Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Gilberto António Pinto

Optimização Multicritério da Extracção Líquido-Líquido em Misturadores- Decantadores

Porto, 2004

957

Gilberto António Pinto

Optimização Multicritério da Extracção Líquido-Líquido em Misturadores-Decantadores

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA
N.º
CDU
Data / /20

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia

2004

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 78298
CDU 532(043)
Data 27/10/2004

AGRADECIMENTOS

Agora que o texto desta dissertação se encontra pacificamente na sua forma final, imóvel e silencioso em cima da minha mesa de trabalho, e olhando-o, vejo que chegou a hora de um múrmúrio de vozes se erguer; agora que a tempestade amainou e posso aproximar-me da falésia sobranceira ao mar apaziguado, são elas, essas vozes tranquilas, as ondas suaves que vejo desfazer-se na praia; e uma certeza invade o meu espírito: sem elas, eu não teria resistido.

Eis a primeira, essa que se sobrepõe a todas as outras, não por esforço ou vontade própria, mas pela sua intensa vida, clareza, coragem e liberdade: a do Professor Doutor Carlos Madureira. Foi ele quem concebeu as linhas mestras delimitadoras deste trabalho e iluminou cuidadosamente o seu objectivo principal. Como uma bússola sempre à mão, incansável, paciente, rigorosa e exigente, foi um pilar sereno nos momentos de vacilação. Não lhe devo só a orientação deste trabalho; devo-lhe acima de tudo a percepção de um outro olhar, inefável, com certeza perene, sobre a vida.

E a voz segura da Doutora Margarida Guimarães. Também ela fez muito mais do que co-orientar este trabalho. Ela foi a primeira a acreditar em mim. Sem a sua inteligência perseverante dificilmente a instalação piloto de mistura-decantação seria uma realidade em tão pouco tempo. E essa argúcia, essa perspicácia, que pedras tão basilares na robustez deste "edifício"!

O Professor Doutor Fernando Durão do Instituto Superior Técnico! Sem outro compromisso para além daquele que entregou a um altruísmo sincero, empurrou-me (e tantas vezes me segurou!) na utilização do seu precioso *Simul* e na optimização global do processo. A cúpula deste trabalho nasceu do seu interesse, da sua disponibilidade arrancada aos seus dias de trabalho e aos seus ensinamentos, mesmo à distância. Do outro lado do telefone, uma voz sempre tão tranquila, tão paciente e, acima de tudo, tão entusiasmada!

A Doutora Margarida Ribeiro e a Engenheira Marília Baptista! Ei-las a vestir as batas, arregaçar as mangas e semicerrar os olhos à procura de concentração. São delas os múltiplos aperfeiçoamentos do arranque e funcionamento do misturador-decantador, numa missão que simplesmente...abraçaram.

E sem a experiência do Professor Doutor António Fiúza o nascimento dessa instalação teria sido, com certeza, revestida de maiores dificuldades.

Eis ainda outras vozes, que tanto têm de suavidade como de importância: a do Instituto Superior de Engenharia, na figura do Departamento de Engenharia Química, porque tornou possível e simples o que à partida era tão longínquo; a do Centro de Investigação de Engenharia Aplicada, porque sem duvidar disponibizou os meios informáticos requeridos e ao Prodep, por ter suportado os custos mais pesados deste trabalho.

E sempre o sorriso do Diogo e sempre o sorriso da Cristina.

Ao Diogo,
à Cristina,
pelo silêncio.

Sempre que pronunciamos alguma coisa, desvalorizamo-la singularmente. Acreditamos ter mergulhado profundamente nos abismos, mas, quando voltamos à tona, a gota de água nas pálidas pontas dos nossos dedos já não se parece com o mar de onde provém. Sonhamos ter descoberto tesouros maravilhosos numa mina, mas quando voltamos à luz do dia apenas trazemos pedras falsas e cacos de vidro; mesmo assim, o tesouro brilha, imutável, na escuridão.

Maeterlink, em *O Jovem Törless*, de Robert Musil

RESUMO

O objectivo principal deste trabalho consistia na tentativa de evidenciar a riqueza da solução encontrada para a optimização da extracção líquido-líquido quando encarada sob a perspectiva multicritério, face à postura ainda muito usual da optimização guiada por um só objectivo. Utilizando a aproximação da soma ponderada dos critérios de decisão, pretendia-se obter não só a optmização paramétrica (definida pelas melhores condições de operação: tempo de residência, velocidade de agitação e razão de fases) como também informação útil para a optimização estrutural (sintetizada pelo melhor diagrama de fluxos: número de andares de extracção, estrutura de fluxos e razão de recirculação).

O exemplo tomado para levar a cabo este propósito consistiu na extracção por solvente de dois metais com propriedades químicas muito próximas, o zinco e o cádmio, espécies encontradas frequentemente juntas nos lixiviados de minérios complexos, e os misturadores-decantadores, vulgarmente utilizados nas indústrias mínero-metalúrgicas, como equipamento de extracção.

O modelo matemático representativo da unidade de extracção resultou do acoplamento de dois modelos já existentes, ambos para o estado estacionário: o que resultou dos trabalhos de Ruiz (1985) e Padilla (1996), caracterizador do comportamento hidrodinâmico de decantador e o de Guimarães (1989), representativo da hidrodinâmica e da transferência de massa no misturador. Ambos os modelos foram reestruturados em dois algoritmos interligados: o primeiro caso, e por só dispormos de informação relativa ao modelo matemático propriamente dito, levou à criação de raiz de uma estrutura de resolução; o misturador, e dada a disponibilidade das fontes do código informático original, exigiu alterações para a inclusão da reacção química (nas circunstâncias de o processo ser controlado pela difusão) e a extracção de dois componentes.

O código computacional criado para o decantador foi testado com os resultados experimentais e numéricos publicados pelos autores. Numa instalação piloto criada para o efeito, obtivemos resultados experimentais relativos ao comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão no

decantador que permitiram a sua confrontação com os resultados numéricos provenientes do algoritmo resultante do acoplamento dos dois modelos. Em ambos os casos, os resultados numéricos revelaram uma boa concordância com os dados esperimentais.

Numa fase posterior, o modelo do misturador-decantador foi introduzido numa subrotina independente de um simulador de *flowsheeting*, o *Simul*, criado por Durão (1988), com a finalidade de procedermos à desejada análise de circuitos com várias unidades associadas entre si de diversas formas.

Na fase de análise de resultados propriamente dita, começámos por debruçar-nos sobre o estudo da sensibilidade dos critérios de decisão antagónicos (recuperação e pureza em zinco) às condições operatórias (tempo de residência, velocidade de agitação e razão de fases), tomando como parâmetro, alternadamente, uma dessas condições. Três conclusões principais tornaram-se desde logo evidentes: i) os efeitos opostos da razão de fases na pureza e na recuperação, ii) a elevada sensibilidade de curtos tempos de residência óptimos à variação da velocidade de agitação, iii) a capacidade das associações de unidades em contra-corrente para amortecerem flutuações no peso relativo dos dois critérios de decisão (eventualmente provocadas por alterações de mercado ou políticas ambientais).

Por último, procedemos à optimização global paramétrica (i.e., sem parametrização de nenhuma das condições operatórias), recorrendo a um método de optimização multivariável com restrições: o método de Lagrange-Newton. Os resultados obtidos, além de reiterarem as conclusões anteriores, evidenciaram i) a riqueza e a maior abrangência das soluções obtidas pela perspectiva da optimização multicritério, quando comparadas com as obtidas se o ponto de vista inicial fosse o de um critério único, ii) o facto de a optimização multicritério incorporar naturalmente a análise de sensibilidade, útil para prever e/ou evitar afastamentos entre a implementação e as especificações de projecto e flutuações incontroláveis, tanto na composição e caudais da alimentação do processo como nas circunstâncias de mercado e ambientais.

ABSTRACT

The main objective of the present work is an attempt to produce substantive evidence about the conceptual wealth of the solutions of a liquid-liquid extraction problem within the framework of multi-criterion optimization, as compared to the more conventional single-objective stance. By using the weighed sum approach to the definition of the decision criterion, parametric optimization (i.e., defining the best operating conditions: residence time, agitation speed and phase flow ratio) is attained as well as significant information about structural optimization (i.e., defining the best flow diagram: number of stages, flow structure and recycle ratio).

As a case study for displaying this methodology, the solvent extraction of two chemically similar metals – zinc and cadmium, two species commonly found in ore leach liquors – was chosen, as well as the most common extraction equipment used in the metallurgical industry – the mixer settler combination.

The mathematical model representing the extraction stage was obtained by coupling two steady-state models described in the literature: the model developed by Ruiz (1985) and Padilla (1996) describing the hydrodynamic behaviour of the settling unit, and Guimarães' (1989) model describing the hydrodynamics and mass transfer in the mixer. Both models were restructured into a combined algorithm where the former received a whole new – and simpler but not less accurate – resolution structure and the latter – given the availability of the source code – was simply extended to accommodate two-component extraction and chemical reaction at the drop surface under diffusion controlled transport kinetics.

The computational code created for the settler was tested against the original authors' data as well as against fresh experimental data. A purpose-designed-and-built experimental set-up was used to obtain detailed new data for the geometry of the dispersion band in the settler. In both instances, numerical results showed good agreement with experimental data.

At a later development stage, the mixer-settler algorithm was incorporated as an autonomous subroutine in the flow-sheeting simulator, SIMUL, developed by Durão (1988), in order to obtain proper design data for circuits combining several units in different topologies.

At the analysis stage, the sensitivity of the two opposed design criteria (purity and recovery) to the operating conditions (residence time, agitation speed and dispersed phase hold-up), using, in succession, each one of these as a parameter. Three major conclusions became immediately evident: i) the opposed effects of the hold-up on purity and recovery; ii) the strong sensitivity of short optimum residence times to agitation speed; iii) the ability of counter-current associations to dampen down variations of the relative weight of the two design criteria, eventually generated by market and/or environmental policy fluctuations.

Finally, global parametric optimization (i.e., without parameterization of any of the operating conditions) was performed, using a well-known multi-criterion optimization strategy with constraints, the Newton-Lagrange method. The emerging results confirmed the previous analysis and brought forward: i) the wealth and breadth of the solutions, when compared with the more common single-criterion outlook; ii) the fact that multi-criterion optimization automatically incorporates sensitivity analysis and is useful to predict/avoid harmful effects of unavoidable departures of the implementation from the design specifications as well as uncontrolled fluctuations of feed composition and flow-rate and/or market conditions and/or environmental policies.

RÉSUMÉ

Le principal objectif de ce travail a été la démonstration de la richesse de la solution d'optimisation multicritères appliquée à l'extraction par solvant, en comparaison avec la perspective habituelle de l'optimisation basée sur critère unique. L'approximation de la somme des critères pondérés a été utilisée pour obtenir l'optimisation paramétrique du procédé (définie par les meilleures conditions opérationnelles: temps de résidence, vitesse d'agitation et ratio entre les phases) et aussi l'information utile à l'optimisation structurale (le meilleur diagramme de flux, nombre d'étages d'extraction et ratio entre les phases).

L'exemple sélectionné pour cette étude a été l'extraction de deux espèces métalliques avec propriétés chimiques très proches, le zinc et le cadmium, qui se trouvent souvent ensemble dans les lessivats de l'industrie minéralogique. L'équipement choisi, très utilisé dans ces industries, a été le mélangeur-décanteur.

Le modèle mathématicien a été conçu par l'association du modèle du décanteur créé par Ruiz (1985) et Padilla (1996) et le modèle du mélangeur présenté par Guimarães (1989). Un nouvel algorithme a été développé, avec les changements nécessaires à l'inclusion de la réaction chimique et du travail avec deux composants.

Le modèle du décanteur a été testé avec les résultats expérimentaux et numériques publiés par Ruiz et Padilla. En parallèle, une installation expérimentale a été spécialement construite pour étudier le comportement hydrodynamique de la bande de dispersion dans le décanteur, permettant la comparaison des résultats expérimentaux ainsi obtenus avec ceux prévus par le modèle. Dans les deux cas, une bonne concordance a été observée entre les résultats expérimentaux et numériques.

Dans une étape suivante, le modèle a été introduit dans un programme informatique de *flowsheeting*, le *Simul*, créé par Durão (1988), avec l'objectif plus ambitieux d'analyser des circuits complexes.

Après ces travails préparatoires, l'étude s'est poursuivie avec l'analyse de la sensibilité des critères de décision opposés (la récupération et la pureté du zinc) aux conditions opératoires. Alternativement, une des conditions opératoires était fixée. Trois conclusions principales sont devenues très claires:

i) les effets opposés du ratio de phases sur la pureté et la récupération, ii) la grande sensibilité des temps courts de résidence (optimaux), à la vitesse d'agitation, iii) la grande capacité des associations d'unités en contre-courant pour contrarier des fluctuations (éventuellement produites par des changements de marché ou des politiques d'environnement) sur le poids relatif de deux critères de décision.

Finalement, l'optimisation paramétrique globale a été faite (sans fixer, à ce moment-là, aucune des conditions opératoires). La méthode d'optimisation multivariables utilisée a été celle de Lagrange-Newton, avec des restrictions. Les résultats confirmèrent les conclusions précédentes et mirent en évidence i) la richesse et l'amplitude de la perspective multicritères et ii) le fait de cette optimisation : inclure naturellement l'analyse de la sensibilité, utile pour prévoir ou éliminer des problèmes inévitables de l'implantation du projet ainsi que des fluctuations incontrôlables dans l'alimentation de l'unité ou résultantes de changements de marché et/ou de politiques d'environnement.

1 INTRODUÇÃO 1-1

1.1 Enquadramento do Trabalho 1-1

1.2 Sobre a Organização do Texto 1-8

2 A EXTRACÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO 2-1

2.1 Abertura 2-1

2.2 Introdução 2-2

2.3 A Escolha do Solvente 2-4

2.4 A Difusão e a Transferência de Massa Através da Interface 2-6

2.5 A Extracção por Solvente em Hidrometalurgia 2-16
2.5.1 O Equilíbrio Líquido–Líquido na Extracção de Metais 2-19
2.5.2 A Cinética da Extracção de Metais 2-22
2.5.3 O Carácter Competitivo da Extracção Metálica 2-27
2.5.4 Características Próprias da Recuperação de Metais com Recurso à Extracção por Solvente 2-30
2.5.5 Equipamento de Contacto 2-32
2.5.6 Encerramento 2-34

2.6 Nomenclatura 2-35

3 UM MODELO PARA O MISTURADOR–DECANTADOR 3-1

3.1 Abertura 3-1

3.2 Modelos de Coalescência Gota-Interface e Coalescência Gota-Gota na Zona de Decantação 3-2

3.3 Modelo Matemático para o Decantador 3-7

3.4 Resolução do Modelo para o Decantador 3-21

3.5 Algoritmo para a Resolução do Modelo do Decantador 3-24

3.6 Validação do Algoritmo para o Decantador 3-29
3.6.1 Estratégia para uma Reformulação Futura do Modelo do Decantador 3-47

3.7 Modelo Matemático para o Misturador 3-53
3.7.1 Modelação da Hidrodinâmica 3-57
3.7.2 Modelação da Transferência de Massa na Presença de Reacção Química 3-62

3.8 Um Modelo para a Potência a Dissipar no Misturador 3-72

3.9 Acoplamento dos Modelos do Decantador e do Decantador 3-75

3.10 Validação do Modelo para o Misturador – Decantador 3-77
3.10.1 Instalação Laboratorial de uma Unidade de Mistura – Decantação 3-77
3.10.2 Comparação dos Resultados Numéricos com Dados Experimentais 3-80
3.10.3 Generalização do Modelo 3-88

3.11 Encerramento 3-103

3.12 Nomenclatura 3-104

4 O ESTUDO DE UMA UNIDADE DE MISTURA – DECANTAÇÃO 4-1

4.1 Abertura 4-1

4.2 Definição do Problema 4-2

4.3 Critérios de Optimização 4-5

4.4 Definição do Sistema 4-13

4.5 Resultados Obtidos na Unidade Simples de Extracção 4-15

4.6 Encerramento 4-32

4.7 Nomenclatura 4-33

5 A ASSOCIAÇÃO DE UNIDADES DE SEPARAÇÃO E A SUA OPTMIZAÇÃO 5-1

5.1 Abertura 5-1

5.2 Um Simulador de *Flowsheeting* 5-2

5.3 O *Simul* 5-5

5.4 A Integração do Modelo no *Simul* 5-8

5.5 A unidade de Separação com Reciclagem de Fases 5-13

5.6 Associação de Unidades 5-20

5.7 Optimização Global do Processo 5-22
5.7.1 A Optimização Global 5-22
5.7.2 Valores Eficientes das Variáveis de Projecto 5-23
5.7.3 Optimização da Função Objectivo Agregada 5-26
5.7.4 Resolução do Problema de Optimização 5-36
5.7.5 A Unidade de Separação – Optimização Global *Versus* Optimização com Parametrização de Variáveis de Projecto 5-39
5.7.6 Alternativas Estruturais à Unidade de Extracção Isolada 5-44

5.8 Encerramento 5-55

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS 6-1

6.1 Conclusões 6-1

6.2 Perspectivas Futuras 6-5

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 7-1

Índice de Figuras

1.1: Organização geral do texto 1-11

2.1: Representação esquemática do processo global de transporte entre duas fases líquidas. 2-6

2.2: Posicionamento da extracção por solvente no processamento hidrometalúrgico da recuperação de metais em minérios. 2-16

2.3: Fluxograma típico da extracção por solvente em hidrometalurgia 2-17

2.4: Perfis de concentração na vizinhança da interface durante o processo de extracção de um metal com um extractante ácido. 2-25

3.1: Representação esquemática do decantador com um volume de controlo na banda de dispersão. 3-8

3.2: Visão genérica do processo de modulação do decantador. 3-20

3.3: Esquematização do controle de passo. 3-23

3.4: Estrutura do módulo simulador do decantador. As circunferências numeradas indicam a ordem de execução das tarefas. 3-27

3.5: Resumo do fluxo de informação para o código do simulador do Decantador. 3-28

3.6: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 1 (caudal de fase dispersa = 1.20 l/min, caudal de fase contínua = 1.20 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm). 3-32

3.7: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 2 (caudal de fase dispersa = 0.88 l/min, caudal de fase contínua = 1.50 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm). 3-33

3.8: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 3 (caudal de fase dispersa = 1.10 l/min, caudal de fase contínua = 1.10 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm). 3-34

3.9: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 4 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 20 cm). 3-35

3.10: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 5 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 285 rpm e largura do decantador = 20 cm). 3-36

3.11: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 6 (caudal de fase dispersa = 0.50 l/min, caudal de fase contínua = 0.50 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 10 cm). 3-37

3.12: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 7 (caudal de fase dispersa = 0.50 l/min, caudal de fase contínua = 0.50 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 10 cm). 3-38

3.13: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento 3-39

3.14: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento 3-40

3.15: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento 3-41

3.16: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento 3-42

3.17: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do 3-43

3.18: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do 3-44

3.19: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do 3-45

3.20: Variação do holdup no interior da banda de dispersão; comparação entre o modelo implementado (recta a cheio) e o modelo resultante da nova aproximação (curva). 3-48

3.21: Esquematização do processo de cálculo iterativo tendo em conta a corrência de uma reacção química intantânea na interface. 3-69

3.22: Fluxograma de informação com as alterações necessárias à simulação multicomponente com reacção química. 3-71

3.23: Representação esquemática do acoplamento entre os algoritmos do misturador e do decantador. 3-76

3.24: A unidade de mistura-decantação 3-77

3.25: Representação esquemática da unidade de mistura-decantação. 3-78

3.26: Representação esquemática do acopulamento do método de optimização ao modelo do misturador – decantador. 3-81

3.27: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: 3-83

3.28: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: 3-84

3.29: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: 3-85

3.30: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: 3-86

3.31: Variação da distribuição de tamanhos das gotas ao longo do comprimento da banda de dispersão. Perfis resultantes do algoritmo isolado do decantador. 3-89

3.32: Variação da distribuição de tamanhos das gotas ao longo do comprimento da banda de dispersão. Perfis resultantes do algoritmo do misturador – decantador. 3-90

3.33: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.20 L/min; fase contínua: 1.20 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-92

3.34: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.88 L/min; fase contínua: 1.50 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-93

3.35: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-94

3.36: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm. 3-95

3.37: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 285 rpm. 3-96

3.38: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm. 3-97

3.39: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.60 L/min; fase contínua: 0.60 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-98

3.40: Variação do comprimento total da banda de dispersão com a potência dissipada no misturador, para uma taxa de retenção de 0,25. 3-101

Índice de Figuras

3.41: Variação do comprimento total da banda de dispersão com o *holdup*, para uma potência dissipada correspondente a 200 rpm. 3-102

4.1: Representação esquemática do procedimento para a determinação do conjunto de pontos satisfatórios que constituem a função de valor global..... 4-12

4.2: Variação da Recuperação e da Pureza do Zinco com o tempo de Retenção no misturador, a vários valores de *holdup* e 200 rpm..... 4-16

4.3: Variação da Recuperação do Cádmio com o tempo de Retenção no misturador, a vários valores de *holdup* e 200 rpm..... 4-17

4.4: Número de gotas de fase dispersa por unidade de volume de dispersão em função do tempo de residência, a vários valores de *holdup* e 200 rpm..... 4-18

4.5: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa com o tempo de residência, para vários valores de *holdup* e 200 rpm. 4-19

4.6: Influência do holdup na eficiência da extracção (valores a 200 rpm). 4-22

4.7: Variação da velocidade de transferência de massa com o tempo de retenção, para dois valores de holdup e 200 rpm. 4-23

4.8: Comportamento da função objectivo global, dependente da pureza e recuperação do zinco (200 rpm e 0.20 de *holdup*). 4-25

4.9: Valores máximos da função objectivo global para diferentes valores de holdup e 200 rpm. 4-26

4.10: Variação da Recuperação do Zinco com o tempo de retenção com diferentes valores de velocidade de agitação e holdup = 0.25..... 4-27

4.11: Variação da Recuperação do Cádmio com o tempo de retenção com diferentes valores de velocidade de agitação e holdup =0.25. 4-28

4.12: Variação da Pureza do Zinco com o tempo de retenção para diferentes valores de velocidade de agitação e holdup =0.25. 4-29

4.13: Valores máximos da função objectivo global para diferentes velocidades de agitação e holdup=0.25. 4-30

5.1: Representação esquemática de uma unidade de processamento genérica segundo a "nomenclatura" do *Simul*. 5-8

5.2: Representação esquemática do misturador – decantador a ser representado no *Simul*. 5-9

5.3: O misturador-decantador em "linguagem" *Simul*..... 5-10

5.4: Representação de duas unidades em contra-corente na topologia do *Simul*. 5-11

5.5: Representação de n unidades em contra-corente na linguagem topológica do *Simul*. 5-12

5.6: unidade de mistura decantação com volume variável e *holdup* de 0,25..... 5-13

5.7: Misturador–Decantador com reciclagem da fase aquosa. 5-14

5.8: Misturador–Decantador com reciclagem da fase orgânica..... 5-14

5.9: Função objectivo para diferentes valores de holdup, provocados por reciclagem das fases (200 rpm). 5-15

5.10: Variáveis Tempo de residência, massa de fase dispersa, potência de agitação e energia por unidade de massa de fase dispersa em função das alterações no holdup causadas pela reciclagem das fases. Valores correspondentes ao volume de misturador de 6L. 5-17

5.11: Volume médio das gotas da fase dispersa em função das alterações no holdup provocadas pela reciclagem de fases. 5-18

5.12: Influência da reciclagem das fases no comprimento da banda de dispersão. 5-19

5.13: Valores da função objectivo em três topologias diferentes 5-20

5.14: Transformação do domínio das variáveis de projecto no domínio dos critérios de decisão. 5-23

5.15: Domínio Ω, espaço dos critérios; exemplo numa unidade simples de extracção 5-24

5.16: Representação esquemática do processo de optimização. 5-38

5.17: Resultados da optimização com a parametrização da velocidade de agitação (200 rpm) e com a variação em todas as variáveis de projecto, limitadas em: holdup:[0.10, 0.40], tempo de residência (s): [1, 1380], velocidade de agitação (rpm): [90, 200]. 5-40

5.18: Valores eficientes das variáveis de projecto em função do factor de ponderação dos critérios de decisão; resultados obtidos com os limites nas variáveis de projecto: holdup:[0.10, 0.40], tempo de residência (s): [1, 1380], velocidade de agitação (rpm): [90, 200]. 5-41

5.19: Resultados da optimização com a parametrização do holdup e com a variação em todas as variáveis de projecto, limitadas em: holdup:[0.10, 0.25], tempo de residência (s): [1, 2100], velocidade de agitação (rpm): [90, 200]. 5-42

5.20: Valores eficientes das variáveis de projecto em função do factor de ponderação dos critérios de decisão; resultados obtidos com os limites nas variáveis de projecto: holdup:[0.10, 0.25], tempo de residência (s): [1, 2100], velocidade de agitação (rpm): [90, 200]. 5-43

5.21: Curva de Pareto para uma unidade isolada com recirculação das fases. 5-46

5.22: Ampliação da escala da figura 5.21 na zona de maior variação 5-46

5.23: Variação da função objectivo com o factor de ponderação dos critérios. 5-47

5.24: Curvas de Pareto para três unidades em contra corrente simples, com 5-49

5.25: Ampliação da escala da figura 5.23 na zona de maior diferença entre as curvas. 5-50

5.26: Variação da função objectivo com o factor de ponderação dos critérios de 5-50

5.27: Aranjo de três unidades em corrente cruzada. 5-51

5.28: Curvas de Pareto para diferentes arranjos estruturais. 5-52

5.29: Variação da função objectivo com a imprtância relativa dso critérios 5-53

Tabela 3.1: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 1. .. 3-32

Tabela 3.2: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 2. .. 3-33

Tabela 3.3: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 3. .. 3-34

Tabela 3.4 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 4. ... 3-35

Tabela 3.5 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 5. ... 3-36

Tabela 3.6 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 6. ... 3-37

Tabela 3.7 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 7. ... 3-38

Tabela 3.8: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 1 ... 3-39

Tabela 3.9: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 2 ... 3-40

Tabela 3.10: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 3 ... 3-41

Tabela 3.11: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 4 ... 3-42

Tabela 3.12: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 5 ... 3-43

Tabela 3.13: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 6 ... 3-44

Tabela 3.14: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 7 ... 3-45

Tabela 3.15: Propriedades físicas das fases contínua e dispersa (25ºC) ... 3-79

Tabela 3.16: Resumo das condições experimentais ... 3-82

Tabela 3.17: Valores dos parâmetros obtidos por ajuste com medidas ... 3-82

Tabela 3.18: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº1 ... 3-83

Tabela 3.19: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº2 ... 3-84

Tabela 3.20: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº3 ... 3-85

Tabela 3.21: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº4 ... 3-86

Tabela 3.22: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.20 L/min; fase contínua: 1.20 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-92

Tabela 3.23: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.88 L/min; fase contínua: 1.50 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-93

Tabela 3.24: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm. 3-94

Tabela 3.25: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm. 3-95

Tabela 3.26: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 285 rpm. 3-96

Tabela 3.27: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm. 3-97

Tabela 3.28: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm. 3-98

Tabela 5.1: Volumes do misturador e correspondentes tempo de retenção da mistura. 5-13

Tabela 5.2: Valores da razão de reciclagem e da taxa de retenção 5-14

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do Trabalho

Os processos de transferência de massa entre duas fases líquidas têm grande relevância técnica e económica em certas indústrias pesadas, nomeadamente nas petrolíferas e minero-metalúrgicas, bem como no tratamento de efluentes para fins ambientais. São bem conhecidas as razões dessa relevância: elevadas capacidades de tratamento, custos energéticos e ambientais relativamente baixos, equipamentos de concepção simples e controlo fácil, possibilidade de obtenção de elevadas eficiências técnicas.

Os tipos de equipamento utilizados correntemente são as colunas de contactos unitários e diferenciais e as unidades de mistura-decantação. Razões que relevam em parte de diferentes tradições e contextos tecno-culturais levaram a que os equipamentos do primeiro tipo fossem os preferidos pelas indústrias petrolíferas e afins e os do segundo tipo dominassem as indústrias mineiras e afins. Pela maior simplicidade dos processos de transporte que neles ocorrem, são estes últimos equipamentos os que melhor se prestam à modelagem e simulação. No entanto, nos processos que ocorrem nesta segunda classe os fenómenos de transferência são, em geral, bem mais complexos que os da primeira, dado incluírem múltiplos efeitos de reacção química. Acresce ainda que, nas indústrias minero-metalúrgicas, a necessidade de obtenção de produtos finais de elevada pureza conduz a maximizar a selectividade na transferência dos diferentes componentes mediante o aproveitamento das diferenças entre as respectivas cinéticas de transferência de massa; esse aproveitamento é efectuado por uma judiciosa escolha das condições operatórias. Esta maximização obtém-se mediante tempos de contacto interfásico curtos relativamente à cinética de transferência, que é, em geral, bastante rápida; daí a necessidade de vasos de mistura/agitação de volume bem definido, separados por unidades de decantação que travem rapidamente a transferência de massa. A necessidade de obtenção de concentrações elevadas nas substâncias a extrair (dada a sua escassez e o consequente elevado valor económico, bem como o seu carácter tóxico ou perigoso nos efluentes) impõe uma multiplicidade de contactos de curta

duração; esta multiplicidade pode originar, por vezes, circuitos de grande complexidade topológica e operacional.

Por estas razões, o projecto estrutural que consiste na optimização da organização e dimensionamento dos circuitos de matérias constitui um problema central da engenharia do processo, sobre o qual virtualmente nada existe feito em termos de simulação – a via tradicionalmente preferida é a da simulação em escala piloto, com os seus custos elevados.

Madureira (1993) debruça-se longamente sobre a problemática do projecto, que comporta soluções inerentes ao âmbito da metodologia de sistemas (Madureira, 1992); a este problema, de natureza tecnológica, assume-o como projecto sistémico. A clareza e a abrangência das suas palavras leva-nos a abraçar a sua exposição para dela retirarmos o vector dominante da sustentação do nosso trabalho: **a optimização numa perspectiva multicritério**.

O problema de projecto é, essencialmente, um problema de síntese comportamental, enquanto consiste em encontrar e definir um comportamento adequado para o sistema a que um conjunto de critérios de desempenho dá resposta a solicitações do meio social; é dirigido à procura de uma estrutura física realizável sobre um conteúdo concreto e guiada por uma estratégia de optimização. Esta síntese de comportamento é obtida, em geral, sob a forma de uma articulação de módulos comportamentais inter-actuantes que, futuramente, será traduzida na estrutura física realizável.

A característica sistémica do projecto (o objecto implementador do sistema nunca identificará completamente o seu comportamento com o comportamento projectado) implica impactes ambientais não projectados. Será portanto incontornável a inclusão, "à cabeça", da minimização desses impactes nos critérios de desempenho, por um lado, e a existência de uma fase de seguimento e correcção, por outro.

Um projecto começa habitualmente sob a forma de um problema primário: a constatação de uma necessidade social ou individual susceptível de

ser suprida por meios tecnológicos. Este problema primário, pressupondo a detecção de um significado relevante nessa constatação e a detecção de uma oportunidade para a sua resolução tecnológica, implicando portanto uma leitura contextualizada, é geralmente ainda mal definido, expressando-se em estados de insatisfação ou carência, frequentemente apenas latentes. Será numa tentativa de colmatar as lacunas da definição do problema primário que se procurará definir problemas específicos, subproblemas do primário, ou problemas não centrais ao primário mas por ele suscitados, ou ainda reformulações do primário condicionadas pelas técnicas resolventes conhecidas. No entanto, sendo que a própria definição do problema primário o coloca como problema mal definido, admitindo mais do que uma solução, sobre um mesmo problema primário poderão ser construídos vários problemas específicos, significando isto que será a boa especificação do problema que comportará alternativas numerosas e ricas a representar o início de uma optimização subordinada aos critérios de desempenho pré-definidos. A passagem do primário ao específico constitui um passo crucial em todo o processo da projectação, caracterizado pela adição ao problema primário de condições complementares resultantes de circunstâncias peculiares que envolvam o problema primário e de competências específicas do projectista.

Impor-se-à em seguida uma síntese preliminar, consistindo na especificação de um sistema particular capaz de cumprir os objectivos impostos pelo problema específico. O sistema especificado será constituído por uma hierarquia de níveis cuja propriedade fundamental consiste no facto de as respostas de cada um se determinarem pelas actividades do seu ambiente (Madureira, 1992) e o projecto sustentado neste princípio será, à partida, um projecto funcional.

Especificado o problema, os objectivos funcionais imediatos a impor na síntese do comportamento serão, à partida, claros. Restam, no entanto, outros objectivos, esses mediatos (nomeadamente, por exemplo, os de impacte ambiental ou social) que não poderão ser definidos de forma precisa devido ao facto de essa definição depender do conteúdo físico do objecto em projecto,

informação não disponível na fase de síntese comportamental. O problema é pois, neste âmbito, recursivo.

Os critérios de desempenho, quantificadores dos objectivos do projecto, exprimir-se-ão como funcionais do comportamento desejado do objecto em projecto.

As diferentes componentes funcionais, organizadas em uma estrutura modular, interactuando entre si, definem o desempenho global do sistema. São as variáveis do projecto, que aparecem nas funções ou processos elementares, que permitirão ao projectista os efeitos de ajustamento ou optimização necessários. Estas variáveis livres caracterizadoras do sistema (cujo valor não é especificamente fixado pelos objectivos propostos) e que afectam o seu desempenho definem a liberdade de concepção do projectista – o seu número diz-se o número de graus de liberdade do sistema a projectar. É importante reter que o número total de graus de liberdade do sistema pode ser sempre fixado por uma única condição de óptimo. Acresce a isso que as relações de projecto podem ser indevidamente sensíveis a flutuações nos valores das suas variáveis, podendo originar-se situações de descontrolo se esses valores não forem, ou não puderem ser, encerradas dentro de intervalos apertados e o projecto estrutural resultar defeituoso ou insatisfatório. Por esta razão, Madureira (1993) afirma que o projecto óptimo será aquele que corresponda a uma optimização simultaneamente estrutural e paramétrica, levantando uma série de questões ligadas com a separabilidade na efectivação destas optimizações, na ordem em que podem ser efectuadas caso gozem da propriedade da separabilidade e com a forma de algoritmizá-las, conjuntamente ou não. Enquanto as respostas a estas questões tardam, parece impor-se desde já um princípio: a procura do óptimo no trabalho do projectista só terá a ganhar se forem impostos, à partida, objectivos múltiplos e conflituosos entre si, porque esse procedimento suscitará a criação de novos espaços de liberdade da solução. O óptimo absoluto, sistematicamente procurado, pode pois não ser mais que uma solução satisfatória do problema em mãos, tanto que, devido à natureza relativamente mal definida do problema original, resulta, em princípio, uma quantidade de soluções, de onde a procura exaustiva desse

óptimo ser, mesmo computacionalmente, impossível. A postura assumida de início pelo projectista deverá pois ser encontrada numa perspectiva de optimização multicritério.

Aceitando o conceito de óptimo multiobjectivo de Edgeworth-Pareto (um conjunto de pontos é dito óptimo de Pareto se um deslocamento nesse conjunto, implicando um aumento em uma das funções objectivo, causar uma diminuição em pelo menos uma das outras funções objectivo) resulta, para esse conceito de óptimo, a característica de ter um número de graus de liberdade igual ao número de objectivos menos um. Deste ponto de vista, a solução do problema de projecto terá tanta mais amplitude quanto maior for a abrangência da sua intencionalidade, entendo-se aqui por abrangência esse número de objectivos não agregáveis menos um.

Como Madureira (1993) sustenta, a exploração das soluções satisfatórias (representativas da superfície de Pareto) constitui uma forma particular e bem formalizada da análise de sensibilidade, mostrando o que se poderá ganhar ou perder com as diversas alternativas.

Por fim, notemos que o uso de critérios múltiplos sensatos conduz a soluções mais ricas que as proporcionadas pela formulação mono objectivo, por quanto estas últimas estarão sempre necessariamente incluídas nas primeiras.

O que nos propomos abordar aqui é a recuperação de metais por extracção líquido-líquido em misturadores-decantadores sob a perspectiva da optimização multicritério. E fazemo-lo por duas razões bem claras e distintas: a primeira por não encontrarmos, até ao momento, nenhum trabalho nesta área em que este tipo de abordagem tenha sido utilizada e a segunda por cremos que, um tanto estranhamente, este é um dos campos em que esse tipo de postura teria todas as razões para se impor: a extracção líquido-líquido de metais é perseguida, como veremos, por dois objectivos contraditórios e independentes entre si: a quantidade recuperada de um metal e a sua pureza.

Como já referimos, a procura de uma solução óptima deverá ser paramétrica e estrutural. Propomo-nos enveredar por esse caminho.

No que se refere à optimização estrutural, não se conhece ainda qualquer processo sistematizado de procura da solução, recorrendo-se naturalmente ao processo de "tentativa e erro".

Já no que se refere à optimização paramétrica, a bibliografia é fértil em métodos numéricos bem validados, quer para problemas lineares como para não-lineares de função mono objectivo (Gradiente, Descida mais Rápida, Gradiente Conjugado de Fletcher-Reeves, Newton, Levenberg-Marquardt, Hooke-Jeeves, Nelder-Mead, etc.); obras como as de Nash (1979), Reklaitis *et al.* (1983), Bunday (1984), Constantinides (1987), Edgar e Himmelblau (1989), só para citar alguns, exploram eficientemente esses métodos. Na optimização multicritério, a exploração de problemas não lineares encontra-se ainda numa fase muito incipiente.

Para problemas multicritério podemos ler o texto de Costa (1988) e a obra de Stuer (1986) – esta última muito rica na exploração de soluções. O método da soma ponderada dos critérios, o método do critério global e o método das funções distância são disso exemplo. Mais tarde, faremos uma apresentação mais pormenorizada desses métodos, nomeadamente do primeiro, que utilizaremos. Notemos aqui que estes métodos diferem entre si fundamentalmente na construção da função agregadora dos diferentes critérios, efectuando-se de seguida a procura do óptimo por um método clássico mono objectivo, adicionando-se, claro está, as necessárias restrições e constrições.

Naturalmente, e como à frente acentuaremos, o trabalho a efectuar teria de suportar-se em um modelo matemático que descrevesse a operação unitária em questão. Guimarães (1989) e Ribeiro (1994) desenvolveram algoritmos representativos do fenómeno hidrodinâmico e de transferência de massa na câmara de mistura e agitação do misturador-decantador; a primeira fê-lo para o estado estacionário e a segunda para o estado transitório.

Algoritmos rápidos e, pelo menos no que à hidrodinâmica diz respeito, já parcialmente validados. Adoptámos o modelo estacionário e à frente debruçar-nos-emos sobre ele e sobre as razões que nos levaram a escolhê-lo. Para a câmara de decantação (separação) não encontrámos modelos que descrevessem de forma completa o comportamento da sua hidrodinâmica. A excepção consiste nos trabalhos de modelagem de Ruiz (1985) e Padilla (1996). Também pelas razões que exporemos adiante, escolhemos o primeiro trabalho e procedemos à sua algoritmização. O algoritmo global para a simulação da unidade resultará do acoplamento dos dois algoritmos.

Finalmente, escolhemos um sistema físico onde é evidente a importância de uma abordagem multicritério: a extracção do Zinco e do Cádmio, dois metais com propriedades extractivas muito semelhantes, do que resulta uma difícil separação: o favorecimento das condições operativas que privilegiem a recuperação de um deles implicará simultaneamente o aumento da recuperação do outro, diminuindo a pureza no primeiro. Será fundamentalmente este o problema que trataremos de abordar.

1.2 Sobre a Organização do Texto

A estrutura escolhida para a apresentação deste trabalho obedeceu a dois critérios dominantes: proporcionar ao leitor uma exposição clara e imbuir essa exposição do máximo de rigor possível, pretendendo-se que a coexistência desses dois critérios originasse a criação de um ambiente leve, mas sério, para a convivência com os assuntos abordados. Acreditamos que clareza e rigor não sejam dois critérios de optimização antagónicos; que a clareza só o será quando vestida de rigor; mas cremos também que o engenho é a trave mestra desta casa de duas águas. Se ele esteve presente, o leitor o dirá.

Começaremos por introduzir o tema numa perspectiva relativamente abrangente, no capítulo 2, enunciando os mecanismos reguladores da operação unitária em questão – a extracção líquido-líquido. Se bem que numa primeira observação o conteúdo desse capítulo possa parecer um pouco trivial, uma vez que remete para conhecimentos em grande medida do domínio de um curso de graduação, achámos pertinente a sua existência para que o leitor vá tomando posse da linguagem específica do tema, familiarizando-se com alguns aspectos da problemática que o afligem. Após uma visão genérica da operação, encaminhar-nos-emos imediatamente para a extracção líquido-líquido em hidrometalurgia, aproximando-nos assim do espaço crítico do trabalho.

O capítulo 3 constitui a base estrutural deste trabalho (talvez por isso não surpreenda a sua extensão). A definição concreta do modelo matemático para a operação unitária completa era vital para a sustentabilidade dos trabalhos seguintes.

Numa primeira fase, expomos separadamente os modelos representativos da câmara de mistura e da câmara de decantação e, por último, o modelo global resultante do acoplamento dos dois. O facto de apresentarmos o modelo e algoritmo do misturador de forma algo resumida resulta de, por um lado, dispormos das fontes do código computacional original

(necessitando ainda, como se verá, de algumas alterações indispensáveis para a sua utilização na extracção multicomponente de metais, nomeadamente devido à existência da reacção química) e, por outro, de ser já um algoritmo validado e conhecido da literatura.

A maior ênfase que impusemos na apresentação do modelo e algoritmo do decantador decorreu do facto de termos necessitado de proceder à sua programação, construindo de raiz um código informático para o efeito. Apesar de utilizarmos um modelo matemático publicado, o cuidado que tivemos na sua análise levou-nos a conceber ainda uma estratégia de concepção algo distinta da usada e que poderá ser utilizada no futuro, quer no refinamento do código que agora possuímos, quer numa perspectiva de criação de um modelo global que permita a simulação transiente da operação unitária. Se, a dada altura, insistimos na importância do algoritmo completo para o misturador-decantador é porque, de facto, a literatura actual é vazia de uma ferramenta do género.

Na posse da ferramenta fundamental para a descrição do fenómeno, o trabalho que naturalmente se impunha era o estudo da influência das variáveis manipuláveis no comportamento da unidade de extracção. É o assunto do capítulo 4. Os critérios de desempenho escolhidos, independentes e antagónicos entre si, Recuperação e Pureza de uma determinada espécie em extracção, abrem a perspectiva de optimização multicritério. Após a concretização do sistema físico, e da breve exposição das alterações necessárias ao algoritmo do misturador, mostraremos os resultados obtidos, começando pela análise da influência das condições operatórias em cada um dos critérios de desempenho, até terminarmos com a representação dos valores não-dominados dos dois critérios nas curvas de Pareto.

A continuação natural dos trabalhos seria o estudo do desempenho da extracção quando o equipamento utilizado sofresse alterações de ordem estrutural. É assim que no capítulo 5 se expõem os resultados obtidos quando em uma unidade se procede à recirculação de uma das fases, ou quando se associam algumas unidades em contracorrente. Achámos que os casos

expostos eram suficientes para demonstrar o tipo de problemática característica de uma extracção por solvente multicomponente e a abrangência que a perspectiva multicritério permite. O cálculo necessário às alterações estruturais propostas obrigava à utilização de um *software* até aqui dispensável: um simulador de *flowsheeting*. Por essa razão, o capítulo inicia-se com a apresentação do simulador escolhido, as razões da sua escolha e o procedimento levado a cabo para a inclusão do modelo global da unidade. A parte final deste capítulo integra a optimização global paramétrica dos vários arranjos estruturais alternativos e a comparação dos conjuntos de soluções obtidas representadas pelas respectivas curvas de Pareto.

Terminaremosmos a exposição com as conclusões que achámos mais pertinentes, no capítulo 6, e com as propostas de trabalho que, no futuro, poderão aprofundar o conhecimento desta problemática, limando as arestas entretanto postas a descoberto.

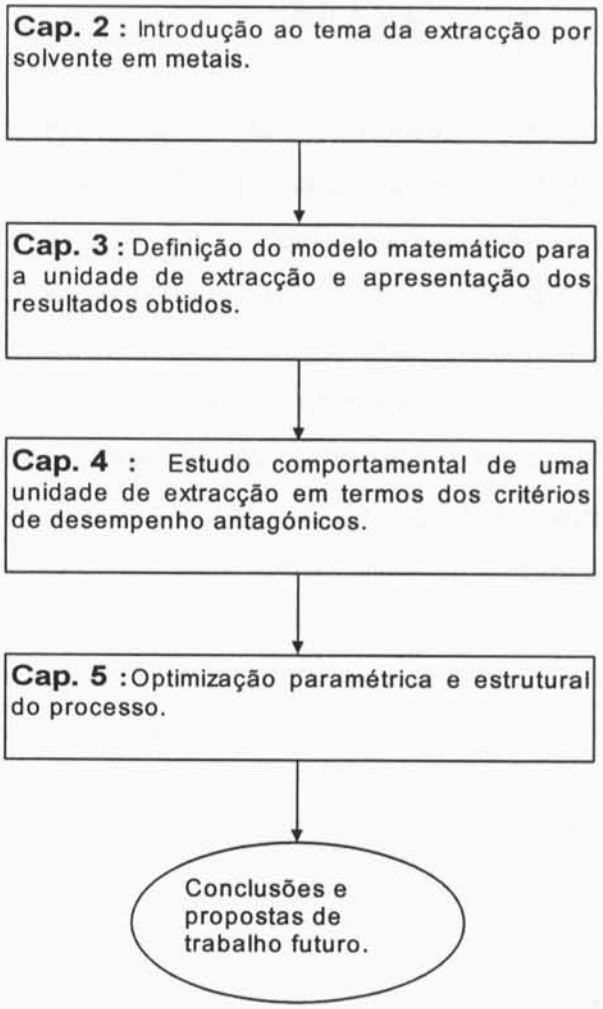


Figura 1.1: Organização geral do texto.

