alimentação do equipamento.

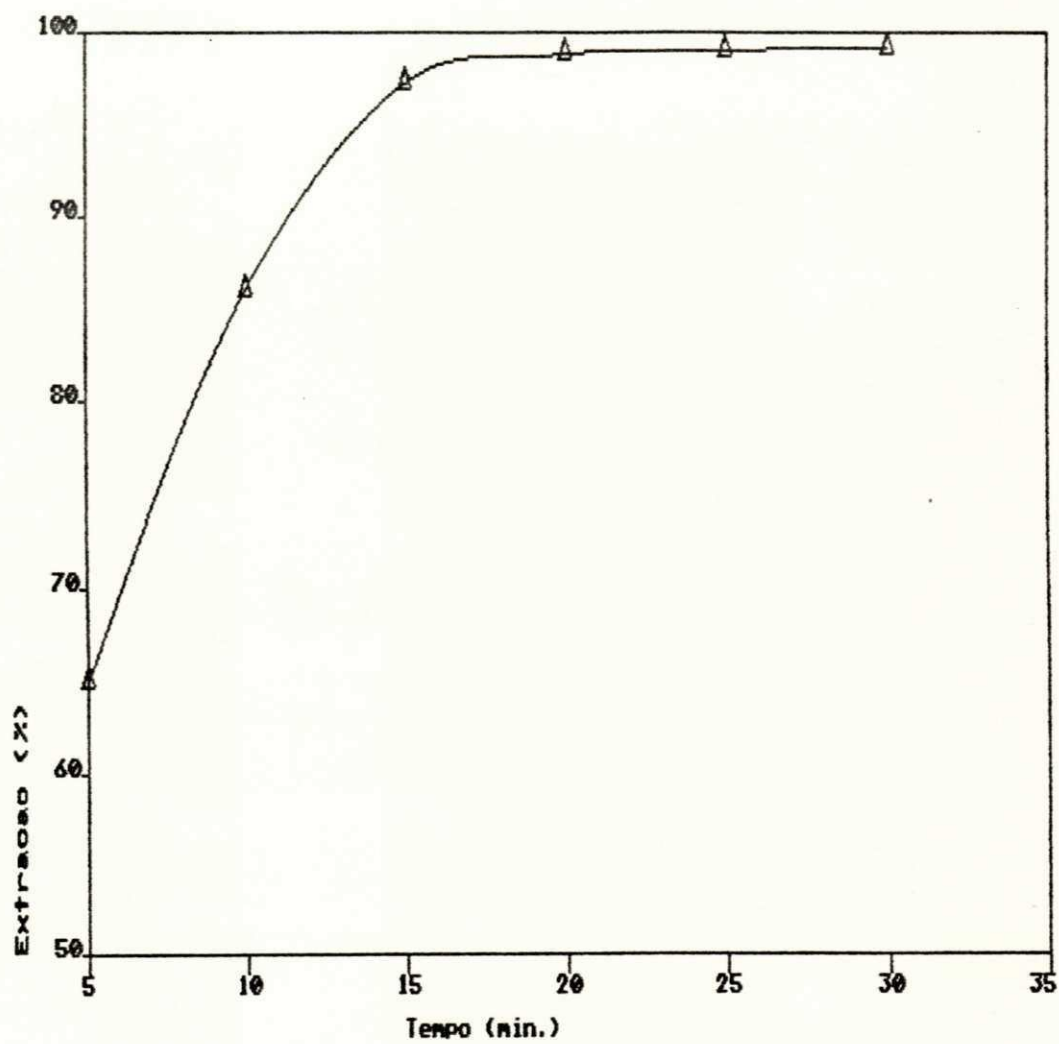


Figura 9.11 - Variação da porcentagem de extração do Ferro (III) em função do tempo de operação para $V_0/V_a = 3/2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - AGERS, D. W. & DEMENT, E. R. Proceedings International Symposium Solvent Extraction Metalurgical Process, Technologisch Instituut ,Antwerp, 1972.
- 2 - ALTER, H. W., CODDING, J. W. & JENNINGS, A. S. Miniature Mixer-Settler for Continuous Countercurrent Solvent Extraction. Analitical Chemistry 1954, 8, 1357-1361.
- 3 - BAES, JR., C. F. & BAKER, H. T The Extraction of Iron (III) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in n-Octane J. Phys. Chem. 1960, 64, 89-94
- 4 - BLAKE JR, C. A., BAES JR, C. F., BROWN, K. F., COLEMAN, C. F. & WHITE, J. C. Solvent Extraction of Uranium and others Metals by Acid and Neutral Organophosphorus Compounds. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy ,USA, June 1958.