2 A EXTRACÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

2.1 Abertura

Neste capítulo abordaremos a problemática genérica da recuperação de metais por Extracção Líquido-Líquido, ou Extracção Por Solvente, cuja aplicação principal se verifica nas indústrias minero-metalúrgica e ambientais. Começaremos por situar o problema no contexto geral da extracção por solvente com uma revisão dos seus conceitos principais; em seguida, abordaremos esses mesmos conceitos no contexto da extracção de metais, dando especial ênfase à ocorrência da reacção química e ao carácter multicomponente desta aplicação da extracção por solvente. Por último referir-nos-emos ainda ao equipamento industrial mais usado nesta operação.

2.2 Introdução

A extracção líquido-líquido, ou extracção por solvente, é um processo de separação baseado na capacidade de um determinado soluto apresentar diferentes solubilidades em dois líquidos, parcial ou totalmente imiscíveis, e em contacto um com o outro. O soluto, inicialmente dissolvido num dos líquidos, normalmente água ou uma solução aquosa, transferir-se-à parcialmente para o outro líquido, normalmente um orgânico, colocado em contacto com o primeiro até se atingir um equilíbrio de distribuição. Para que o contacto entre os dois líquidos seja maximizado, é usual provocar-se a dispersão de um dos líquidos com recurso a agitação mecânica; o resultado é a existência de duas fases em relação assimétrica, uma contínua (normalmente a aquosa) e uma dispersa (normalmente orgânica). À razão entre a concentração do soluto na fase orgânica e a concentração de soluto na fase aquosa, atingido o equilíbrio, é chamado Coeficiente de Distribuição do Soluto:

$$m = \frac{(\text{concentação de soluto na fase orgânica})}{(\text{concentração de soluto na fase aquosa})} \qquad (2.1)$$

Existindo mais do que um soluto transferível, define-se um coeficiente de distribuição para cada um. Duas espécies com coeficientes de distribuição diferentes são susceptíveis de serem separadas e essa separação é tanto mais fácil quanto maior for a razão entre os seus coeficientes; a selectividade do solvente, β, relativamente a duas espécies, pode ser definida pela razão entre os coeficientes de distribuição:

$$\beta_{i/j} = \frac{m_i}{m_j} \qquad (2.2)$$

Em muitos processos de extracção líquido-líquido, é frequente que o soluto extraído para a fase orgânica se encontre numa forma química distinta da que apresenta na fase aquosa – nestes casos, a extracção é acompanhada de uma reacção química entre uma substância presente na fase orgânica e o

soluto da fase aquosa. À substância que reage com o soluto da fase aquosa e que origina um produto de reacção solúvel na fase orgânica é chamado Extraente. Por razões económicas e ambientais procuram-se extraentes praticamente insolúveis em água. Quando a fase orgânica não é constituída exclusivamente pelo extraente (nessa situação é comum denominá-lo por Solvente), ao inerte com função de veículo transportador que completa a constituição dessa fase chama-se Diluente.

Industrialmente, a extracção por solvente é usada em inúmeros processos de engenharia química e em hidrometalurgia.

2.3 A Escolha do Solvente

Um dos factores que determinarão o sucesso de uma operação de extracção por solvente é a escolha adequada do solvente. Essa escolha é regida por diversas propriedades, como a estabilidade química, a baixa toxicidade, as propriedades físico-químicas, a facilidade de recuperação e o seu custo. A todas essas propriedades há que juntar a selectividade – talvez a mais importante por ter influência directa nas outras – uma vez que, na prática e na solução aquosa, estarão sempre presentes outras espécies para além das que se pretende extrair e com as quais o extraente pode interagir. A literatura especializada é fértil em informação sobre os extraentes actualmente disponíveis e muito trabalho de investigação se tem dirigido na procura de novas soluções e no esclarecimento dos mecanismos característicos da actuação de alguns solventes que a indústria se habituou a utilizar. Desde há muito anos que este assunto preenche uma parte significativa das matérias abordadas nas *International Solvent Extraction Conference* (ISEC's), talvez o maior e mais conceituado evento científico sobre a extracção líquido-líquido – informação detalhada pode ser consultada nos respectivos *proceedings*. Citamos abaixo o apontado em Wennersten (1992) a propósito das características desejáveis nos solventes:

i) Possuírem uma elevada afinidade para as espécies que se pretendem extrair;

ii) serem selectivos, dissolvendo em larga extensão a espécie desejada preferencialmente e não dissolvendo as outras espécies presentes na solução problema (ou não o fazendo de forma extensa);

iii) possuírem uma fraca solubilidade mútua na água;

iv) serem facilmente regeneráveis;

v) possuírem propriedades físicas, como densidade, viscosidade e tensão superficial apropriadas;

vi) serem pouco dispendiosos, não tóxicos e não corrosivos.

Em Mickler *et al* (1996), em Rydberg & Sekyne (1992), em Ritcey & Ashbrook (1984) e em Rice & Smith (1974), entre outros, são citados diversos

exemplos de extraentes usados frequentemente na indústria e dos quais destacamos:

a) os ácidos orgânicos (organofosforados, carboxílicos e nafténicos) que funcionam como permutadores catiónicos e dão origem a complexos estáveis na fase orgânica;
b) os agentes quelantes (hidroxióximas, β-dicetonas e hidroxiquinolinas) que podem formar quelatos na fase orgânica;
c) as aminas e sais orgânicos de amónia que, actuando como permutadores aniónicos, formam aductos nessa fase;
d) as cetonas e os organofosforados neutros, que extraem os metais em formas neutras por solvatação.

Como exemplo de extractantes vulgarmente usados na indústria podemos citar o tri-n-butilfosfato (TBP), o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), o tri-n-octilamina (TOA) e o ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA).

2.4 A Difusão e a Transferência de Massa Através da Interface

Na extracção líquido-líquido, dois líquidos relativamente imiscíveis são colocados em contacto íntimo para permitir a ocorrência de condições para a transferência do soluto de uma fase para outra. Para que este transporte seja possível, é necessário que a espécie em questão se movimente através da fase aquosa em direcção à interface, atravesse essa interface e se movimente em direcção ao seio da fase orgânica. No caso de o sistema contemplar a ocorrência de uma reacção química (falaremos dessa questão mais à frente), para que o processo se desenrole é necessário que os reagentes se movimentem até ao local da reacção, aí participem na reacção e por fim se dirijam para o seio das fases onde irão residir. De uma forma ou de outra, qualquer processo de extracção líquido-líquido envolverá sempre a ocorrência de um transporte de uma ou mais espécies através de uma determinada fase: a sua difusão. Esse processo é irreversível e governado pelo gradiente de concentrações da espécie em questão. De forma esquemática, e referindo-nos a situações onde não ocorre reacção química, o sistema imaginário da figura seguinte pretende elucidar este aspecto:

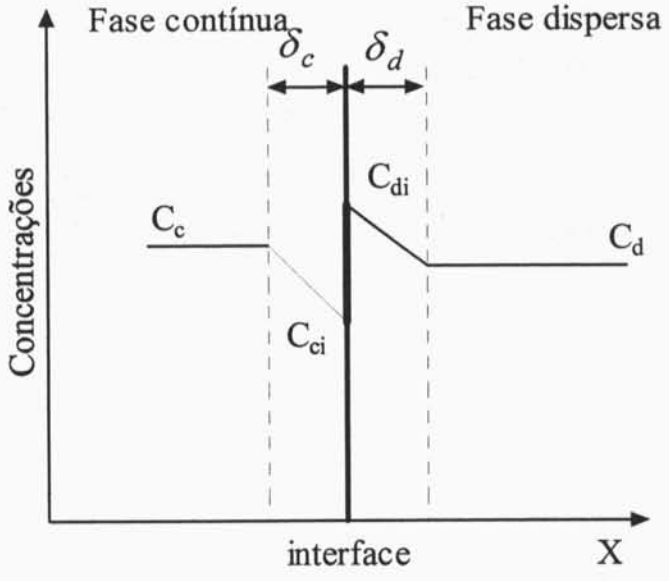


Figura 2.1: Representação esquemática do processo global de transporte entre duas fases líquidas.

No esquema representado, considerámos a existência de duas camadas de líquido imóvel, de espessura finita, δ_c e δ_d, localizadas de ambos os lados da interface. Esta forma de abordar o problema é vulgarmente apelidada de teoria do duplo filme e extensamente documentada nos manuais correntes de transferência de massa; existem outras abordagens para descrever o transporte difusional nas proximidades da interface, como a teoria da penetração, da renovação da superfície e da camada limite, também usualmente descritas na literatura especializada; em Skelland (1992), por exemplo, são apresentadas todas essas abordagens. No esquema apresentado foram implicitamente desprezadas a resistência ao transporte das espécies no seio de ambas as fases. De facto, na maioria dos casos de interesse prático, ambas as fases encontram-se sob a influência de forte agitação, daí decorrendo que o transporte no seu seio possa ser considerado instantâneo e a difusão desprezada.

As leis da difusão relacionam os fluxos de massa das espécies que se difundem com os gradientes de concentração responsáveis pelo fluxo. Se num sistema existirem várias espécies a difundir, o processo será descrito usando uma equação de difusão para cada espécie. Em sistemas em que as concentrações das espécies que se difundem são muito menores que as concentrações dos solventes (soluções diluídas), a difusão poderá ser descrita considerando unicamente as espécies cuja concentração varia significativamente durante o processo de extracção (Danesi, 1992). Genericamente, o fluxo de massa da espécie que se difunde pode ser descrito pela primeira lei de Fick, em coordenadas cartesianas

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right) \qquad (2.3)$$

que em estado transitório origina a segunda lei de Fick da difusão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) \tag{2.4}$$

ou, em coordenadas polares esféricas

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{2.5}$$

com D o coeficiente de difusão, característico de cada espécie num determinado meio. Os valores deste coeficiente, independente, na maioria dos casos de extracção por solvente, da concentração, a uma determinada temperatura, apresenta valores compreendidos entre 10^{-5} e 10^{-6} cm^2 s^{-1} para a maioria das espécies, tanto em soluções aquosas como em soluções orgânicas. Em soluções viscosas, e na maioria dos extraentes orgânicos, esse valor pode cair para 10^{-7}, ou mesmo 10^{-8}, cm^2 s^{-1} (Danesi, 1992). Apesar de a cinética dos líquidos se encontrar num estado de desenvolvimento muito inferior ao da dos gases, constam da literatura inúmeras revisões sobre este assunto (vejam-se, por exemplo, os trabalhos citados m Skelland, 1992) e algumas expressões semiempíricas para o cálculo do coeficiente de difusão, em diversas condições, têm sido desenvolvidas e comparadas (veja-se, a propósito, o estudo de Reid *et al* (1987), também citado por Skelland, 1992). Apresentaremos em seguida algumas dessas expressões.

A equação de Stokes-Einstein

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{K_B}{6\pi r_A} \tag{2.6}$$

com D_{AB} a representar o coeficiente de difusividade da espécie A no meio B, μ_B a viscosidade desse meio, T a temperatura, K_B a constante de Boltzmann e

r_A o raio da molécula da espécie A. Jost (1952) generalizou esta relação para a forma

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = f\,(\text{volume molar da mistura}) \tag{2.7}$$

tendo-se desenvolvido, a partir dela, muitas expressões semiempíricas aplicáveis a sistemas determinados, como o modelo de Wilke & Chang (1955)

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = 7{,}4 \times 10^{-12}\left(\frac{(\phi M_B)^{0,5}T}{\mu_B V_A^{0,6}}\right) \tag{2.8}$$

e o modelo de Lusis & Ratcliff (1968)

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{8{,}52 \times 10^{-8}}{V_B^{1/3}}\left[1{,}40\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{1/3} + \frac{V_B}{V_A}\right] \tag{2.9}$$

para a difusão de não electrólitos em solventes orgânicos, em soluções diluídas, onde V_A e V_B são os volumes molares do soluto e do solvente, respectivamente, às respectivas temperaturas normais de ebulição, M_B é a massa molecular do solvente e ϕ um seu parâmetro de associação. Segundo Reid *et al.* (1987), os erros encontrados com a utilização desta última equação em numerosos ensaios foram menores do que os apresentados pela primeira, com a vantagem acrescida de não necessitar do parâmetro de associação do solvente – em Skelland (1985) podem encontrar-se relações que pretendem compensar a influência da concentração do soluto. Por último, apresentamos o modelo de Nernst – Haskell para a difusão em soluções electrolíticas diluídas

$$D_{AB} = \frac{RT}{F^2}\frac{\left(1/n_+ + 1/n_-\right)}{\left(1/\lambda_+ + 1/\lambda_-\right)} \tag{2.10}$$

onde R é a constante dos gases, F a constante de Faraday, n_+ e n_- as valências do catião e do anião, respectivamente, λ_+ e λ_- as condutâncias iónicas limites (concentração nula); em Reid *et al.* (1987) e em Skelland (1992) são apresentadas relações com factores de correcção para o efeito das concentrações dos sais.

Tem sido proposta uma grande variedade de mecanismos para descrever a transferência de massa através da interface. Considerando a existência de equilíbrio dinâmico entre as fases e representando por Y_A^* e X_A^* as concentrações da espécie A na interface (Y relacionado com a fase orgânica e X relacionado com a fase aquosa), a transferência de A da fase aquosa para a fase orgânica pode descrever-se como

$$J_A = k_{or}\left(Y_A^* - Y_{A,\infty}\right) = k_{aq} S\left(X_{A,\infty} - X_A^*\right) \qquad (2.11)$$

onde J_A é o fluxo da espécie A, $X_{A,\infty}$ e $Y_{A,\infty}$ as concentrações de A no seio da fase aquosa e no seio da fase orgânica e k_{or} e k_{aq} os coeficientes individuais de transferência de massa.

O fluxo anterior pode ser descrito em função de coeficientes globais, desaparecendo a dependência explícita com as concentrações na interface:

$$J_A = K_{or}\left(Y_A' - Y_{A,\infty}\right) = k_{aq}\left(X_{A,\infty} - X_A'\right) \qquad (2.12)$$

significando Y_A' a concentração de A na fase orgânica que estaria em equilíbrio com a presente concentração de A na fase aquosa e X_A' a concentração de A na fase contínua que estaria em equilíbrio com a presente concentração de A na fase orgânica. Definindo

$$m = \frac{Y_A^* - Y_A'}{X_A - X_A^*} \qquad (2.13)$$

$$m' = \frac{Y_A^* - Y_A}{X_A^* - X_A'} \tag{2.14}$$

$$m'' = \frac{Y_A' - Y_A}{X_A - X_a'} \tag{2.15}$$

obtêm-se as relações entre os dois coeficientes globais e as relações entre estes e os coeficientes individuais:

$$\frac{1}{K_{or}} = \frac{1}{k_{or}} + \frac{m}{k_{aq}} \tag{2.16}$$

$$\frac{1}{K_{aq}} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{m' k_{or}} \tag{2.17}$$

$$\frac{1}{K_{aq}} = \frac{1}{m'' k_{or}} \tag{2.18}$$

Em muitos equipamentos de contacto, a transferência de massa é conseguida mediante a dispersão de uma fase na outra com recurso a forte agitação. O problema da definição do mecanismo situa-se então na transferência de massa da fase contínua (normalmente a fase aquosa) para as gotas constituintes da fase dispersa.

Os mecanismos da transferência de massa para o interior e/ou para fora de gotas dispersas numa fase contínua agitada, apesar de ser um fenómeno intensamente estudado há muitos anos, estão longe de ser completamente conhecidos, sem dúvida devido à sua complexidade intrínseca: as gotas constituintes da fase dispersa interagem, coalescendo e quebrando, o processo é turbulento e com a sua complexidade própria pode influenciar o comportamento do líquido constituinte das gotas, obrigando-o a oscilar e/ou a circular. Decorre daí não ser de estranhar que os modelos apresentados na

literatura sejam sempre imbuídos de hipóteses simplificativas mais ou menos restritivas. De uma forma geral, essas hipóteses centram-se em considerar (Guimarães, 1989):

- a concentração da fase contínua uniforme;
- não haver resistência à transferência de massa por parte da fase contínua;
- serem longos os tempos de contacto entre as fases;
- a existência de coeficientes locais médios para o tempo total de contacto.

Ao levantar algumas destas restrições, os coeficientes locais médios combinam-se com a resistência finita da fase contínua e adopta-se o modelo do duplo filme para obter um coeficiente de transferência de massa global.

Em todos os modelos conhecidos, a área de uma gota de fase dispersa é encarada como a de uma esfera com volume equivalente ao da gota – as observações fotográficas de Skelland e Lee (1981), Kanel (1990) e Ribeiro M. (2002) mostram que a constituição típica da fase dispersa é a de gotas de pequenas dimensões e de forma esférica.

Actualmente, são aceites dois grandes grupos de modelos para a transferência de massa em dispersões agitadas líquido-líquido, aplicados aos intervalos de quiescência na fase dispersa (em que não ocorrem interacções que provoquem a divisão ou a coalescência): os modelos de gotas rígidas (em que a gota é modelada como uma partícula sólida e onde o soluto no seu interior não tem outro movimento senão o devido à difusão molecular) e os modelos de gotas oscilantes e/ou de circulação turbulenta (onde se considera existirem correntes e/ou vibrações no líquido que constitui a gota). Em Bapat (1982), Cruz-Pinto e Korchinsky (1983), Guimarães (1989) e Kanel (1990) e Ribeiro (1994) são efectuadas análises aos modelos destes dois grupos, desde a solução de Newman (1931) para a equação de difusão não estacionária em esferas rígidas sem resistência do lado contínuo, passando pelo trabalho de Kronig e Brink (1959) que contempla a influência de correntes de circulação interna causadas pelo atrito entre as gotas e o líquido circundante, à melhoria de Handlos e Baron (1957) ao sobreporem ao movimento de circulação dentro

da gota vibrações radiais, à solução de Elzinga e Banchero (1959) que alarga a solução de Kronig e Brink (1959) à consideração de resistência finita no lado contínuo, até ao modelo de Patel e Wellek (1967), uma solução mais geral (para qualquer tempo de contacto, qualquer resistência do lado contínuo, mantendo unicamente, nesse lado, a hipótese de concentração uniforme) e por último os trabalhos de Cruz-Pinto e Korchinsky (1983) que relaxam a hipótese de concentração contínua e uniforme e ainda os trabalhos de Korchinsky e Young (1986) e Negri e Korchinsky (1986) para os casos de concentrações elevadas.

Em jeito de conclusão, a escolha do modelo para a transferência de massa para o interior e/ou para fora das gotas dispersas numa fase contínua prende-se, em primeira mão, com a decisão de as gotas poderem, ou não, ser consideradas como rígidas. Segundo Kanel (1990) – referido em Ribeiro (1994) – gotas com diâmetro inferior a cerca de 1mm poderão ser consideradas esferas rígidas; ainda segundo e referido em Ribeiro (1994) para Korchinsky e Cruz-Pinto (1983) a circulação viscosa é improvável nas dispersões de vaso agitado e se considerarmos a conclusão de Skelland e Moetti (1990), que mostra ser a interface imóvel num sistema líquido-líquido agitado, então é de todo plausível que, em muitas situações, seja lícita a utilização de modelos de gotas rígidas (nomeadamente em sistemas de elevada tensão interfacial).

Guimarães (1989), cujo algoritmo utilizaremos, concentra-se essencialmente neste modelo – apresenta-lo-emos mais adiante – considerando finita a resistência relativa à fase contínua e relaxando a hipótese de tempos de contacto muito curtos – além disso, considera ser este o modelo que melhor se adapta ao modelo para a interacção hidrodinâmica de Coulaloglou, utilizado no seu algoritmo.

Do lado contínuo, a definição do coeficiente de transferência de massa dependerá do tipo de condições operatórias e, naturalmente, das propriedades físicas dessa fase. Da teoria geral da transferência de massa, é sabido que o número de Sherwood da fase contínua relativo a uma gota isolada é, previsivelmente, 2:

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AC}} = 2 \tag{2.19}$$

e é também consensual que o valor desse número em dispersões será mais elevado que este, dependendo do diâmetro médio das gotas da fase dispersa e das propriedades físicas da fase contínua. Em Cruz-Pinto (1983) e em Korchinsky (1989) pode observar-se uma visão global dos modelos utilizados para estimar este coeficiente.

Muitos destes modelos, segundo Korchinsky (1989) apropriados em dispersões de gotas rígidas, aparecem sob a forma

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AC}} = 2 + pR_e^m S_c^n \tag{2.20}$$

onde p, m e n são constantes que dependem do sistema em questão (dependentes de R_e e S_c), – esse autor apresenta valores desses parâmetros para diferentes regimes de R_e e S_c –, R_e o número de Reynolds, definido da forma

$$R_e = \frac{d V_t \rho_c}{\mu_c} \tag{2.21}$$

e S_c o número de Schmidt

$$S_c = \frac{\mu_c}{\rho_c D_{AC}} \tag{2.22}$$

com V_t a velocidade terminal das gotas, podendo estimar-se a partir de outros modelos semiempíricos como os apresentados em Skelland (1992).

Rowe *et al.* – citado em Korchinsky (1989) – sugerem uma expressão idêntica à (2.20)

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AC}} = 2 + 0.76 R_e^{1/2} S_c^{1/3} \tag{2.23}$$

para qualquer valor de R_e e S_c. Já Calderbank e Moo-Young – citados em Korchinsky (1989) – apresentam um modelo diferente onde é incluída a potência de agitação

$$k_c = 0.13 \left(\frac{4P}{\pi D_v^2 h} \right)^{1/4} \frac{D_{AC}^{2/3}}{\rho_c^{1/2} \mu_c^{5/12}} \tag{2.24}$$

onde P é a potência dissipada na dispersão, D_v o diâmetro equivalente do misturador e h a sua altura.

Para gotas circulantes aparecem, por exemplo, as equações de Heertjes – citada em Korchinsky (1989)

$$Sh = 0.65 R_e^{1/2} \left(\frac{\mu_c}{\mu_c + \mu_D} \right) \tag{2.25}$$

ou o modelo de Garner e Tayeban – também apresentados no trabalho de Korchinsky (1989)

$$Sh = 0.6 (R_e S_c)^{0.5} \tag{2.26}$$

apresentando os mesmos autores, para gotas oscilantes

$$Sh = 50 + 0.0085 R_e S_c^{0.7} \tag{2.27}$$

2.5 A Extracção por Solvente em Hidrometalurgia

Desde os anos 40 do século passado que a utilização da extracção por solvente em hidrometalurgia se tornou um processo de separação corrente. Iniciada com a recuperação de urânio e plutónio, rapidamente se estendeu à recuperação de outros elementos, como o cobalto e o níquel, o cobre, o tungsténio e o molibdénio, o cádmio e o zinco, etc., concretamente a partir dos anos 60, em que o desenvolvimento de novos reagentes lhe veio trazer definitivamente a viabilidade económica necessária à competitividade com outros processos alternativos, nomeadamente a cimentação. O seu enquadramento no processo global da hidrometalurgia é esquematicamente o apresentado na figura seguinte (Cox, 1992).

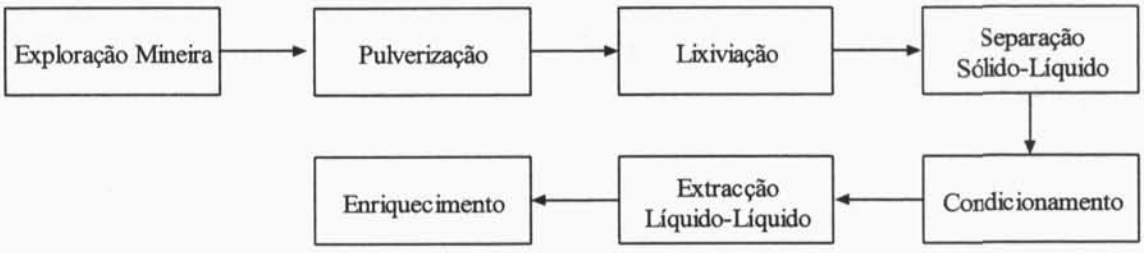


Figura 2.2: Posicionamento da extracção por solvente no processamento hidrometalúrgico da recuperação de metais em minérios.

Após o tratamento do minério, a alimentação é lixiviada com uma solução aquosa apropriada à sua mineralogia (normalmente ácidos, como o sulfúrico, ou bases como o sulfato de amónia). As soluções resultantes conterão catiões metálicos, ou complexos de metais, com uma larga variação de espécies potencialmente presentes que, por sua vez, determinarão a natureza do extraente a usar. Mais detalhes sobre a integração da extracção por solvente no processamento geral hidrometalúrgico de metais podem ser observados no último autor citado.

Em hidrometalurgia, um circuito básico de extracção líquido-líquido pode ser esquematizado como na figura seguinte. Os elementos desejados são inicialmente transferidos para a fase orgânica imiscível (extracção) que, por sua vez, contactará com uma nova solução aquosa tendo em vista a regeneração do solvente. Devido ao elevado custo dos extractantes, esta operação reveste-

se de elevada importância para a viabilidade económica do processo (note-se que, em certas situações, o valor económico do extraente chega a ser superior ao valor dos metais recuperados). Por esta razão, o consumo de extraente deverá ser nulo, embora, na prática, seja necessário proceder a reposições parciais periódicas devido à existência de perdas inevitáveis por arrastamento, evaporação e outras. No caso de o extraente ser um ácido orgânico, a reextracção é efectuada por inversão do equilíbrio da extracção – equação (2.28). Entre as duas operações anteriores ocorre normalmente uma etapa de lavagem (*scrubbing)*, através da qual se procura eliminar do solvente os metais contaminantes co-extraídos. São usados nesta operação diversos tipos de agentes de lavagem e um exemplo são as soluções que contêm o metal com maior afinidade com o extraente, promovendo-se assim a permuta deste com o contaminante; soluções levemente acidificadas (reextracção selectiva) e agentes reaccionais específicos para as impurezas são também usualmente utilizadas.

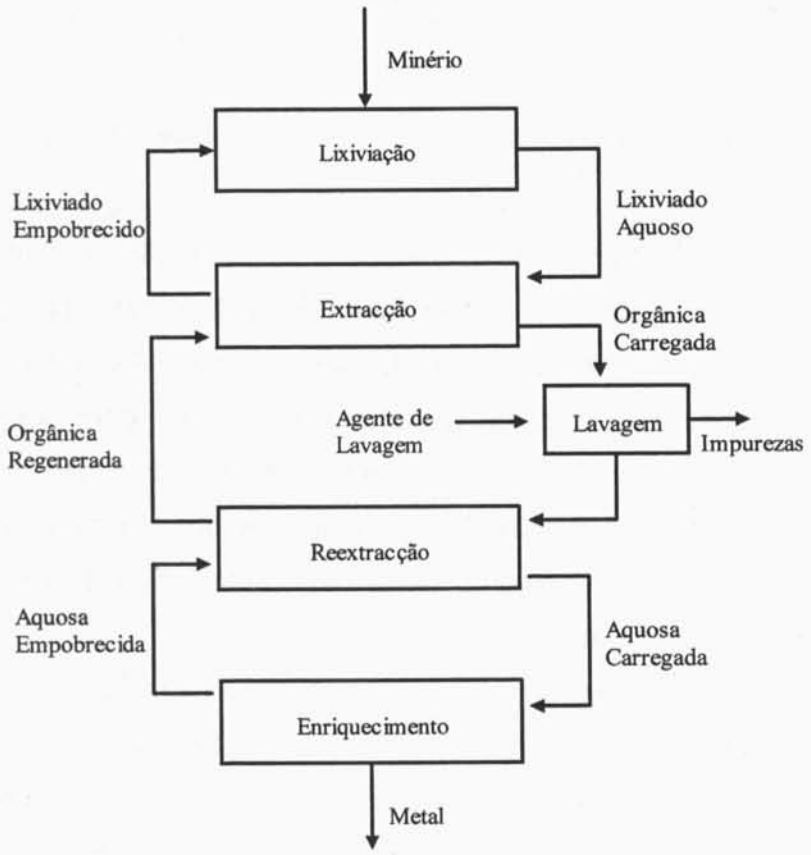


Figura 2.3: Fluxograma típico da extracção por solvente em hidrometalurgia.

Refira-se ainda que, tipicamente, as operações referidas na figura acima são levadas a cabo em estágios de contacto sucessivos, usualmente em contracorrente. Em autores como Chapman (1987), Cox (1992) e Thorsen (1991) podem observar-se exemplos de instalações reais que ilustram este aspecto.

2.5.1 O Equilíbrio Líquido–Líquido na Extracção de Metais

Na solução aquosa, os elementos podem encontrar-se sob diferentes formas, carregadas electricamente, caso dos cloro-aniões, ou electricamente neutras, como as espécies complexas. Tanto umas como outras apresentarão fraca tendência para se transferirem para uma fase orgânica apolar, como são as que normalmente se utilizam na extracção por solvente de metais. Implica isto que as espécies a ser extraídas deverão ser transformadas noutras formas compatíveis com a fase orgânica – neutralizando as cargas iónicas e/ou substituindo a água de hidratação por outras espécies coordenadas. Estas transformações podem dar-se, genericamente, das três formas seguintes:

i) substituição de átomos de hidrogénios no extraente por iões metálicos, originando uma nova espécie electricamente neutra:

$$M_{aq}^{n+} + nRH_{org} \leftrightarrow MR_{n(org)} + nH_{aq}^{+} \qquad (2.28)$$

com RH a representar o extraente genérico. Responsáveis por este tipo de transformação química são, por um lado, os ácidos carboxílicos, fosfóricos e sulfónicos (os complexos resultantes não são quelatos) e por outro os ácidos quelantes; a título de exemplo refere-se, para os primeiros, o ácido nafténico, o ácido mono-2-etilhexilfosfórico (DEHPA), o ácido di-2-etilhexilfosfórico (D2EHPA) e o ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico (Cyanex 272); de todos eles, o mais utilizado na indústria devido especialmente à sua estabilidade química e reduzida solubilidade na água é o D2EHPA (Cox, 1992). Os ácidos quelantes, com aplicação crescente na hidrometalurgia nas últimas décadas, apresentam normalmente maior selectividade, mas custos mais elevados que os primeiros. O Lix63 (essencialmente α-hidroxiaminas) e outros compostos designados como Lix70, Lix71 (misturas de compostos com radicais diferentes) constituem exemplos de ácidos quelantes.

O coeficiente de distribuição, equação (2.1), definido aqui como a razão entre a concentração total de metal na fase orgânica e a concentração de metal na fase aquosa, vem

$$m = \frac{\left|MR_{n(org)}\right|}{\left|M^{n+}_{(aq)}\right|} \tag{2.29}$$

que, inserido na equação de equilíbrio,

$$K = \frac{\left|MR_n\right|_{(org)}\left|H^+\right|^n_{(aq)}}{\left|M^{n+}\right|_{(aq)}\left|HR\right|^n_{(org)}} \tag{2.30}$$

resulta

$$\log(m) = \log(K) + n\,pH + n\log(|RH|) \tag{2.31}$$

o que evidencia a dependência do coeficiente de distribuição com a concentração de extractante e o valor do pH;

ii) complexação do catião metálico por aniões (formas protonadas de compostos de aminas de elevado peso molecular), extraindo-se a forma aniónica em que se encontra na fase aquosa pelos sais de aminas num processo de permuta iónica:

$$(p-n)\left(R_4N^+Y^-\right)_{(org)} + \left(MX_p^{(p-n)}\right)^-_{(aq)} \leftrightarrow \left(\left(R_4N\right)_{(p-n)}\left(MX_p\right)\right)_{(org)} + (p-n)Y^- \tag{2.32}$$

Em hidrometalurgia, por razões económicas e de segurança, estes extractantes limitam-se essencialmente às alquilaminas e aos compostos quaternários de aminas (Cox, 1992). A extracção pode ser invertida suprimindo a actividade de qualquer uma das espécies envolvidas, elevando, por exemplo, o pH a um valor suficientemente alto que permita a reconstituição do sal da amina (Chapman, 1987).

iii) substituição das moléculas de água que solvatam os átomos de metal por outros grupos possuidores de oxigénios dadores, originando formas finais com grande solubilidade na fase orgânica apolar:

$$MX_{p(aq)} + qS_{(org)} \leftrightarrow MX_pS_{q(org)} + H_2O \qquad (2.33)$$

Os extraentes que usualmente provocam este tipo de substituição são as cetonas (isobutilmetilcetona, conhecida comercialmente por MIBK), os ésteres, as amidas, o tributilfosfato (TBP) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO). A inversão da extracção pode ser conseguida, entre outras formas, com a utilização de uma fase aquosa com baixa concentração no ligando X.

O componente maioritário da fase orgânica é o diluente (os agentes de solvatação, como o TBP e o TOPO, são muitas vezes usados como constituintes únicos dessa fase), cuja função se resume fundamentalmente em:

- reduzir a viscosidade do extractante;
- reduzir a possibilidade de o extractante fazer emulsões com a alimentação aquosa e aumentar a eficiência da dispersão;
- proporcionar a concentração adequada de extractante na alimentação.

e cujas principais características deverão ser a grande miscibilidade com o extractante, a elevada capacidade de dissolver o complexo metálico formado, a reduzida solubilidade com a fase aquosa, a baixa tensão superficial (que permite bons níveis de dispersão e coalescência) e por último, o baixo custo. A maioria dos diluentes utilizados em hidrometalurgia é constituída por fracções do petróleo com várias proporções em componentes alifáticos, aromáticos e nafténicos (Kerozene e os produtos com nomes comerciais como o *Escaid*, *Chevron* e *Kermac*).

2.5.2 A Cinética da Extracção de Metais

A cinética da extracção por solvente em hidrometalurgia envolve, genericamente, duas fases: a da transferência de massa propriamente dita e a relacionada com a reacção química.

Na extracção por solvente em geral é vulgar a ocorrência de uma mudança de estado químico das espécies extraídas, mesmo que essa mudança se limite a alterações no seu nível de solvatação; na extracção metálica, contudo, essa alteração química é bem mais visível e drástica, implicando sempre a formação de uma nova espécie química. Neste sentido, a cinética de um processo de extracção sofrerá sempre a influência da transformação química ocorrida, ainda que em algumas situações essa influência seja pouco visível. Nos processos onde a reacção química constitui uma das etapas do processo global de transferência de massa entre fases surge sempre a questão de se conhecer, para definição completa desse mecanismo, em que local do sistema ocorre essa reacção – se no seio de uma das fases, se na região bidimensional, interface líquido-líquido, que separa os dois líquidos.

A difusão das espécies envolvidas no processo de extracção ocorre tanto no seio das duas fases imiscíveis como através das camadas limites de ambos os lados da interface. Estando na maioria das vezes o sistema sujeito a uma agitação muito forte, a difusão no seio das fases podem considerar-se desprezável e o transporte de matéria nessa região, instantâneo. No entanto, mesmo na situação de forte agitação, podemos considerar sempre a existência de dois filmes de líquido imóvel de ambos os lados da interface, de espessura finita com limites geralmente entre 10^{-2} e 10^{-4} cm e dependente da energia dissipada no sistema pelo sistema de agitação, das propriedades físico químicas do sistema e das específicas da hodrodinâmica, Danesi (1992), onde a difusão tem uma importância apreciável.

O tempo necessário para as espécies atravessarem os filmes de líquido situados de ambos os lados da interface pode ser considerável, ou não, quando comparado com o tempo necessário para as transformações químicas do processo e assim o controle global do processo pode ser efectuado pela

transferência de massa – controle difusional – ou pela reacção química – controle cinético – ou ainda pelos dois mecanismos simultaneamente. No primeiro caso, a velocidade da extracção pode ser descrita exclusivamente em termos de difusão interfacial; no segundo caso, a velocidade da extracção poderá descrever-se exclusivamente pelo modelo cinético da reacção; na última situação, a mais complexa, o modelo que descreve a velocidade da extracção deve fazê-lo em termos difusionais e reaccionais.

A identificação experimental do regime controlador do processo deve basear-se em dados cinéticos e em informação sobre a hidrodinâmica do sistema; os critérios mais usados para distinguir entre os dois regimes limites prendem-se com:

i) a comparação entre os coeficientes de transferência de calor e de massa, nomeadamente na suas relações com a velocidade de agitação (a extracção ocorrerá em regime difusional se a dependência dos dois tipos de coeficientes da velocidade de agitação for a mesma);

ii) a energia de activação necessária ao desencadeamento da extracção (quando o controle do processo é assumido pela cinética da reacção os valores da energia de activação são geralmente mais elevados do que na situação de controle difusional, dada a pouca influência da temperatura nos coeficiente difusionais);

iii) a adição à solução que contém a espécie a extrair de uma outra espécie inerte e para a qual se conhece ser a velocidade de extracção controlada pela difusão;

iv) o estudo da dependência da velocidade de extracção da potência de agitação fornecida ao sistema – geralmente o processo é controlado pela difusão quando a velocidade de extracção aumenta significativamente com a velocidade de agitação; é geralmente aceite que um processo dominado pela cinética seja praticamente independente desse parâmetro, Danesi (1992) – o aumento da velocidade de agitação provocará uma diminuição da espessura das camadas limites e, na condição limite de essa espessura se anular, só a reacção química poderá deter o controle do processo.

Tendo em conta que tanto a hidrodinâmica do sistema como as concentrações das espécies envolvidas na reacção química podem influenciar o controle do processo, a generalização de conclusões para um determinado caso devem ser efectuadas com extremo cuidado; especial atenção deve ser prestada à reprodutibilidade das condições testadas, uma vez que a possibilidade da existência de impurezas na solução a tratar é elevada e a cinética da reacção mostra-se em geral muito sensível à sua presença (Chapman, 1987).

Em regime cinético, a cinética da extracção pode ser descrita tanto em função de uma reacção química a efectuar-se no seio de uma das fases em contacto como na interface que as separa. Uma identificação precisa do mecanismo, dentro de todos os possíveis, só é possível a partir da determinação completa da composição química do sistema. Apesar disso, podem fazer-se algumas generalizações a partir do conhecimento da natureza dos reagentes envolvidos. Em Danesi (1992), em Chapman (1987), em Cox e Flett (1991) é feita uma abordagem sistemática a esta questão e o que apresentaremos em seguida é resumo do aspectos mais relevantes tratados nos textos desses autores.

Em sistemas reais de extracção por solvente, a solubilidade do extraente na fase aquosa é necessariamente muito baixa – os mais utilizados em hidrometalurgia exibem coeficientes de distribuição orgânica/aquosa da ordem de 10^3, ou superior. Além disso, a afinidade dos reagentes da extracção para com a interface é grande (uma quantidade apreciável de extraentes forma interfaces (fase aquosa)/(fase orgânica) saturadas de moléculas suas quando a sua concentração no seio da fase orgânica é superior a 10^{-3} M). Estes dois aspectos implicam que a reacção química tenha, nestas condições, uma probabilidade maior de ocorrer na interface do que seio das fases. Nestas circunstâncias, as equações de transporte relevantes podem não conter o termo correspondente à velocidade da reacção, tratando-se esse termo, preferencialmente, como uma condição limite consistente com a ocorrência da reacção na fronteira das fases.

Se o processo for governado pela difusão, acresce que a reacção interfacial, por definição muito rápida, se encontrará sempre em condições de equilíbrio.

Para uma reacção que envolva a extracção de um catião da fase aquosa, os fluxos interfaciais das espécies envolvidas encontram-se relacionados pela sua estequiometria. As concentrações interfaciais das espécies dependem das concentrações no seio das fases, do fluxo interfacial do metal e das respectivas resistências à transferência de massa nos filmes de ambos os lados da interface. Em regime cinético, as concentrações interfaciais mantêm as concentrações no seio das fases; no difusional, as concentrações interfaciais são as determinadas pelo equilíbrio químico.

Segundo Chapman (1987), nas aplicações hidrometalúrgicas da extracção por solvente é frequente que só para valores de pH muito baixos e baixas concentrações de extractante a cinética da reacção seja lenta. Citando trabalhos de diversos autores, indica alguns dos sistemas controlados difusionalmente: a extracção de nitrato de uranilo com TBP, a extracção do cobre com DEHPA, a extracção do Zinco e do cobre com TIOA. Nestes sistemas, no entanto, o modelo de transporte deverá ser abrangente a todas as espécies químicas participantes na reacção, pois só assim será consistente com o modelo químico do equilíbrio de fases.

Considerando a reacção química a efectuar-se na interface

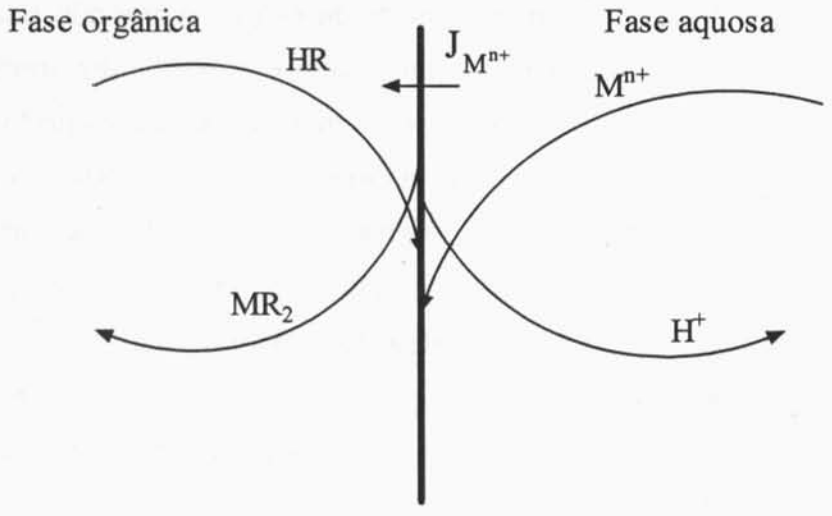


Figura2.4: Perfis de concentração na vizinhança da interface durante o processo de extracção de um metal com um extractante ácido.

a equação (2.30) deve entender-se como

$$K = \frac{\left|MR_n\right|_i \left|H^+\right|_i^n}{\left|M^{n+}\right|_i \left|HR\right|_i^n} \tag{2.34}$$

com i a significar interface. Se aproximarmos a análise do processo ao estado estacionário, com ambas as fases perfeitamente agitadas e supondo que as espécies solúveis numa fase são completamente imiscíveis na outra, a transferência de massa da espécie M^{n+} da fase aquosa para a fase orgânica só poderá acontecer através da reacção química, daí decorrendo que a velocidade de transferência de massa de M^{n+} do seio da fase aquosa para a interface dever igualar a velocidade da reacção química e as velocidades de transferência das outras espécies envolvidas estão ligadas com a transferência de M^{n+} através da estequiometria da equação (2.28). Essa equação pode então escrever-se

$$K = \frac{\left|\left|MR_n\right|_\infty + \frac{J_{M^{n+}}}{k_{MR_n}}\right| \left|\left|H^+\right|_\infty + \frac{n\,J_{M^{n+}}}{k_{H^+}}\right|^2}{\left|\left|M^{n+}\right|_\infty - \frac{J_{M^{n+}}}{k_{M^{n+}}}\right| \left|\left|HR\right|_\infty - \frac{n\,J_{M^{n+}}}{k_{HR}}\right|^2} \tag{2.35}$$

ficando assim as concentrações de equilíbrio escritas em função do fluxo de metal que atravessa a interface, das concentrações das espécies no seio das fases e dos coeficientes individuais de transferência de massa relativos a todas as espécies.

2.5.3 O Carácter Competitivo da Extracção Metálica

A extracção por solvente em hidrometalurgia é sempre um problema de extracção multicomponente. A corrente de alimentação proveniente dos processos a montante contém uma diversidade de metais cuja extensão dependerá da caracterização mineralógica do minério a processar. Metais como o ferro, o zinco, o cobre, o cádmio, o níquel e o cobalto têm presenças usuais em muitos minérios. O extractante a usar para a recuperação de determinadas espécies, escolhido de acordo com os parâmetros já apresentados e com o objectivo de permitir a máxima recuperação dessas espécies, nunca apresentará uma selectividade absoluta. A bibliografia especializada está repleta de trabalhos realizados na perspectiva de se conhecerem as condições operatórias susceptíveis de melhorar a selectividade de um determinado extraente para uma determinada substância problema e de estudos comparativos da eficácia de determinados grupos funcionais para uma dada extracção – a título de exemplo, vejam-se Rice & Smith (1975), Chapman (1987), Mickler *et al.* (1996), Goto *et a*l (1996) Gloe *et al.* (1996) e Tsurubou *et al.* (1996). Tão grande esforço é por si só revelador da importância económica e da complexidade fenomenológica deste assunto. Acresce a este problema o facto de o nível de selectividade representar um custo nem sempre suportável em muitas situações industriais. Se, por exemplo, a reacção de extracção for do tipo descrito pela equação (2.28), o nível de extracção de determinada espécie por um ácido orgânico dependerá do carácter básico do ião. Dados experimentais que permitem ordenar o nível de recuperação dos metais em função do pH podem ser observados em diversos relatórios da literatura especializada (veja-se, a título de exemplo, Chapman (1987), Cox & Flett (1991) e Mickler *et al.* (1996)). Muitos destes metais apresentam características ácido-base muito próximas, o que implicará dificuldades na extracção para qualquer extraente ácido usado. A título demonstrativo, e referindo a série apresentada por Cox & Flett (1991) para uma extracção com ácido nafténico, enquanto o Fe^{2+} e o Cu^{2+} podem ser separados por controlo do pH (abaixo de 2.5, aproximadamente, extrai-se exclusivamente o ferro e entre esse valor e 4 só se extrai o cobre) a recuperação de outras espécies, como o Zn^{2+}, o Cd^{2+} e

o Ni^{2+}, acontece simultaneamente entre o pH de 4.5 e 6 (aprox.). Para os ácidos carboxílicos existem publicadas várias destas séries (Cox, 1991). Outra forma usual de apresentar a extensão relativa da extracção de várias espécies metálicas é através dos valores dos respectivos coeficientes de distribuição para determinadas composições das fases, usualmente à temperatura ambiente. Estes valores são independentes da concentração do metal (Chapman, 1987). É também aqui evidente a dificuldade inerente a diversas separações, apresentando-se espécies com valores muito próximos nesse parâmetro em todas as concentrações da fase aquosa.

O zinco e o cádmio são dois metais que, com alguma frequência, se apresentam associados entre si, surgindo, por vezes, ambos como metais valiosos a recuperar e que indiciam dificuldades de separação. Como exemplo, veja-se o escrito em Rice & Smith (1974) a propósito da sua extracção em meio sulfúrico 5 10^{-3} N com ácido nafténico 1 M a extractante: os valores de pH que correspondem a 50% da extracção ($pH_{0.5}$) de zinco e do cádmio são, respectivamente, 5.36 e 5.48; nestas circunstâncias, o controle de pH assume-se como crítico e o seu valor poderá implicar demasiadas quantidades de base para uma extracção económica, dado os valores tipicamente baixos nas correntes de alimentação usuais. Em Thorsen(1991) são apresentados alguns casos práticos de recuperação desses metais; a título de exemplo, aquele em que o zinco, o cádmio e o cobre são extraídos de uma mistura de metais proveniente da dissolução de um resíduo de cimentação; após a recuperação do cobre, o zinco e o cádmio são separados em andares sucessivos de extracção, contactando em contracorrente com soluções aquosas apropriadas ao *stripping* de cada um. Neste caso, como em outros, o estabelecimento das melhores condições de operação (valores de *holdup*, velocidade de agitação e tempo de residência) com influência no nível de recuperação e selectividade das espécies envolvidas reveste-se de uma grande dose de empirismo. É com a intenção a conhecer de forma sistemática o tipo de influência que essas condições exercem nesses parâmetros que faremos incidir a atenção do nosso estudo nos capítulos seguintes num processo em que duas espécies são extraídas simultaneamente.

Para concluir, notemos que, a rigor, podem existir na extracção metálica outras reacções entre as espécies presentes no seio das fases (reacções de complexação, associação, etc.), para além das reacções entre o extraente e os metais da fase aquosa, fazendo com que as concentrações reais das espécies sejam diferentes das incluídas nos balanços de massa. Infelizmente, existem poucas publicações de estudos em condições industriais que permitam uma modelação completa e a consequente extrapolação para a simulação de sistemas reais.

2.5.4 Características Próprias da Recuperação de Metais com Recurso à Extracção por Solvente

Após o que afirmámos nas páginas anteriores, evidencia-se que a extracção de metais assume duas particularidades que aumentam o nível de complexidade da sua descrição quantitativa:

1. A reacção química está sempre presente, podendo assumir diversas formas em função do tipo de extraente e das espécies a extrair. A sua ocorrência pode influenciar significativamente a cinética da extracção e nessas circunstâncias, representando uma resistência adicional à transferência de massa entre as fases, terá um papel negativo na cinética da extracção. O modelo de transferência de massa deverá, pois, incluir a cinética da reacção, embora em muitas situações, nomeadamente naquelas em que a solubilidade do extraente na fase aquosa é muito reduzida, se deva considerar a sua ocorrência na interface e daí a consideração da cinética poder ser feita em termos de condições fronteira na resolução dos modelos de transporte difusional. No entanto, mesmo nesta situação, a disponibilidade de dados experimentais generalizáveis a situações práticas é escassa, o que pode implicar erros significativos na modelação da cinética reaccional. Sendo a velocidade da reacção química muito vulnerável à existência de impurezas (pela possibilidade de ocorrência de reacções secundárias) e sendo a alimentação destes processos caracterizada pela possibilidade de variações significativas na sua composição, o que torna a eficiência da extracção extremamente dependente dos processos a montante, a sua descrição completa será sempre muito difícil e dependente de resultados experimentais.

2. O processo é sempre de natureza multicomponente devido às características mineralógicas do material a tratar e ao facto de não se dispor de extraentes (a custos praticáveis) com selectividade absoluta relativamente a uma determinada espécie. Existem ainda muitas situações em que interessa extrair mais do que uma espécie; a competitividade entre as extracções pode ser significativa, existindo a possibilidade de as espécies em transferência

interactuarem ou influenciarem a velocidade de transferência das outras. Isto pode implicar que, apesar de os coeficientes de distribuição serem muito mais elevados que os existentes na extracção convencional, sejam necessários diversos andares de equilíbrio para se conseguir uma qualidade aceitável no produto final do processo.

2.5.5 Equipamento de Contacto

O equipamento usado para processar a extracção por solvente de metais é o mesmo que a extracção líquido-líquido convencional utiliza – os misturadores-decantadores e as colunas de extracção (de contactos unitários e de enchimento). Muitos dos aspectos práticos para a selecção destas equipamentos encontram-se, entre outros, em trabalhos como os de Godfrey & Slater (1994) e Pratt e Hanson (1991). Em Chapman (1987) resumem-se as principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de equipamento.

Na extracção metálica, são usualmente preferidos os misturadores decantadores, que apesar das suas desvantagens principais – elevados custos energéticos (devido à agitação necessária na câmara de mistura e à bombagem entre as unidades) e necessidade de grandes áreas para instalação – apresentam baixos custos de aquisição, capacidade para lidar com elevados caudais, facilidade de *scale-up* e, fundamentalmente, grande flexibilidade operacional pela facilidade técnica em adicionar ou remover unidades de contacto ou alterar a topologia do circuito.

A unidade de mistura-decantação compreende, como o próprio nome sugere, um meio de misturar intensamente as duas fases com recurso a agitação mecânica, e outro meio de separá-las, considerando-se que, em termos práticos, a transferência de massa entre as fases ocorre exclusivamente na câmara de mistura e, desta forma, o nível de extracção conseguido dependerá essencialmente do grau de agitação, da razão entre os caudais de ambas as fases e do tempo de residência nessa câmara. Para um determinado nível de extracção pretendido, são possíveis baixos tempos de residência a elevada agitação; no entanto, velocidades de agitação muito elevadas criam muitas vezes dificuldades relacionadas com arrastamentos, possibilidade de baixas frequências de coalescência no decantador e ocorrência de emulsões no misturador (Godfrey e Slater, 1991).

Nas indústrias minero-metalúrgicas, a necessidade de obtenção de produtos industriais com elevados níveis de pureza conduz a maximizar a selectividade na transferência dos diferentes componentes, através do aproveitamento das diferenças entre as respectivas cinéticas de extracção

criadas por uma escolha judiciosa das condições de operação. A maximização da selectividade obtém-se mediante o estabelecimento de tempos de contacto interfásico muito curtos relativamente à cinética da transferência, o que implica a correcta definição dos volumes dos vasos de mistura e sua separação por unidades de decantação que travarão a transferência de massa. A necessidade de obter elevados níveis de recuperação da espécie pretendida (dada a escassez e o consequente valor económico das substâncias a extrair e a possibilidade de o seu carácter se assumir como tóxico ou perigoso nos efluentes) impõe que se multipliquem esses contactos de curta duração, resultando, por vezes, circuitos de extracção de grande complexidade topológica e operacional.

2.5.6 Encerramento

Desenhados os contornos do problema que pretendemos explorar – que condições operacionais possibilitam optimizar a recuperação de metais por extracção líquido-líquido – ficam esboçadas as próximas etapas a desenvolver: criar uma ferramenta de cálculo que permita a simulação do comportamento de uma unidade de mistura-decantação e, mais à frente, integrá-la num simulador que permita a análise de uma bateria dessas unidades. No próximo capítulo, apresentaremos o modelo para a unidade simples de mistura-decantação.

2.6 Nomenclatura

Símbolo	Designação	Dimensões
c	Concentração.	ML^{-3}
D	Coeficiente de difusão.	L^2t^{-1}
D_v	Diâmetro equivalente do misturador.	L
D_{AB}	Coeficiente de difusividade da espécie A no meio B.	L^2t^{-1}
d	Diâmetro da gota.	L
F	Constante de Faraday.	AtM^{-1}
h	Altura do misturador.	L
J	Fluxo de massa da espécie em difusão.	$Mt^{-1}L^{-2}$
K	Constante da reacção química: equação (2.28).	
K_{or}	Coeficiente global de transferência de massa baseado na fase orgânica.	Lt^{-1}
k_{or}	Coeficiente individual de transferência de massa da fase orgânica.	Lt^{-1}
k_{aq}	Coeficiente individual de transferência de massa da fase contínua.	Lt^{-1}
k_b	Constante de Boltzman.	$ML^2t^{-2}T^{-1}$
M_B	Peso molecular do solvente.	
m	Coeficiente de distribuição do soluto.	
m', m''	Coeficientes definidos pelas equações (2.14) e (2.15).	
n^+, n^-	Valências do catião e do anião, respectivamente.	
P	Potência dissipada na dispersão.	ML^2t^{-3}
R	Constante dos Gases.	$T^{-3}t^2$
R_e	Número de Reynolds: equação (2.21).	
r_A	Raio da molécula da espécie A.	L
S_c	Número de Schmidt, definido pela equação (2.22).	
S_h	Número de Sherwood, definido pela equação (2.19).	
t	Tempo.	t

T	Temperatura.	T
V_A, V_B	Volume molar do soluto e do solvente, respectivamente, à temperatura normal de ebulição.	L^3
V_t	Velocidade terminal das gotas.	Lt^{-1}
$X_{A,\infty}$	Concentração da espécie A no seio da fase aquosa.	ML^{-3}
X_a^*	Concentração da espécie A na interface, relacionada com a fase aquosa.	ML^{-3}
$Y_{A,\infty}$	Concentração da espécie A no seio da fase orgânica.	ML^{-3}
Y_a^*	Concentração da espécie A na interface, relacionada com a fase orgânica.	ML^{-3}
Y_A'	Concentração de equilíbrio de A na fase orgânica em equilíbrio com a concentração de A na fase aquosa.	ML^{-3}
β	Selectividade do solvente, definida pela equação (2.2).	
ϕ	Parâmetro de associação, presente na equação (2.7).	
μ_B	Viscosidade cinemática.	$ML^{-1}t^{-1}$
μ_c, μ_d	Viscosidade da fase contínua e da fase dispersa, respectivamente.	$ML^{-1}t^{-1}$
ρ_c	Massa específica da fase contínua.	ML^{-3}

3 UM MODELO PARA O MISTURADOR–DECANTADOR

3.1 Abertura

Ao longo deste capítulo, propomo-nos apresentar um modelo global, capaz de descrever o comportamento de uma unidade de mistura-decantação, tanto ao nível da sua hidrodinâmica como da transferência de massa. Partimos de um algoritmo representativo do comportamento da câmara de mistura, já validado em outros trabalhos, identificámos na literatura um modelo descritivo do comportamento da câmara de decantação, construímos um algoritmo que permitisse a sua resolução e, por fim, efectuámos o acoplamento dos dois algoritmos.

Começaremos a apresentação pelo modelo do decantador (com uma breve apresentação dos modelos de coalescência publicados), terminando-a com a comparação entre os resultados numéricos obtidos com o algoritmo codificado e os valores experimentais e numéricos encontrados na literatura.

Apresentaremos de seguida, e de forma não muito pormenorizada, o modelo do misturador, o modo como procedemos à sua ligação ao algoritmo anterior e os resultados que obtivemos quando simulámos algumas condições operacionais e confrontámos os resultados com os obtidos experimentalmente numa unidade laboratorial construída para o efeito. Como veremos, o sucesso desta etapa disponibilizou-nos a capacidade de simularmos integralmente, em condições de regime estacionário, o comportamento do misturador-decantador, tornando então possível a etapa seguinte: a inclusão deste novo modelo num programa de *flowsheeting* que permita a simulação de conjuntos de unidades associados em baterias.

3.2 Modelos de Coalescência Gota-Interface e Coalescência Gota-Gota na Zona de Decantação

A saída do misturador é constituída por uma mistura das duas fases sob a forma de dispersão. À entrada do decantador, essa dispersão líquido-líquido forma rapidamente uma zona heterogénea limitada pelas fronteiras das duas fases já separadas. A essa zona heterogénea, constituída por gotas dispersas na fase contínua, é usualmente chamada *banda de dispersão*. Para descrever o comportamento hidrodinâmico dessa banda de dispersão, procurou identificar-se na bibliografia modelos adequados para a coalescência gota-gota e gota-interface, que incorporados num balanço populacional permitissem descrever a variação da relação de fases (a que passaremos, por facilidade de expressão, a chamar *holdup*) e da altura e composição da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador.

Ao longo das últimas décadas, foi exercido um considerável esforço no sentido de se conhecerem os mecanismos reguladores dos fenómenos da coalescência em dispersões de sistemas líquido-líquido, como consta do trabalho de revisão de Glasser *et al.* (1976), de Blab *et al.* (1992), de Rommel *et al.* (1992) e, mais recentemente, de Godfrey e Slater (1994). O maior esforço de modelação matemática incidiu, no entanto, sobre os decantadores verticais e sobre os efeitos das condições de operação no desempenho dos decantadores com o objectivo de se obterem correlações empíricas para o projecto. A investigação dos mecanismos da coalescência no que diz respeito à separação em decantadores horizontais tem sido efectivamente reduzida.

No que diz respeito à coalescência gota-interface, a maioria das pesquisas centram-se no estudo da coalescência duma gota individual com a respectiva fase mãe, com o intuito de se conhecer a influência dos vários parâmetros físicos envolvidos neste processo (área superficial, viscosidade e tensão superficial) e aceitando-o como um primeiro passo na escala do domínio conceptual para o cálculo teórico do decantador. É hoje pacífica a aceitação de quatro passos consecutivos para a definição completa deste processo:

1) aproximação da gota, com desaceleração, da interface activa e a sua consequente deformação;

2) constituição duma camada limite entre a gota e a interface;

3) drenagem do filme de fase contínua entre a gota e a interface;

4) transferência do conteúdo da gota para a fase mãe e o seu consequente desaparecimento.

Se os passos 1, 2 e 4 for extremamente rápidos, o passo 3 constituirá a etapa limitante de todo processo e o seu tempo da sua duração definirão o *tempo de coalescência* da gota. Os modelos que hoje são propostos na literatura requererem o conhecimento deste parâmetro. Em Rommel *et al.* (1992) apresentam-se alguns destes modelos, nomeadamente os descritos por Lang e Wilke (1971), por Lawson (1967), por Hodgson e Woods (1969), por Jeffreys e Hawksley (1965), Jeffreys e Lawson (1965), por Charles e Mason (1960) e por Gillespie e Rideal (1956), e discutem-se os resultados obtidos com cada um deles a partir de dados experimentais em sistemas de tolueno e água. Fica evidente dos resultados o aumento do tempo de coalescência com o diâmetro das gotas (aumento da área de contacto entre a gota e a interface com consequente aumento do tempo necessário à drenagem do filme de fase contínua). A melhor concordância entre os resultados computacionais e os dados experimentais é a obtida com o modelo de Hodgson e Woods (1969).

Servindo de fundamentação teórica para a modelação da coalescência gota-interface em agrupamentos de gotas, não se conhece ainda, no entanto, uma forma de transferir apropriadamente para essa situação os resultados da gota isolada. Novamente em Rommel *et al* (1992) são apresentados inúmeros modelos que resumem o grosso da investigação levada a cabo neste domínio até à data; esforço idêntico já fora efectuado por Ruiz (1985) e, mais recentemente, por Padilla *et al.* (1996). Uma observação importante que resulta de todos esses trabalhos é o facto de o tempo de coalescência, nestas condições, ser inversamente proporcional ao número de gotas presentes. Como se pode inferir desses estudos, inúmeras tentativas se efectuaram para correlacionar esse tempo de coalescência com uma potência do diâmetro das gotas:

$$t^* \propto d^n \qquad (3.1)$$

No entanto, os resultados dos estudos dos diferentes autores denunciam uma enorme discrepância no valor dado à constante *n* da equação (3.1). Ruiz (1985) e Padilla (1996), seguindo o caminho de outros autores, como Moyer e McDowell (1983) e Vijayan e Ponter (1974), preferiram o conceito de *frequência de coalescência,* λ^* em oposição ao anterior (naturalmente, $\lambda^*=1/t^*$) e escrevem a relação:

$$\lambda^* = \lambda_0^* v^m \qquad (3.2)$$

numa tentativa de modelar simples e empiricamente a coalescência gota-interface; λ_0^* introduz a caracterização físico-química do sistema. Em alguns trabalhos experimentais neste domínio foi sugerido o valor de zero para a constante *m*, nomeadamente nos de Nielsen (1958), Cockbain e McRoberts (1953), Vijayans (1976), chegando Ruiz (1985) e Padilla (1996) à mesma conclusão para os sistemas que estudaram., reduzindo-se a equação (3.2) a

$$\lambda^* = \lambda_0^* \qquad (3.3)$$

Não sendo vasta a investigação teórica e experimental do fenómeno da coalescência gota-interface, essa escassez de conhecimento é reflectida ainda de forma mais notória na descrição do mecanismo da coalescência entre gotas, bem visível na revisão de Godfrey e Slater (1994) e de Rommel (1992); os modelos desenvolvidos para a drenagem do filme de fase contínua entre duas gotas (ou seja, para a modelação do tempo de coalescência) aparecem usualmente como extensões dos propostos para a drenagem do filme entre as gotas e a interface. Os trabalhos de Jeffreys e Davies (1970), McAvoy e Kintner (1965) e Princen (1963) são exemplos desse esforço. Seguindo a estratégia usada para a coalescência gota-interface, surgiram algumas expressões empíricas para a frequência de coalescência, escritas em função das

propriedades físico-químicas do sistema, como as publicadas em Davies (1971) e em Jeffreys *et al.* (1970). A frequência de coalescência aparece, de novo, relacionada com uma potência do volume das gotas e, mais uma vez, com uma discrepância nos trabalhos dos diferentes autores em relação ao valor desse expoente. Ruiz (1985) testou as formas funcionais:

$$\lambda(v,v') = \lambda_a (v+v')^p \tag{3.4}$$

$$\lambda(v,v') = \lambda_b (v.v')^{p/2} \tag{3.5}$$

com λ_a e λ_b parâmetros dependentes das propriedades físico–químicas do sistema. Essas equações foram escolhidas pela sua simplicidade e pelo seu carácter simétrico, testando três casos distintos para o valor do parâmetro p: 0, -1/2 e +1/2. Apesar de Jeffreys (1970) ter modelado um decantador com uma expressão empírica equivalente às formas indicadas com p = -1/2, seguindo o exemplo de Charles e Mason (1960) que o efectuaram com um valor do parâmetro igual a –1, no trabalho de Padilla (1996) e Ruiz(1985) nenhum destes três valores conseguiu uma correspondência correcta entre a frequência de coalescência e o tamanho das gotas. Ruiz (1985), sustentando-se no princípio de ser o tempo de drenagem do filme líquido entre duas gotas em aproximação o passo limitante do processo de coalescência, defendido ainda hoje por muitos autores, e socorrendo-se do modelo para o tempo de drenagem entre gotas rígidas proposto por Coulaloglou e Tavlarides (1977):

$$t \alpha \frac{1}{F}\left(\frac{d\,d'}{d+d'}\right)^2 \ln\left(\frac{h_0}{h}\right) \tag{3.6}$$

e do modelo proposto pelos mesmos autores para estimar o tempo de coalescência entre gotas presentes num vaso agitado, que considera a deformação das gotas:

$$t \alpha F\left(\frac{d\,d'}{d+d'}\right)^2\left(\frac{1}{h}-\frac{1}{h_0}\right) \tag{3.7}$$

(onde t representa o tempo, F a força responsável pela compressão das gotas, h_0 a espessura do filme no instante de contacto inicial das gotas e h a espessura do filme no instante de ruptura do filme), assumiu a independência da força de compressão F relativamente ao tamanho das gotas (seguindo Padilla (1996) a mesma estratégia) no ambiente da banda de dispersão, traduzindo-se os dois modelos anteriores no seguinte

$$t \alpha \left(\frac{d\,d'}{d+d'}\right)^2 \tag{3.8}$$

e definindo a frequência de coalescência entre gotas por

$$\lambda(v,v') = \lambda_0 (v^{-1/3} + v'^{-1/3})^2 \tag{3.9}$$

representando λ_0 a caracterização físico-química do sistema. A autora demonstra com essa expressão a correcta dependência da frequência de coalescência entre gotas do seu calibre, adequação que Padilla (1996) reiterou. De notar que esse modelo prevê que a frequência de coalescência entre gotas aumente ao longo da banda de dispersão e define-a como dependente do tamanho das gotas submetidas ao processo de coalescência, comportamento já previsto no trabalho de outros autores, como em Allak e Jeffreys (1974).

Pelas razões indicadas, simplicidade das expressões, reprodutibilidade dos resultados e descrição correcta dos fenómenos, aceitámos os modelos descritos em (3.2) e (3.9) como modelos de partida para a descrição da coalescência do decantador, devendo os parâmetros neles incluídos ser determinados nos ensaios laboratoriais previstos.

3.3 Modelo Matemático para o Decantador

Um dos trabalhos mais importantes para a modelação da hidrodinâmica da separação de fases num decantador horizontal é concerteza o desenvolvido por Jeffreys *et al.* (1970). No entanto, o tipo de formulação usada torna o modelo de difícil aplicação genérica, como se evidencia em Ruiz (1985) e em Padilla (1996). Em prol de uma formulação mais simples e flexível, esses autores consideram a dimensão da dispersão como determinável a partir de um balanço entre o seu fluxo de entrada e o fluxo de gotas coalescidas com a fase mãe, contabilizando a coalescência entre gotas na alteração que provocam na coalescência gota-interface devido à alteração do tamanho das gotas na dispersão. Em ambos os trabalhos foi obtida uma excelente concordância entre os valores previstos pelo modelo e os resultados medidos experimentalmente.

Quando a dispersão líquido-líquido entra no decantador, ocorre rapidamente a formação de uma zona heterogénea de gotas entre as duas fronteiras de fases (orgânica e aquosa). Na maioria das condições de trabalho, essa zona não cobre a totalidade do comprimento do decantador, originando uma banda em forma de cunha. As gotas deslocam-se da entrada do decantador em direcção à sua extremidade com componentes de velocidade longitudinal e vertical perfeitamente definidas, coalescendo entre elas e com a interface activa e provocando a diminuição do tamanho da banda de dispersão até ao seu desaparecimento. Dentro da cunha de dispersão, a coalescência gota-gota provoca o aumento do seu tamanho médio e a diminuição do seu número ao longo do comprimento do decantador. Na figura 3.1, esquematizamos este comportamento para o caso em que a fase dispersa é a de menor massa específica:

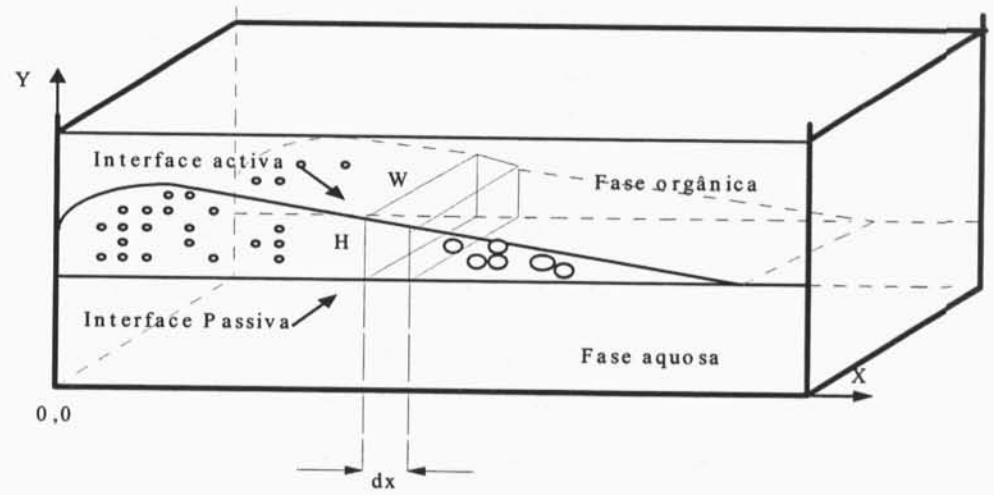


Figura 3.1: Representação esquemática do decantador com um volume de controlo na banda de dispersão.

Resumamos os pressupostos caracterizadores do comportamento hidrodinâmico no interior da banda de dispersão, a partir dos quais efectuaremos o balanço populacional às gotas da fase dispersa:

1. Existe coalescência entre gotas resultante da grande proximidade entre elas (significativa taxa de retenção da fase dispersa); essa coalescência é puramente binária;
2. não existe divisão das gotas durante a sua residência na banda de dispersão, devido à baixa turbulência;
3. existe coalescência entre as gotas e a camada da fase ex-dispersa que constitui a fuga da fase dispersa da banda de dispersão;
4. existe drenagem gravitacional da fase contínua durante a sua residência na banda que constitui a fuga da fase contínua;
5. o movimento longitudinal da cunha de dispersão é o de puro pistão, com fugas da fase dispersa correspondentes à coalescência com a interface e da fase contínua correspondentes à drenagem;
6. cada fatia vertical infinitesimal da banda é aproximadamente homogénea do ponto de vista da composição granulométrica da fase dispersa;
7. a composição de cada fatia vertical é suficientemente representada por uma distribuição contínua dos calibres das gotas e por uma taxa de retenção (*holdup*) da fase dispersa;

8. em cada fatia todas as gotas têm a mesma velocidade longitudinal ou seja, o mecanismo de transporte não é discriminatório em relação ao calibre das gotas;
9. o efeito de parede é desprezável;
10. existe, em cada fatia, uma camada superficial em contacto com a interface activa com uma distribuição granulométrica igual à do volume da fatia e com empacotamento máximo de esferas rígidas;
11. a variação da taxa de retenção no volume da fatia faz-se por drenagem gravitacional da fase contínua para a interface "passiva", crescendo até ao regime de empacotamento máximo de esferas rígidas;
12. o ângulo de inclinação da interface activa é reduzido, de tal forma que o seu comprimento pode ser considerado igual ao comprimento da banda de dispersão.
13. todos os efeitos de transferência de massa são desprezáveis em consequência do fraco nível de interacção das gotas, da baixa superfície específica e do relativamente curto tempo de residência de qualquer das fases na cunha.

Estas simplificações foram confirmadas pelos trabalhos experimentais de Ruiz (1985) e Padilla (1996). Se considerarmos o volume de controlo representado na figura 3.1, um balanço ao número de gotas, por unidade de tempo, em estado estacionário escrever-se-à:

$$\left\{\begin{array}{l}\text{nº de gotas com tamanhos}\\ \text{compreendidos entre v e}\\ \text{v + dv que entram no}\\ \text{volume de controlo}\end{array}\right\} - \left\{\begin{array}{l}\text{nº de gotas com tamanhos}\\ \text{compreendidos entre v e}\\ \text{v + dv que saem do}\\ \text{volume de controlo}\end{array}\right\} - \left\{\begin{array}{l}\text{nº de gotas com tamanhos}\\ \text{compreendidos entre v e}\\ \text{v + dv que coalescem com}\\ \text{a interface activa}\end{array}\right\} -$$

$$\left\{\begin{array}{l}\text{nº de gotas com tamanhos}\\ \text{compreendidos entre v e}\\ \text{v + dv que coalescem entre}\\ \text{si no volume de controlo}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l}\text{nº de gotas com tamanhos}\\ \text{compreendidos entre v e}\\ \text{v + dv que se formam por}\\ \text{coalescência entre gotas no}\\ \text{volume de controlo}\end{array}\right\} = 0 \qquad (3.10)$$

Representando o número de gotas com tamanhos compreendidos entre v e v+dv por unidade de volume da banda de dispersão na posição x como n(v,x)dv, os dois primeiros termos da equação (3.10) podem ser escritos da forma:

$$Q(x)n(v,x)dv\Big|_{x} - Q(x)n(v,x)dv\Big|_{x+dx} \qquad (3.11)$$

com Q(x) a representar o caudal volumétrico de dispersão a entrar no volume de controlo.

O terceiro termo, respeitante ao desaparecimento das gotas por coalescência na interface activa, dado pelo número de gotas no elemento superficial multiplicado pela respectiva frequência de coalescência, pode escrever-se:

$$\frac{W\delta x\eta^{*}(x)}{A_p(x)}\frac{n(v,x)}{N(x)}\lambda^{*}(x) \qquad (3.12)$$

onde $A_p(x)$ representa a área média projectada das gotas na superfície, $\lambda^{*}(x)$ a frequência de coalescência gota-interface, dada pela equação (3.2), $\eta^{*}(x)$ a

fracção superficial da fase dispersa e N(x) o número total de gotas por unidade de volume na posição x. Considerando as gotas esféricas e que a distribuição do tamanho das gotas na interface activa é a mesma que no interior da banda de dispersão, seguindo Ruiz (1985) e Padilla (1996) a área média projectada das gotas na interface activa vem

$$A_p(x) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\int_0^{\infty} v^{2/3} n(v,x)dv}{N(x)} \tag{3.13}$$

O termo respeitante ao desaparecimento das gotas por coalescência gota-gota na banda de dispersão, aceitando como razoável que uma determinada gota pode unicamente coalescer com uma das gotas que imediatamente a circundam devido à elevada fracção de fase dispersa nesta região, e que o número de colisões entre gotas de tamanhos compreendidos entre v e v+dv e gotas de tamanhos entre v' e v'+dv' pode ser dado por

$$n(v,x)dv.n(v',x)dv'/N(x) \tag{3.14}$$

apresenta-se como

$$\frac{WH(x)}{N(x)}\delta x\left[\int_0^{\infty}\lambda(v,v')n(v,x)n(v',x)dv'\right]dv \tag{3.15}$$

com $\lambda(v,v')$ definido pela equação (3.9) e H(x) a representar a altura da banda de dispersão na posição x do decantador.

O nascimento das gotas por coalescência entre gotas na banda de dispersão, o quinto termo da equação (3.10), seguindo um raciocínio análogo ao anterior, surge como

$$\frac{WH(x)}{N(x)}\delta x\left[\int_0^{v}\lambda(v-v',v')n(v-v',x)n(v',x)dv'\right]dv \tag{3.16}$$

e, desta forma, a equação (3.10) escreve-se:

$$Q(x)n(v,x)dv\Big|_{x} - Q(x)n(v,x)dv\Big|_{x+dx} - \frac{W\delta x\eta^{*}(x)}{A_p(x)}\frac{n(v,x)}{N(x)}\lambda^{*}(v) -$$
$$\frac{WH(x)}{N(x)}\delta x\left[\int_0^{\infty}\lambda(v,v')n(v,x)n(v',x)dv'\right]dv +$$
$$\frac{WH(x)}{N(x)}\delta x\left[\int_0^{v}\lambda(v-v',v')n(v-v',x)n(v',x)dv'\right]dv = 0 \qquad (3.17)$$

Se optarmos agora por definir

$$Q(x) = \frac{Q_d(x)}{\eta(x)} \qquad (3.18)$$

e

$$H(x) = \frac{Q_d(x)}{WU(x)\eta(x)} \qquad (3.19)$$

(com $Q_d(x)$ o caudal volumétrico de fase dispersa, $\eta(x)$ a fracção volumétrica de fase dispersa e U(x) a velocidade das gotas ao longo do comprimento do decantador) e substituirmos (3.18) e (3.19) em (3.17), tomando o seu limite quando Δx tende para zero, essa equação transforma-se em:

$$\frac{d\left[\frac{Q_d(x)}{\eta(x)}n(v,x)dv\right]}{dx} = -\frac{W\eta^{*}(x)}{A_p(x)}\frac{n(v,x)\lambda^{*}(v)}{N(x)}dv - \frac{Q_d(x)}{\eta(x)U(x)N(x)}$$
$$\left[\int_0^{\infty}\lambda(v,v')n(v,x)n(v',x)dv'\right]dv + \frac{Q_d(x)}{2\eta(x)U(x)N(X)}\left[\int_0^{v}\lambda(v-v')n(v-v',x)n(v',x)dv'\right]dv \qquad (3.20)$$

Um balanço à fase dispersa vem:

$$\frac{dQ_d(x)}{dx} = -\frac{W\eta^*(x)}{A_p(x)}\int_0^\infty \frac{v\lambda^*(v)n(v,x)dx}{N(x)} \tag{3.21}$$

Com as equações (3.20) e (3.21), resolvidas simultaneamente, fica definido o modelo matemático para o decantador. Nas linhas subsequentes, far-se-ão algumas operações de substituição de variáveis que facilitarão o seu manuseamento e permitirão transformá-las numa só.

Definindo z(v,x)dv como a função distribuição de tamanhos (número de gotas com tamanhos compreendidos entre v e v+dv que entram no volume de controle por unidade de tempo), a sua escrita em função das variáveis anteriores vem:

$$z(v,x)dv = \frac{Q_d(x)}{\eta(x)}n(v,x)dv \tag{3.22}$$

e se tivermos em conta que o número total de gotas que entra no volume de controlo por unidade de tempo pode ser dado por:

$$Z(x) = \int_0^\infty z(v,x)dv \tag{3.23}$$

e ainda que área média projectada das gotas na superfície activa se pode definir como

$$A_p(x) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{\int_0^\infty v^{2/3}z(v,x)dv}{\int_0^\infty z(v,x)dv} \tag{3.24}$$

as equações (3.20) e (3.21) transformam-se em:

$$\frac{d[z(v,x)dv]}{dx} = -\frac{W\eta^*(x)\lambda^*(v)}{A_p(x)}\frac{z(v,x)dv}{Z(x)} - \frac{1}{U(x)Z(x)}\left[\int_0^{\infty}\lambda(v,v')z(v,x)z(v',x)dv'\right]dv + \quad (3.25)$$

$$+\frac{1}{2U(x)Z(x)}\left[\int_0^{v}\lambda(v-v,v')z(v-v')z(v',x)dv'\right]dv$$

A equação anterior é uma equação integro-diferencial que não dispõe de solução analítica. Na literatura actual, encontram-se vários métodos numéricos desenvolvidos para a resolução de equações que, como essa, representam fenómenos de coalescência. Duas escolas se afirmam genericamente neste sentido: uma que considera um espectro discreto de tamanhos de partículas e sobre ele procura a solução numérica do problema – veja-se Suzuki (1969) e Hidy e Lilly (1965) – e outra que trabalha sobre uma transformação das variáveis de tamanho contínuas – Singh e Ramkrisha (1975). Em Ruiz (1985) e em Padilla (1996), no entanto, o método usado foi o descrito exaustivamente por Sastry e Gaschignard (1981), no qual a equação é discretizada dividindo-se a escala contínua de tamanhos num número finito de classes, K, de tal forma que os limites de cada classe se definem:

$$v_k < v < v_{k+1} \qquad (k = 1, 2,..., K) \qquad (3.26)$$

e fixando-se uma escala de discretização logarítmica, com a razão entre duas classes vizinhas constante e igual a

$$\frac{v_{k+1}}{v_k} = \Delta \qquad (3.27)$$

Neste sistema, o número de gotas da classe k que entram no volume de controlo por unidade de tempo é dado por:

$$z_k(x) = \int_{v_k}^{v_{k+1}} z(v,x)dv \qquad (3.28)$$

e o número total de gotas a entrarem nesse volume de controlo por unidade de tempo:

$$Z(x) = \int_0^{\infty} z(v,x)dv = \sum_{k=1}^{K} z_k(x) \tag{3.29}$$

O volume das gotas da classe k (por unidade de tempo) fica definido por:

$$y_k(x) = \int_{v_k}^{v_{k+1}} vz(v,x)dv \tag{3.30}$$

e o volume total das gotas a entrarem no volume de controlo por unidade de tempo:

$$Y(x) = \int_0^{\infty} vz(v,x)dv = \sum_{k=1}^{K} y_k(x) \tag{3.31}$$

podendo definir-se o volume médio das gotas numa determinada posição x por:

$$\bar{v}(x) = \frac{\sum_{k=1}^{K} y_k(x)}{\sum_{k=1}^{K} z_k(x)} = \frac{Y(x)}{Z(x)} \tag{3.32}$$

Se agora a equação (3.25) for integrada em v entre os limites v_k e v_{k+1} com a devida substituição da equação (3.28), vem:

$$\frac{dz_k(x)}{dx} = -\frac{W\eta^*(x)}{A_p(x)Z(x)} \int_{v_k}^{v_{k+1}} \lambda^*(v)z(v,x)dv - \frac{1}{U(x)Z(x)} \int_{v_k}^{v_{k+1}} \left[\sum_{l=1}^{K} \int_{v_l}^{v_{l+1}} \lambda(v,v')z(v,x)z(v',x)dv' \right] dv +$$
$$\frac{1}{2U(x)Z(x)} \int_{v_k}^{v_{k+1}} \left[\sum_{l=1}^{k} \int_{v_l}^{\min(v_l,v)} \lambda(v-v')z(v-v',x)z(v',x)dv' \right] dv \tag{3.33}$$

Seguindo ainda o descrito em Sastry (1981), se definirmos o número de interacções entre as gotas da classe k com gotas da classe l que produzem gotas da classe m por unidade de tempo, C(k,l,m) e introduzindo este novo conceito em (3.33):

$$\frac{dz_k(x)}{dx} = -\frac{W\eta^*(x)}{A_p(x)Z(x)} \int_{v_k}^{v_{k+1}} \lambda^*(v)z(v,x)dv - \sum_{l=1}^{K} \sum_{m=k}^{K} C(k,l,m) + \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{k} \sum_{m=1}^{k} C(l,m,k) \tag{3.34}$$

com C(k,l,m) = 0 se $v_k + v_{k+1} > v_{m+1}$

ou $v_{k+1} + v_{l+1} < v_m$

e

$$C(k,l,m) = C(l,k,m) = \frac{1}{U(x)Z(x)} \int_{v\,min}^{v\,max} \left[\int_{v'\,min}^{v'\,max} \lambda(v,v')z(v,x)z(v',x)dv' \right] dv \tag{3.35}$$

e onde os limites de integração são definidos por:

$$\begin{aligned} v\,min &= \max(v_k, v_m - v_{l+1}) \\ v\,max &= \min(v_{k+1}, v_{m+1} - v_l) \\ v'\,min &= \max(v_l, v_m - v) \\ v'\,max &= \min(v_{l+1}, v_{m+1} - v) \end{aligned} \tag{3.36}$$

Por último, se representarmos z(v,x) em cada classe de tamanhos por um polinómio de ordem zero (transformando-se a função distribuição de tamanhos numa constante em cada classe de tamanhos):

$$z(v,x) = \frac{\varphi(x)}{v_{k+1} - v_k} \tag{3.37}$$

vem

$$z_k(x) = \int_{v_k}^{v_{k+1}} z(v,x)dv = \varphi_k(x) \tag{3.38}$$

e a substituição da equação (3.37) em (3.34) resulta:

$$\frac{d\varphi_k(x)}{dx} = -\frac{W\eta^*(x)}{\sum_{i=1}^{K}\varepsilon_i\varphi_i(x)}\gamma_k\varphi_k(x) - \frac{1}{U(x)\sum_{i=1}^{K}\varphi_i(x)}\sum_{l=1}^{K}\sum_{m=k}^{K}\alpha(k,l,m)\varphi_k(x)\varphi_l(x) +$$

$$+\frac{1}{2U(x)\sum_{i=1}^{K}\varphi_i(x)}\sum_{l=1}^{k}\sum_{m=1}^{k}\alpha(l,m,k)\varphi_l(x)\varphi_m(x) \tag{3.39}$$

com

$$\varepsilon_i = \frac{4}{\pi}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{1}{v_{i+1}-v_i}\int_{v_i}^{v_{i+1}} v^{2/3}dv \tag{3.40}$$

$$\gamma_k = \frac{1}{v_{k+1}-v_k}\int_{v_k}^{v_{k+1}} \lambda^*(v)dv \tag{3.41}$$

$$\alpha(k,l,m) = \alpha(l,m,k) = 0 \qquad \text{se} \quad v_k + v_l > v_{m+1}$$

$$\text{ou} \quad v_{k+1} + v_{l+1} < v_m$$

$$\alpha(k,l,m) = \alpha(l,m,k) = \int_{v\,min}^{v\,max}\frac{1}{v_{k+1}-v_k}\left[\frac{1}{v_{l+1}-v_l}\int_{v'\,min}^{v'\,max}\lambda(v,v')dv'\right]dv \tag{3.42}$$

A equação (3.39) apresenta-se assim na forma final para ser usada neste estudo. Dado que a representação do número de gotas em cada classe de tamanhos e em cada posição x da banda de dispersão será representada por

um polinómio de ordem zero, o volume das gotas em cada classe, $y_k(x)$, poderá ser conhecido através do volume médio dessa classe:

$$y_k(x) = z_k(x).\bar{v}_k \tag{3.43}$$

com

$$\bar{v}_k = \frac{1}{2}(v_{k+1} + v_k) \tag{3.44}$$

O número total de gotas numa determinada posição x da banda de dispersão definir-se-á por:

$$N(x) = \sum_{k=1}^{K} z_k(x) \tag{3.45}$$

e o volume total da fase dispersa na mesma posição por:

$$Y(x) = \sum_{k=1}^{K} y_k(x) = \sum_{k=1}^{K} \bar{v}_k z_k(x) \tag{3.46}$$

Estaremos então em condições, determinados $z_k(x)$ e $y_k(x)$, de conhecermos a variação da altura da banda de dispersão, H(x), uma vez que, da equação (3.19) vem:

$$H(x) = \frac{Q_d(x)}{WU(x)\eta(x)} = \frac{Y(x)}{WU(x)\eta(x)} \tag{3.47}$$

Achamos oportuno notar que no trabalho de Ruiz(1985) foram tentadas duas outras formas de representar a função de distribuição de tamanhos em cada intervalo: os polinómios de primeiro e segundo grau. Com o polinómio de primeiro grau, resultavam valores negativos de $z_k(x)$ e $y_k(x)$ em algumas classes de tamanhos, nomeadamente naquelas onde o número de gotas era

pequeno; a resolução desse problema implicava a utilização de um método combinado – o recurso ao polinómio de grau zero nas situações em que o polinómio de grau um gerava resultados negativos. Os resultados obtidos com a utilização do polinómio de segunda ordem revelaram diferenças pouco significativas quando comparados com os obtidos com o polinómio de grau zero e com um elevado acréscimo no tempo necessário ao cálculo. Posto isto, e considerando a relativa facilidade no manuseamento do polinómio de grau zero, a autora acabou por preferir a utilização desta aproximação. Dada a qualidade dos resultados apresentados, optámos por seguir a mesma estratégia no nosso trabalho.

Resumamos: o modelo, definido pela equação (3.39), disponibiliza-nos a distribuição do tamanho das gotas ao longo do comprimento do decantador e, subsequentemente, a variação do caudal de fase dispersa e da altura da banda de dispersão na mesma direcção. Os parâmetros desse modelo, i.e.:

- a fracção volumétrica da fase dispersa (*holdup*) $\eta(x)$;
- a fracção superficial da fase dispersa na interface activa, $\eta^*(x)$;
- a velocidade longitudinal das gotas na banda de dispersão, U(x);
- a frequência de coalescência gota–interface, $\lambda^*(v)$;
- a frequência de coalescência gota–gota, $\lambda(v,v')$.

deverão ser conhecidos, sendo que a fracção volumétrica da fase dispersa, a fracção superficial da fase dispersa na interface activa e a velocidade longitudinal das gotas podem ser medidos directamente na instalação experimental. Os dois últimos, descritos pelas equações (3.2) e (3.9), necessitam da determinação dos valores de λ_0^* e λ_0, que devem ser inferidos através da medição de variáveis (tamanhos médios das gotas ao longo da banda de dispersão) e do o uso do próprio modelo do decantador (minimização duma função objectivo que contemple os volumes médios das gotas numa determinada posição x da banda de dispersão e a distribuição de volumes obtida por via numérica).

Esquematicamente:

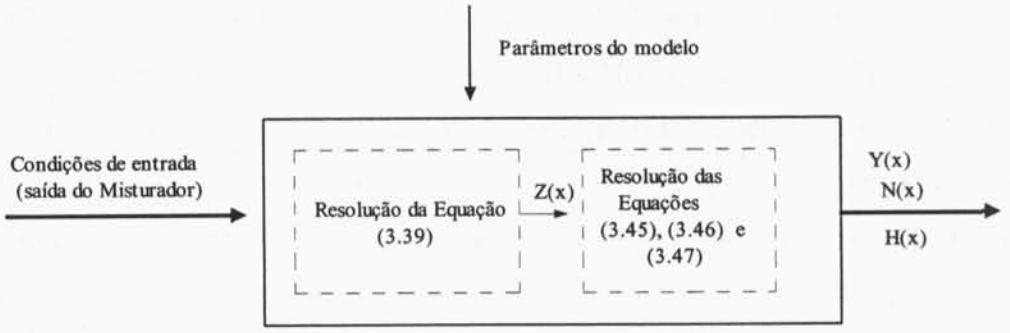


Figura 3.2: Visão genérica do processo de modulação do decantador.

3.4 Resolução do Modelo para o Decantador

A solução da equação (3.39), de facto um sistema de equações integro–diferenciais, pode ser obtida com um dos métodos numéricos disponíveis (Adams Moulton, Runge-Kutta, Euler, etc.). Apesar da utilização do método predictivo-correctivo de Adams-Moulton por parte de Padilla (1996) e Ruiz (1985), optámos pela utilização de métodos de etape simples. Tanto o método de Euler como um método de Runge-Kutta se revelariam, à partida, como apropriados, dado o carácter evidente de valor inicial do problema em mãos. A estimativa inicial do ponto de partida para a integração seria proveniente da alimentação oriunda do misturador, resultante da resolução do modelo de Guimarães (1989). Conhecida a distribuição de tamanhos em x=0, $z_k(0)$, usado o método de Euler e genericamente representado na sua fórmula explícita de integração

$$\left.\frac{d\theta}{dx}\right|_i = \frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{\Delta x} \tag{3.48}$$

a distribuição de tamanhos de uma classe k ao longo do comprimento do decantador virá dada por

$$z_k(x)\big|_{i+1} = \left.\frac{dz_k(x)}{dx}\right|_i . \Delta x + z_k(x)\big|_i \tag{3.49}$$

com $\frac{dz_k(x)}{dx}$, recorde-se, definida pela equação (3.39).

Alternativamente, se usado, por exemplo, um Runge-Kutta de 4ª ordem, a eqaução (3.49) vem substituída por

$$z_k(x)\big|_{i+1} = z_k(x)\big|_i + \frac{1}{6}\left(RK_{1k} + 2RK_{2k} + 2RK_{3k} + RK_{4k}\right)_i \tag{3.50}$$

onde

$$
\begin{aligned}
RK_{1k} &= \Delta x f_k(x_i, z_{i1} \ldots z_{ik}) \\
RK_{2k} &= \Delta x f_k\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, z_{i1} + \frac{RK_{11}}{2}, z_{i2} + \frac{RK_{12}}{2}, \ldots, z_{ik} + \frac{RK_{1k}}{2}\right) \\
RK_{3k} &= \Delta x f_k\left(x_i + \frac{\Delta x}{2}, z_{i1} + \frac{RK_{21}}{2}, z_{i2} + \frac{RK_{22}}{2}, \ldots, z_{ik} + \frac{RK_{2k}}{2}\right) \\
RK_{4k} &= \Delta x f_k(x_i + \Delta x, z_{i1} + RK_{31}, z_{i2} + RK_{32}, \ldots, z_{ik} + RK_{3k}) \\
& k = 1, 2, \ldots, K
\end{aligned}
\qquad (3.51)
$$

e f_k a representar $\left.\frac{dz_k(x)}{dx}\right|_i$.