- 5 - BRIDGES, D. W. & ROSEMBAUM, J. B. *Metalurgical Application of Solvent Extration*, Bureau of Mines, USA, 1962
- 6 - CASTELAN, G *Fundamentos de Fisico-química*, Rio de Janeiro, Livros Tecnicos e Cientificos Editora S/A, 1986
- 7 - COULSON, J. M. & RICHARDSON, J. F. *Tecnologia Quimica vol II*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.
- 8 - DANNENBEG, R. O. et alii *US Bureau of Mines Report RI 5941*, USA, 1962
- 9 - DAVIS, W. D., HICKS, T. E. & VERMELEUN, T. *Mixer settler Extraction Equipament. Chemical Engineering Progress*, 1954, 4, 188-197
- 10 - FISCHER, W., DIETZ, W. & JUBERMANN, O. *Naturwissenschaften* , 1937, 25, 348
- 11 - FLETCHER, A. W. *US Patent*, 3, 055, 754, 1962
- 12 - GONÇALVES, M. L. S. S. *Metodos Instrumentais para Analises de Soluções*, Lisboa: Fundação Calouste

Gulbenkian, 1983.

- 13 - HANSON, C. Recent advances in Liquid-liquid extraction, Oxford: Pergamon Press, 1971
- 14 - HANSON, C. & KAYNE, D. A. General Design of High-capacity Mixer-Settler, part I, Chemical and Process Engineering, January 1963, 27-30
- 15 - HANSON, C. & KAYNE, D. A. General Design of High-capacity Mixer-Settler, part II, Chemical and Process Engineering, November 1963, 651-653
- 16 - HANSON, C. & KAYNE, D. A. General Design of High-capacity Mixer-Settlers part III, Chemical and Process Engineering, August 1964 pp. 413-414
- 17 - HOLLEY, A. E. & MOTT, O. E, British Patent 321, 200 1929
- 18 - ISLAN, F & BISWAS, R. K., Kinetics of Solvent Extraction of Metal Ions con HDEHP - I J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 1977, 559-566
- 19 - ISLAN, F & BISWAS, R. K., Kinetics of Solvent Extraction of Metal Ions con HDEHP - II J. Inorg. Nucl. Chem.,

42,1979, 421-429.

- 20 - KOJIMA, T & MIYAUCHI, T. Extraction Kinetics of Copper - LIX65N System. 1. Forward Extraction Rate Eng. Fund, 1981, 20,14-20
- 21 - KOJIMA, T & MIYAUCHI, T. Extraction Kinetics of Copper - LIX65N System. 2. Stripping Rate of Copper Ind Eng. Fund, 1981, 20, 20-25
- 22 - MIZRAHI, J., BARNEA, E. & MEYER, D. Proceedings International Solvent Extraction Conference ISEC 74, vol I, p 141, (Societ of Chemical Industry, London, 1974)
- 23 - MARCUS, Y. & KERTZ, A. S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes, Willey-Intercience, London, 1967
- 24 - McCABE, W.L & SMITH, J.C. Unit Operations of Chemical Engineering Mcgraw-Hill Book Company, London, 1967
- 25 - PEPPARD, D. F., MANSON, G. W., MAIER, J. L. & DRISCOIL, W.J Fractional Extraction of the Lantanides as then

Di-Alquil Ortho-phosphates, J. Phys. Chem. 1953,
57,294

- 26 - PEPPARD, D. F., MANSON, G. W., DRISCOIL, W. J. &
SIRONEN, R. J. Acid Esters of the Ortho-phosphoric
Acid as Selective Extractant for Metallic Cations J.
Inorg. Nucl. Chem., 1954, 4, 334.
- 27 - PEPPARD, D. F. et alii, Journal Inorg. Nucl. Chemical,
1969,31,2271
- 28 - ROD, V. Kinetics of Metal Extraction by Chelate
Formation Part I: Mass Transfer with a Fast
Reversible Chemical Reaction and Product Extraction
Chemical Engineering Journal, 1980, 20, 131-137
- 29 - ROCHA, J. D. Separação do Molibdênio e Tungstênio a
partir de uma solução lixiviada de Schelita
(Dissertação de mestrado). Campina Grande: Curso de
Mestrado em Engenharia Química, Universidade
Federal da Paraíba, 1985.
- 30 - SCHULTZE, L. E., Eisele, J. A., Morimoto, M. T. & BAUER,

D. J. Extraction Iron from an Aluminum Sulfate Leach Solution United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 8353, USA, 1979.

- 31 - TREYBAL, R. E. Extracion en Fase Liquida, Mexico: Centro Regional de Ayuda Tecnica, 1968
- 32 - TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha Ltd, 1968
- 33 - WARWICK, G. C. I., SCUFFHAN, J. B. & LOTT, J. B. Proceedings International Solvent Extraction Conference ISEC 71, vol 2, p 1373 (Society of Chemical Industry, London, 1971)
- 34 - WILLIAMS, J.A., LOWES, L. & TANNER, M. C. The Design of a Simple Mixer-Settler Trans Inst Chem Eng, Vol 36, 195 464-475

ANEXOS

Curva de Calibracao da Bomba Peristaltica