Esquematizamos em seguida o mecanismo de ajuste do passo de integração. Com ambos os métodos, foi notória a dificuldade de convergência do algoritmo na zona inicial da cunha formada pela banda de dispersão (até aos trinta centímetros, aproximadamente, em todas as condições operatórias). O método de Euler, revelador da maior dificuldade, só conseguiu convergir com passos de integração da ordem de 10^{-6} cm, tornando o cálculo demasiado moroso e revelando passos destituídos de sentido físico. Com o método de Runge-Kutta, a convergência nessa zona era conseguida com passos de integração da ordem de 10^{-4} cm; no entanto, esta facilidade relativa não se traduziu numa melhoria visível do tempo de cálculo, naturalmente devido à maior complexidade do método.

Observada a facilidade com que ambos os métodos convergiam ultrapassada essa região inicial do domínio, introduzimos a possibilidade de aumento do passo de integração no mecanismo de ajuste (no esquema da figura seguinte é representada pela caixa e símbolos a cheio). Os resultados foram os esperados: uma diminuição acentuada do tempo de cálculo – o método de Euler sempre com passos de integração cerca de 100 vezes menores que os requeridos pelo Runge-Kutta, que atingia a convergência com passos da ordem dos 10^{-1} cm em praticamente todo o domínio restante. Todos os resultados que apresentaremos serão provenientes da utilização do método de Runge–Kutta.

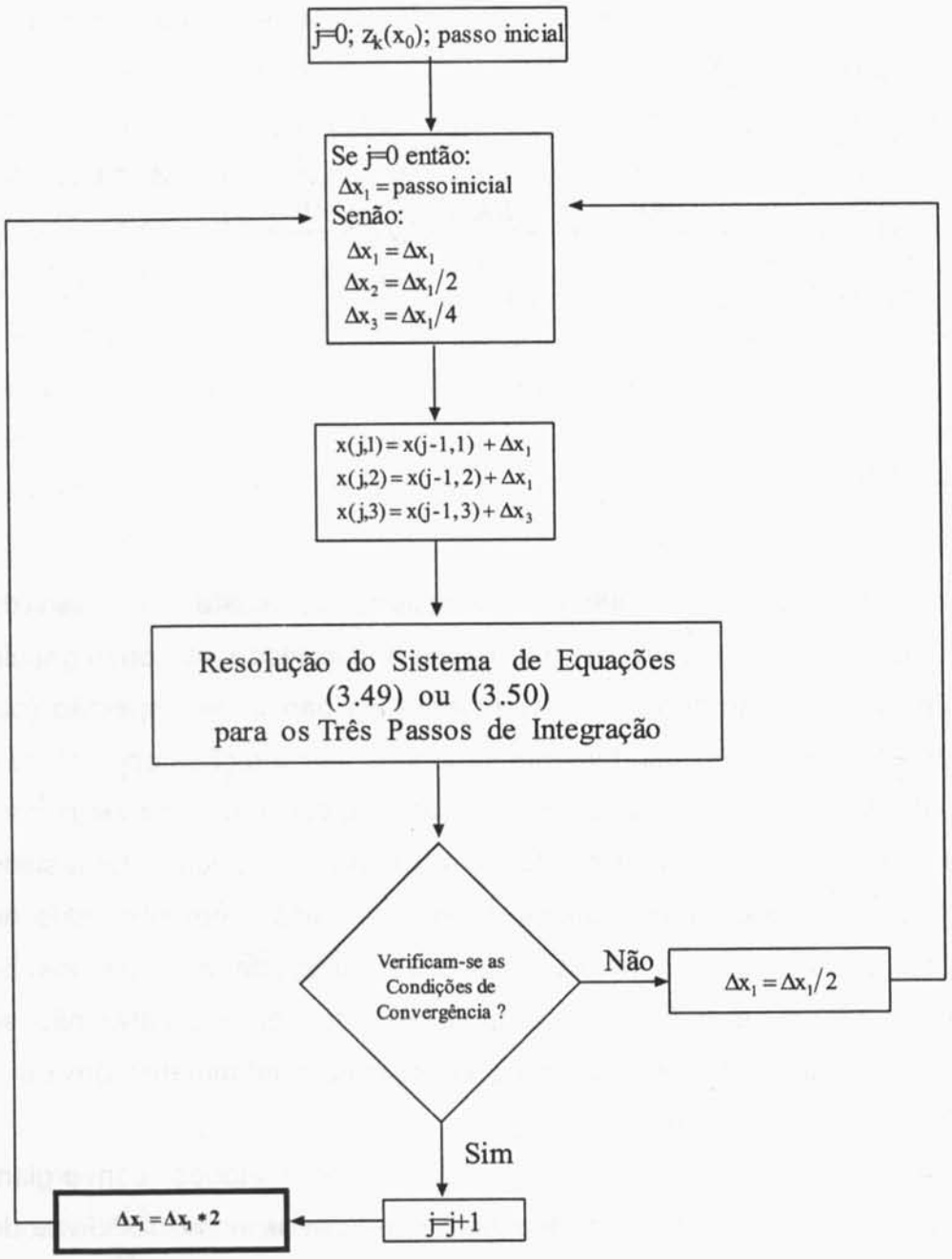


Figura 3.3: Esquematização do controle de passo.

3.5 Algoritmo para a Resolução do Modelo do Decantador

De forma sucinta, o fluxo de informação necessária à simulação do decantador pode decompor-se nos seguintes passos:

- Definição das condições de entrada (caudais das duas fases e caracterização da distribuição de tamanhos da fase dispersa). Aceita-se que sejam iguais às condições de saída do misturador; esta consideração é plausível se a unidade de mistura-decantação estiver concebida de forma a não permitir coalescência significativa das gotas de fase dispersa na ligação entre os dois módulos e a hidrodinâmica da câmara de mistura ser a de um vaso perfeitamente agitado.
- Divisão do domínio de integração das equações de balanço (3.39) num número finito de classes de tamanhos.
- Cálculo dos coeficientes das equações de balanço, definidos pelas equações (3.40), (3.41), e (3.42).
- Definição de um passo de integração inicial para as equações (3.49).
- Resolução das equações (3.49) ao longo do comprimento do decantador com sucessivas alterações do passo de integração até satisfeito o critério de convergência em todo o domínio. O método é aplicado dividindo-se o domínio de integração num número n de subdomínios; após obtenção da convergência no subdomínio i, o algoritmo transporta o cálculo para o subdomínio i+1 até alcançar o subdomínio n, altura em que terá percorrido integralmente o domínio de integração.

No que diz respeito à distribuição de tamanhos da fase dispersa à entrada do decantador, optou-se por seguir o caminho de Ruiz (1985), que a define como uma distribuição LogNormal com função densidade dada por:

$$f(v) = \frac{1}{vc\sqrt{2\pi}} e^{-\left[\ln\left(v/m\right)\right]^2 / 2c^2} \qquad (3.52)$$

onde m representa a média e c o desvio padrão do ln(v).

Necessitando-se dos parâmetros do modelo descritos anteriormente, decidimos testar o algoritmo codificado com os que são definidos por essa autora na publicação referida. Passamos a indicá-los:

- A fracção volumétrica da fase dispersa, ou o *holdup*, é descrito por um modelo empírico:

$$\eta(x) = \eta_0 + \frac{0.7 - \eta_0}{30} x + \text{para } x <= 30 \qquad (3.53)$$

e

$$\eta(x)) = 0.7 \text{ para } x > 30$$

com η_0 a representar o *holdup* à entrada do decantador (x em cm)

- A fracção superficial da fase dispersa na interface activa, η^*, determinada experimentalmente, aparece com o valor unitário e constante:

$$\eta^*(x) = 1.0 \qquad (3.54)$$

- A velocidade longitudinal das gotas, U(x), vem também descrita por um modelo empírico da forma:

$$U(x) = U_0 \frac{\eta_0}{\eta(x)} e^{-cx} \qquad (3.55)$$

com U_0 a representar a velocidade da fase dispersa à entrada do decantador e c um parâmetro empírico com o valor de 0.0006894 para os ensaios efectuados.

- As constantes dos modelos para as frequências de coalescência gota-gota e gota-interface, $\lambda(v,v')$ e $\lambda'(v)$, equações (3.9) e (3.3), determinadas por ajuste ao modelo com um método de optimização numérica, respectivamente λ_0 e λ_0^*, assumem, para os mesmos ensaios, os valores de 0.004 $mm^2\ s^{-1}$ e 0.17 s^{-1}.

Escolhido o método de discretização, o critério de convergência fica definido pela relação

$$\frac{S - S'}{S' - S''} = 2^n \tag{3.56}$$

que, numericamente, é equivalente a

$$2^n - \text{precisão} <= \frac{S - S'}{S' - S''} <= 2^n + \text{precisão} \tag{3.57}$$

onde n representa a ordem do método utilizado; S, S' e S'' são as soluções obtidas com o passo p, p/2 e p/4, respectivamente. O caminho para a solução independente do passo de integração é o esquematizado na figura 3.3, como vimos.

Na figura 3.4 apresentamos a forma como o código do programa se encontra estruturado e na figura 3.5 representamos, de forma esquemática, o algoritmo descrito.

Na secção seguinte, apresentaremos os resultados obtidos com o modelo e algoritmo enunciados, codificados num programa escrito em Visual Basic. Daremos especial atenção à confrontação desses resultados com os obtidos por Ruiz (1985).

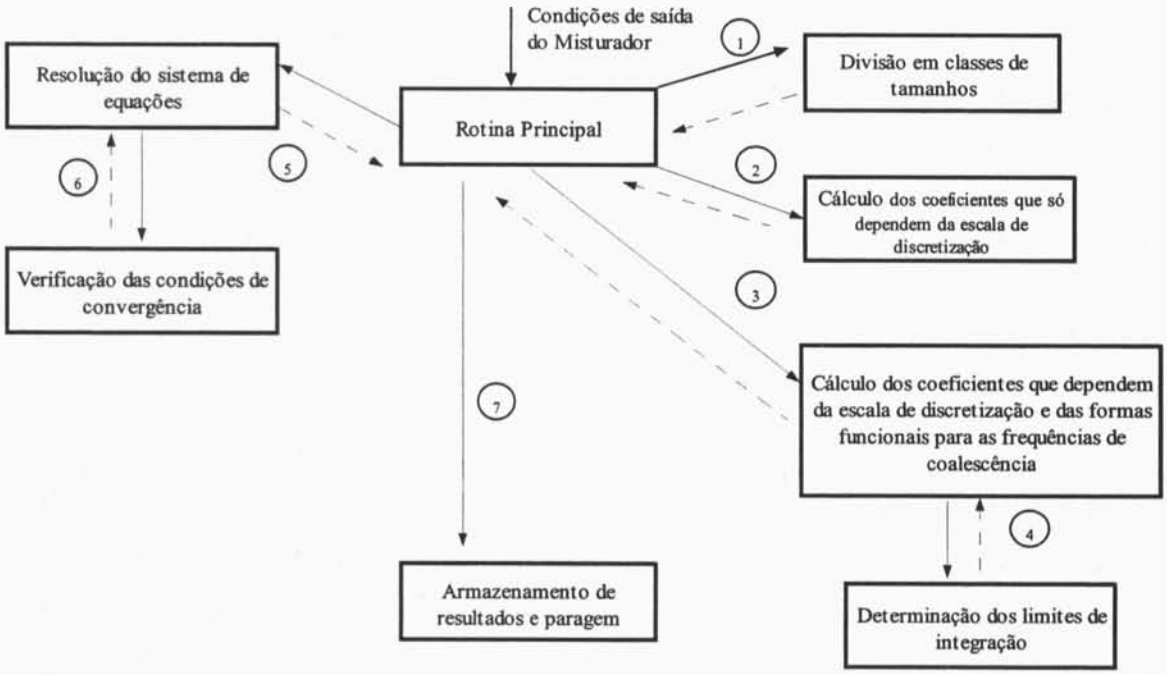


Figura 3.4: Estrutura do módulo simulador do decantador. As circunferências numeradas indicam a ordem de execução das tarefas.

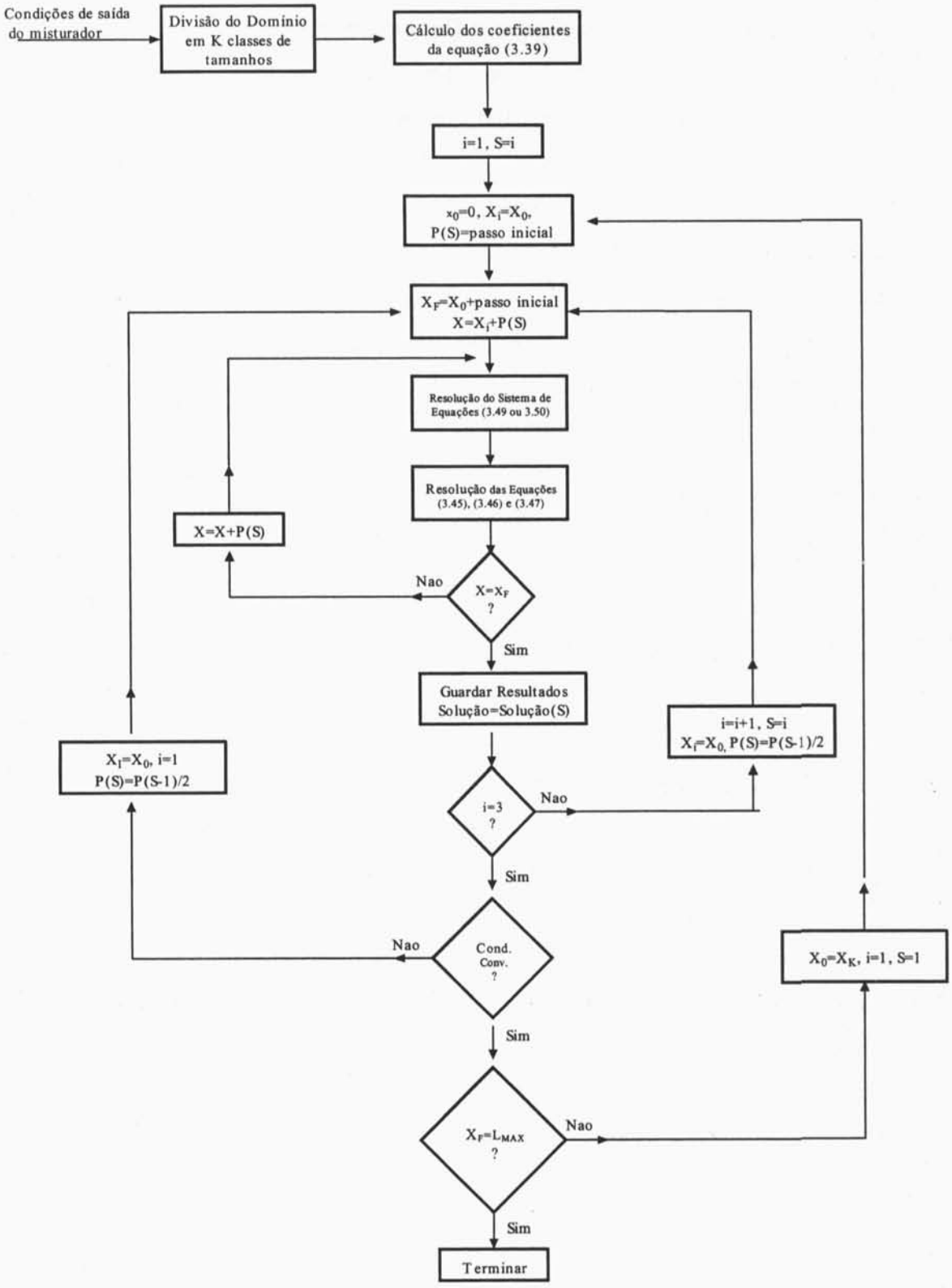


Figura 3.5: Resumo do fluxo de informação para o código do simulador do Decantador.

3.6 Validação do Algoritmo para o Decantador

Escolhido e estruturado em algoritmo o modelo matemático para a descrição do comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão no decantador e transcrita essa estrutura em código informático, surge naturalmente a fase da sua validação; reproduzimos os ensaios numéricos elaborados por Ruiz (1985) e comparámos os resultados com os obtidos pela autora por via experimental e numérica.

A autora fez variar o caudal de fase dispersa, o caudal de fase contínua, a relação entre eles (*holdup*), a velocidade de agitação e a largura do decantador. O domínio de tamanhos foi discretizado em 56 classes, desde o valor mínimo de 0.265 mm^3 ao valor máximo de 92.530 mm^3, com uma razão entre os limites de duas classes vizinhas de 1.3087. As condições operacionais dos sete casos estudados, os limites de cada classe de tamanhos e os parâmetros da distribuição de tamanhos à entrada do decantador para cada ensaio são apresentados em apêndice.

Escolhemos a altura da banda de dispersão e o volume médio das gotas ao longo do decantador para realizar o confronto entre os valores obtidos pelo novo algoritmo e os publicados. Nas figuras 3.6 a 3.19, e tal como fizemos em Pinto *et al.* (2001 a) e Pinto *et al.* (2001 b), apresentamos os resultados obtidos. O comprimento máximo da banda de dispersão foi entendido como o lugar em que a sua espessura é igual ou inferior ao diâmetro médio das gotas da fase dispersa. Abaixo de cada figura, e quando apropriado, indicamos os valores do comprimento máximo da banda de dispersão; apresentamos ainda uma tabela com os valores constantes da figura e o desvio verificado em cada ponto entre os resultados provenientes do nosso algoritmo e os valores publicados, experimentais e numéricos, bem como o desvio global das curvas. Para a variação da altura da banda de dispersão, o valor do desvio entre os resultados em cada ponto, ds, foi avaliado por:

$$ds = \sqrt{\left(\frac{\overline{val_i} - val_i}{\overline{val_i}}\right)^2} \qquad (3.58)$$

com $\overline{val_i}$ a representar o valor da grandeza determinada experimentalmente (no caso do volume médio das gotas, corresponde ao valor médio obtido nos ensaios) e val_i o valor da grandeza calculada. O valor do desvio global do conjunto de valores medidos ao longo do comprimento da banda de dispersão foi determinado por

$$\sum ds / NP - 1 \tag{3.59}$$

com NP a significar o número de pontos da banda de dispersão em que se efectuaram as medidas.

Relativamente à variação do volume médio das gotas, optámos por nos inserirmos na estratégia de validação dos resultados da autora, comparando também, e da mesma forma, os nossos valores numéricos com os seus valores experimentais. A autora utilizou uma análise de variância para testar a hipótese de o modelo prever satisfatoriamente o crescimento do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão, recorrendo ao teste F: se a condição

$$\frac{S_r^2}{S_e^2} > F_{1-\alpha}(\upsilon_1, \upsilon_2) \tag{3.60}$$

se verificasse, o modelo seria considerado inadequado. O nível de significado usado foi de 90%, com υ_2 igual a 39 graus de liberdade. Na desigualdade ((3.60), S_r^2 é o quadrado médio dos desvios e S_e^2 o erro médio quadrático, definidos pelas equações

$$S_r^2 = \sum_{i=1}^{NP} \frac{P_i \left(\frac{\bar{v}_i - v_i}{\bar{v}_i} \right)^2}{NP - 1} \tag{3.61}$$

$$S_e^2 = \sum_{i=1}^{NP} \frac{\sum_{J=1}^{P_i} \left(\frac{v_{ij} - \bar{v}_i}{\bar{v}_i} \right)^2}{\sum_{I=1}^{NP} P_i - NP} \tag{3.62}$$

Nas tabelas que se seguem às figuras 3.13 a 3.19, apresentamos os valores da razão $\frac{S_r^2}{S_e^2}$, bem como os valores de $F_{1-\alpha}(\upsilon_1,\upsilon_2)$ e os graus de liberdade respeitantes a cada ensaio, obtidos pela autora e com a utilização do nosso algoritmo.

A partir de agora, e para facilidade de exposição, passaremos a designar com as siglas MD os resultados obtidos com o presente algoritmo.

Como se pode observar nas tabelas apresentadas, a variação longitudinal da altura da banda de dispersão, determinada pelo novo algoritmo, é quantitativamente equivalente à simulada pela autora e, como tal, com o mesmo nível de aproximação aos resultados experimentais. De facto, em cada experiência, tanto os desvios máximos dos valores numéricos relativamente aos experimentais como os desvios mínimos são da mesma ordem de grandeza, sucedendo-se os casos em que um algoritmo e o outro apresentam melhores valores. Além disso, não se constata existir uma zona da banda na qual se possa escolher em todas as experiências os resultados de um dos códigos; não existe pois um comportamento "vicioso" de um dos algoritmos. Os valores obtidos para os desvios globais das curvas numéricas revelam a equivalência prática entre os códigos. Importante, pelo reflexo que tem numa situação de projecto, é a concordância nos valores do comprimento máximo da banda.

Uma concordância equivalente é encontrada nos valores do volume médio das gotas ao longo da banda. Em todos os ensaios efectuados, e tal como no código de Ruiz (1985), o valor da razão $\frac{S_r^2}{S_e^2}$ é inferior ao de $F_{0.90}(\upsilon_1,39)$. Também aqui, não se evidencia uma melhor performance de um dos algoritmos, alternando-se as condições de melhor desempenho de um e de outro.

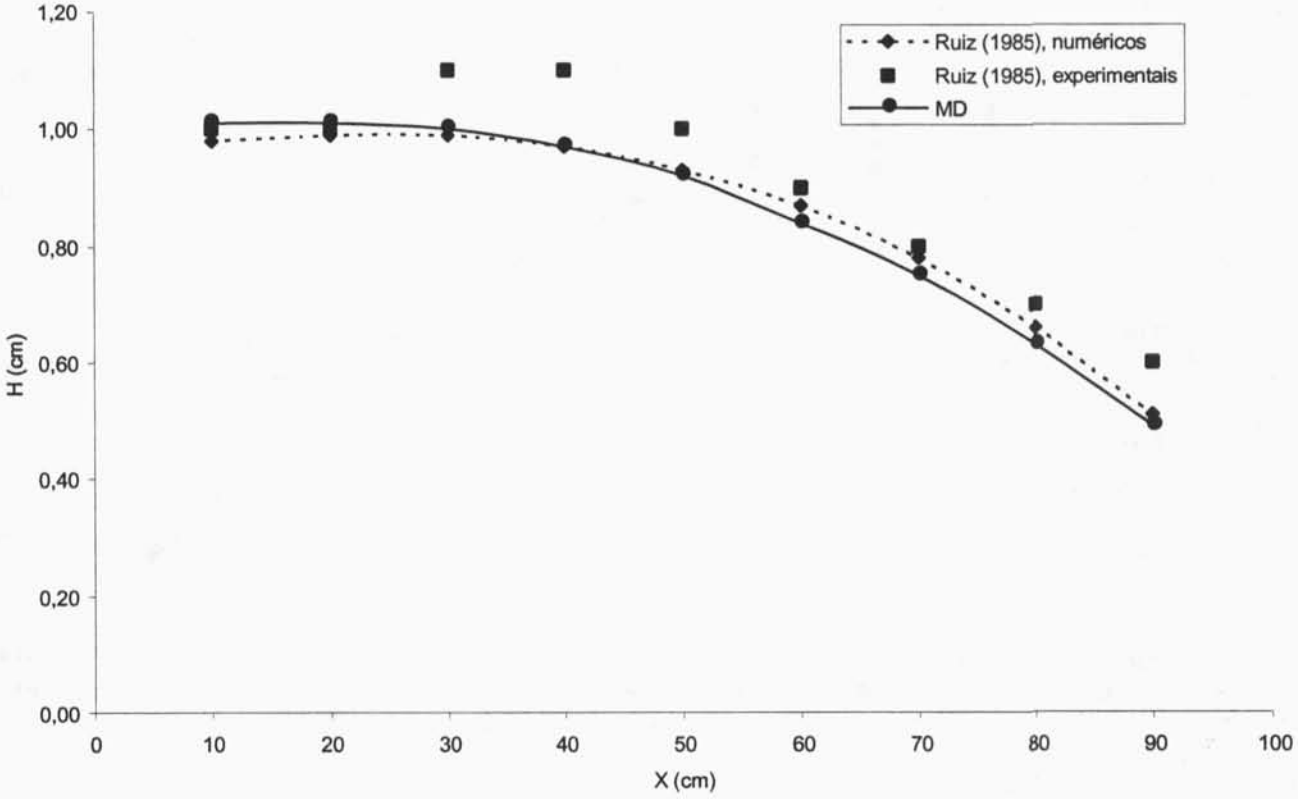


Figura 3.6: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 1 (caudal de fase dispersa = 1.20 l/min, caudal de fase contínua = 1.20 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm).

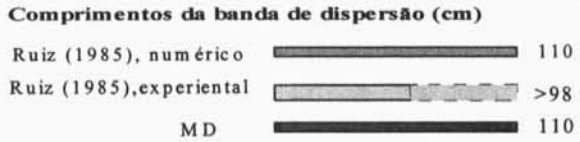


Tabela 3.1: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 1.

$\Sigma ds/NP-1$	Ruiz, Num: 0,07	MD : 0,09		ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,98	1,0	1,01	0,03	0,01	0,02
20	0,99	1,0	1,01	0,02	0,01	0,01
30	0,99	1,1	1,00	0,01	0,09	0,10
40	0,97	1,1	0,97	0,00	0,12	0,12
50	0,93	1,0	0,92	0,01	0,08	0,07
60	0,87	0,9	0,84	0,03	0,07	0,03
70	0,78	0,8	0,75	0,04	0,06	0,03
80	0,66	0,7	0,63	0,05	0,10	0,06
90	0,51	0,6	0,49	0,04	0,18	0,15

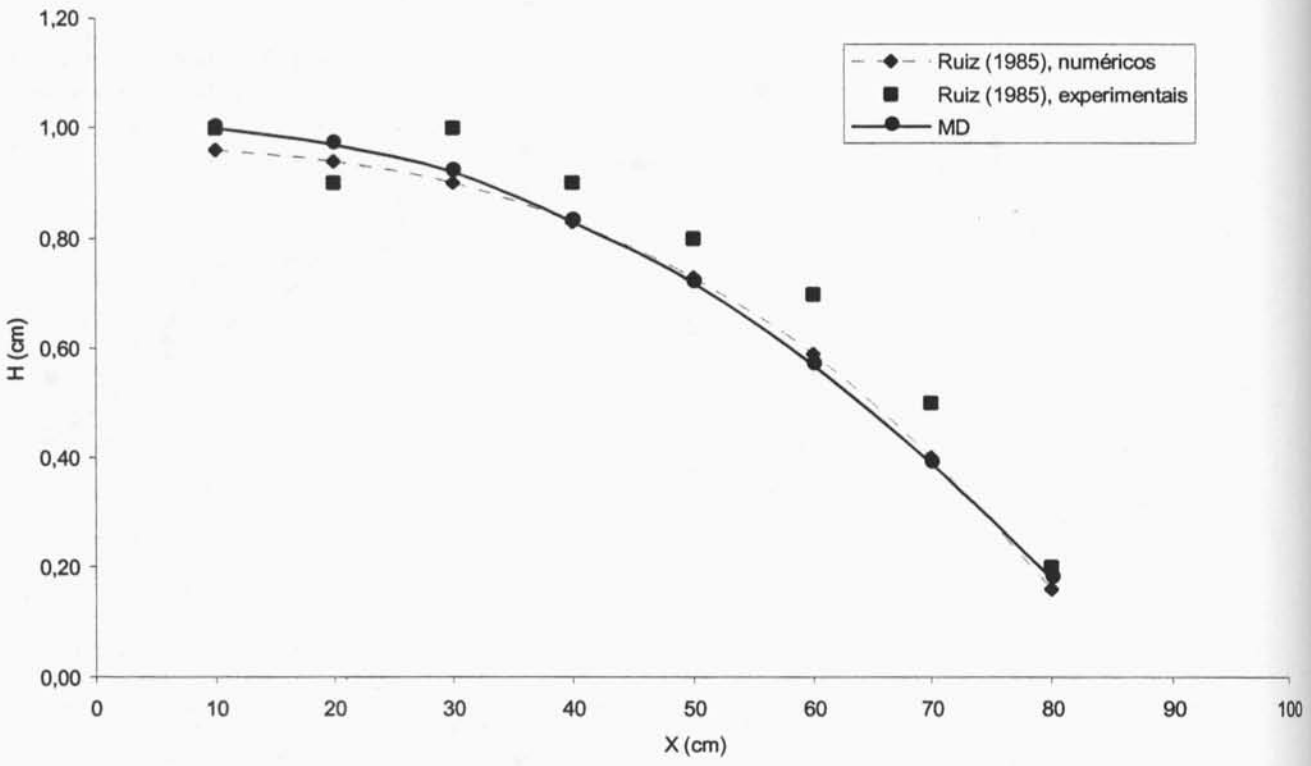


Figura 3.7: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 2 (caudal de fase dispersa = 0.88 l/min, caudal de fase contínua = 1.50 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm).

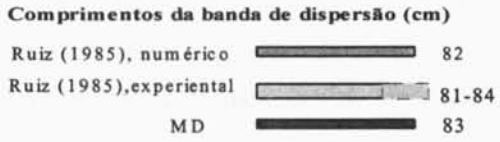


Tabela 3.2: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 2.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,13 MD : 0,12				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,96	1,0	1,00	0,04	0,00	0,04
20	0,94	0,9	0,97	0,03	0,08	0,04
30	0,90	1,0	0,92	0,02	0,08	0,10
40	0,83	0,9	0,83	0,00	0,08	0,08
50	0,73	0,8	0,72	0,01	0,10	0,09
60	0,59	0,7	0,57	0,03	0,19	0,16
70	0,40	0,5	0,39	0,03	0,22	0,20
80	0,16	0,2	0,18	0,13	0,10	0,20

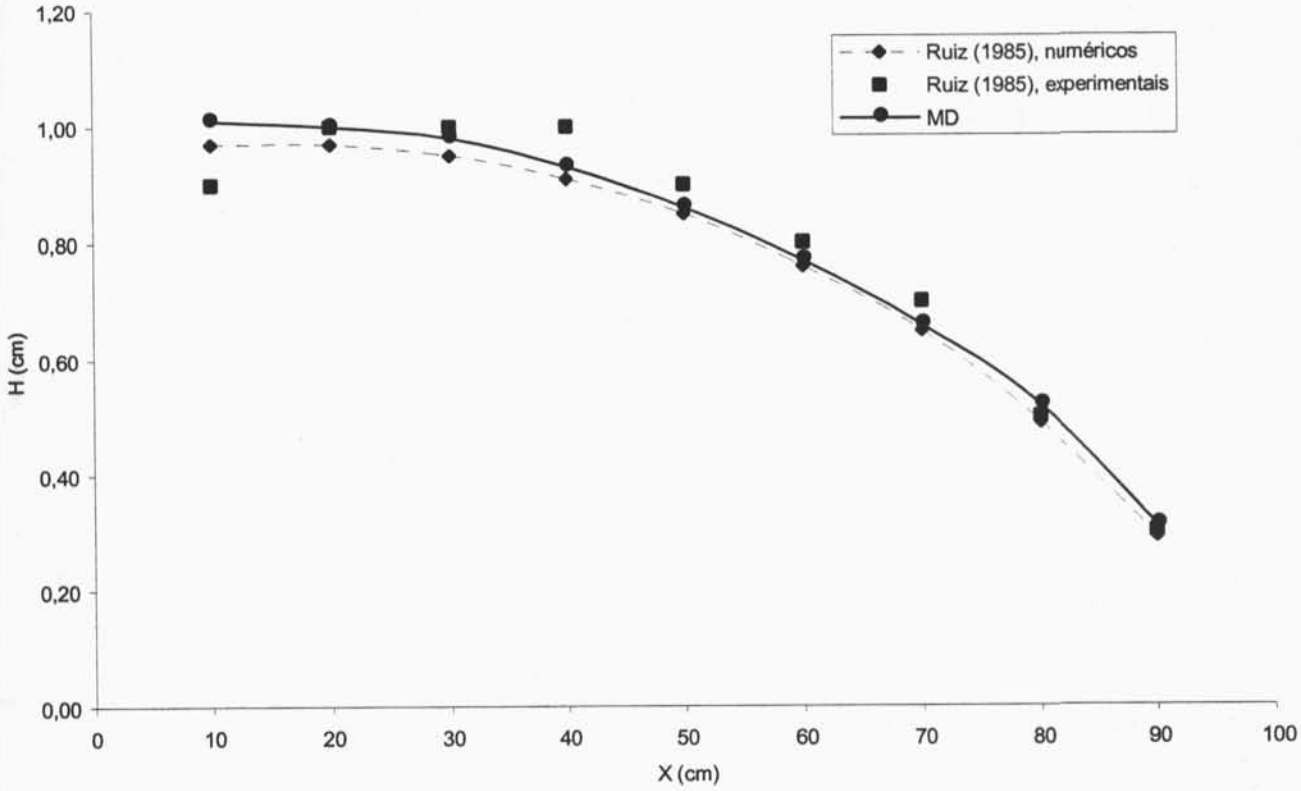


Figura 3.8: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 3 (caudal de fase dispersa = 1.10 l/min, caudal de fase contínua = 1.10 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm).

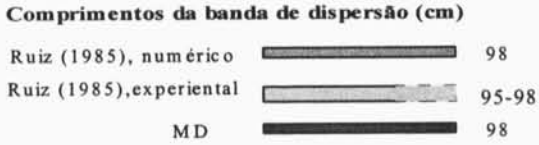


Tabela 3.3: Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 3.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,06 MD : 0,05				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	0,9	1,00	0,04	0,12	0,08
20	0,97	1,0	1,00	0,03	0,00	0,03
30	0,95	1,0	0,98	0,03	0,02	0,05
40	0,91	1,0	0,93	0,02	0,07	0,09
50	0,85	0,9	0,86	0,01	0,04	0,06
60	0,76	0,8	0,77	0,01	0,04	0,05
70	0,65	0,7	0,66	0,02	0,06	0,07
80	0,49	0,5	0,52	0,06	0,04	0,02
90	0,29	0,3	0,31	0,07	0,03	0,03

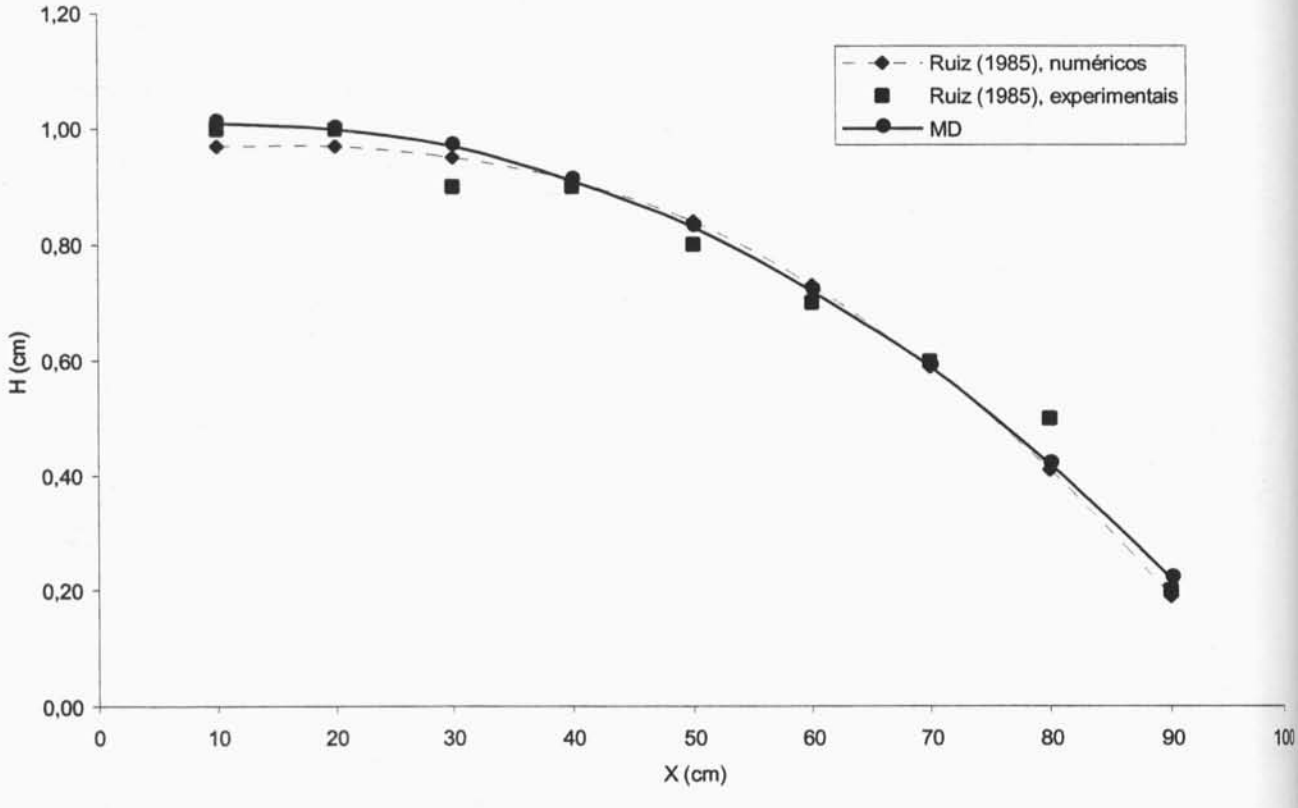


Figura 3.9: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 4 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 20 cm).

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Ruiz (1985), numérico	93
Ruiz (1985),experiental	92-94
MD	94

Tabela 3.4 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 4.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,06 MD : 0,05				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	1,0	1,00	0,04	0,01	0,03
20	0,97	1,0	1,00	0,03	0,00	0,03
30	0,95	0,9	0,97	0,02	0,08	0,06
40	0,91	0,9	0,91	0,00	0,01	0,01
50	0,84	0,8	0,83	0,01	0,04	0,05
60	0,73	0,7	0,72	0,01	0,03	0,04
70	0,59	0,6	0,59	0,00	0,02	0,02
80	0,41	0,5	0,42	0,02	0,16	0,18
90	0,19	0,2	0,22	0,16	0,10	0,05

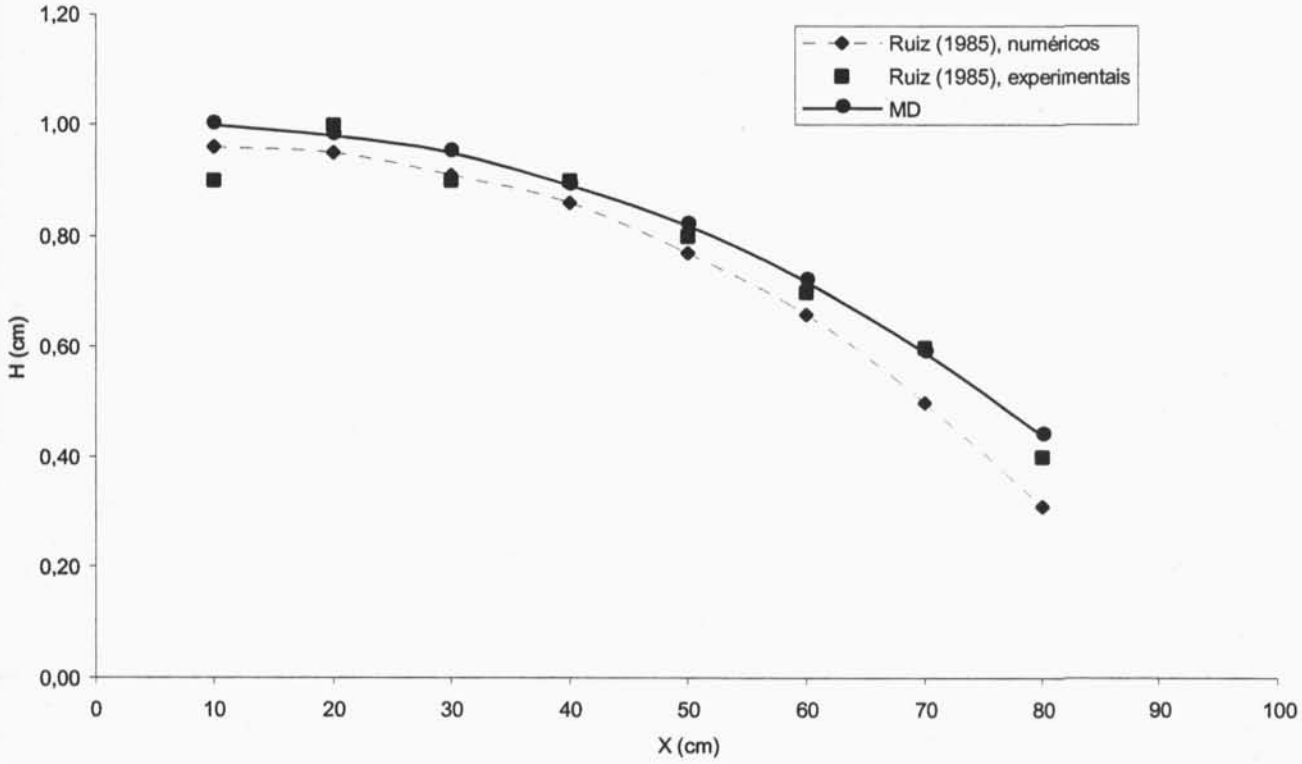


Figura 3.10: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 5 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 285 rpm e largura do decantador = 20 cm).

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Ruiz (1985), numérico	89
Ruiz (1985),experiental	89-93
MD	93

Tabela 3.5 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 5.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,09 MD : 0,05				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,96	0,9	1,00	0,04	0,11	0,07
20	0,95	1,0	0,98	0,03	0,02	0,05
30	0,91	0,9	0,95	0,04	0,06	0,01
40	0,86	0,9	0,89	0,03	0,01	0,04
50	0,77	0,8	0,82	0,06	0,02	0,04
60	0,66	0,7	0,72	0,09	0,03	0,06
70	0,50	0,6	0,59	0,18	0,02	0,17
80	0,31	0,4	0,44	0,42	0,10	0,23

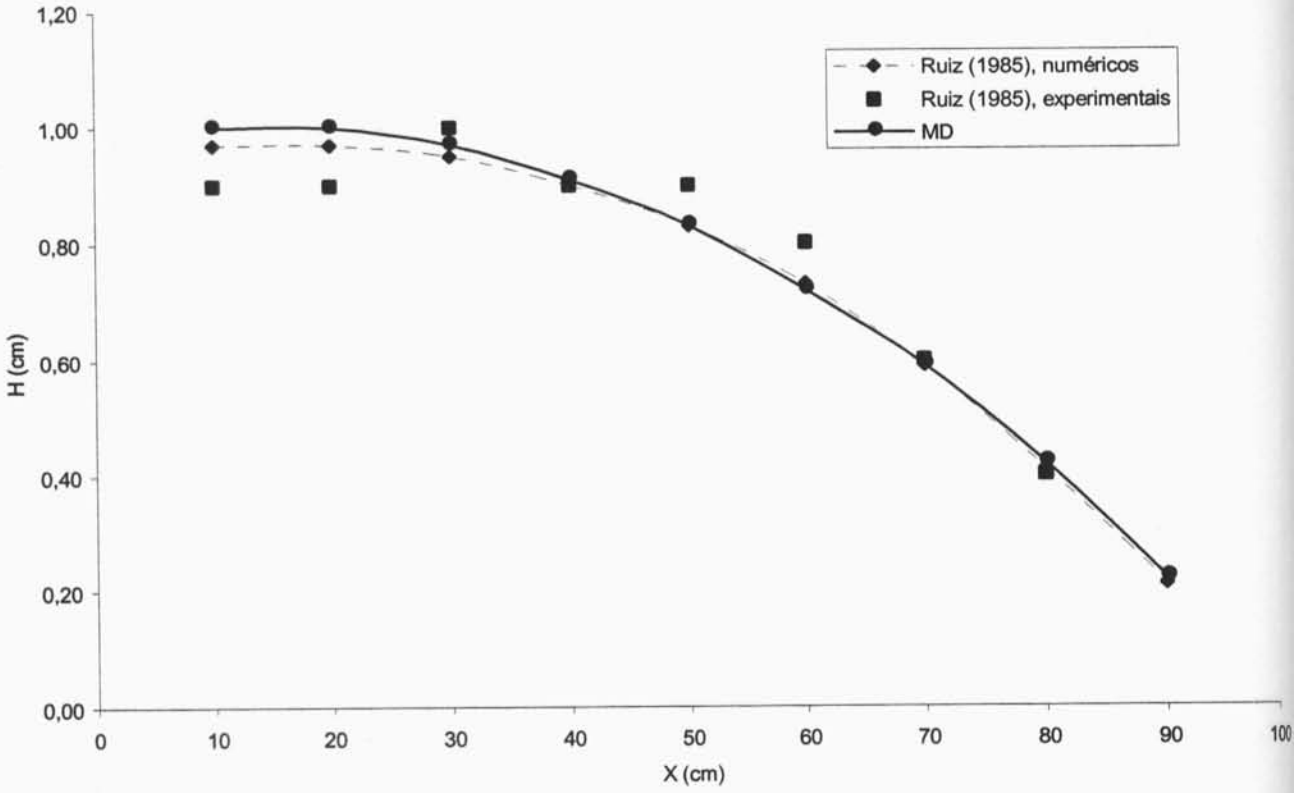


Figura 3.11: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 6 (caudal de fase dispersa = 0.50 l/min, caudal de fase contínua = 0.50 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 10 cm).

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Ruiz (1985), numérico		93
Ruiz (1985),experiental		84-88
MD		93

Tabela 3.6 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 6.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,06 MD : 0,07				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	0,9	1,00	0,03	0,11	0,08
20	0,97	0,9	1,00	0,03	0,11	0,08
30	0,95	1,0	0,97	0,02	0,03	0,05
40	0,90	0,9	0,91	0,01	0,01	0,00
50	0,83	0,9	0,83	0,00	0,08	0,08
60	0,.73	0,8	0,72	0,01	0,10	0,09
70	0,59	0,6	0,59	0,00	0,02	0,02
80	0,41	0,4	0,42	0,02	0,05	0,02
90	0,21		0,22	0,05		

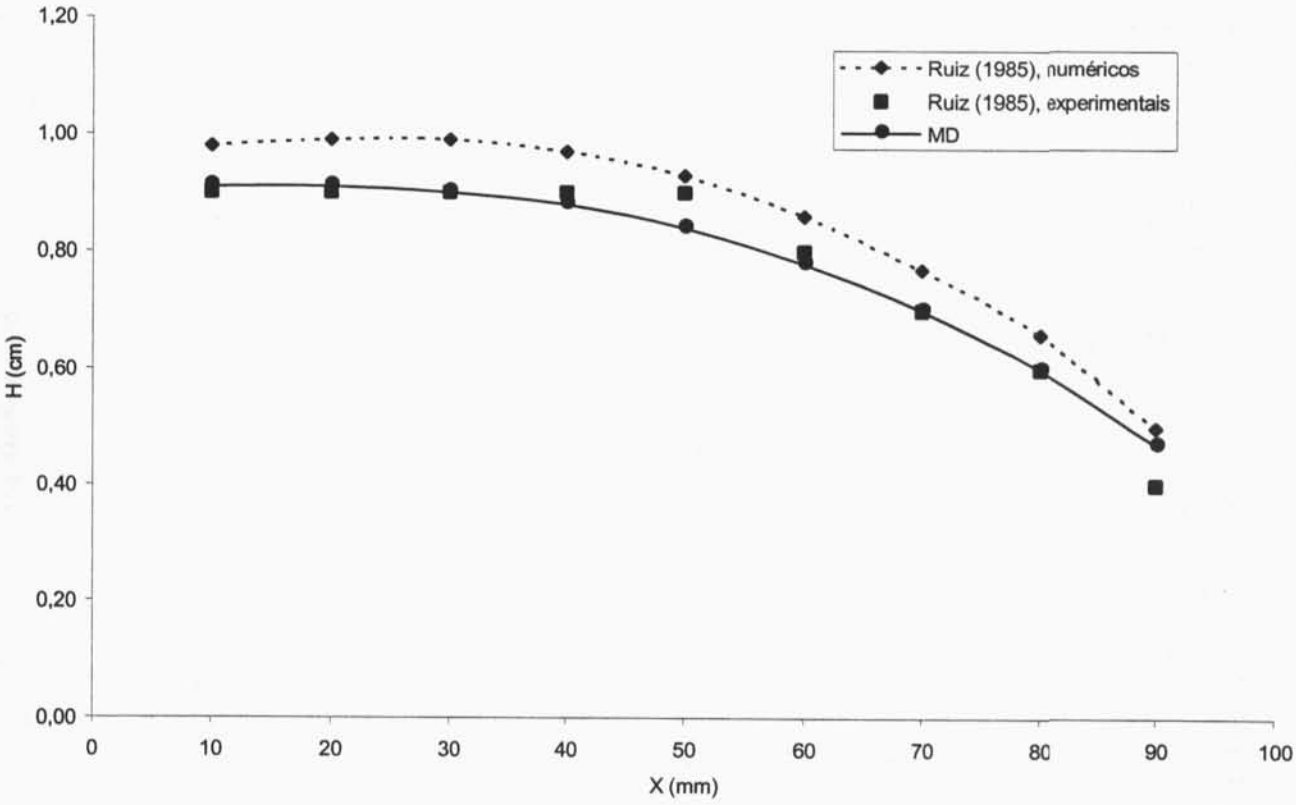


Figura 3.12: Variação da espessura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 7 (caudal de fase dispersa = 0.50 l/min, caudal de fase contínua = 0.50 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 10 cm).

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Ruiz (1985), numérico	109
Ruiz (1985),experiental	90-94
MD	109

Tabela 3.7 Variação da altura da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 7.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,12 MD : 0,04				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,98	0,9	0,91	0,07	0,01	0,09
20	0,99	0,9	0,91	0,08	0,01	0,10
30	0,99	0,9	0,90	0,09	0,00	0,10
40	0,97	0,9	0,88	0,09	0,02	0,08
50	0,93	0,9	0,84	0,10	0,07	0,03
60	0,86	0,8	0,78	0,09	0,03	0,07
70	0,77	0,7	0,70	0,09	0,00	0,10
80	0,66	0,6	0,60	0,09	0,00	0,10
90	0,50	0,4	0,47	0,06	0,18	0,25

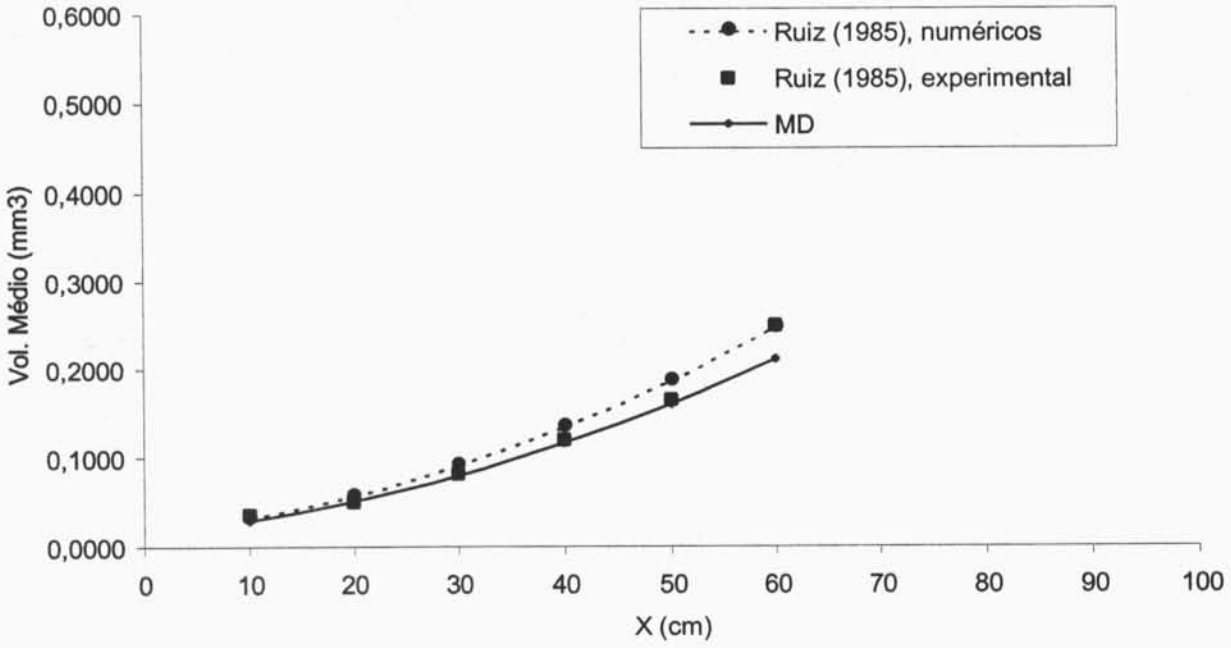


Figura 3.13: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 1 (caudal de fase dispersa =1.20 l/min, caudal de fase contínua = 1.20 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantado = 20 cm).

Tabela 3.8: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 1.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 1.093 MD : 1.048	$F_{0,90}(5,39)$:	2.002	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0307	0,0355	0,0285	0,0717	0,1972	0,1564
20	0,0561	0,0499	0,0504	0,1016	0,0110	0,1114
30	0,0905	0,0811	0,0796	0,1204	0,0179	0,1044
40	0,1340	0,1194	0,1160	0,1343	0,0285	0,1090
50	0,1860	0,1650	0,1600	0,1398	0,0303	0,1129
60	0,2470	0,2495	0,2110	0,1457	0,1543	0,0101

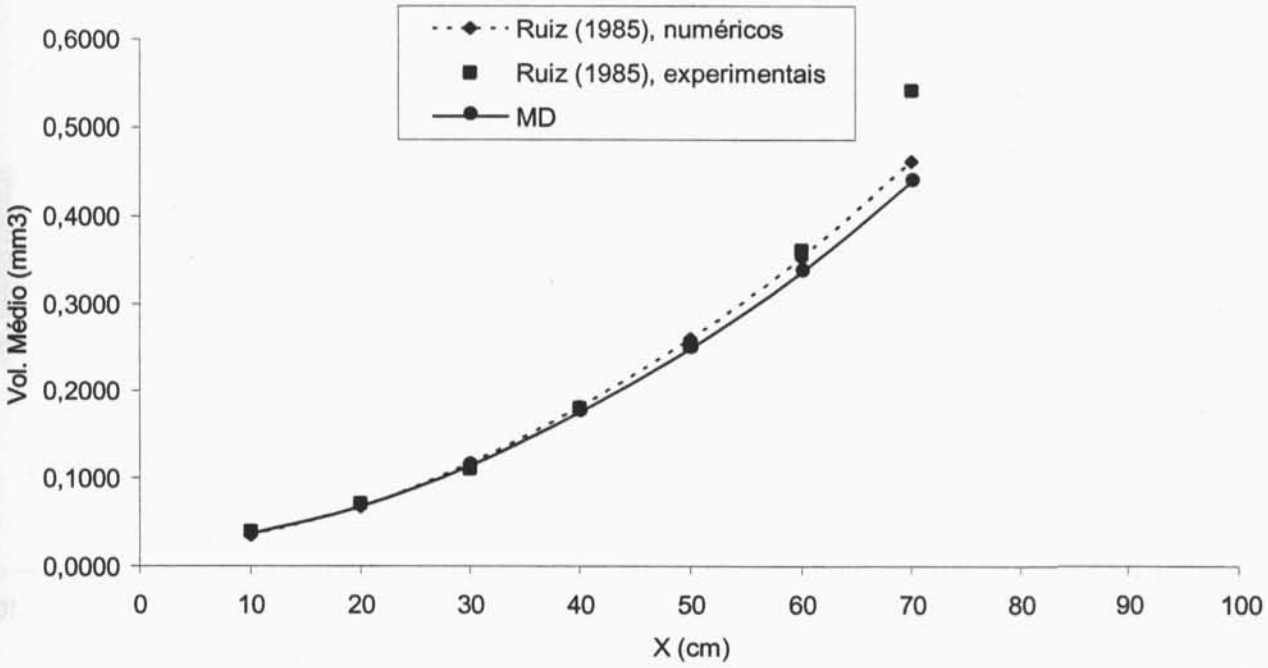


Figura 3.14: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 2 (caudal de fase dispersa = 0.88 l/min, caudal de fase contínua = 1.5 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador =20 cm).

Tabela 3.9: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 2.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 0.336 MD : 0.170	$F_{0.90}(5,39)$:	1.932	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0352	0,0394	0,0363	0,0312	0,0776	0,1179
20	0,0680	0,0709	0,0677	0,0043	0,0443	0,0419
30	0,1170	0,1105	0,1138	0,0276	0,0296	0,0556
40	0,1820	0,1805	0,1754	0,0364	0,0284	0,0082
50	0,2600	0,2530	0,2486	0,0437	0,0172	0,0269
60	0,3530	0,3620	0,3363	0,0472	0,0709	0,0255
70	0,4620	0,5420	0,4385	0,0510	0,1911	0,1732

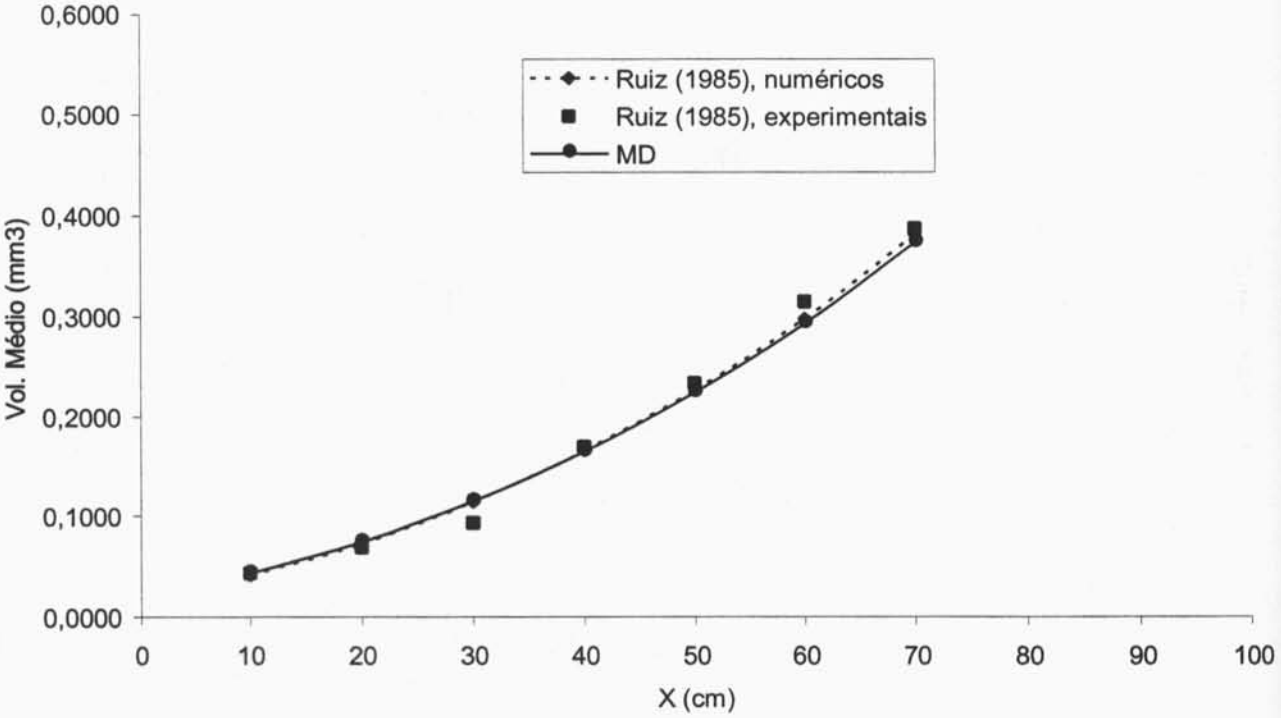


Figura 3.15: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 3 (caudal de fase dispersa = 1.10 l/min, caudal de fase contínua = 1.10 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 20 cm).

Tabela 3.10: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 3.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 0.684 MD : 1.362	$F_{0.90(5,39)}$:	1.932	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0413	0,0435	0,0434	0,0516	0,0005	0,0521
20	0,0725	0,0690	0,0744	0,0265	0,0793	0,0490
30	0,1140	0,0932	0,1147	0,0060	0,2305	0,1825
40	0,1660	0,1695	0,1647	0,0078	0,0283	0,0211
50	0,2270	0,2340	0,2245	0,0110	0,0406	0,0308
60	0,2980	0,3150	0,2928	0,0174	0,0705	0,0570
70	0,3810	0,3870	0,3733	0,0202	0,0353	0,0157

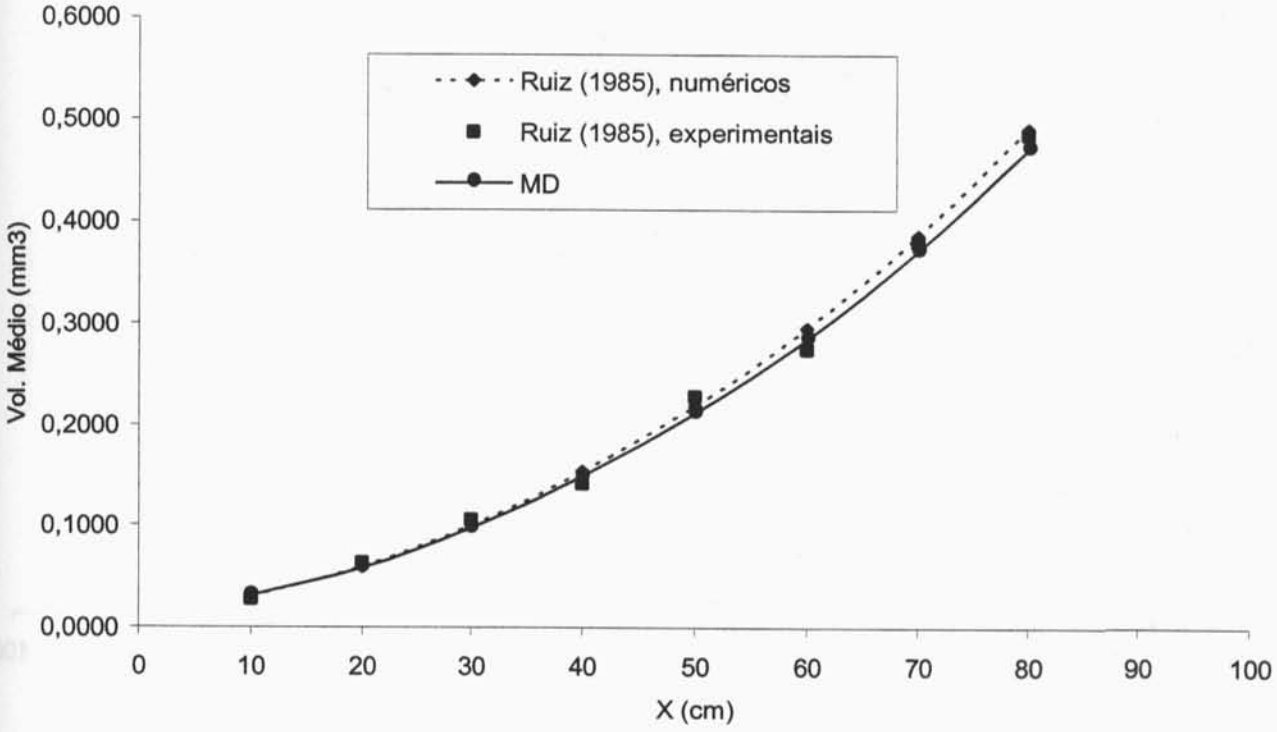


Figura 3.16: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 4 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 475 rpm e largura do decantador = 20 cm).

Tabela 3.11: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 4.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 0.336 MD : 0.401	$F_{0.90(5,39)}$:	1.878	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0298	0,0275	0,0306	0,0252	0,1109	0,0772
20	0,0592	0,0630	0,0586	0,0110	0,0706	0,0642
30	0,1000	0,1059	0,0974	0,0257	0,0799	0,0590
40	0,1540	0,1420	0,1492	0,0309	0,0510	0,0779
50	0,2190	0,2290	0,2119	0,0322	0,0745	0,0457
60	0,2960	0,2755	0,2856	0,0353	0,0365	0,0693
70	0,3860	0,3810	0,3717	0,0370	0,0243	0,0130
80	0,4910	0,4860	0,4715	0,0397	0,0298	0,0102

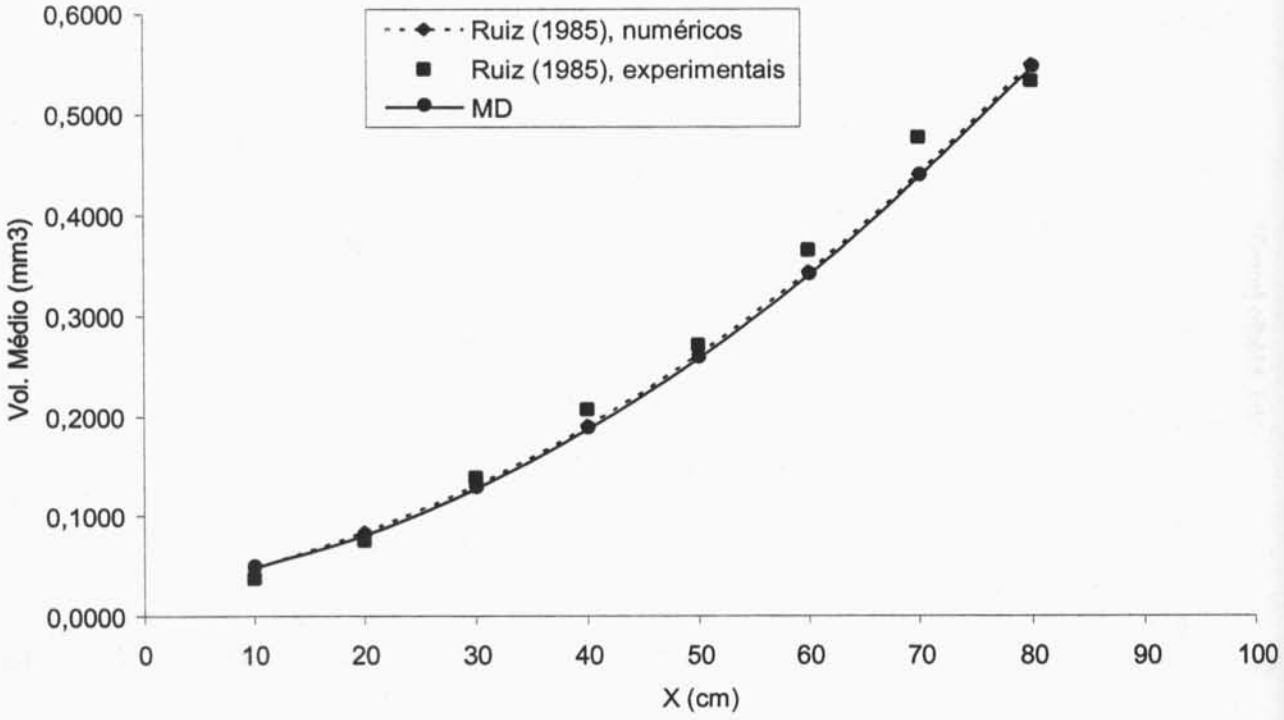


Figura 3.17: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 5 (caudal de fase dispersa = 1.00 l/min, caudal de fase contínua = 1.00 l/min, velocidade de agitação = 285 rpm e largura do decantador = 20 cm).

Tabela 3.12: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 5.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 1.138 MD : 1.251	$F_{0.90}(5,39)$:	1.878	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0477	0,0378	0,0480	0,0063	0,2698	0,2075
20	0,0837	0,0756	0,0800	0,0442	0,0589	0,0974
30	0,1310	0,1385	0,1270	0,0305	0,0830	0,0573
40	0,1910	0,2075	0,1870	0,0209	0,0988	0,0864
50	0,2620	0,2715	0,2580	0,0153	0,0497	0,0363
60	0,3440	0,3655	0,3400	0,0116	0,0698	0,0625
70	0,4400	0,4775	0,4370	0,0068	0,0848	0,0852
80	0,5500	0,5340	0,5460	0,0073	0,0225	0,0291

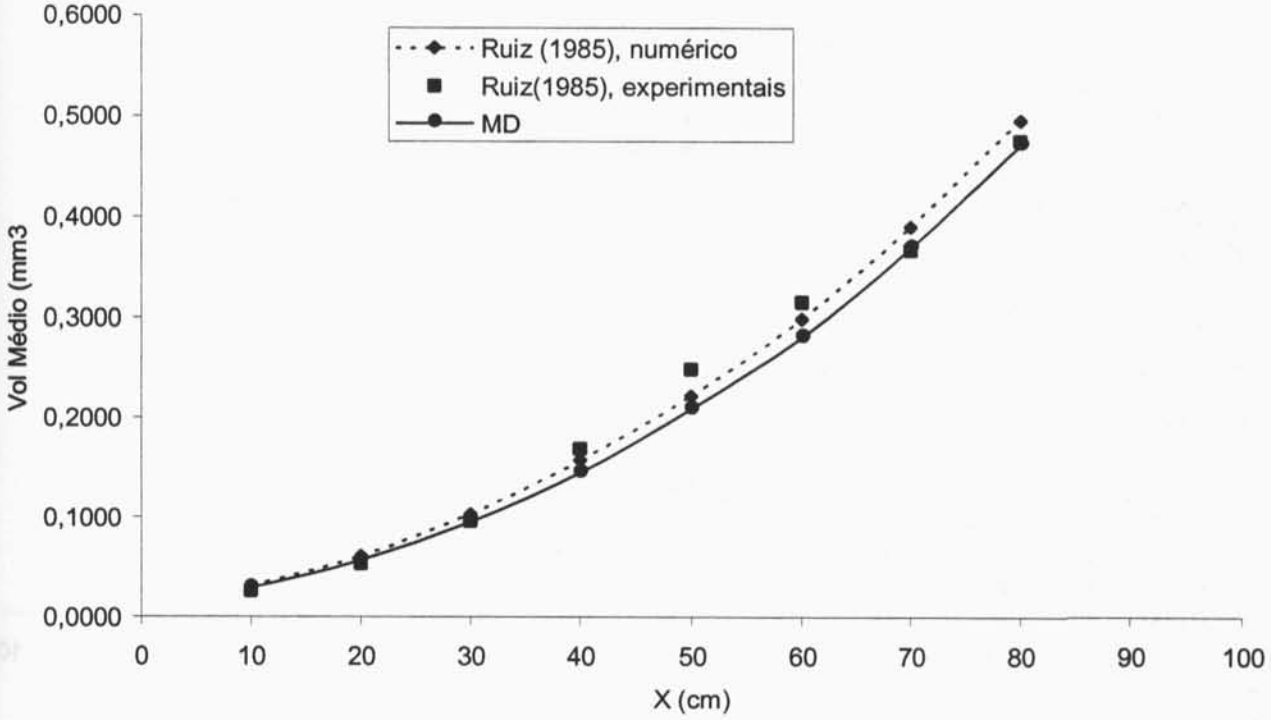


Figura 3.18: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 6 (caudal de fase dispersa = 0.50 l/min, caudal de fase contínua = 0.50 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador = 10 cm)

Tabela 3.13: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 6.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 0.672 MD : 0.729	$F_{0.90(5,39)}$:	1.878	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0308	0,0255	0,0286	0,0700	0,1233	0,1721
20	0,0608	0,0527	0,0565	0,0700	0,0729	0,1332
30	0,1030	0,0958	0,0948	0,0800	0,0109	0,0699
40	0,1570	0,1685	0,1444	0,0803	0,1430	0,0732
50	0,2220	0,2490	0,2087	0,0600	0,1619	0,1216
60	0,2990	0,3150	0,2808	0,0610	0,1087	0,0535
70	0,3900	0,3670	0,3689	0,0541	0,0051	0,0590
80	0,4960	0,4755	0,4707	0,0510	0,0101	0,0413

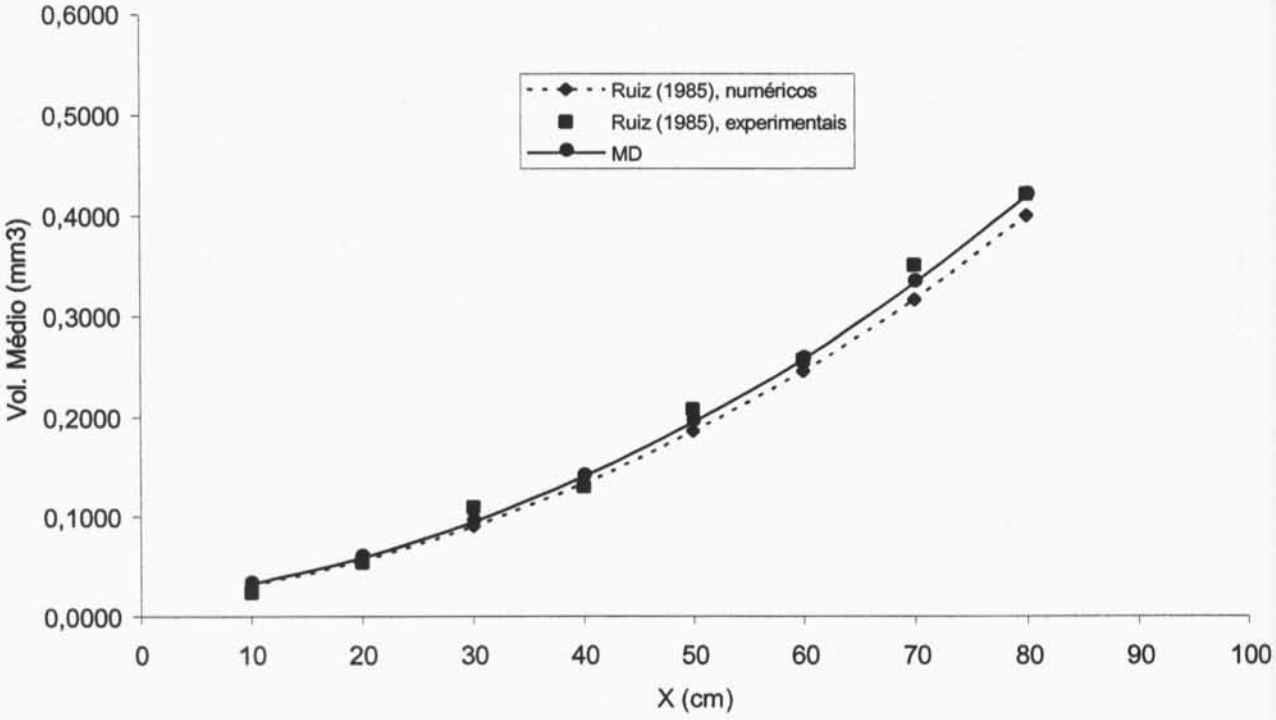


Figura 3.19: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Condições do ensaio nº 7 (caudal de fase dispersa = 0.60 l/min, caudal de fase contínua = 0.60 l/min, velocidade de agitação = 360 rpm e largura do decantador =10 cm).

Tabela 3.14: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os publicados – condições do ensaio nº 7.

$\frac{S_r^2}{S_e^2}$:	Ruiz: 1.591 MD : 1.312	$F_{0,90}(5,39)$:	1.878	ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (mm^3)	Ruiz Exp. (mm^3)	MD (mm^3)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,0308	0,0237	0,0303	0,0487	0,3658	0,2321
20	0,0562	0,0539	0,0590	0,0498	0,0946	0,0409
30	0,0904	0,1095	0,0950	0,0510	0,1323	0,2113
40	0,1340	0,1300	0,1404	0,0478	0,0800	0,0299
50	0,1860	0,2080	0,1953	0,0498	0,0612	0,1183
60	0,2460	0,2570	0,2580	0,0488	0,0039	0,0447
70	0,3170	0,3510	0,3329	0,0502	0,0516	0,1073
80	0,4000	0,4210	0,4196	0,0490	0,0033	0,0525

Importante constatação do estudo da autora referida é o facto de a variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão ser sistematicamente dependente quer da variância, quer do volume médio da distribuição de tamanhos imposta à entrada do decantador. O comprimento total da banda, no entanto, apresenta variações suficientemente pequenas para ser possível a utilização do modelo em trabalho de projecto. No entanto, um algoritmo que represente conjuntamente a etapa de mistura das fases, com a consequente dispersão de uma na outra, e a etapa da sua separação, além de superar a exigência da imposição da distribuição de tamanhos à entrada do decantador, será a única forma de espelhar realisticamente o processo unitário.

Na secção seguinte focaremos a nossa atenção na câmara de mistura para, mais tarde, procedermos ao acoplamento dos dois modelos e assim obtermos o algoritmo global.

Cremos, no entanto, existirem melhoramentos ao nível da formulação do modelo do decantador que poderão, no futuro, ser implementados no algoritmo, nomeadamente uma perspectiva de abordagem dinâmica do processo. Essas diferenças na formulação necessitarão, oportunamente, de ser validadas experimentalmente, nomeadamente através da confrontação de medidas experimentais de distribuição de tamanhos, variação do *holdup* e velocidade longitudinal das gotas. Não sendo vital para o cumprimento dos objectivos a que nos propusemos inicialmente, uma vez que o modelo actual prevê, como vimos, adequadamente o comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão, nomeadamente no que se refere à previsão do comprimento da banda de dispersão, não iremos efectuar aqui essas alterações; o desenvolvimento deste novo modelo foi, entretanto, deixado para um outro trabalho de doutoramento a decorrer na sequência deste; contudo, deixaremos aqui o esboço da estratégia a seguir (utilizaremos a próxima subsecção para esse fim).

3.6.1 Estratégia para uma Reformulação Futura do Modelo do Decantador

Na versão de Ruiz, a expressão que descreve a variação do *holdup* em função da posição ao longo da cunha é dada pela equação (3.53).

$$\eta(x) = \eta_0 + (\eta_M - \eta_0)\frac{x}{L_M} \quad \text{para } x < L_M \qquad \text{com } L_M \cong 30\,\text{cm} \text{ e } \eta_M = 0.7$$
$$\eta(x) = \eta_M \quad \text{para } x > L_M$$

Claramente pretendida como mera aproximação, esta formulação introduz uma descontinuidade de 2ª ordem – ponto anguloso – na abcissa L_M dos perfis de velocidade e de caudal longitudinal (o que não é confirmado pelos dados experimentais), mas, curiosamente, não no da espessura da cunha. Na nossa opinião, este modelo empírico pode, com vantagem, ser substituído por uma hipótese cinética, em primeira aproximação de primeira ordem, que traduz a drenagem da fase contínua da cunha por um mecanismo de percolação controlado pela viscosidade. Se, como uma medida aproximada da idade da dispersão no ponto X do perfil longitudinal da cunha, tomarmos o próprio X, teremos:

$$\frac{\partial(\eta_M - \eta(x,t))}{\partial x} = -c(\eta_M - \eta(x,t)) \tag{3.63}$$

ou seja,

$$\eta(x) = \eta_M - (\eta_M - \eta_0)e^{-cx} \tag{3.64}$$

em que c é uma constante que absorve o factor de proporcionalidade entre a abcissa X e a idade.

Fazendo $c = k/L_M$, em que k é um factor adimensional, será $k \approx 2$ se quisermos reproduzir o comportamento global do modelo de Ruiz (1985).

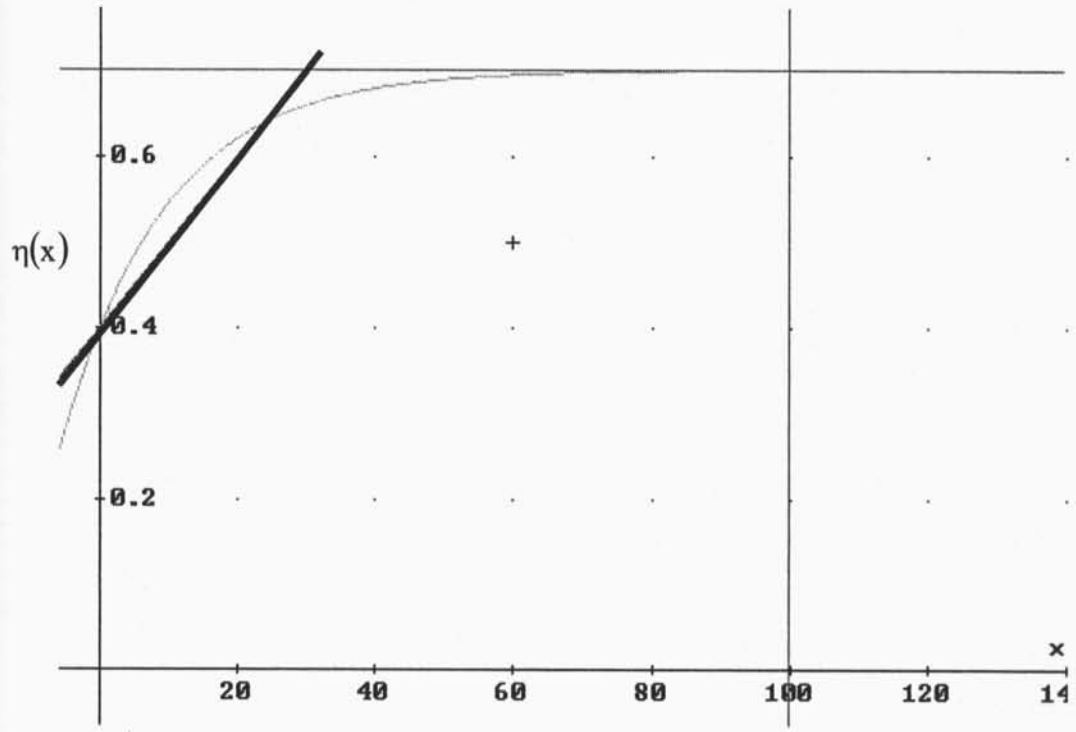


Figura 3.20: Variação do holdup no interior da banda de dispersão; comparação entre o modelo implementado (recta a cheio) e o modelo resultante da nova aproximação (curva).

Na versão de Ruiz a velocidade longitudinal de deslocamento da fase dispersa aparece definida pela equação (3.55):

$$U(x) = U_0 \frac{\eta_0}{\eta(x)} e^{-cx} \quad \text{com c = 0.0006894} = \frac{1}{1451}\ \text{cm}^{-1}$$

ou seja, para $x \le L_M$

$$U(x) = U_0 \frac{\eta_0}{\eta_0 + (\eta_M - \eta_0)\frac{x}{L_M}} e^{-cx}$$

e para $x > L_M$

$$U(x) = U_0 \frac{\eta_0}{\eta_M} e^{-cx}$$

O factor exponencial negativo aqui introduzido, que garante um decréscimo da velocidade para $x > L_M$, não tem um significado físico claro e, para além disso, a sua grandeza é absurda: corresponde a uma correcção de -4.9% a -6.1% no extremo de uma cunha de 0.8m a 1m, apenas,

respectivamente, 0.13% a 0.21% maior que a correcção por uma recta com igual pendente na origem.

A lógica subjacente ao modelo de Ruiz (1985) parece poder obter-se desta outra forma da expressão proposta: $\frac{d}{dx}(U(x)\eta(x)) = -cU(x)\eta(x)$ resultando $U(x)\eta(x) = U_0\eta_0 e^{-cx}$; mas, mais uma vez, não se descortina qualquer significado físico para o termo $U(x)\eta(x)$ e, para além disso, não se trata de uma equação cinética, isto é, que descreve uma grandeza em um ponto como explicitamente dependente do tempo de decorrência do fenómeno, mas sim de uma equação que descreve o decantador como contendo um espaço intrinsecamente heterogéneo na direcção longitudinal.

Na abordagem que propomos, a força motora do movimento longitudinal da dispersão na cunha é apenas proporcional ao gradiente da espessura da cunha, pelo que

$$Q(x,t) = U(x,t).W.H(x,t) = \alpha\frac{\partial H(x,t)}{\partial x} \qquad (3.65)$$

fazendo a hipótese $x \propto \tau$; ou

$$U(x,t) = \frac{\alpha}{W}\frac{1}{H(x,t)}\frac{\partial H(x,t)}{\partial x} \qquad (3.66)$$

ou ainda

$$U(x,t) = \beta\frac{\partial(\ln(H(x,t)))}{\partial x} \qquad (3.67)$$

com α uma constante de proporcionalidade entre o caudal e o gradiente de pressão gerado pela variação da espessura da cunha e que incorpora a constante de proporcionalidade entre a abcissa X e a idade τ da dispersão no ponto x; $\beta = \frac{\alpha}{W}$

No que diz respeito à espessura da cunha, que no modelo implementado é representada pela equação (3.47): $H(x) = \frac{Q_d(x)}{WU(x)\eta(x)} = \frac{1}{WU_0} Q_d(x) e^{cx}$, também não é de todo claro o fundamento físico ou sequer matemático da proposta. Nesta formulação, a espessura da cunha depende apenas da exponencial do mecanismo de drenagem que aqui, porém, parece adquirir algum sentido: com efeito, a ideia de fazer depender a espessura da cunha directamente do caudal volúmico de dispersão que, em cada instante, alimenta a fatia vertical infinitesimal situada em X é, obviamente, insensata (apenas faria sentido eventualmente ligar esse caudal com a variação temporal da espessura da cunha, em regime transitório); por outro lado, qualitativamente, essa dependência faz todo o sentido: em regime permanente – como é o caso dos ensaios e das teorizações de Ruiz –, tanto o caudal volúmico que atravessa uma secção transversal como a espessura são grandezas com tendência decrescente ao longo da cunha, pelo que não é difícil encontrar entre elas uma correlação positiva, eventualmente mediada por uma outra função da distância à origem (neste caso, a exponencial).

Porém, há um ponto sobre o qual se exige uma reflexão muito cuidadosa: em alguns ensaios (tanto de Ruiz como nossos) em regime estacionário ocorre uma cunha cuja espessura cresce em um tramo inicial e esse comportamento é efectivamente reproduzido pelo seu modelo.

Ora, em regime permanente, uma cunha com uma secção inicial de espessura crescente e uma outra final de espessura decrescente é dinamicamente indefensável se supusermos, como o faz Ruiz, que é alimentada pontualmente logo no seu início.

Por outro lado, uma observação cuidadosa do fenómeno de crescimento inicial da espessura em regime permanente sugeriu-nos, para além de qualquer dúvida razoável, que o crescimento inicial resulta de uma distribuição da alimentação ao longo desse troço, de modo que o acréscimo de alimentação em cada secção pode superar as fugas da fase dispersa por coalescência com a interface activa e da fase contínua por drenagem para a interface passiva.

Para efeito de construção de um modelo dinâmico do processo, será de preferir portanto, naturalmente, uma formulação propriamente cinética, do tipo

> Taxa de variação temporal do volume da fatia = caudal de alimentação fresca da fatia – – caudal de fase contínua a drenado – caudal de fase dispersa coalescida com a interface + caudal de dispersão entrado pela face a montante – caudal de dispersão saído pela face a jusante

traduzida por

$$\frac{\partial V(x,t)}{\partial t} \cong F(x,t).W.\Delta x - V(x,t)\frac{\partial(\eta(x,t))}{\partial t} - \qquad (3.68)$$
$$-\frac{\eta^*(x)}{A_p(x)}\left[\int_v \frac{\eta(v,x)}{N(x)}\lambda^*(v)dv\right]W\Delta x +$$
$$+\alpha\left[H\left(x-\frac{\Delta x}{2}\right)-H(x)\right]-$$
$$-\left[H(x)-H\left(x+\frac{\Delta x}{2}\right)\right]$$

onde

$V(x,t) = H(x,t).W.\Delta x$ = volume da fatia vertical centrada em x no instante x

Δx = espessura da secção horizontal da fatia vertical

$F(x,t)$ = densidade aureolar do caudal volumétrico de alimentação fresca no ponto x e no instante t

com

$\int_0^\infty F(x,t)dx = Q(t)$ e $Q(t)$ o caudal volumétrico instantâneo

resultando

$$\frac{\partial H(x,t)}{\partial t}.W.\Delta x \cong F(x,t).W.\Delta x - \quad (3.69)$$
$$- H(x,t)\frac{\partial(\eta(x,t))}{\partial t}.W.\Delta x -$$
$$- \frac{\eta^*(x)}{A_p(x)}\left[\int_v \frac{\eta(v,x)}{N(x)}\lambda^*(v)dv\right]W.\Delta x +$$
$$\alpha\Delta H(x,t)$$

ou, finalmente,

$$\frac{\partial H(x,t)}{\partial t} = F(x,t). - H(x,t)\frac{\partial(\eta(x,t))}{\partial t} - \frac{\eta^*(x)}{A_p(x)}\left[\int_v \frac{\eta(v,x)}{N(x)}\lambda^*(v)dv\right] + \quad (3.70)$$
$$+\beta\frac{\partial H(x,t)}{\partial x}$$

Desta forma, a variação temporal da espessura da cunha em um ponto X depende apenas da distribuição longitudinal do caudal volúmico da alimentação e da variação nesse ponto da espessura da cunha.

Finalmente, a composição granulométrica da cunha formada pela banda de dispersão poderá ser expressa pela equação de Liouville

$$\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} f(\mathbf{n},t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}\left[\dot{\mathbf{n}}.f(\mathbf{n},t)\right] = B(\mathbf{n},t) - D(\mathbf{n},t)$$

em que $\vec{n} = (\text{d ou v}, \tau, c)$

3.7 Modelo Matemático para o Misturador

A descrição fenomenológica da câmara de mistura, em termos da descrição das interacções das gotas da fase dispersa e da sua influência na transferência de massa, é uma preocupação que radica em investigações com mais de cinquenta anos. Desde início, duas técnicas fundamentais de desenvolvimento de modelos têm sido utilizadas: as técnicas analíticas, resultantes de balanços populacionais, e as de simulação directa de Monte Carlo. As primeiras, matematicamente exactas, podem assumir grande complexidade de resolução (nomeadamente quando está em causa a simulação da hidrodinâmica e da transferência de massa); as segundas, de tratamento mais simples, implicam, no entanto, algoritmos de cálculo computacional muito morosos.

Valentas e Amundson (1966) figuram entre os primeiros autores com interesse vivo nas técnicas de balanço populacional; o modelo analítico que formularam para um vaso contínuo agitado em regime estacionário e não estacionário foi resolvido numericamente; a preocupação relevante do trabalho consistiu na procura de uma ligação entre a descrição atomística e a descrição fenomenológica, escrita em termos de parâmetros externos mensuráveis.

Um dos marcos mais importantes na simulação do comportamento de dispersões em sistemas líquido-líquido é, no entanto, o trabalho de Bayens e Laurence (1969): analisaram a transferência de massa da fase dispersa para a fase contínua num reactor fechado com um modelo que, apesar de algo simplificado, já incluía a coalescência e a redispersão (ao contrário de alguns modelos posteriores). A caracterização da gota faz-se por um espaço fase tridimensional: tamanho, concentração e idade. Recorreram à utilização de funções geradoras de momentos para contornarem as dificuldades de resolução analítica do modelo não linear. Ainda assim, e em consequência da não linearidade do efeito da coalescência, a resolução com este método é extremamente difícil, daí que os autores fossem levados a impor a hipótese simplificativa da independência estatística entre as três variáveis caracterizadoras da gota. A partir de então, tácita ou explicitamente, esta hipótese foi sistematicamente assumida em muitos dos trabalhos posteriores.

Em 1971, Ross ajusta os seus resultados experimentais aos obtidos com o modelo de Valentas e Amundson (op. cit.) e numa fase posterior desenvolve um novo modelo para descrever a divisão das gotas e outro para a descrição da coalescência; neste último, a probabilidade de coalescência é definida explicitamente como o produto de uma frequência de colisão por uma eficiência de colisão.

Shah e Ramkrishna (1973) encontram uma solução analítica para a hidrodinâmica do vaso agitado contínuo, utilizando um modelo que não contempla a coalescência. Apesar disso, no entanto, é um dos primeiros trabalhos a considerar a transferência de massa, caracterizando a dispersão por meio de uma distribuição trivariante que inclui o tamanho, a concentração e a idade das gotas.

Numa tentativa de completar o trabalho anterior, Park e Blair (1975) mediram a frequência de coalescência em zonas afastadas do rotor do vaso e desenvolveram um modelo para traduzir o efeito da coalescência nessa zona.

Coulaloglou e Tavlarides (1977), embora não considerando a transferência de massa, são os primeiros autores a abordar o problema hidrodinâmico de forma global, desenvolvendo um modelo que inclui a coalescência e a dispersão e resolvendo-o numericamente pelo método iterativo de Valentas e Amundson (op. cit.). A característica principal deste trabalho consiste na associação de um modelo atomístico, baseado nos princípios da teoria cinética dos gases, com o modelo da turbulência homogénea, estabelecendo a ligação com os parâmetros comandáveis do sistema.

As dificuldades de manuseamento analítico e resolução das equações resultantes da aplicação, em muitas situações, do balanço populacional levou, desde cedo, à preferência pela utilização de técnicas directas como a de Monte Carlo. Se há décadas atrás a quantidade de recursos informáticos inerente a esta técnica constituía uma preocupação séria, os recursos hoje disponíveis

eliminam por completo essas preocupações. As técnicas de Monte Carlo trabalham directamente com o modelo formulado em termos atomísticos (podendo considerar, eventualmente, o seu controle por parâmetros fenomenológicos exteriores) e os resultados podem facultar dados fenomenológicos mediante a utilização de técnicas estatísticas apropriadas. As técnicas de Monte Carlo são usadas desde os trabalhos de Spielman e Levenspiel (1965), que estudaram o efeito da coalescência sobre as reacções químicas na fase dispersa. Apesar de o modelo ser um tanto simplista, utilizando gotas todas iguais a coalescerem duas a duas com igual probabilidade e redispersando-se em duas novas gotas também iguais, é já um importante exemplo das potencialidades desta técnica ao considerar o efeito do fenómeno mais difícil de tratar – a coalescência. Depois de Zeitlin e Tavlarides (1972) terem alargado o trabalho anterior ao caso de gotas com tamanhos diferentes, Shah *et al.* (1977) desenvolveram um algoritmo por técnicas de *acontecimento crítico*, com base no conceito de *intervalo de quiescência*, mostrando ser esta técnica superior à baseada em *amostragens periódicas*. O método do intervalo de quiescência é também utilizado por Bapat *et al.* (1983) ao desenvolverem um algoritmo capaz de simular a interacção individual das gotas, incluindo o efeito da transferência de massa. O modelo de interacção usado é o de Coulaloglou e Tavlarides (1977), já utilizado por Hsia e Tavlarides (1980). O algoritmo obtido foi testado contra a solução analítica obtida por Rod e Misek (1982) em situações de interacção muito simplificadas.

Note-se que em todos os trabalhos utilizadores das técnicas de Monte Carlo a hipótese da independência estatística de Bayens e Laurence (op. cit.) não tem o carácter vital viabilizador do cálculo, como acontece nas técnicas analíticas baseadas no balanço populacional, ainda que usadas na forma simplificada de métodos dos momentos.

Em 1989, Guimarães construiu um algoritmo baseado no balanço populacional para um vaso agitado em contínuo e em estado estacionário, utilizando o modelo da interacção de Coulaglou. As dificuldades de resolução

são também aqui superadas com a utilização das funções geradoras de momentos e supondo ainda a independência estatística de Bayens e Laurence. O algoritmo resultante, caracterizado por uma elevada rapidez de execução, revelou-se desde logo como uma boa alternativa a outro baseado no método de Monte Carlo. Com a finalidade principal de testar os limites da hipótese da independência estatística entre as três variáveis, a autora desenvolve ainda um outro algoritmo, desta vez baseado na técnica de Monte Carlo. Em 1994, Ribeiro desenvolve, por sua vez, um algoritmo para a simulação da distribuição trivariante durante o regime transitório em vaso aberto ou fechado; adopta o modelo de Coulaloglou para a descrição dos fenómenos de divisão e coalescência, sendo que um dos pontos fortes do algoritmo é aceitar qualquer outro tipo de interacção. Um dos seus contributos principais, apesar de formular o problema em termos de balanço populacional, reside na não imposição da independência estatística das três variáveis. Os seus resultados no estado estacionário limite foram comparados com os obtidos por Guimarães (1989), observando-se uma excelente concordância entre ambos. Sendo capaz de simular respostas do sistema a impulsos e degraus nas principais variáveis, revela-se susceptível de ser aplicado em operações e controle de unidades de processamento reais.

É por estarmos interessados, de momento, na descrição estacionária de unidades de mistura-decantação, por dispormos das fontes do código que suporta o seu algoritmo e pela sua rapidez de execução, que optámos pela utilização do trabalho de Guimarães (1989).

3.7.1 Modelação da Hidrodinâmica

A simulação completa dos fenómenos existentes no vaso agitado exige a descrição da cinética da transferência de massa entre as fases e da dinâmica da dispersão, nomeadamente no que diz respeito à divisão e coalescência das gotas. A cinética da transferência de massa é significativamente afectada pela hidrodinâmica das interacções que ocorrem na fase dispersa (Skelland, 1992, Gourdon e Casamata, 1994, entre outros): as gotas constituintes da fase dispersa participam em dois grandes grupos de processos – aqueles que envolvem variações contínuas e são causados por reacções químicas e pela transferência de calor e massa e por aqueles relacionados por variações bruscas devido a variações no número e tamanho das gotas, resultando de fenómenos de divisão e coalescência das gotas e de fenómenos de entrada e saída do vaso. Em Guimarães (1989) são feitas as considerações necessárias à escolha dos modelos que descrevem a hidrodinâmica do vaso, modelos que manteremos no seu algoritmo, não cabendo aqui mais do que uma resenha dessa apresentação para a abordagem deste assunto.

Fundamentalmente, a posição e as propriedades de cada uma das gotas constituintes da fase dispersa são descritas por um vector definido pelas coordenadas caracterizadoras da gota (posição, tamanho, idade e concentração), dividindo-se este conjunto de coordenadas em externas e internas; as primeiras referidas à localização espacial e as segundas às propriedades específicas das gotas. Podemos representar o vector caracterizador da gota por

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathrm{X},\mathrm{R}) \tag{3.71}$$

Com X a representar as coordenadas externas X = (x, y, z) que definem a posição da gota e R a representar as coordenadas internas R = (r_1, r_2, r_3) que definem a sua concentração, dimensão e idade. A partir daqui, o balanço populacional a um elemento de volume do espaço de fases leva-nos à equação de Liouville

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla_X \cdot (v_e n) + \nabla_R \cdot (v_i n) + B - D = 0 \qquad (3.72)$$

com n a função densidade (número médio de gotas por unidade de volume), v_e a taxa de variação no tempo das coordenadas externas (velocidade das gotas no espaço de configuração), v_i a taxa de variação das coordenadas internas e B e D os termos de nascimento e morte das gotas devido à quebra, coalescência e entradas no sistema. A equação (3.72) é a equação da continuidade do número de gotas na sua forma mais geral – o primeiro termo representa a variação temporal, o segundo as variações espaciais, o terceiro as variações contínuas no estado da gota e os dois últimos as mudanças bruscas devido à criação e destruição das gotas. A forma destes termos dependerá do sistema hidrodinâmico considerado, envolvendo geralmente expressões integrais com variáveis limite que transformam a equação em integro-diferencial, sem solução analítica.

Os fenómenos hidrodinâmicos de divisão e coalescência das gotas podem ser vistos como acontecimentos bruscos, ocorrendo como eventos estocásticos que incessantemente alteram a identidade da gota. É devido ao facto de os eventos discretos de interacção entre gotas serem instantâneos que a maioria dos modelos conhecidos restringe o efeito da transferência de massa aos intervalos de quiescência. O modelo de Coulaloglou e Tavlarides (1977) é um dos mais utilizados para descrever a interacção das gotas da fase dispersa em regime turbilhonar localmente homogéneo e isotrópico, sendo geralmente aceite como adequado na presença e na ausência de transferência de massa, em vasos agitados e em colunas (em trabalho recente, Ribeiro M. (2002) confirmou, experimentalmente, a adequação genérica deste modelo ao vaso agitado e nas condições indicadas).

O processo de divisão das gotas é conhecido através da frequência temporal do fenómeno, da distribuição de tamanhos das gotas filhas e do número de gotas resultante da divisão. Essa frequência, nas condições homogéneas e isotrópicas do vaso agitado, é uma função do tamanho das

gotas (bem como das propriedades físico-químicas da dispersão e do regime hidrodinâmico). Diversos autores desenvolveram modelos para a frequência de divisão (veja-se Coulaloglou e Tavlarides 1977, Bapat 1982 e Gomes 1999). Ribeiro (1994) e Regueiras *et al* (1996) partem do modelo de Coulaglou e Tavlarides (1977), baseado na teoria cinética dos gases, e obtêm a expressão para a frequência de quebra, g(d), dependente da potência dissipada por unidade de massa, do tamanho das gotas e das suas propriedades físicas:

$$g(d) = C_1 \frac{P_d^{1/3}}{(1+\varphi)d^{2/3}} \exp\left[-C_2 \frac{\sigma(1+\varphi)^2}{\rho_D d^{5/3} P_d^{2/3}}\right] \tag{3.73}$$

Com C_1 e C_2 constantes empíricas adimensionais. A distribuição das gotas filhas e o número de gotas resultante da divisão de uma gota mãe são necessárias à descrição completa do processo hidrodinâmico, uma vez que afectam a evolução da distribuição de tamanhos das gotas da fase dispersa. Para descrever o número de gotas filhas formadas pela divisão de uma gota mãe, a maioria dos autores tem optado pela hipótese de divisão binária, não só pela simplicidade emprestada ao algoritmo como pela inexistência de bases teóricas que permitam a descrição da função de dependência do número de gotas filhas – é o que supõe Coulaloglou e Tavlarides (1977) – e ainda que a distribuição de calibres das gotas filhas é representado por uma distribuição de densidade normal:

$$\beta(d, d') = \frac{2,4}{d'^3} \exp\left(4,5 \frac{(2d^3 - d'^3)^2}{(d'^3)^2}\right) \tag{3.74}$$

com d e d' a representarem o diâmetro da gota filha e da gota mãe.

Envolvendo a fase contínua e, pelo menos, duas gotas de tamanhos geralmente desiguais, a coalescência é o outro fenómeno que acompanha a divisão das gotas da fase dispersa. Como se viu atrás, esta é a componente do

modelo mais difícil de tratar, devido essencialmente ao seu carácter de não-linearidade – no trabalho de Rommel *et al.* (1992) são revistos os principais conceitos e posturas perante este fenómeno, apresentando os modelos principais daí resultantes.

A frequência de coalescência é considerada como o produto da frequência de colisão pela eficiência de coalescência. Coulaloglou e Tavlarides (1977), bem como, mais tarde, Sovová (1981) e Tsouris (1994), admitindo um mecanismo análogo ao da colisão entre moléculas descrito pela teoria cinética dos gases, propõem o modelo

$$h(d,d') = C_3 \frac{P_d^{1/3}}{1+\varphi}\left(d^2 + d'^2\right)\left(d^{2/3} + d'^{2/3}\right)^{1/2} \tag{3.75}$$

no qual C_3 é uma constante empírica e d e d' os diâmetros das gotas que colidem.

Para a eficiência da coalescência, os mesmos autores propõem o modelo seguinte, válido para gotas de dimensão superior à microescala da turbulência

$$\lambda(d,d') = \exp\left[-C_4 \frac{\rho_C \mu_C P_d}{\sigma^2 (1+\varphi)^3}\left(\frac{dd'}{d+d'}\right)^4\right] \tag{3.76}$$

com C_4 outra constante empírica relacionada com a espessura do filme líquido – aqui, Sovotá (1981) e Tsouris (1994) apresentam modelos algo diferentes e é verdade que nos últimos anos muitos outros modelos têm surgido, mais ou menos sofisticados. Slater (1996) aponta a este propósito a necessidade de mais estudos fundamentais do processo de coalescência nos modelos a serem incorporados nos balanços populacionais.

Dada a complexidade dos processos hidrodinâmicos em dispersões líquido-líquido, evidente na lentidão da sua compreensão, não achámos relevante utilizar aqui os modelos mais recentes de Tsouris ou Sovotá, optando pelo de Coulaloglou e Tavlarides. A mesma estratégia foi utilizada por Ribeiro

(1994) e no trabalho recente de Ribeiro M. (2002) foi conseguida, para esse modelo, uma qualidade razoável no ajuste aos valores experimentais da distribuição de calibres.

3.7.2 Modelação da Transferência de Massa na Presença de Reacção Química

Durante o tempo de vida de uma gota de fase dispersa ocorrerá transferência de massa através da interface que a separa da fase contínua se a diferença de concentração do soluto nas duas fases, a área interfacial disponível e o próprio coeficiente de transferência o permitirem. Como já afirmado atrás (secção 2.4), a transferência de massa entre os intervalos de quiescência da fase dispersa pode ser essencialmente descrita por dois tipos de modelos correntemente aceites: o modelo das gotas rígidas e o modelo das gotas oscilantes/de circulação turbulenta. Em Guimarães (1988) pode observar-se o estudo deste segundo caso, concluindo a mesma autora, em Guimarães (1989), pela semelhança qualitativa dos resultados obtidos com um ou outro modelo. Como se pode ainda observar em Cruz-Pinto (1983), a primeira aproximação é adequada para grande intensidade de interacções (gotas pequenas, idade curta) em vasos perfeitamente agitados e foi esta aproximação que a autora seguiu no estudo que temos vindo a referir. O coeficiente global de transferência de massa aparece-nos definido como:

$$K_{OD}(d,\tau) = \frac{d}{6\tau}\ln\left[6\sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\lambda_n^2 \frac{4D_{AD}\tau}{d^2}\right)\right] \qquad (3.77)$$

onde τ representa a idade da gota e λ_n os valores próprios determinados pela equação

$$\lambda_n \cot(\lambda_n) + (Sh/2 - 1) = 0 \qquad (3.78)$$

com

$$Sh = k_c d/mD_{AD} \qquad (3.79)$$

onde k_c é o coeficiente pelicular do lado contínuo e m o coeficiente de distribuição do soluto. Finalmente, os termos A_n vêm definidos pela equação

$$Sh^2 / \left[\lambda_n^2 \left(4\lambda_n^2 + Sh(Sh-2)\right)\right] \tag{3.80}$$

definindo-se a variação da concentração de soluto nas gotas por:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{6K_{OD}}{d}(c^* - c) \tag{3.81}$$

Resolvida a equação (3.72) para as condições de estado estacionário, por aplicação da função geradora de momentos definida por Bayens (1967)

$$M(p,t) = \int_n \exp(-p.n)\, f(n,t)\, dn \tag{3.82}$$

obtêm-se as equações para o cálculo das distribuições do volume e da idade marginal das gotas e para o primeiro e segundo momentos da distribuição de soluto nas gotas. Detalhes mais precisos sobre este algoritmo podem encontrar-se em Guimarães (1988, 1989).

O algoritmo criado por Guimarães (1989), que modela os fenómenos da hidrodinâmica e da transferência de massa no misturador – recordemos que a transferência de massa no decantador é considerada insignificante – não contempla o facto de a transferência de massa ocorrer devido à existência de uma reacção química (a transferência do soluto é devida exclusivamente à diferença de solubilidade que apresenta nas duas fases); por outro lado, incide exclusivamente na transferência de um único componente. Sendo um algoritmo extremamente rápido, teríamos todo o proveito em utilizá-lo na extracção metálica de dois componentes evitando provocar na sua estrutura quaisquer alterações que comprometessem essa característica.

Recordemos nesta altura o que já expusemos no capítulo 2 a propósito da cinética da extracção de metais: ela envolve duas grandes fases – a

transferência de massa propriamente dita e a fase de reacção química. Dito de outro modo, na extracção de metais ocorrerá sempre uma alteração química das espécies em transferência, colocando-se a pertinente questão de se conhecer qual das fases controla o processo global da transferência de massa. Tal como expusemos nesse capítulo, existe uma probabilidade maior de a reacção química ocorrer na interface do que no seio das fases. Partindo desse pressuposto, as equações de transporte poderão não conter o termo correspondente à velocidade da reacção, uma vez que ele poderá ser tratado como uma condição limite do processo difusional. Num processo controlado pela difusão, a reacção química interfacial, rápida, encontrar-se-á em condições de equilíbrio, sendo ele a determinar as concentrações interfaciais. Recordemos que, e como afirma Chapman (1987), existem diversos sistemas inerentes à extracção metálica onde o processo controlador é o difusional. No capítulo 2 referimo-nos à forma de encarar o modelo de transporte nestas condições.

O que expomos em seguida é a forma encontrada para incluir no algoritmo existente a ocorrência da reacção química interfacial, supondo o sistema controlado difusionalmente.

O modelo das gotas rígidas (nele o vector velocidade é suposto nulo em todos os pontos, tornando a gota como equivalente a uma esfera sólida) utilizado pela autora pode representar-se pela equação

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r} - \frac{V_d d^2}{4D_{AD}}\frac{\partial c}{\partial t} = 0 \qquad (3.83)$$

onde $0 =< r = 2R/d <= 1$ e representa a coordenada radial e V_d é a velocidade da gota. A equação está sujeita à condição inicial

$$c = c_0 \qquad 3.84$$

em todos os $0 =< r <= 1$ e às condições fronteira, em todos os t

$$\frac{\partial c}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \tag{3.85}$$

$$\left(\rho_D D_{AD} \frac{\partial c}{\partial r} \frac{2}{d} = \rho_C k_C \left(c_c - c_c^*\right)\right)\Big|_{r=1} \tag{3.86}$$

com k_c finito. A mudança de variável

$$U = r\,c \tag{3.87}$$

transforma a equação (3.83) em

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{4D_{AD}}{d^2 V_d} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \tag{3.88}$$

Aplicando a (3.88) a estratégia usada por Cruz-Pinto (1979), tomando

$$Y = r(c^* - c) \tag{3.89}$$

como variável independente, a equação continua aplicável e com as condições fronteira

$$Y\big|_{r=0} = 0 \tag{3.90}$$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial r} + \left(\frac{k_c \rho_c d}{2m\rho_D D_{AD}} - 1\right) Y = 0\right)\Big|_{r=1} \tag{3.91}$$

e a condição inicial

$$Y = r(c^* - c_0) \tag{3.92}$$

com $m = c^*/c_c$ o declive da linha de equilíbrio (coeficiente de distribuição do soluto).

Esta estratégia transforma o problema num igual ao da difusão numa placa com um dos lados mantido a concentração nula, enquanto no outro há transferência de massa para um meio a concentração nula. Carslaw e Jaeger

(1959) apresentam uma ampla discussão da solução deste problema e uma das formas em que pode ser apresentada é a seguinte

$$c = c^* - \frac{Sh}{r}(c^* - c_0)\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\lambda_n^2 + (Sh-2)^2}{\lambda_n^2\left[4\lambda_n^2 + Sh(Sh-2)\right]} \times \\ \times \operatorname{sen}(\lambda_n)\operatorname{sen}(\lambda_n r)\exp\left[\frac{\lambda_n^2 4D_{AD}t}{d^2 V_d}\right] \tag{3.93}$$

com Sh a representar o número de Sherwood

$$Sh = \frac{k_c \rho_c d}{m\rho_D D_{AD}} \tag{3.94}$$

e os λ_n as raízes da equação dos valores próprios

$$\lambda_n \cot(\lambda_n) + (Sh/2 - 1) = 0 \tag{3.95}$$

A partir de (3.93) surge a expressão para a concentração média das gotas

$$\bar{c} = c^* - 6(c^* - c_0)\sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(\frac{-\lambda_n^2 4D_{AD}t}{d^2 V_d}\right) \tag{3.96}$$

onde

$$A_n = \frac{1}{4}\frac{4\lambda_n^2 + (Sh-2)^2}{\lambda_n^4\left(4\lambda_n^2 + Sh(Sh-2)\right)} Sh^2 \operatorname{sen}^2(\lambda_n) \tag{3.97}$$

e o coeficiente médio global de transferência de massa – equação (3.77).

Na presença de uma reacção química instantânea na vizinhança da interface, em estado estacionário, a condição limite em r = 1, equação (3.86), continua ser válida, tendo em conta a necessária correcção devido ao facto de, agora, essa equação dever ser escrita em termos de fluxos molares:

$$\left(\rho_D D_{AD}\frac{\partial c}{\partial r}\frac{2}{d}=\rho_C k_C\left(c_c-c_c^{\bullet}\right)\right)\frac{MM_{MR_N}}{MM_{M^{n+}}}\Big|_{r=1} \tag{3.98}$$

A definição do coeficiente de distribuição, m, tem também aqui um significado equivalente, sendo que, neste caso, a lei de distribuição é governada pelo equilíbrio químico, conforme a equação (2.34), ou

$$\log(m)=\log(K_{eq})+n\log\left|H^+\right|_i+n\log\left|RH\right|_i \tag{3.99}$$

Se tivermos em conta a equação (2.35) a equação anterior escreve-se

$$\log(m)=\log(K_{eq})+n\log\left[\left|H^+\right|_{\infty}+\frac{nJ_{M^{n+}}}{k_{H^+}}\right]+n\log\left[\left|RH\right|_{\infty}-\frac{nJ_{M^{n+}}}{k_{HR}}\right] \tag{3.100}$$

Conhecida a constante de equilíbrio da reacção, a equação (3.100) pode ser integrada no algoritmo do misturador e resolvida juntamente com as restantes equações do modelo, num processo iterativo como o representado na figura 3.21.

O coeficiente de transferência de massa do extraente, K_{HR}, pode ser determinado com uma estratégia semelhante à utilizada para o K_{OD} do soluto, aplicando-lhe o balanço conforme a equação (3.83), sendo que a condição inicial e a condição fronteira em r = 0 são ainda aplicáveis, podendo impor-se em r = 1

$$D_{AD(HR)}\frac{\partial c}{\partial r}\frac{2}{d}=K_{OD}\left(c_{soluto}^{\bullet}-c_{soluto}\right)\frac{1}{n}\frac{MM_{MR_n}}{MM_{HR}} \tag{3.101}$$

uma vez que a relação entre os fluxos molares, ((3.101), de todos os componentes que intervêm na reacção química se governa pela sua estequeometria. Aplicando então o mesmo tratamento, a equação (3.91) vem

$$\frac{\partial Y}{\partial r}+\left(\frac{K_{OD(soluto)}\rho_D d}{2D'_{AD(HR)}\rho_D}-1\right)Y=0 \qquad (3.102)$$

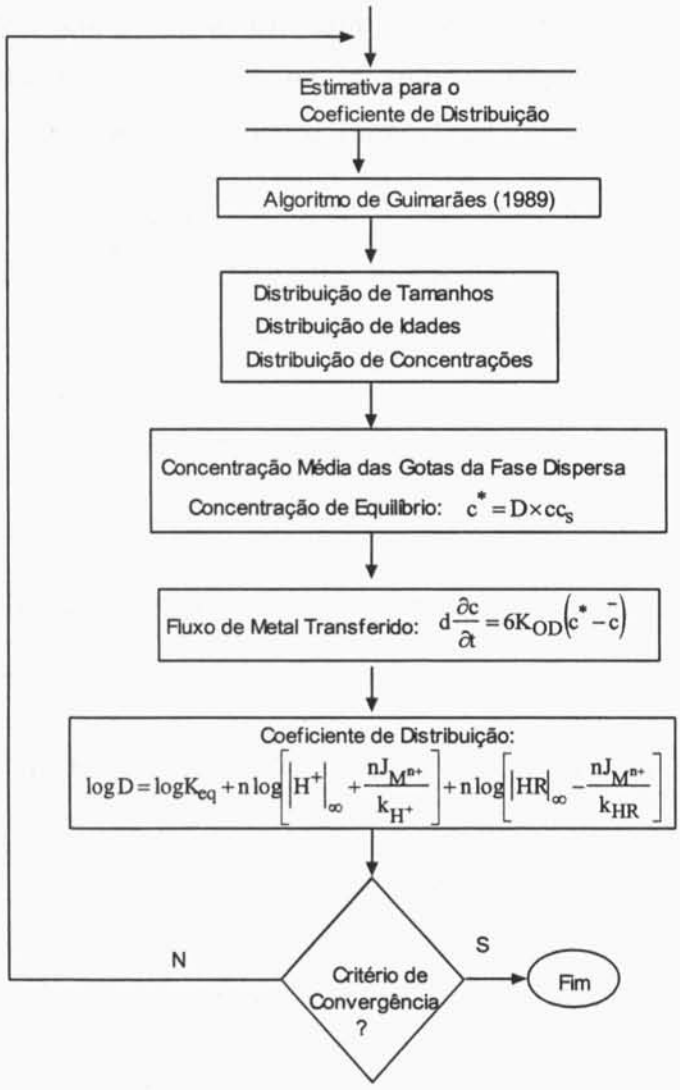


Figura 3.21: Esquematização do processo de cálculo iterativo tendo em conta a corrência de uma reacção química intantânea na interface.

e a equação (3.92)

$$Y = r\left(c^*_{HR} - c_{0(HR)}\right) \tag{3.103}$$

com

$$D' = \frac{c^*_{HR}}{c_{H^+}} = \left(\frac{K_{eq}}{D}\right)^{-1/n} \tag{3.104}$$

originando uma equação equivalente à equação (3.93), com Sh definido por

$$Sh = \frac{K_{OD}d}{D'D_{AD(HR)}} \tag{3.105}$$

e, finalmente, o coeficiente de transferência de massa para o extraente

$$k_{HR} = -\frac{d}{6t}\ln\left[6\sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp\left(-\lambda_n^2 \frac{4D_{AD(HR)}t}{d^2}\right)\right] \tag{3.106}$$

Os coeficientes de transferência de massa para o ião H^+ e M^{n+} podem ser calculados pelo modelo de Calderbank, equação (2.20).

A difusividade do ião hidrogénio na fase aquosa, a do complexo MR_n e a do extractante HR na fase orgânica podem ser avaliadas por uma das expressões apresentadas atrás (2.6) – (2.10).

Interessando-nos a problemática da extracção multicomponente, e tendo consciência do erro inerente à consideração do comportamento de cada espécie a extrair ser independente da presença das outras, acreditamos que uma ideia qualitativa do comportamento do sistema seria de todo possível; nessa perspectiva, impusemos a efectivação do ciclo de cálculo global um número de vezes igual ao número de espécies a recuperar.

De forma esquemática, o algoritmo de Guimarães (1989) pode ser usado nestas condições conforme o apresentado na figura 3.22 (as linhas a cheio representam as alterações necessárias.

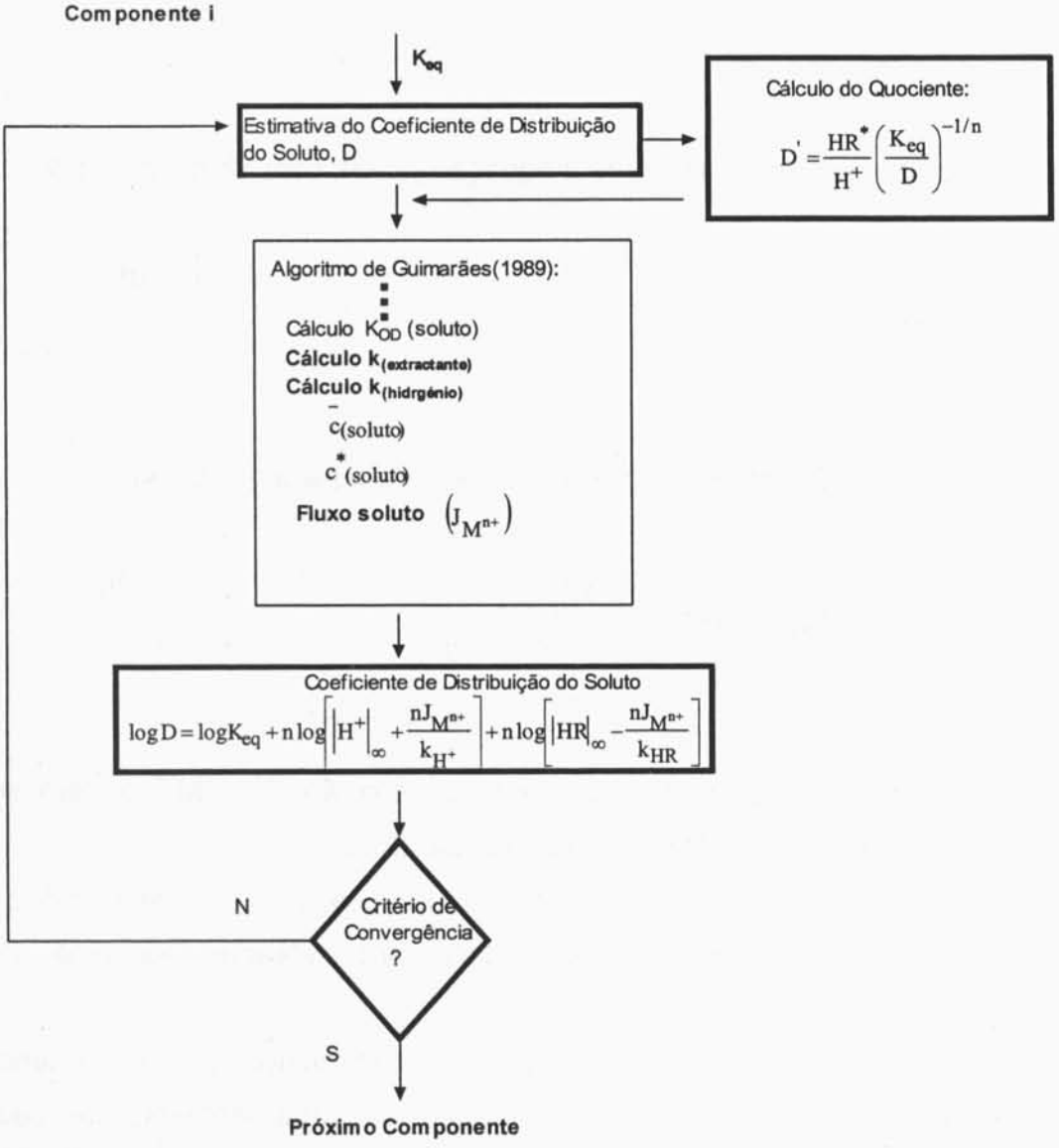


Figura 3.22: Fluxograma de informação com as alterações necessárias à simulação multicomponente com reacção química.

3.8 Um Modelo para a Potência a Dissipar no Misturador

No modelo de Coulaloglou para a frequência de divisão, equação (3.73), a potência de agitação por unidade de massa de dispersão (densidade mássica de potência), P_d, é um dos parâmetros explícitos. Por definição

$$P_d = \frac{P}{V\rho_m} \tag{3.107}$$

onde V é o volume da dispersão no misturador, P a potência dissipada e ρ_m a massa volúmica da dispersão. No algoritmo original de Guimarães (1989) este parâmetro era introduzido directamente nas suas unidades próprias. Ora, em termos operacionais, é comum conhecer-se a velocidade de agitação – só há cerca de uma década estão disponíveis no mercado agitadores com leitura directa do binário, podendo, a partir dele e uma vez que

$$P = 2\pi BIN\frac{N}{60} \tag{3.108}$$

conhecer-se a potência fornecida à mistura – daí ser de grande utilidade prática a introdução do valor da potência a partir desta grandeza. Desde os finais do séc. XIX que são conhecidos trabalhos com o objectivo de tornarem conhecidas relações que permitissem relacionar a potência dissipada com parâmetros funcionais facilmente mensuráveis. Já Unwin (1880) mostrou existir uma relação entre a potência, a velocidade de agitação e o diâmetro do agitador, do tipo

$$P \alpha N^3 D_{ag}^5 \tag{3.109}$$

Partindo dessa relação, Rushton (1950) procurou definir a grandeza da constante de proporcionalidade implícita em (3.109); denominou de "número de potência" a relação

$$N_P = \frac{P\,g}{\rho_m N^3 D_{ag}^5} \tag{3.110}$$

e a partir de uma análise dimensional mostrou que

$$N_P = f(N_{Re}, N_{Fr}, \text{factores geométricos}) \tag{3.111}$$

onde N_{Re} é o número de Reynolds, definido como

$$N_{Re} = \frac{N\,D_{ag}^2\,\rho_m}{\mu_m} \tag{3.112}$$

e N_{Fr} é o número de Froude definido por

$$N_{Fr} = N^2\,D_{ag} / g \tag{3.113}$$

e relaciona as forças gravitacionais e as forças de inércia centrífugas. Importante sugestão deste autor é a independência dos resultados face à escala geométrica do equipamento quando os factores adimensionais $\frac{D_{ag}}{D_V}$ e $\frac{\text{Altura Líquido}}{D_V}$ são mantidos constantes; nestas circunstâncias

$$N_P = K_{ag}\,N_{Re}^m\,N_{Fr}^n \tag{3.114}$$

Ainda segundo o autor, em muitos casos N_{Fr} é igual a 1, ou o seu efeito desprezável; nessas circunstâncias, a equação (3.114) vem

$$N_P = K_{ag}\,N_{Re}^m \tag{3.115}$$

e igualando (3.110) e (3.115) vem

$$P = \frac{K_{ag}}{g} \rho_m N^3 D_{ag}^5 \left(\frac{D_{ag}^2 N \rho_m}{\mu_m} \right)^m \qquad (3.116)$$

Nesta equação, K é um parâmetro dependente das características geométricas do equipamento e das condições operatórias (N_{Re}), N é o número de rotações do agitador por unidade de tempo, D_{ag} o diâmetro das pás do agitador e m uma constante com valor igual a

i) –1 se $N_{Re} < 10$

ii) entre 0 e 1 se $< N_{Re} < 10^4$

iii) 0 se $N_{Re} >= 10^4$

A equação ((3.116) foi então introduzida no código e o *input* necessário ao conhecimento das condições de agitação passou a ser efectuado através do valor da velocidade de agitação.

3.9 Acoplamento dos Modelos do Decantador e do Decantador

Nas secções anteriores, apresentámos isoladamente os modelos matemáticos que pretendem descrever o comportamento da câmara de mistura e da câmara de decantação. Na zona de decantação, partindo de uma distribuição do tamanho das gotas à entrada, o modelo disponibiliza-nos a variação dessa distribuição ao longo do comprimento do decantador, a variação do caudal de fase dispersa na banda de dispersão e ainda a variação longitudinal da espessura dessa banda, bem como o seu comprimento máximo. Na zona de mistura, o algoritmo de Guimarães (1989) parte de uma distribuição de tamanhos à entrada do vaso de mistura (segundo a autora, desde que o tempo de residência no misturador não seja excessivamente curto e/ou a potência dissipada seja suficientemente elevada, a distribuição de tamanhos das gotas virá independente da distribuição à entrada; nesta perspectiva, esta distribuição passa a funcionar como simples informação para arranque do algoritmo) e das concentrações de soluto em ambas as fases, para determinar a distribuição de tamanhos das gotas da fase dispersa ao fim de um determinado tempo de residência, bem como as novas concentrações em soluto resultantes da transferência de massa ocorrida nesse tempo.

É do consenso geral ser insignificante a transferência de massa que possa ocorrer no decantador, aceitando-se que nessa zona do misturador-decantador predominem os fenómenos hidrodinâmicos da coalescência (Ruiz 1985, Jeffreys e Slater 1991, Padilla 1996).

Parece-nos plausível a consideração de serem invariantes as característica da dispersão ao longo do percurso de ligação entre os módulos de mistura e decantação (a concepção do equipamento deve obedecer a este princípio). Desta forma, resolvido o modelo do misturador fica definida a principal informação necessária à resolução do modelo do decantador (e as concentrações em soluto de ambas as fases serão as obtidas no cálculo do módulo de mistura. A figura 3.23 pretende resumir o que acabámos de expor, onde C_d e C_c representam os caudais de fase dispersa e fase contínua, Z_m a distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa nas condições do interior do misturador, Zd(0) a distribuição do tamanho das gotas da dispersão à

entrada do decantador, Y(x), N(x) e H(x) o volume de fase dispersa por unidade de tempo, o número total de gotas por unidade de tempo e a altura da banda de dispersão, respectivamente, ao longo do comprimento do decantador.

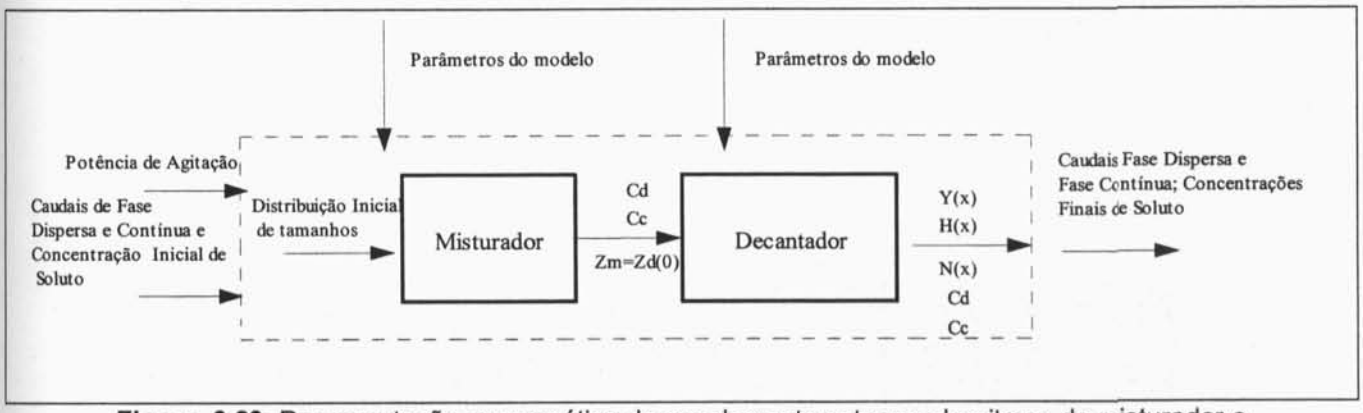


Figura 3.23: Representação esquemática do acoplamento entre os algoritmos do misturador e do decantador.

Conseguida a ligação dos dois algoritmos, a unidade de mistura-decantação necessitará unicamente da informação relativa aos caudais de fase dispersa e fase contínua e à potência de agitação, conhecidos todos os parâmetros dos dois modelos (os parâmetros das equações (3.73), (3.75), (3.76) e ((3.116), no que diz respeito ao misturador e os parâmetros do modelo da velocidade longitudinal das gotas – equação (3.55) – da variação longitudinal do *holdup* – equação (3.53) e, por último, os parâmetros relativos aos modelos de coalescência gota-gota e gota-interface – equações (3.9) e (3.3).

3.10 Validação do Modelo para o Misturador – Decantador

3.10.1 Instalação Laboratorial de uma Unidade de Mistura – Decantação

Com o objectivo de confrontar a solução da hidrodinâmica no módulo de decantação, resultante da resolução do modelo, com dados experimentais, construiu-se uma instalação laboratorial representativa de uma unidade de mistura-decantação. Na figura 3.25 faz-se a sua representação esquemática.

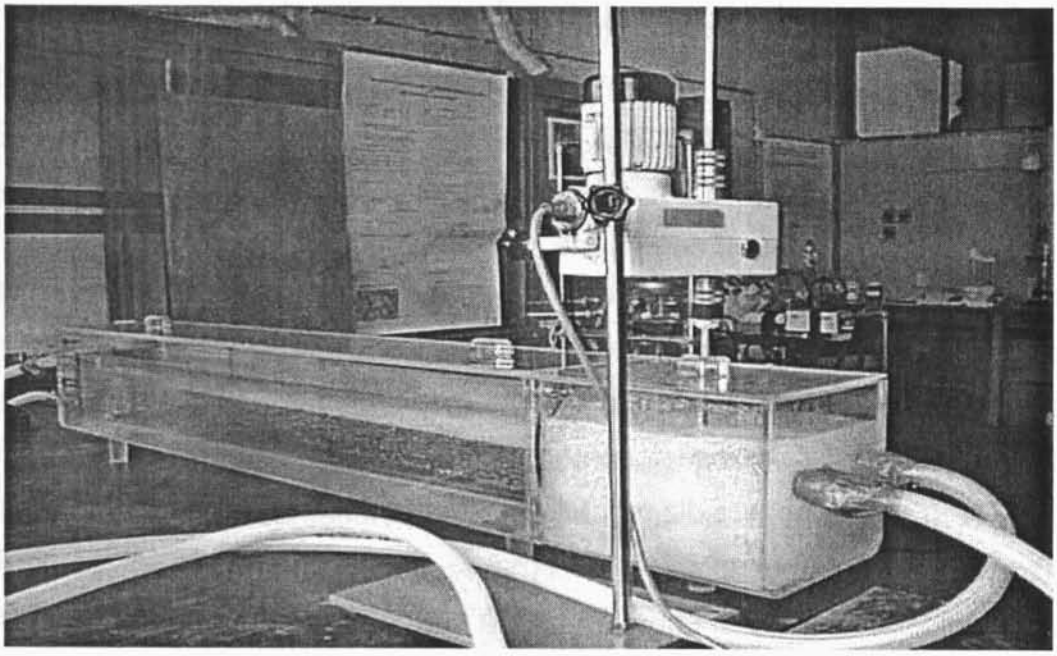


Figura 3.24: A unidade de mistura-decantação

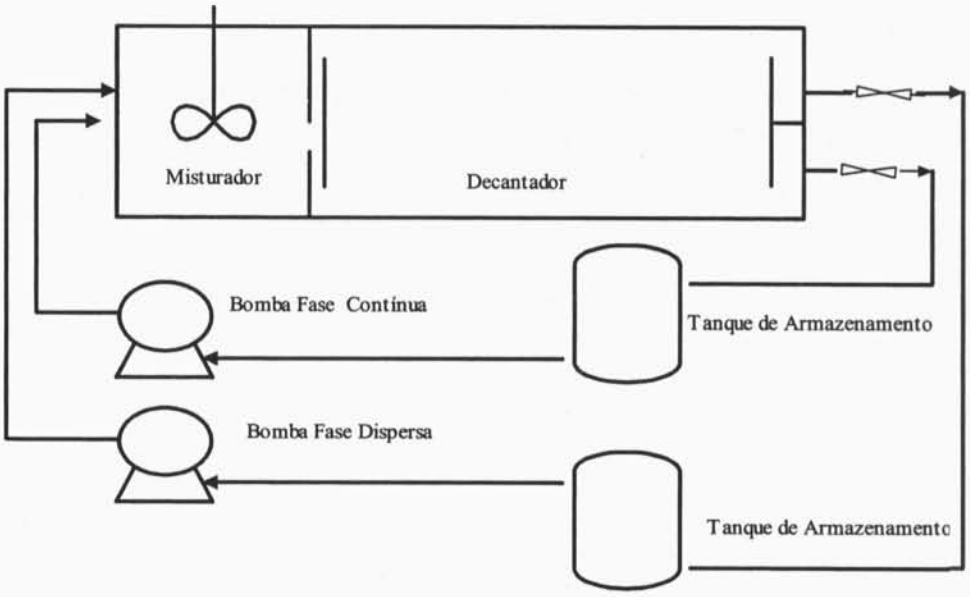


Figura 3.25: Representação esquemática da unidade de mistura-decantação.

A unidade foi construída em acrílico transparente. O misturador, uma caixa rectangular com as dimensões de 0.2 m de altura, 0.2 m de largura e 0.25 cm de comprimento, comunica com o decantador através de uma ranhura situada a meia altura. Já na zona de decantação, foi colocada uma placa perpendicular à direcção do escoamento da dispersão para minimizar os efeitos da turbulência na zona de mistura. O decantador é também uma caixa rectangular, com as dimensões de 1.05 m de comprimento, 0.2 m de largura e 0.2 m de altura. As fases são bombeadas com duas bombas doseadoras, permitindo regulações de caudal até cerca de 250 L/h e os tubos são em polímero compatível com os reagentes a usar. Dois reservatórios de 50 L em PVC são usados para armazenamento das duas fases. Como mecanismo de agitação, instalou-se um agitador digital com haste de pás inclinadas.

Uma solução de Sulfato de Sódio 0.25 M foi usada como fase contínua. Para fase orgânica, escolheu-se Kerosene. Uma vez que se pretendia estudar exclusivamente o comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão no decantador, e como se considerou desde o início que a transferência de massa neste módulo seria desprezável, tendo em vista a máxima capacidade de

visualização dessa zona, não se integrou na sistema qualquer extraente. Na tabela seguinte, resumem-se as propriedades físicas das duas fases:

Tabela 3.15: Propriedades físicas das fases contínua e dispersa (25°C).

	Densidade	**Viscosidade (cp)**	**Tensão Superficial (mN/m)**
Solução de Na_2SO_4 0.25 M	1.06	0.912	35.6
Kerosene	0.79	1.01	29.4

3.10.2 Comparação dos Resultados Numéricos com Dados Experimentais

Pretendeu comparar-se o comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão do decantador, originada pela entrada nesse módulo da dispersão criada no módulo de mistura, com os resultados obtidos em simulações do novo algoritmo conseguido pelo acoplamento dos respectivos modelos. O método usado consistiu na medição directa do comprimento e da altura da cunha formada pela banda de dispersão ao longo da direcção de escoamento da mistura, atingidas as condições de estado permanente. Os resultados obtidos foram depois usados para determinar, por ajuste com um método de optimização ligado ao modelo da unidade (Levenberg-Marquardt), os parâmetros do algoritmo. Escolheram-se como parâmetros de ajuste os seguintes:

- A constante λ_0^*, equação (3.3), do modelo para a coalescência gota – interface;
- A constante λ_0, equação (3.9), do modelo para a coalescência gota – gota;
- A constante K_{ag}, equação ((3.116) para a potência do agitador;
- A constante C_2 do modelo para a frequência de quebra, equação (3.73) e a constante C_3 do modelo para frequência de colisão, equação (3.75).

Para as constantes dos modelos da frequência de quebra e eficiência de colisão no misturador, C_1 e C_4, equações (3.73) e (3.76), e considerando a sua menor influência no comportamento hidrodinâmico da dispersão, usaram-se os valores obtidos por Bapat (1982), respectivamente 4.81×10^{-3} e 2.00×10^{8}. Relativamente ao modelo do comportamento hidrodinâmico do decantador, optou-se pela utilização dos valores dos parâmetros presentes no trabalho de Ruiz (1985) nas equações para a variação da fracção volumétrica da fase dispersa, equação (3.53), velocidade longitudinal das gotas, equação (3.55) e fracção superficial da fase dispersa na interface activa, equação (3.54).

Planearam-se quatro experiências, variando-se entre elas os caudais das fases dispersa e contínua e a razão entre eles (*holdup*). O resumo das suas condições apresenta-se na tabela seguinte. Os resultados obtidos,

experimentais e numéricos, são os representados nas figuras e respectivas tabelas e constam do trabalho de Pinto *et al.* (2001 b). Nas páginas seguintes mostra-se, de forma gráfica, o comportamento da banda de dispersão nas condições indicadas. A curva representativa da solução numérica é a obtida com os parâmetros encontrados por ajuste a partir da experiência 1.

O ajuste dos parâmetros referidos atrás foi efectuado utilizando o método de optimização acoplado ao modelo para o misturador–decantador e funcionando este como uma subrotina do primeiro:

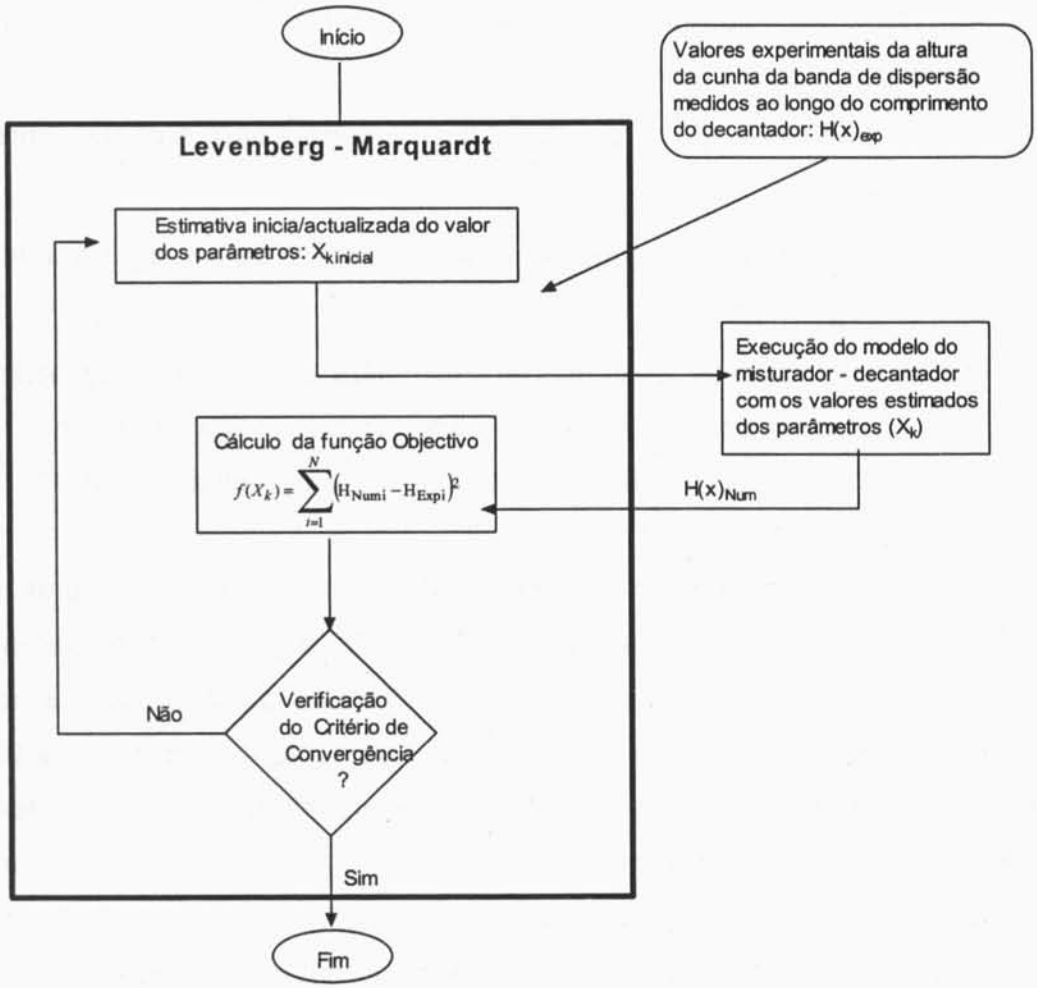


Figura 3.26: Representação esquemática do acopulamento do método de optimização ao modelo do misturador – decantador.

Na figura anterior, N representa o número de medidas experimentais e $H(x)_{Num}$ e $H(x)_{Exp}$ as alturas calculadas e medidas, respectivamente, da banda de dispersão.

Na Tabela 3.17 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros ajustados e comparam-se com os respectivos valores utilizados por Bapat (1982) e Ruiz (1985).

Tabela 3.16: Resumo das condições experimentais

Nº da Experiência	Caudal de Fase Dispersa (L/min)	Caudal Fase Dispersa/ Caudal Total	Velocidade de Agitação (rpm)
1	2.15	0.5	188
2	1.09	0.3	188
3	1.09	0.5	188
4	2.15	0.7	188

Tabela 3.17: Valores dos parâmetros obtidos por ajuste com medidas experimentais

Parâmetro	Valor de Ajuste	Bapat (1982)	Ruiz (1985)
C_2	7.62 E-2	8.00 E-2	——
C_3	8.87 E-4	1.00 E-3	——
λ_0 (cm^{-2})	0.23E-4	——	0.40E-4
λ_0^* (s^{-1})	0.22	——	0.17
K_{ag}	11.87	——	——

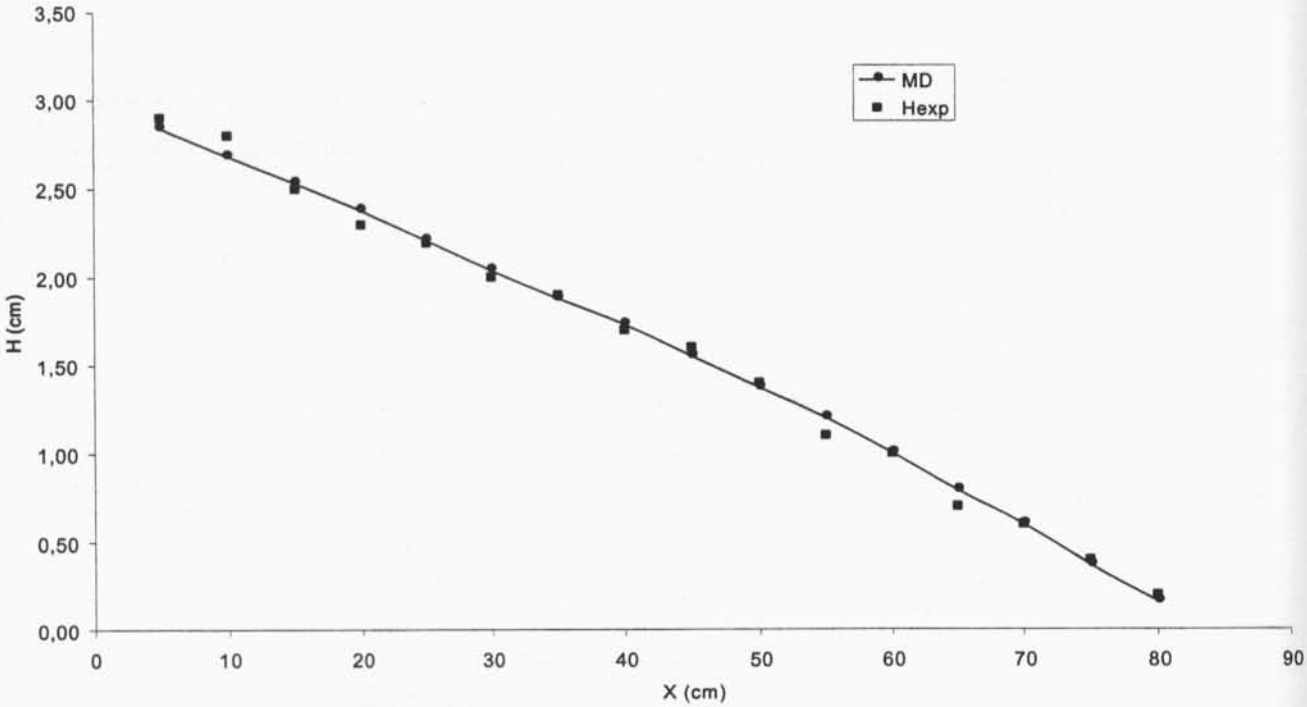


Figura 3.27: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: resultados experimentais e numéricos – caudal de fase dispersa = 2.15 L/min; *holdup* = 0.5; 188 rpm.

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Experimental — 81-83

MD — 81

Tabela 3.18: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº1.

$\Sigma ds/NP-1$	0,05		ds
Posição x, cm	MD (cm)	Exp. (cm)	MD<Exp
05	2,84	2,9	0,02
10	2,68	2,8	0,02
15	2,53	2,5	0,01
20	2,38	2,3	0,04
25	2,21	2,2	0,00
30	2,04	2,0	0,02
35	1,88	1,9	0,01
40	1,73	1,7	0,02
45	1,55	1,6	0,03
50	1,37	1,4	0,02
55	1,20	1,1	0,09
60	1,00	1,0	0,00
65	0,79	0,7	0,13
70	0,60	0,6	0,00
75	0,37	0,4	0,08
80	0,16	0,2	0,20

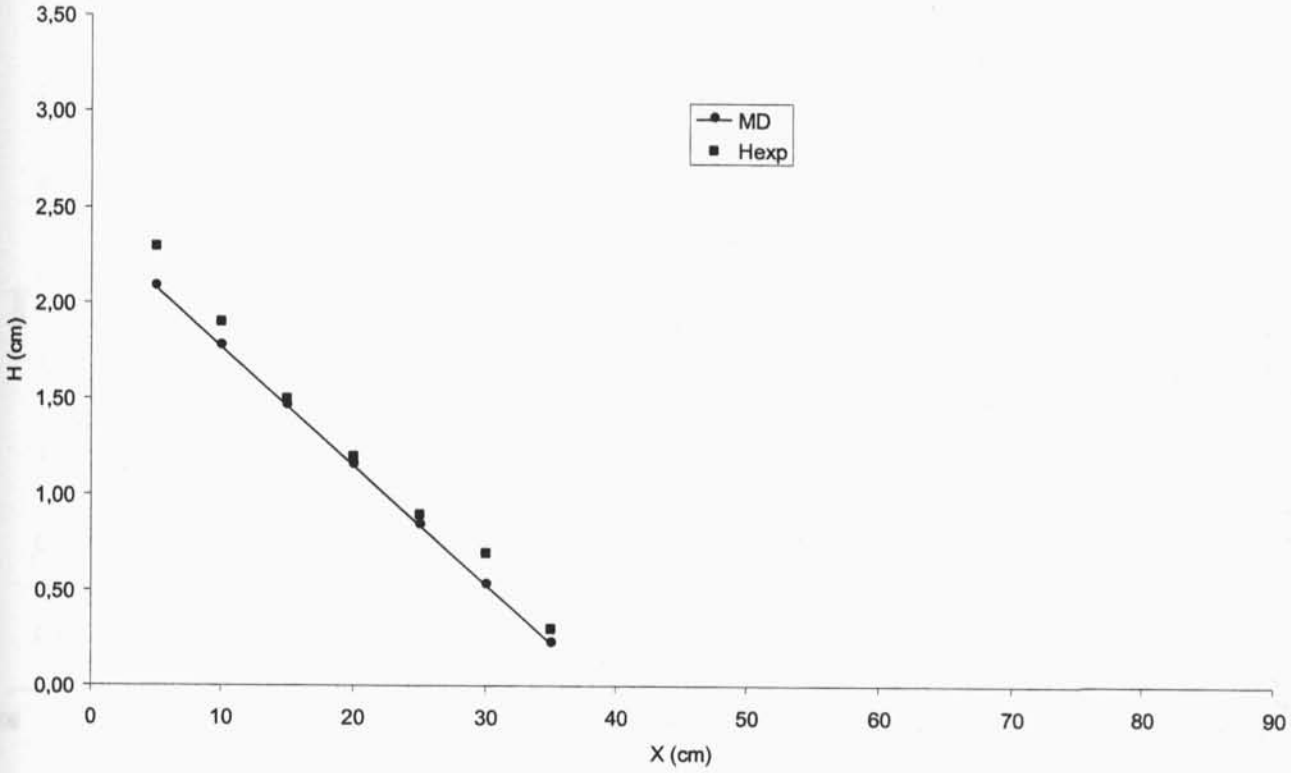


Figura 3.28: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: resultados experimentais e numéricos – caudal de fase dispersa = 1.09 L/min; *holdup* = 0.3; 188 rpm.

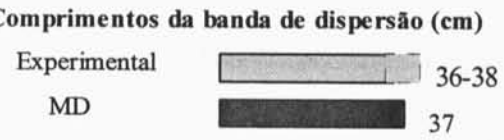


Tabela 3.19: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº2.

$\Sigma ds/NP-1$	0,13		ds
Posição x, cm	MD (cm)	Exp. (cm)	MD<Exp
05	2,08	2,3	0,10
10	1,77	1,9	0,07
15	1,46	1,5	0,03
20	1,15	1,2	0,04
25	0,84	0,9	0,07
30	0,53	0,7	0,24
35	0,22	0,3	0,27

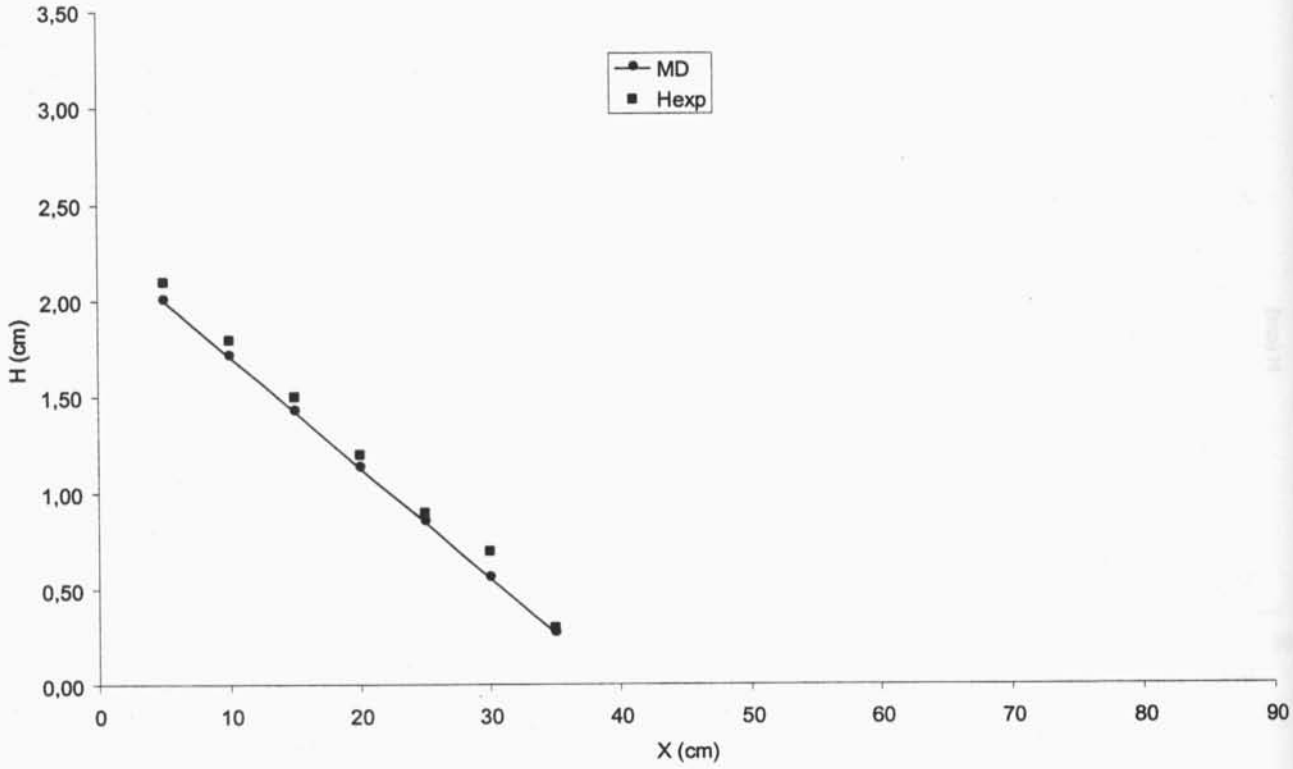


Figura 3.29: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: resultados experimentais e numéricos – caudal de fase dispersa = 1.09 L/min; *holdup* = 0.5; 188 rpm.

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Experimental	38-40
MD	38

Tabela 3.20: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº3.

$\Sigma ds/NP-1$	0,09		ds
Posição x, cm	MD (cm)	Exp. (cm)	MD<Exp
05	2,00	2,1	0,05
10	1,71	1,8	0,05
15	1,42	1,5	0,05
20	1,13	1,2	0,06
25	0,85	0,9	0,06
30	0,56	0,7	0,20
35	0,27	0,3	0,10

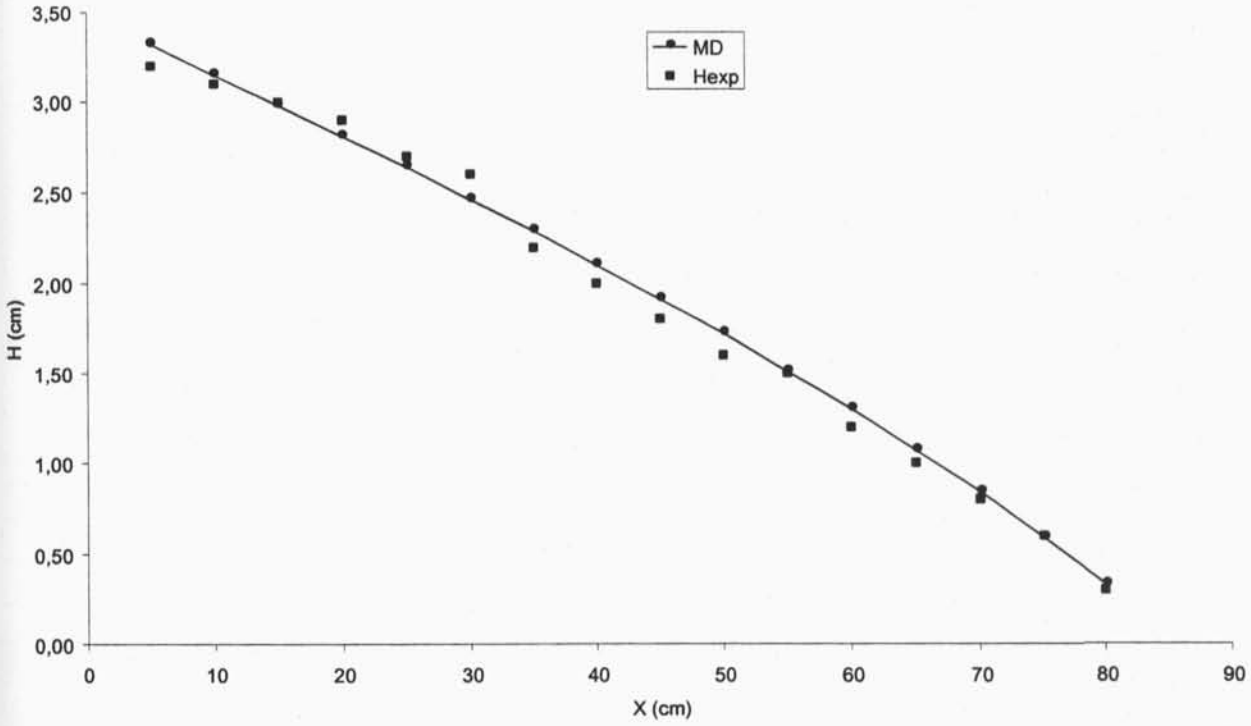


Figura 3.30: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador: resultados experimentais e numéricos – caudal de fase dispersa = 2.15 L/min; *holdup* = 0.7; 188 rpm.

Comprimentos da banda de dispersão (cm)

Experimental		85-87
MD		86

Tabela 3.21: Variação do volume médio das gotas ao longo da banda de dispersão – confrontação dos valores obtidos com os experimentais. Ensaio nº4.

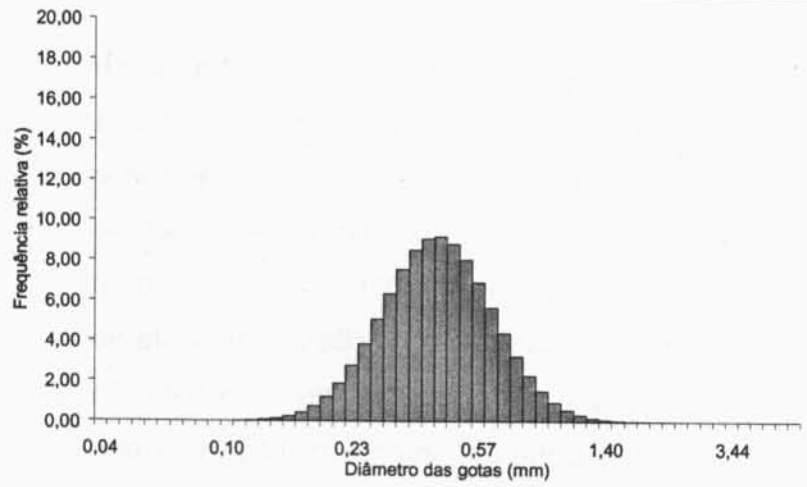
$\Sigma ds/NP-1$	0,05		ds
Posição x, cm	MD (cm)	Exp. (cm)	MD<Exp
05	3,32	3,2	0,04
10	3,15	3,1	0,02
15	2,98	3,0	0,01
20	2,81	2,9	0,03
25	2,64	2,7	0,02
30	2,46	2,6	0,05
35	2,29	2,2	0,04
40	2,10	2,0	0,05
45	1,91	1,8	0,06
50	1,72	1,6	0,08
55	1,51	1,5	0,01
60	1,30	1,2	0,08
65	1,07	1,0	0,07
70	0,84	0,8	0,05
75	0,59	0,6	0,02
80	0,33	0,3	0,10

Podemos observar que a variação longitudinal da banda de dispersão resultante do modelo global acoplado do misturador e decantador (resultados referenciados com MD) se ajusta muito satisfatoriamente à variação observada experimentalmente. Os valores obtidos para os desvios evidenciam este aspecto. Constatação relevante é o facto de a menor concordância surgir nas extremidades da banda. No entanto, é aí que se revelam as dificuldades mais subtis na determinação do valor exacto da sua espessura, dada a ordem de grandeza do seu valor. Cremos que uma técnica de medição mais rigorosa (como a aquisição e tratamento computacional de imagens, por exemplo) proporcionará ainda melhores resultados. Dados experimentais da distribuição de volumes ao longo da banda de dispersão e medição da velocidade longitudinal das gotas serão extremamente úteis para a comprovação da correcta descrição hidrodinâmica por parte do modelo. Apesar disso, o modelo consegue prever razoavelmente o comprimento total da banda de dispersão e, seguramente, pode ser utilizado no dimensionamento e análise do processo unitário.

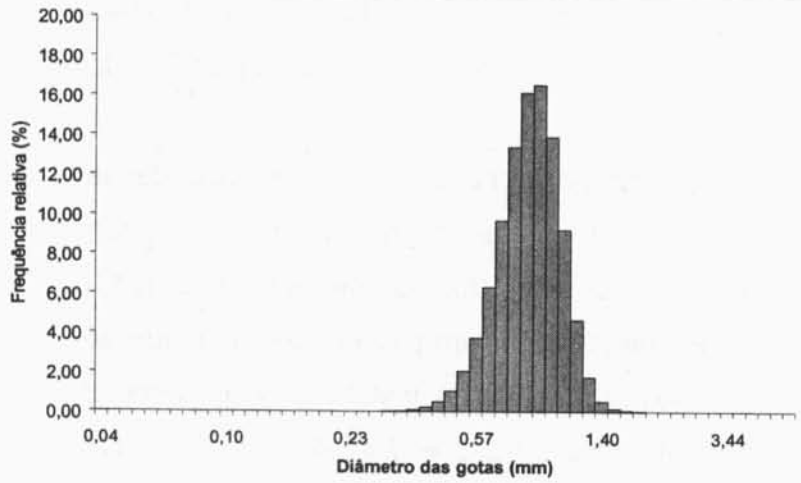
3.10.3 Generalização do Modelo

Para inferir a capacidade do novo algoritmo de reproduzir resultados em novas situações, resultando dessa capacidade a sua adaptabilidade a condições experimentais genéricas, recorremos aos resultados experimentais e numéricos obtidos por Ruiz (1985): o comportamento da banda de dispersão do decantador foi comparado com o previsto pelo novo algoritmo, no qual, e ao contrário do que acontece no estudo dessa autora, as condições de entrada no módulo da unidade de mistura-decantação são geradas pelo modelo do misturador: prescinde-se de caracterizar experimentalmente a dispersão que entra no misturador e, se conhecidas as constantes C_1, C_2, C_3, C_4 e K_{ag} das equações (3.73), (3.75), (3.76) e ((3.116), a informação a fornecer ao modelo resume-se aos caudais das duas fases e à velocidade de rotação da turbina do agitador.

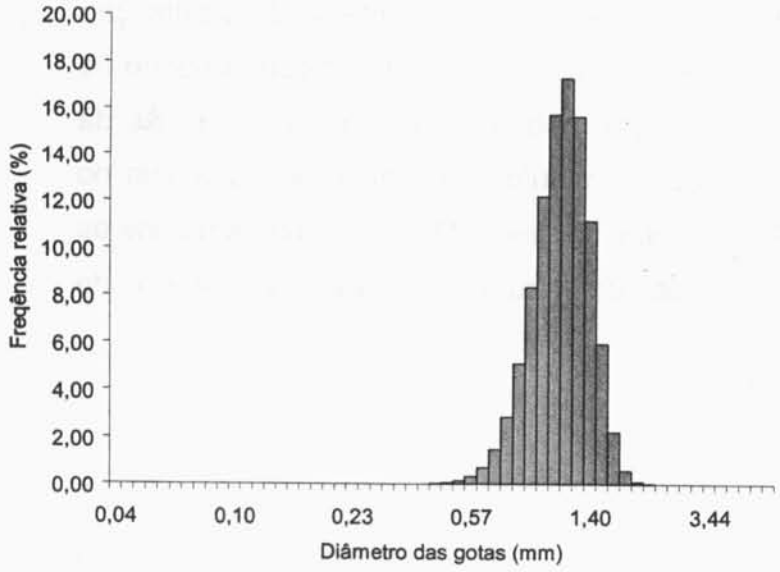
Fez-se então um novo ajuste de parâmetros aos resultados dessa autora. Sendo conhecidos os parâmetros integrantes do modelo do decantador, decidiu-se pela tentativa de ajuste de C_2, C_3 e K_{ag}, fixando-se os valores de C_1 e C_4 nos valores determinados por Bapat (1982) – um procedimento similar ao usado para o ajuste aos resultados experimentais da instalação experimental construída. O ajuste indicou os valores de 3.5E-2 e 7.4E-4 para C_2 e C_3, respectivamente, e o valor de 10.63 para o parâmetro do modelo do agitador, K_{ag}. Nas figuras 3.31 e 3.32 exemplificamos o comportamento da distribuição de tamanhos ao longo da banda de dispersão, comparando-o com o obtido no o algoritmo do decantador. As condições operacionais correspondem às da experiência número 5 de Ruiz (1985): 5 minutos de tempo de residência no misturador, 285 rpm e 0.5 de *holdup*. Nas figuras 3.33 a 3.39 apresentamos os resultados obtidos para a variação da altura da banda ao longo do comprimento do decantador.



X = 0 cm

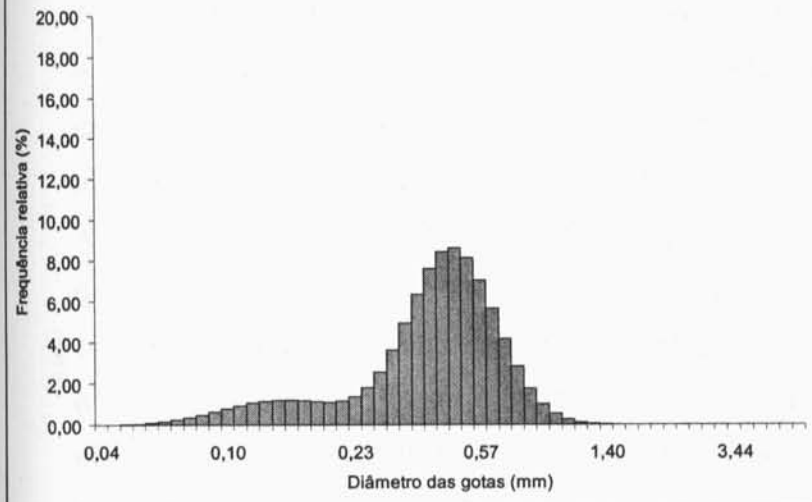


X = 50 cm

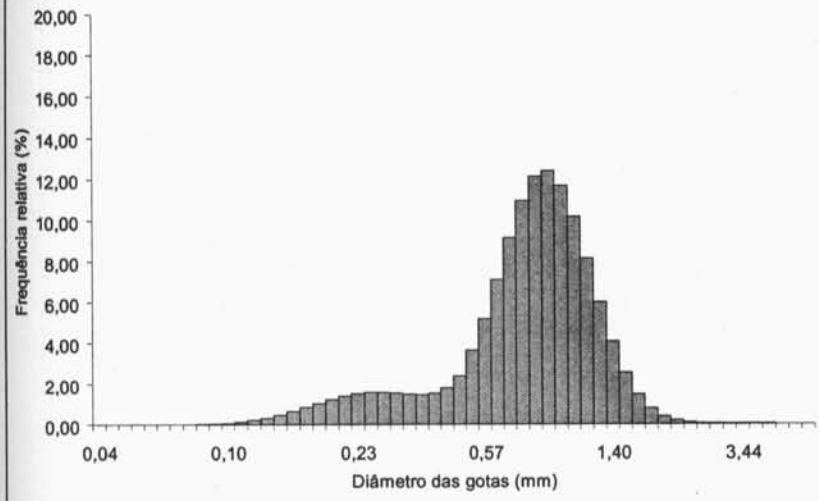


X = 89 cm

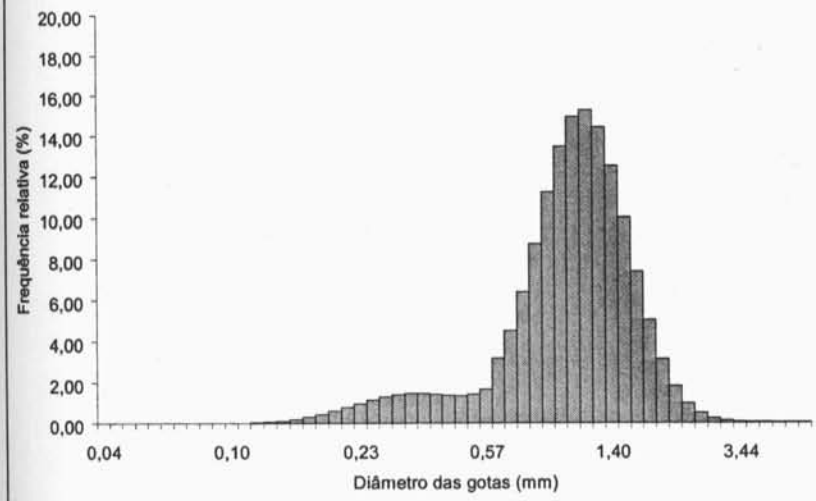
Figura 3.31: Variação da distribuição de tamanhos das gotas ao longo do comprimento da banda de dispersão. Perfis resultantes do algoritmo isolado do decantador.



X = 0 cm



X = 50 cm



X = 89 cm

Figura 3.32: Variação da distribuição de tamanhos das gotas ao longo do comprimento da banda de dispersão. Perfis resultantes do algoritmo do misturador – decantador.

É observável a semelhança do padrão de variação em ambos os casos, como aliás seria de esperar dado ser o mesmo o algoritmo do decantador. A diferença entre as duas distribuições surge logo na entrada do decantador e mantém-se durante todo o comprimento da banda de dispersão. Ao algoritmo do decantador isolado, é fornecida uma distribuição de tamanhos em X = 0, sendo que no algoritmo acoplado do conjunto misturador + decantador e em X = 0 a distribuição é a resultante do misturador. Em ambos os casos, no entanto, é perceptível o carácter de mecanismo "fluxo pistão", responsável pelo deslocamento das gotas na direcção longitudinal; é nítido o crescimento nessa direcção do tamanho médio das gotas, imposto pelo aumento do número de gotas de maior tamanho com o aumento da distância à entrada (coalescência gota – gota).

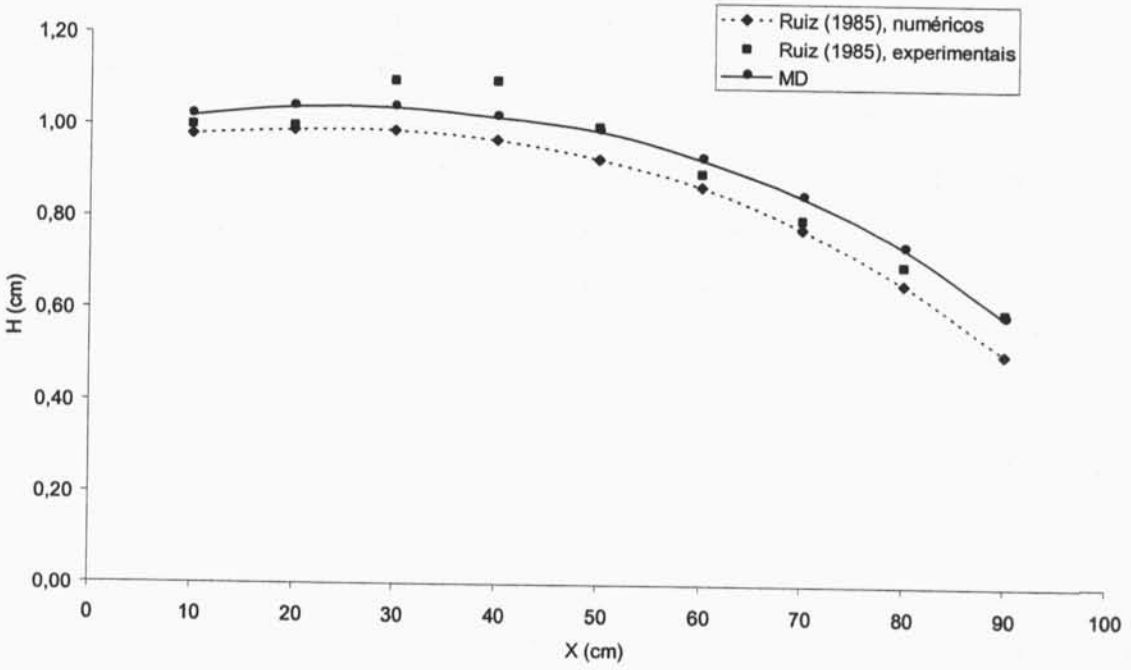


Figura 3.33: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.20 L/min; fase contínua: 1.20 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

Tabela 3.22: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.20 L/min; fase contínua: 1.20 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$	Ruiz, Num: 0,07	MD : 0,05		ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,98	1,0	1,02	0,04	0,02	0,02
20	0,99	1,0	1,04	0,05	0,04	0,01
30	0,99	1,1	1,04	0,05	0,05	0,10
40	0,97	1,1	1,02	0,05	0,07	0,12
50	0,93	1,0	0,99	0,06	0,01	0,07
60	0,87	0,9	0,93	0,07	0,03	0,03
70	0,78	0,8	0,85	0,09	0,06	0,03
80	0,66	0,7	0,74	0,12	0,06	0,06
90	0,51	0,6	0,59	0,16	0,02	0,15

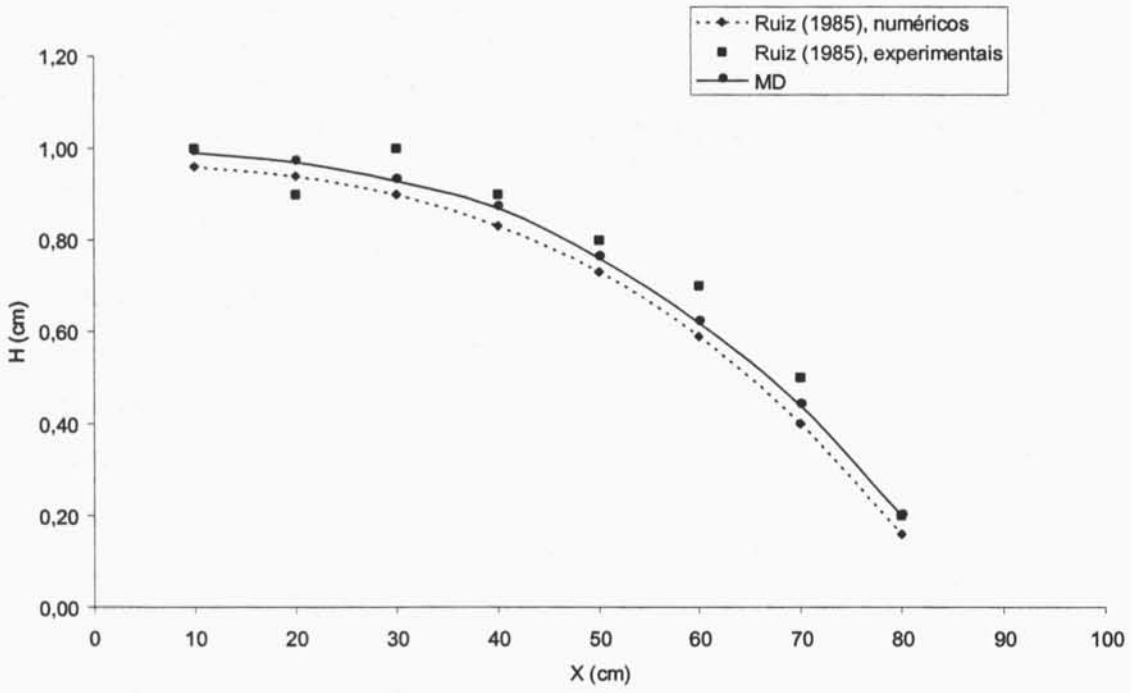


Figura 3.34: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.88 L/min; fase contínua: 1.50 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

Tabela 3.23: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.88 L/min; fase contínua: 1.50 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,13 MD : 0,10				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,96	1,0	0,99	0,03	0,01	0,04
20	0,94	0,9	0,97	0,03	0,08	0,04
30	0,90	1,0	0,93	0,03	0,07	0,10
40	0,83	0,9	0,87	0,05	0,03	0,08
50	0,73	0,8	0,76	0,04	0,05	0,09
60	0,59	0,7	0,62	0,05	0,11	0,16
70	0,40	0,5	0,44	0,10	0,12	0,20
80	0,16	0,2	0,20	0,25	0,00	0,20

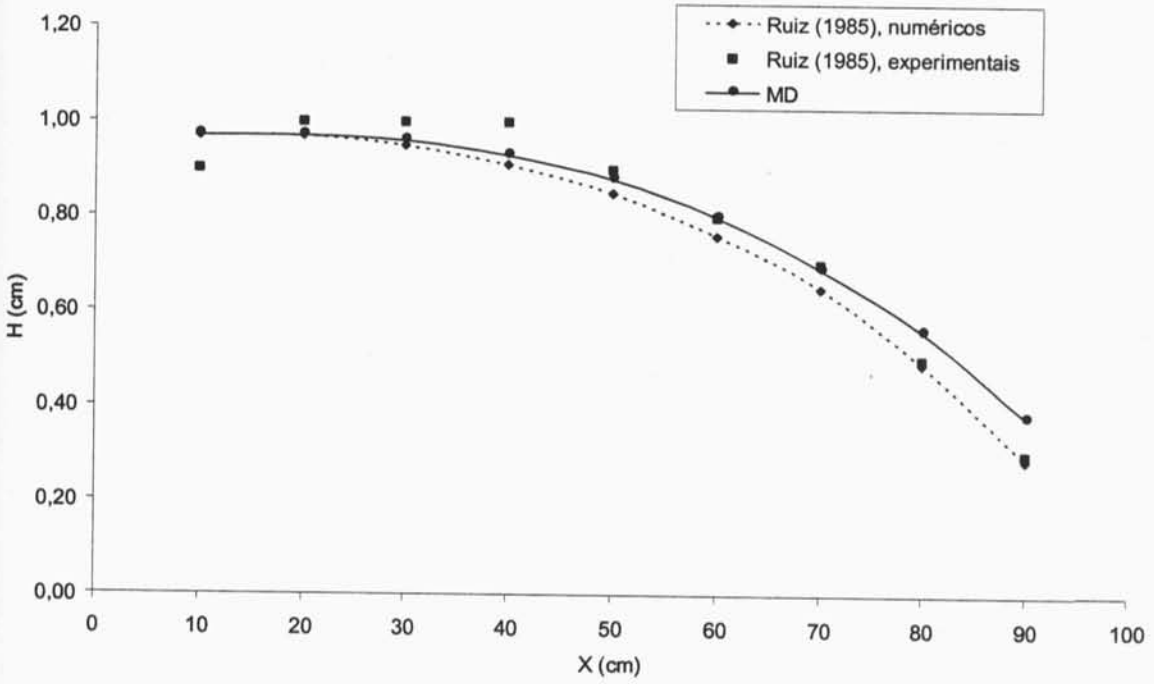


Figura 3.35: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

Tabela 3.24: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

$\Sigma ds / NP - 1$	Ruiz, Num: 0,06	MD : 0,07		ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	0,9	0,97	0,00	0,08	0,08
20	0,97	1,0	0,97	0,00	0,03	0,03
30	0,95	1,0	0,96	0,01	0,04	0,05
40	0,91	1,0	0,93	0,02	0,07	0,09
50	0,85	0,9	0,88	0,04	0,02	0,06
60	0,76	0,8	0,80	0,05	0,00	0,05
70	0,65	0,7	0,69	0,06	0,01	0,07
80	0,49	0,5	0,56	0,14	0,12	0,02
90	0,29	0,3	0,38	0,31	0,27	0,03

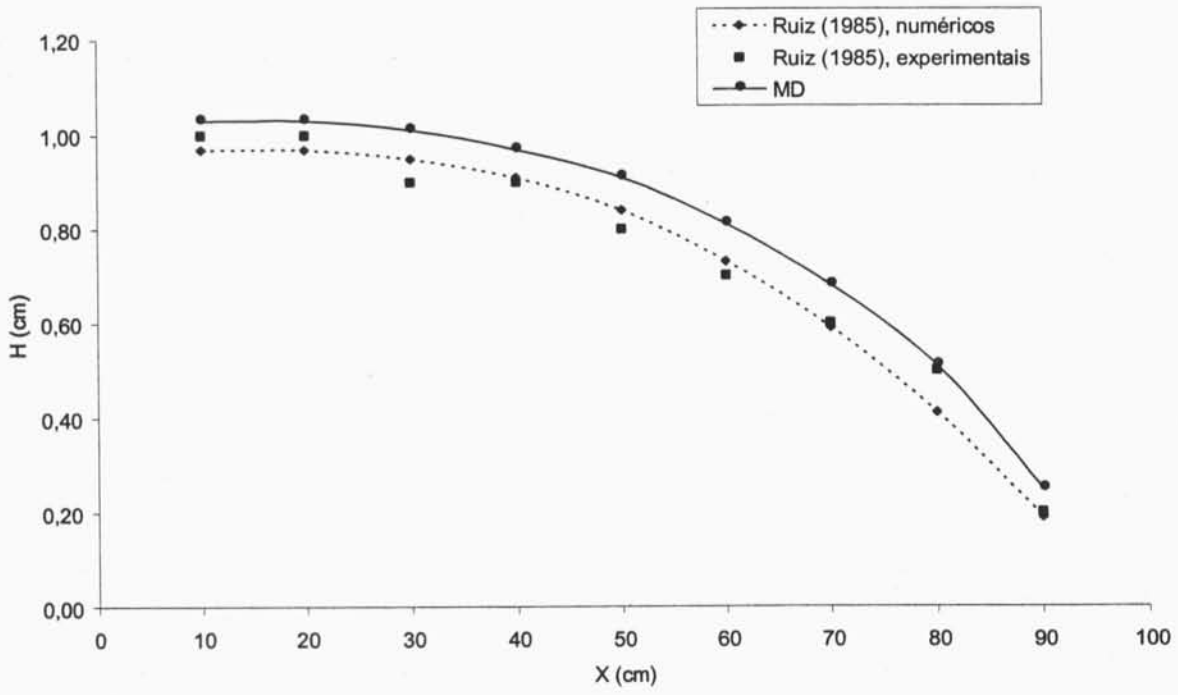


Figura 3.36: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm.

Tabela 3.25: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,06 MD : 0,12				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	1,0	1,03	0,06	0,03	0,03
20	0,97	1,0	1,03	0,06	0,03	0,03
30	0,95	0,9	1,01	0,06	0,12	0,06
40	0,91	0,9	0,97	0,07	0,08	0,01
50	0,84	0,8	0,91	0,08	0,14	0,05
60	0,73	0,7	0,81	0,11	0,16	0,04
70	0,59	0,6	0,68	0,15	0,13	0,02
80	0,41	0,5	0,51	0,24	0,02	0,18
90	0,19	0,2	0,25	0,32	0,25	0,05

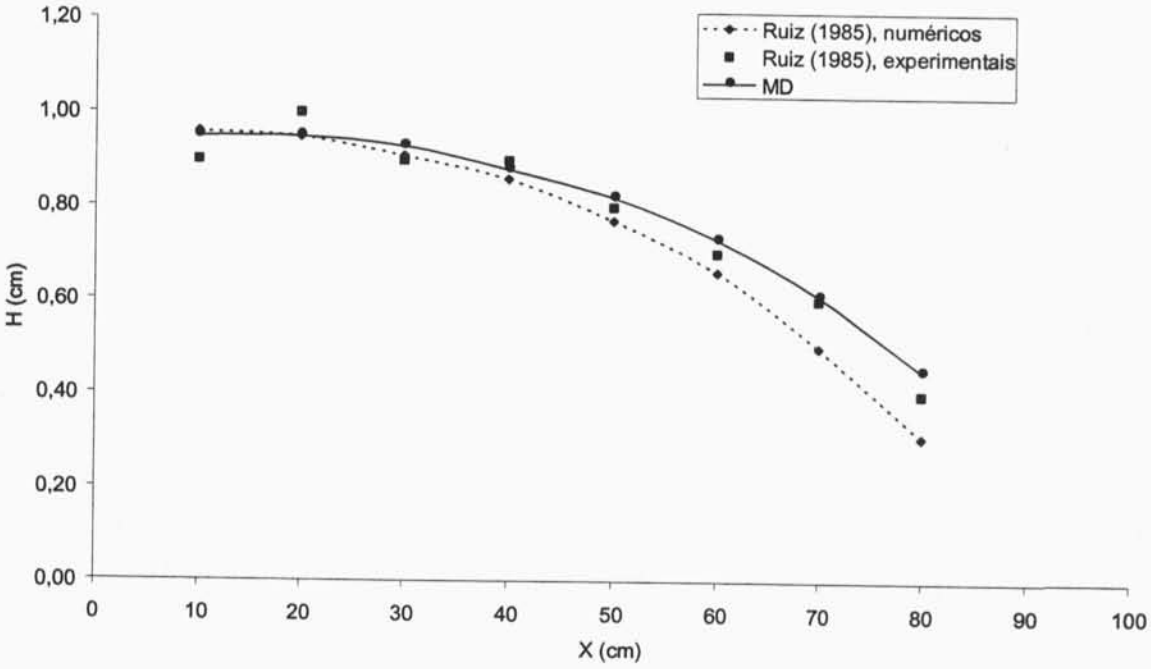


Figura 3.37: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 285 rpm.

Tabela 3.26: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 1.00 L/min; fase contínua: 1.00 L/min; velocidade de agitação: 285 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$	Ruiz, Num: 0,06	MD : 0,12		ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,96	0,9	0,95	0,01	0,06	0,07
20	0,95	1,0	0,95	0,00	0,05	0,05
30	0,91	0,9	0,93	0,02	0,03	0,01
40	0,86	0,9	0,88	0,02	0,02	0,04
50	0,77	0,8	0,82	0,06	0,02	0,04
60	0,66	0,7	0,73	0,11	0,04	0,06
70	0,50	0,6	0,61	0,22	0,02	0,17
80	0,31	0,4	0,45	0,45	0,13	0,23

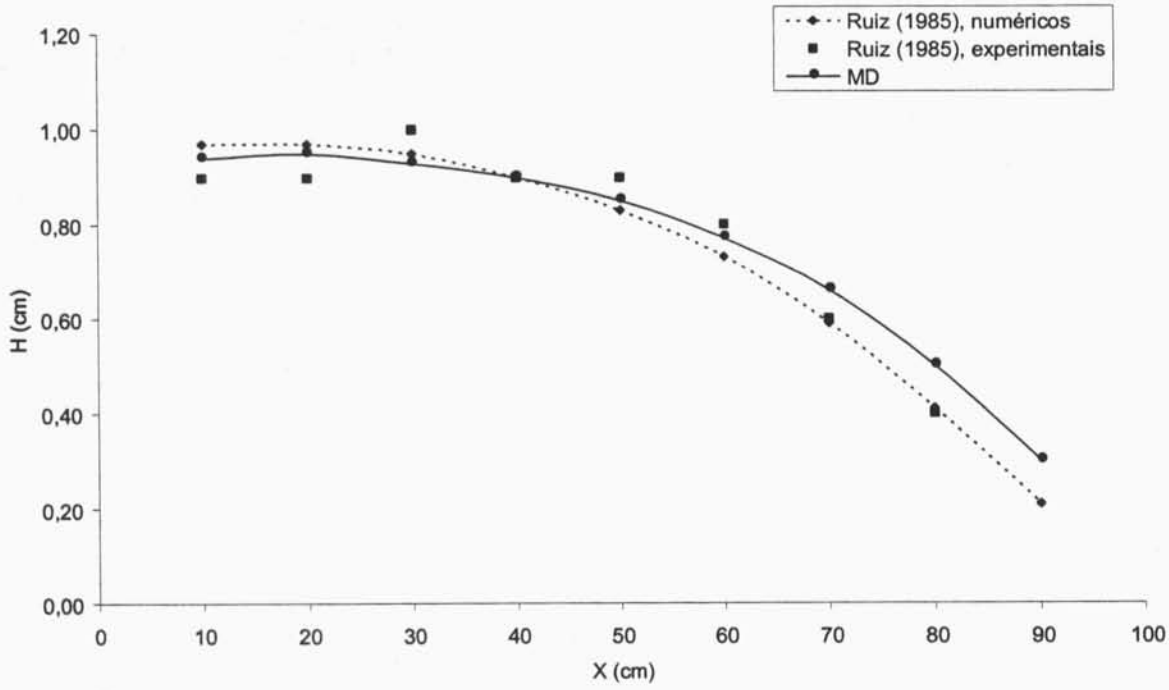


Figura 3.38: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm.

Tabela 3.27: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$ Ruiz, Num: 0,06 MD : 0,12				ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,97	0,9	0,94	0,03	0,04	0,08
20	0,97	0,9	0,95	0,02	0,06	0,08
30	0,95	1,0	0,93	0,02	0,07	0,05
40	0,90	0,9	0,90	0,00	0,00	0,00
50	0,83	0,9	0,85	0,02	0,06	0,08
60	0,73	0,8	0,77	0,05	0,04	0,09
70	0,59	0,6	0,66	0,12	0,10	0,02
80	0,41	0,4	0,50	0,22	0,25	0,02

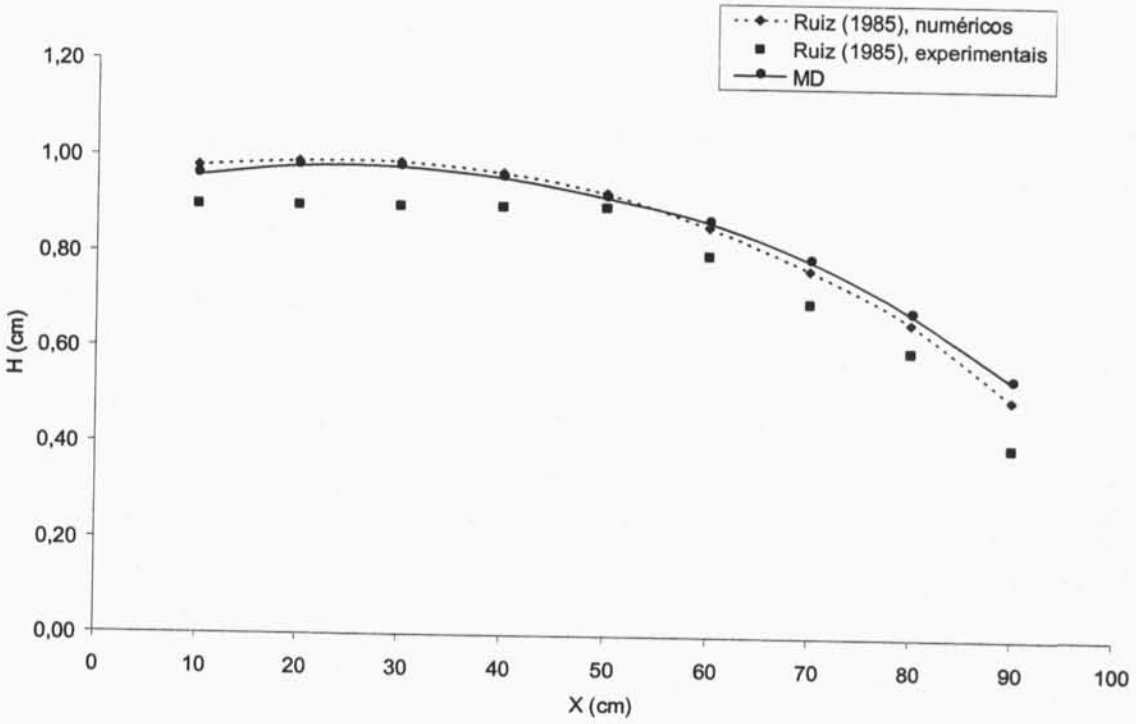


Figura 3.39: Variação da altura da banda de dispersão ao longo do comprimento do decantador. Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.60 L/min; fase contínua: 0.60 L/min; velocidade de agitação: 360 rpm.

Tabela 3.28: Variação da altura da banda de dispersão – Reprodução de resultados com o modelo para o misturador-decantador. Fase dispersa: 0.50 L/min; fase contínua: 0.50 L/min; velocidade de agitação: 475 rpm.

$\Sigma ds/NP-1$	Ruiz, Num: 0,12	MD : 0,13		ds		
Posição x, cm	Ruiz Num. (cm)	Ruiz Exp. cm)	MD (cm)	Ruiz Num<>MD	MD<>Ruiz Exp.	Ruiz Num<>Exp.
10	0,98	0,9	0,96	0,02	0,07	0,09
20	0,99	0,9	0,98	0,01	0,09	0,10
30	0,99	0,9	0,98	0,01	0,09	0,10
40	0,97	0,9	0,96	0,01	0,07	0,08
50	0,93	0,9	0,92	0,01	0,02	0,03
60	0,86	0,8	0,87	0,01	0,09	0,07
70	0,77	0,7	0,79	0,03	0,13	0,10
80	0,66	0,6	0,68	0,03	0,13	0,10
90	0,50	0,4	0,54	0,08	0,35	0,25

Verifica-se, de novo, uma boa concordância entre os valores provenientes do novo algoritmo e os experimentais e numéricos obtidos por Ruiz (1985): a ordem de grandeza dos desvios, em todas as condições experimentais é a mesma da verificada com o modelo do decantador isolado. Este facto, por si só, revela a importância do sucesso no acoplamento dos dois algoritmos e podemos assim concluir estarmos perante uma importante ferramenta a poder ser usada na previsão das dimensões do decantador (área de interface entre as fases dispersa e contínua), na investigação do efeitos das condições de operação nas dimensões da banda de dispersão com vista à optimização do processo e, como era nosso primeiro objectivo, no estudo das condições que optimizam a transferência de massa numa unidade de mistura-decantação, possibilitando desta forma o desenho de baterias de separação optimizadas estruturalmente por inclusão deste modelo num programa concebido para análise de circuitos de extracção. Como se pode verificar do exposto anteriormente, conhecidos os parâmetros condicionadores das frequências de coalescência e quebra no misturador, de coalescência gota-interface e gota-gota no misturador e a lei de potência da turbina do agitador, é possível a análise de uma determinada unidade de mistura-decantação por simples informação dos caudais fase dispersa e contínua e da velocidade de agitação.

Apesar de considerarmos que a estratégia utilizada por Ruiz (1985) para a modelagem do decantador é susceptível de ser melhorada, nomeadamente no que diz respeito à descrição do comportameto do *holdup* e da velocidade longitudinal das gotas na banda de dispersão, facto a que nos reportámos atrás, o modelo apresentou um comportamento satisfatório na previsão da variação da espessura da cunha e do seu comprimento total nas situações que agora ensaiamos, revelando um carácter de plausibilidade na sua utilização em situações de projecto da unidade completa de separação.

Devemos ainda sublinhar o facto de as simulações efectuadas para as condições experimentais dessa autora terem sido efectuadas com um número relativamente reduzido de classes de tamanhos das gotas constituintes da fase dispersa alimentada ao decantador: 40 classes de tamanhos comparadas com

as 56 usadas nesse estudo – é visível e característico da sua eficácia em situações de análise ou projecto a rapidez do novo *software*.

Nas figuras seguintes, apresentamos ainda a influência das condições operacionais (tempo de residência no misturador, potência dissipada e *holdup*) no comprimento total da cunha formada pela banda de dispersão. O conhecimento da ordem de dependência desta variável com as condições operacionais é de grande importância no âmbito do dimensionamento da câmara de decantação, como é óbvio: é essencial que na zona de descarga da unidade de mistura-decantação as duas fases se encontrem perfeitamente separadas, ou seja, o comprimento total da banda de dispersão deve ser claramente inferior ao comprimento total do decantador.

Como é notório na figura **3.40**, para qualquer uma das velocidades de agitação impostas ao agitador, um aumento do tempo de residência no misturador implica uma diminuição do comprimento da banda de dispersão. Essa dependência afigura-se, no entanto, mais intensa nos tempos de residência mais curtos. Mantido constante o volume do misturador, o *holdup* e a potência de agitação, o aumento do tempo de residência fica directamente associado à diminuição do caudal total de dispersão e, indirectamente, à diminuição do caudal de fase dispersa.

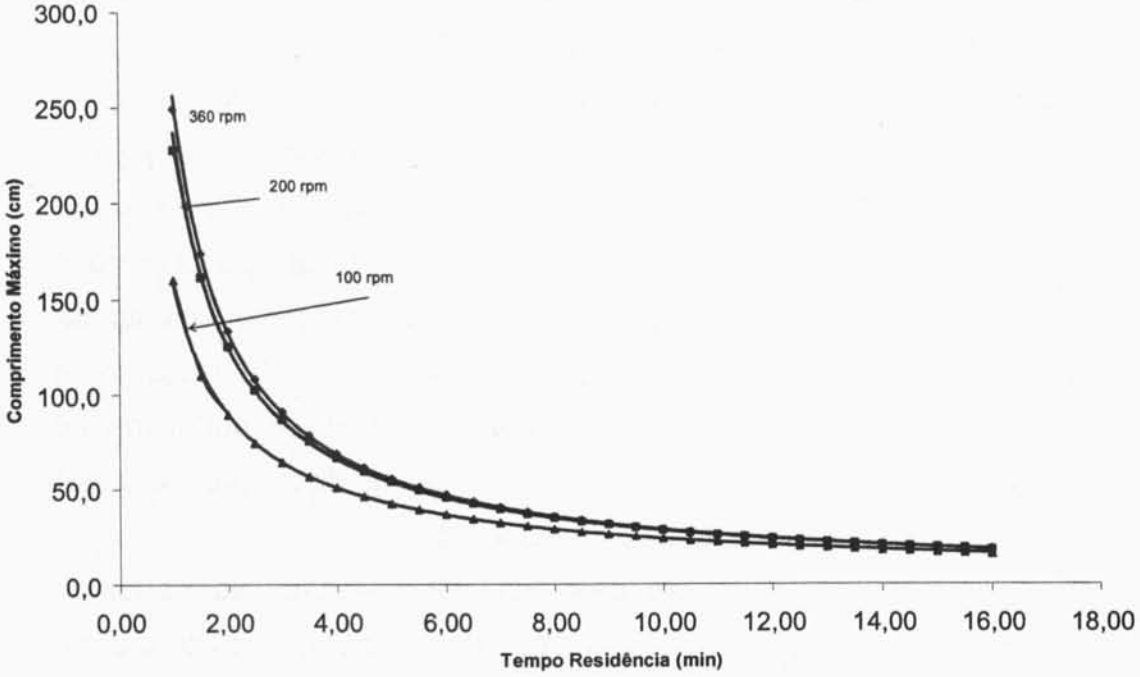


Figura 3.40: Variação do comprimento total da banda de dispersão com a potência dissipada no misturador, para uma taxa de retenção de 0,25.

Uma menor quantidade de gotas que deverão coalescer entre si e com a interface activa originará uma banda de dispersão de comprimento menor. Já o aumento da potência instalada no misturador, nas mesmas condições de tempo de residência e *holdup*, por originar um diâmetro médio menor das gotas descarregadas na zona de decantação, dificultará a coalescência nessa zona, com o consequente aumento do comprimento da cunha. Também parece ser facilmente compreensível o facto de essa influência se fazer notar mais intensamente nos valores de baixas rotações: para valores mais elevados de potência, o acréscimo de energia fornecida à mistura não conseguirá provocar o mesmo efeito no diâmetro das gotas, dado o seu já relativamente baixo valor.

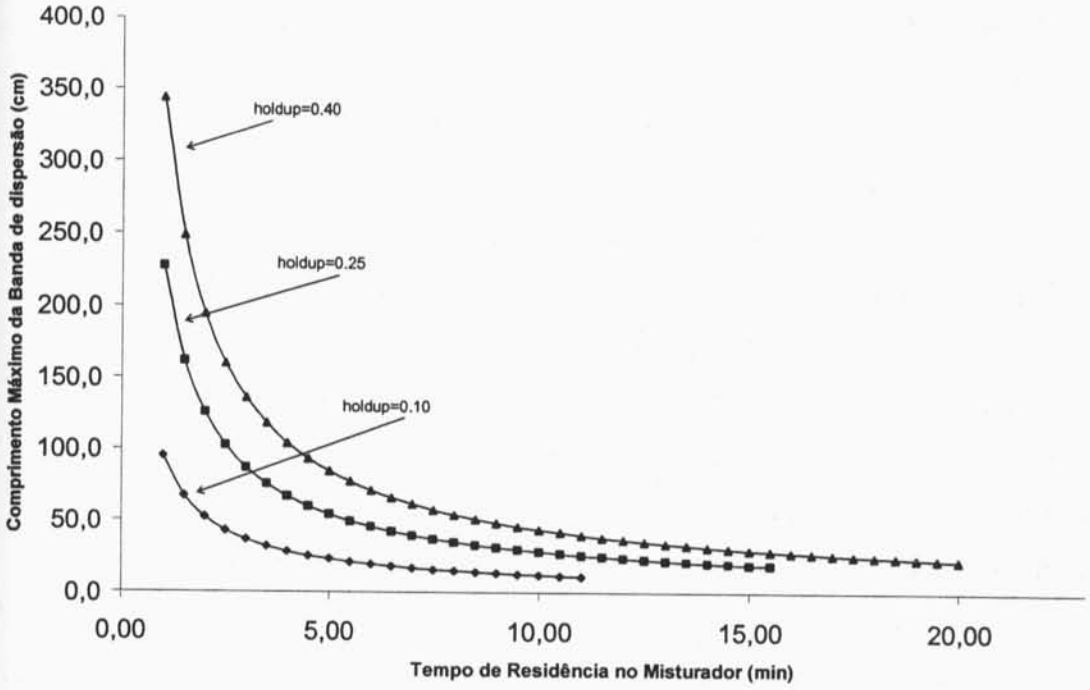


Figura 3.41: Variação do comprimento total da banda de dispersão com o *holdup*, para uma potência dissipada correspondente a 200 rpm.

Um aumento do caudal de fase dispersa, para as mesmas condições de tempo de residência e potência dissipada, figura 3.41, implicará um crescimento claro do comprimento da banda de dispersão, devido ao natural aumento do número de gotas constituintes da fase dispersa; a influência desta variável mantém-se mesmo nos tempos de residência mais longos, aparecendo no entanto com mais intensidade dos tempo mais curtos.

3.11 Encerramento

Ao longo deste capítulo procedemos ao acoplamento de um algoritmo extremamente rápido para a modelação da distribuição de tamanhos de gotas de uma fase dispersa, originada num módulo de mistura, e da respectiva distribuição de concentrações em soluto retirado à fase contínua, a um algoritmo representativo do comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão característica do módulo de decantação. O resultado foi a modelação global de uma unidade de mistura decantação que permitirá o estudo da optimização das suas condições operatórias em termos da sua eficiência extractiva em soluto da fase contínua.

O modelo foi testado perante ensaios experimentais conduzidos numa nova unidade de mistura-decantação construída para o efeito e confrontado ainda com os dados provenientes de condições experimentais de outros autores. Em ambas as situações os resultados apresentaram uma excelente concordância.

3.12 Nomenclatura

Símbolo	Designação	Dimensões
$A_p(x)$	Área média projectada das gotas.	L^2
c	Concentração do soluto nas gotas de fase dispersa.	ML^{-3}
c^*	Concentração de soluto na fase dispersa em equilíbrio com a concentração de soluto na fase contínua.	ML^{-3}
C_d	Caudal volumétrico de fase dispersa.	L^3t^{-1}
C_c	Caudal volumétrico de fase contínua.	L^3t^{-1}
c_1	Constante associada ao processo de divisão das gotas; equação (3.73).	
C_2	Constante associada ao processo de divisão das gotas; equação (3.73).	
C_3	Constante associada ao processo de coalescência; equação (3.75).	L^{-3}
C_4	Constante associada ao processo de coalescência; equação (3.76).	L^{-2}
C(k,l,m)	Número de eventos de coalescência entre gotas da classe de tamanhos k e gotas da classe de tamanhos l que originam gotas da classe de tamanhos m, por unidade de tempo.	
D_{AD}	Difusividade do soluto na fase dispersa.	L^2t^{-1}
D_{AC}	Difusividade do soluto na fase contínua.	L^2t^{-1}
D_{ag}	Diâmetro da turbina.	L
D_v	Diâmetro do misturador	L
d	Diâmetro das gotas.	L
F	Força de compressão entre duas gotas	MLt^{-2}
g	Aceleração da gravidade	Lt^{-2}
g(d)	Frequência de quebra	t^{-1}
H(x)	Altura da banda de dispersão na posição x.	L
h(d,d')	Frequência de colisão entre duas gotas de diâmetro d e d'.	t^{-1}
h	Espessura do filme de fase contínua entre duas gotas	L

	no instante de ruptura.	
h_0	Espessura inicial do filme de fase contínua entre duas gotas.	L
K_{OD}	Coeficiente global de transferência de massa baseado na fase dispersa.	Lt^{-1}
K_{aq}	Constante presente na equação ((3.116).	
k_c	Coeficiente de transferência de massa na fase contínua.	Lt^{-1}
N	Velocidade de agitação	t^{-1}
N(x)	Número total de gotas da fase dispersa, por unidade de volume, na posição x da banda de dispersão.	L^{-3}
NP	Número de réplicas de medidas nas diferentes posições x_i.	
n(v,x)dv	Número de gotas com volume compreendido entre v e v+dv, por unidade de volume, da banda de dispersão na posição x.	L^{-3}
P_d	Potência dissipada por unidade de massa.	L^2t^{-3}
P_i	Número de réplicas das medidas experimentais na posição x_i	
Q(x)	Caudal volumétrico de dispersão que entra no volume de controlo da banda de dispersão.	L^3t^{-1}
$Q_d(x)$	Caudal volumétrico de fase dispersa que entra no volume de controlo da banda de dispersão.	L^3t^{-1}
RK_{ij}	Trajectória da função integrante na fórmula de integração progressiva no método de Runge-Kutta.	
t	Tempo.	t
t^*	Tempo de coalescência.	t
U(x)	Velocidade longitudinal das gotas de fase dispersa na banda de dispersão.	Lt^{-1}
v	Volume das gotas constituintes da fase dispersa.	L^3
$\bar{v}(x)$	Volume médio das gotas constituintes da fase dispersa que entra no volume de controle da banda de dispersão.	L^3
$\bar{\bar{v}}_i(x)$	Volume médio das gotas observado na posição x_i da banda de dispersão.	L^3

v_{ij}	j[a] observação do volume das gotas na posição x_i da banda de dispersão.	L^3
w	Largura do decantador.	L
x	Componente do sistema de coordenadas.	
Y(x)	Volume de fase dispersa na posição x da banda de dispersão, por unidade de tempo.	L^3t^{-1}
$y_k(x)$	Volume das gotas da classe k que entram no volume de controle da banda de dispersão por unidade de tempo.	L^3t^{-1}
Z(x)	Número total de gotas que entram no volume de controle da fase dispersa por unidade de tempo.	t^{-1}
$z_k(x)$	Número de gotas da classe de tamanhos k que entram no volume de controle da banda de dispersão por unidade de tempo.	t^{-1}
z(v,x)dv	Número de gotas com tamanhos compreendidos entre v e v+dv que entram no volume de controle por unidade de tempo.	t^{-1}
$\alpha(k,l,m)$	Coeficiente definido pela equação (3.42)	
$\beta(d,d')$	Distribuição de probabilidade dos diâmetros das gotas filhas resultantes da divisão de uma gota mãe de diâmetro d'.	
Δ	Módulo da escala logarítmica de discretização do domínio de tamanhos das gotas.	
δ_x	Incremento em x.	L
Σ_i	Coeficiente definido pela equação (3.40)	
φ	Razão entre o volume de fase dispersa e o volume de dispersão (*holdup*) no misturador.	
$\varphi_k(x)$	Polinómio representativo da função distribuição de tamanhos de gotas em cada classe de tamanhos.	
γ_i	Coeficiente definido pela equação (3.41).	
$\eta(x)$	Razão entre o volume de fase dispersa e o volume de dispersão (*holdup*) no decantador.	
η_0	Razão entre o volume de fase dispersa e o volume de dispersão (*holdup*) à entrada do decantador.	

η^*	Fracção superficial da fase dispersa.	
λ	Frequência de coalescência entre gotas.	t^{-1}
λ^*	Frequência de coalescência gota – interface.	t^{-1}
λ_0	Parâmetro do modelo para a frequência entre gotas, presente na equação (3.9).	$t^{-1}L^{-2}$
$\lambda(d,d')$	Eficiência de coalescência de duas gotas com diâmetros d e d'.	
μ_m	Viscosidade cinemática da dispersão.	$Mt^{-1}L^{-1}$
ρ_c	Massa específica da fase contínua.	ML^{-3}
ρ_d	Massa específica da fase dispersa.	ML^{-3}
σ	Tensão interfacial.	Mt^{-2}

BIBLIOTECA F.E. PORTO

4 O ESTUDO DE UMA UNIDADE DE MISTURA – DECANTAÇÃO

4.1 Abertura

Conseguida a criação de um algoritmo capaz de permitir a simulação do comportamento de uma unidade de mistura-decantação, procuraremos em seguida evidenciar a sensibilidade dos critérios de projecto ao papel das variáveis de projecto, em regime estacionário e em presença de um sistema com mais do que um soluto na alimentação.

Começaremos por identificar os contornos do problema e as simplificações assumidas para a sua análise. Após a definição dos critérios de optimização da unidade de extracção e do sistema em estudo apresentaremos os resultados e as observações mais pertinentes.

4.2 Definição do Problema

O objectivo sempre presente ao longo deste trabalho prendia-se com a problemática da extracção multicomponente de metais através do recurso à extracção por solvente. Esta problemática difere em alguns aspectos da extracção líquido-líquido dita *clássica*, nomeadamente devido à presença de reacção química. Por essa razão, procedemos a algumas alterações no algoritmo do misturador. O que apresentaremos em seguida é a abordagem do problema propriamente dito.

Consideremos uma corrente problema contendo catiões metálicos. Consideremos ainda estarmos interessados fundamentalmente na recuperação de um deles e que, como tal, concebemos o sistema físico (solvente e extraente) que previligia a sua extracção. Assumamos então os seguintes princípios:

i) O sistema encontra-se em estado estacionário;

ii) no misturador, as fases em contacto encontram-se de tal forma bem agitadas que é lícito considerar que no seu seio as concentrações são uniformes;

iii) as diferenças de concentração entre o seio das fases e a interface estão confinadas aos dois filmes estagnados de ambos os lados da interface;

iv) o extractante e o complexo metálico formado após a reacção química são insolúveis na fase aquosa e o ião hidrogénio resultante é insolúvel na fase orgânica – este princípio implica, como já referimos, que a transferência do ião metálico da fase aquosa para a fase orgânica só possa ocorrer por intermédio da reacção química.

Esta última condição implica que a velocidade de transferência de massa de ião metálico da fase aquosa para a interface seja igual à velocidade

da reacção química e que as velocidades de transferência das outras espécies estejam ligadas à velocidade de transferência do ião pela estequiometria da reacção – equação (2.28).

Como já afirmámos no capítulo 2, a recuperação de metais nunca é uma operação de extracção de um só componente. Podemos, no entanto, impor a condição simplificativa de os componentes extraíveis num determinado sistema não interagirem, i.e., o catião metálico M_i^{n+} comportar-se fenomenologicamente no sistema como se fosse o único soluto a extrair, aplicando-se ao seu mecanismo todos os princípios enunciados atrás. Ainda assim, é necessário reter que na maioria das situações não é possível que a extracção por solvente permita a recuperação de um elemento sem permitir também a recuperação de outras espécies em maior ou menor extensão – se alguns elementos se podem separar pelo manuseamento selectivo do pH, existem outros em que tal domínio não é possível, por mais selectivo que o extractante seja. Nestas circunstâncias, qualquer alteração das condições operatórias que favoreçam um aumento da recuperação de um elemento (como o aumento da velocidade de agitação no misturador e/ou o aumento do tempo de residência) resultará também no aumento da recuperação dos elementos cujas reacções de extracção sejam favorecidas nessa gama de valores de pH; e se circunstâncias existem em que a presença no refinado de maior ou menor quantidade de elementos "estranhos" ao elemento pretendido é pouco relevante, em outras essa "contaminação" pode ter grandes implicações na viabilidade económica do processo (as características dos processos a jusante e o valor de mercado das espécies em questão ditarão a ordem de grandeza dessas implicações).

Focaremos a nossa atenção nas circunstâncias em que a alimentação do processo de extracção por solvente contém duas espécies para as quais a selectividade do extractante, definida pela equação (2.2), é relativamente próxima da unidade e estudaremos o efeito que as condições operatórias

(razão entre os caudais das duas fases, velocidade de agitação e tempo de residência) têm sobre o nível de separação das duas espécies.

Antes, no entanto, deter-nos-emos nos aspectos mais relevantes da optimização multicritério, perspectiva que, como temos afirmado, adoptaremos.

4.3 Critérios de Optimização

Numa unidade de separação, dois critérios podem ser definidos para medir o nível de eficiência da operação: a quantidade recuperada do componente em questão e a sua pureza (acentuemos que nos interessa exclusivamente o caso de existirem, pelo menos, duas espécies em extracção).

Definindo a percentagem de recuperação de uma determinada espécie por

$$R_j = \frac{\text{Massa da espécie j na fase orgânica}}{\text{Massa da espécie j inicialmente presente na fase aquosa}} \times 100 \qquad (4.1)$$

e a pureza dessa espécie na fase orgânica como

$$P_j = \frac{\text{Massa da espécie j na fase orgânica}}{\Sigma \text{ Massas das espécies na fase orgânica}} \times 100 \qquad (4.2)$$

constataremos que um aumento da recuperação da espécie j não implicará, em geral, um aumento da sua pureza. Se as duas espécies em questão apresentarem cinéticas de transferência relativamente próximas, haverá um tempo de residência a partir do qual qualquer tentativa de aumentar R_i (recuperação da espécie com cinética mais rápida) resultará simultaneamente num decréscimo da sua pureza.

Em qualquer processo de extracção, interessará sempre maximizar a recuperação de uma determinada espécie mineralógica; por razões económicas e processuais pode interessar também minimizar o teor em outras espécies, que se assumirão como contaminantes, isto é, interessará maximizar a sua pureza. Existe no entanto, e como veremos, uma vasta gama de tempos de residência em que esses dois objectivos são contraditórios; devido ao facto de, em hidrometalurgia, as cinéticas de extracção dos metais ser rápida, o tempo de residência em que essa conflituosidade não existe é de tal forma baixo que se torna difícil operar nessas condições. Procurar as condições operatórias que maximizem simultaneamente esses dois objectivos

contraditórios implicará a maximização de uma função objectivo criada a partir deles e o resultado restringir-se-à a um conjunto de soluções satisfatórias. Um protocolo de trabalho, baseado, para o efeito, no conceito da soma ponderada, ilustra-se na figura 4.1.

Na maioria das situações decisionais no campo da engenharia (diríamos mesmo – em todos os domínios que definem a actividade humana) estão presentes, e como tal têm de ser ponderados, vários objectivos que geralmente são conflituosos entre si: um aumento do nível de performance segundo um deles vem acompanhado por um decréscimo segundo algum dos outros. Esta conflituosidade impede a existência de uma solução óptima para o problema, submetendo-nos à procura da melhor solução de compromisso e a alternativa, tão usualmente preferida, embora nem sempre a mais conveniente, consiste em privilegiar um só desses objectivos, baseando-se então a tomada de decisão na sua optimização sujeita a um conjunto de restrições. No entanto ".(...) a realidade é em si própria multidimensional e a sua percepção pluridisciplinar. Até por que a fase de optimização (de um só objectivo), mesmo que pertinente, será sempre antecedida de uma outra de escolha múltipla, cronologicamente anterior no todo que é o processo de decisão global (...)" – Costa (1988).

É nesta perspectiva que os métodos de optimização multicritério se têm vindo a impor como instrumentos de apoio à tomada de decisão.

Num problema multicritério, procura-se um conjunto de valores para as variáveis de projecto que optimizem um conjunto de funções objectivo. Esse conjunto de variáveis proporciona, então, através da transformação específica, um conjunto óptimo de Pareto e disponibiliza um conjunto de respostas possíveis de onde o projectista poderá escolher os valores desejados para as variáveis de projecto. Um conjunto de pontos (no espaço dos critérios) é tido como um óptimo de Pareto se e só se, em qualquer um desses pontos, um deslocamento para outro ponto provocar simultaneamente um acréscimo em

uma das funções objectivo e uma diminuição em pelo menos uma das outras funções objectivo.

Existem hoje diversos métodos que envolvem a transformação de um problema multicritério num problema monocritério (maximização da função agregadora das diversas funções objectivo), Steur (1986):

a) O método da ponderação dos objectivo: cada uma das funções objectivo é ponderada através de um coeficiente ponderador. As funções modificadas são então agregadas para se obter uma só função que poderá ser resolvida por um método de optimização monocritério (o protocolo apresentado é disso um exemplo):

$$f(x) = \sum_i \alpha_i f_i(x) \qquad (4.3)$$

com $0 \leq \alpha_i \leq 1$ e $\sum_i \alpha_i = 1$

Se o problema for convexo, então um conjunto completo de valores não-dominados (ou soluções de Pareto) pode ser encontrado. Não sendo convexo, não existirá garantia que este método origine o conjunto completo de soluções de Pareto.

b) O método da optimização hierárquica: o projectista dispõe a série de objectivos numa ordem descendente de importância, de 1 até k. Cada função objectivo é então optimizada individualmente, sujeita a uma constrição tal que não permitirá que o seu óptimo (mínimo) exceda uma fracção pré-estabelecida do mínimo da função anterior:

i) encontrar o óptimo de f_1 sujeita às constrições iniciais, assumindo ainda que as outras funções objectivo não existem;

ii) encontrar o óptimo de f_j sujeita à constrição adicional

$$f_{j-1}(x) \leq \left[1 \pm \frac{\varepsilon_j - 1}{100}\right] f_{j-1}(x_{j-1}) \tag{4.4}$$

para j=2, 3.....k e ε_j um coeficiente da função incremento; O conjunto das soluções de Pareto será gerado a partir de vários valores de ε.

c) O método do ε – constringido: converte o problema inicial de procurar a optimização de n funções em um problema de optimização de uma dessas funções , sendo as outras acrescentadas ao conjunto de constrições inicial e definindo-se para cada uma delas um coeficiente que as limita; ou seja, o problema de $\min[f_1(x)....f_k(x)]$, transforma-se em:

$$\begin{aligned} &\min[f_r(x)] \\ &\text{s.t.} \\ &f_i(x) \leq \varepsilon_i, \text{para } i = 1....k \quad e\, i \neq r \end{aligned} \tag{4.5}$$

O processo é repetido para vários valores de ε_i até ser conseguido um conjunto de soluções aceitável.

d) O método do critério global: é procurado o vector das variáveis de decisão que corresponde a um óptimo de um critério global, definido como a aproximação conseguida ao vector ideal f^0, a solução ideal (devendo esta, claro, ser conhecida). O vector f^0 é substituído por um vector de procura, f^p, especificado pelo projectista, quando f^0 é desconhecido. A função objectivo é usualmente escrita na forma

$$f(x) = \sum_i \left[\frac{f_i^0 - f_i(x)}{f_i^0}\right]^p \tag{4.6}$$

com p um parâmetro imposto pelo projectista. Valores de p=1 e p=2 são usuais, podendo, a rigor, ser usado qualquer valor para esse parâmetro (Steuer, 1986).

e) O método das funções distância: uma variação do método anterior, minimizando-se a distância entre a solução ideal e a solução actual, definindo-se uma família de funções

$$L_p(f) = \left[\sum_i \frac{\left| f_i^0 - f_i(x) \right|^p}{f_i^0} \right]^{1/p} , 1 \le p \le \infty \qquad (4.7)$$

f) O método da programação balizada: o projectista estabelece um conjunto de "metas" a serem alcançadas pelas funções objectivo que depois serão seriadas com factores de ponderação em função da sua ordem de importância. A função mono-objectivo a optimizar será escrita como a minimização dos desvios às metas estipuladas.

Exemplos da utilização destes métodos podem ser consultados em Steuer (1986) que, além disso, apresenta uma lista extensa da literatura onde esses métodos e sua aplicações podem ser aprofundados.

O protocolo de Steuer (1986) para o método da ponderação dos objectivos pode resumir-se da seguinte forma:

a) determinar a função útil promotora de decisão, U;

b) resolver o problema

$$\max \{U(z_1, z_2, \ldots, z_k)\} \qquad (4.8)$$

$$\text{s.t. } f_i(x) = z_i \quad 1 \le i \le k$$

$$x \in S$$

onde S representa a região realizável.

Frequentemente, no entanto, não é possível conhecer a representação matemática da função U e, assim, a única via possível consiste na utilização de informação implícita nos objectivos de

$$\begin{aligned} &\max \{f_1(x) = z_1\} \\ &\max \{f_2(x) = z_2\} \\ &\quad . \\ &\quad . \\ &\quad . \\ &\max \{f_k(x) = z_k\} \\ &\text{s.t.} \quad x \in S \end{aligned} \tag{4.9}$$

Um dos modelos mais aplicados na prática para a construção da função de agregação, U, é o modelo da Ponderação dos Objectivos, resultando da sua aplicação

$$U = \sum_{j=1}^{k} \alpha_j z_k \tag{4.10}$$

representando α_j a importância relativa do critério z_j, a que é usual chamar peso, com

$$\sum_{j}^{k} \alpha_j = 1 \tag{4.11}$$

Seguindo esta linha, e considerando como critérios a Pureza e a Recuperação da espécie j dependentes do tempo de residência no misturador, a função agregadora poderá definir-se como

$$U_j(t) = \alpha\, P_j(t) + (1 - \alpha)\, R_j(t) \tag{4.12}$$

e se conhecidas as funções $P_j(t)$ e $R_j(t)$ em determinadas condições operatórias será possível determinar, para um determinado valor do factor de peso, α, a solução de

$$\max\{U_j(P_j, R_j)\} \qquad (4.13)$$

e o conjunto de valores resultante da atribuição de diferentes pesos aos critérios P_j e R_j permitirá a definição da função de valor global explicitando as preferências do decisor. Ilustramos este aspecto na figura seguinte:

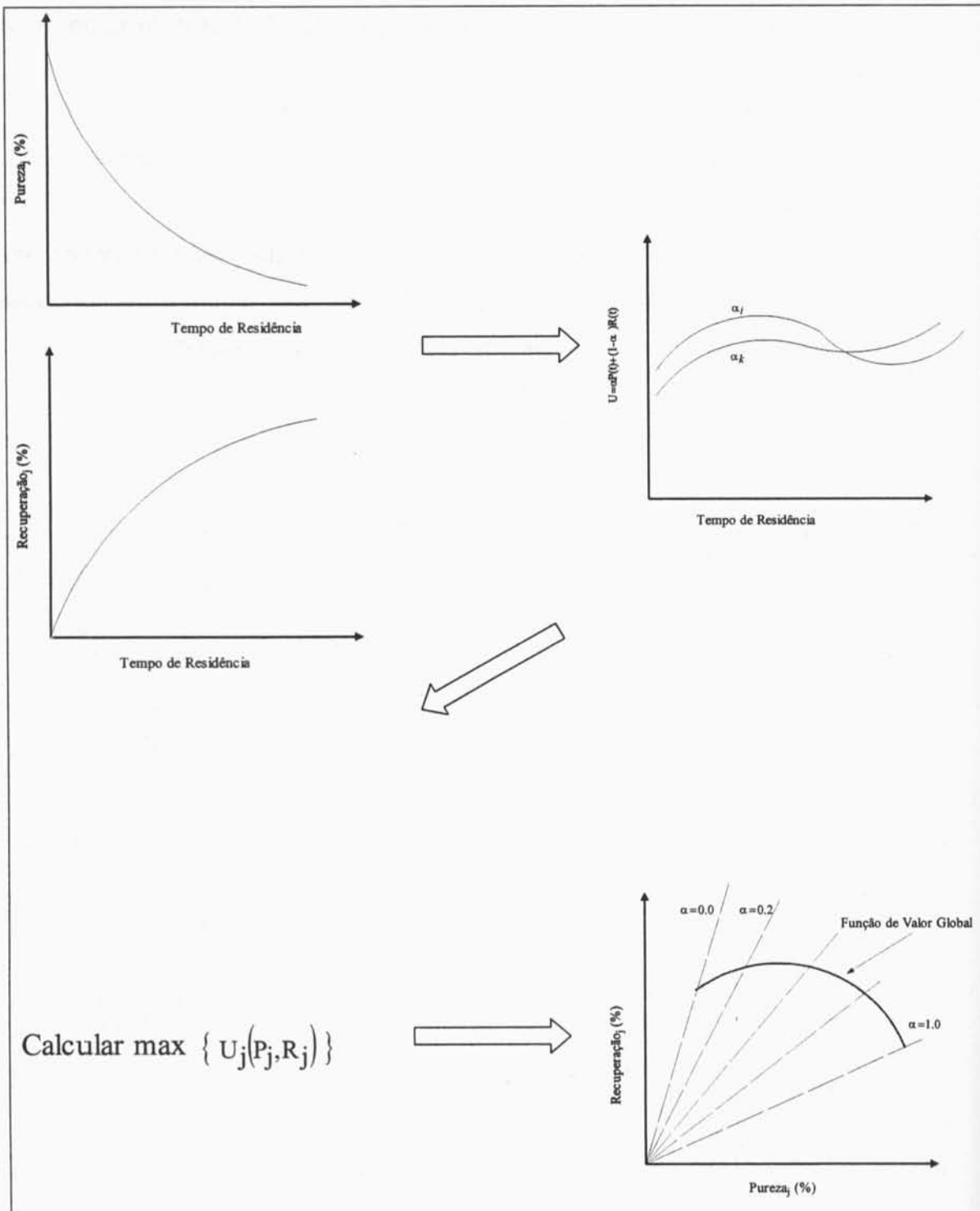


Figura 4.1: Representação esquemática do procedimento para a determinação do conjunto de pontos satisfatórios que constituem a função de valor global.

4.4 Definição do Sistema

Nas circunstâncias em que as condições operatórias que possibilitam a extracção por solvente de uma determinada espécie coexistem com as que possibilitam a extracção de outra (afinidade com o extractante, valores de pH de equilíbrio a que a reacção de extracção se processa) a recuperação de uma espécie será sempre acompanhada pela recuperação da outra, em maior ou menor extensão, e a determinação das condições operatórias que optimizem a extracção será, então, um problema de optimização multicritério.

Considerámos dois metais que, face aos extractantes frequentemente utilizados na indústria, apresentassem comportamentos próximos do descrito no parágrafo anterior e a cinética da extracção pudesse ser, com alguma segurança, considerada como regulada pela difusão: o Zinco e o Cádmio extraídos com D2EHPA (ácido di–2–etilhexilfosfórico). Em Mickler *et al* (1999), é apresentado um estudo sobre a extracção de um grupo de metais, do qual fazem parte estes dois, a partir de uma solução aquosa de KNO_3 0.1 mol/dm^3 e com recurso a diversos extraentes comerciais em kerosene (incluindo o D2EPHA). Nesse trabalho, são publicadas as constantes de equilíbrio da reacção química, suposta da forma da equação (2.28). A partir desses resultados, e considerando constante o valor do pH (igual a 5.0) e a concentração de extraente, 10^{-3} mol/dm^3 (na prática, o valor do pH é controlado dentro dos limites de extracção praticáveis e a concentração de extractante não sofre variações significativas, podendo proceder-se a reposições periódicas, se as condições assim o exigirem), é possível determinar directamente os valores dos coeficientes de distribuição das espécies a extrair. Neste sistema, os valores dos coeficientes de distribuição para o Zinco e para o Cádmio vêm, respectivamente, iguais a 4.0 e 0.5.

Impusemos ainda duas outras aproximações:

i) a difusividade dos catiões na solução aquosa de KNO_3 pode ser considerada idêntica à que apresentam na água; desta forma, a difusividade do Zinco virá igual a 7.02 E -10 m^2 s^{-1} e a do Cádmio igual a 6.2 E-10 m^{2}s^{-1}. A diluição da solução possibilita esta aproximação;

ii) na fase orgânica, a rigor, as difusividades dos compostos formados na reacção química deveriam ser determinados experimentalmente, uma vez que as correlações disponíveis para a sua determinação impõem a caracterização físico-química do kerosene. Confrontados com essa dificuldade, optámos por impor ao diluente as propriedades de um alcano utilizado na extracção líquido-líquido de metais. Seguindo o exemplo de Ally *et al* (1999), que extraíu Cádmio com D2EHPA, escolhemos o dodecano como diluente. A partir do modelo de Wilke e Chang (equação (2.8) estimámos as difusividades dos complexos formados: $D_{complexo\ Zn} = D_{complexo\ Cd} = 2.7\ E\text{-}10\ m^2\ s^{-1}$.

Cremos que estas aproximações implicam exclusivamente alterações quantitativas na extracção dos metais, isto é, o carácter competitivo das duas cinéticas de extracção, aspecto que nos interessa de forma exclusiva, permanece intacto.

A fase aquosa alimentadora do sistema foi definida como contendo concentrações iguais em Zinco e Cádmio de 20 g/L (concentrações realistas, segundo a literatura) e a fase orgânica concentrações iniciais nulas nestas espécies.

4.5 Resultados Obtidos na Unidade Simples de Extracção

Numa unidade de separação, as variáveis operacionais controladoras do processo podem resumir-se ao tempo de residência, à potência de agitação dissipada no misturador e à taxa de retenção da fase dispersa. O comportamento da pureza e da recuperação do zinco, e consequentemente o comportamento da função objectivo, poderão ser estudados a partir das alterações provocadas nessas variáveis.

Para cinco valores de velocidade de agitação (90, 100, 120, 150 e 200 rpm) e cinco valores de *holdup* (0.10, 0.20, 0.25, 0.30 e 0.40) fez-se variar o tempo de residência desde um valor mínimo de 1 segundo, e em acréscimos do mesmo valor, até ao tempo necessário para se atingir a proximidade do equilíbrio, detectado como o ponto em que o valor da eficiência da extracção, definida como a razão entre massa transferida para a fase dispersa e a quantidade máxima que se extrairia se o equilíbrio fosse alcançado,

$$EF_j = \frac{m_j - mo_j}{meq_j - mo_j} \qquad (4.14)$$

é igual à unidade.

Nas figuras 4.2 e 4.3, e a título de exemplo, apresentamos o comportamento dessas variáveis com o tempo de retenção para vários valores do *holdup*, à rotação de 200 rpm; na figura 4.9 apresentamos o comportamento da função objectivo com as mesmas variações nesses parâmetros.

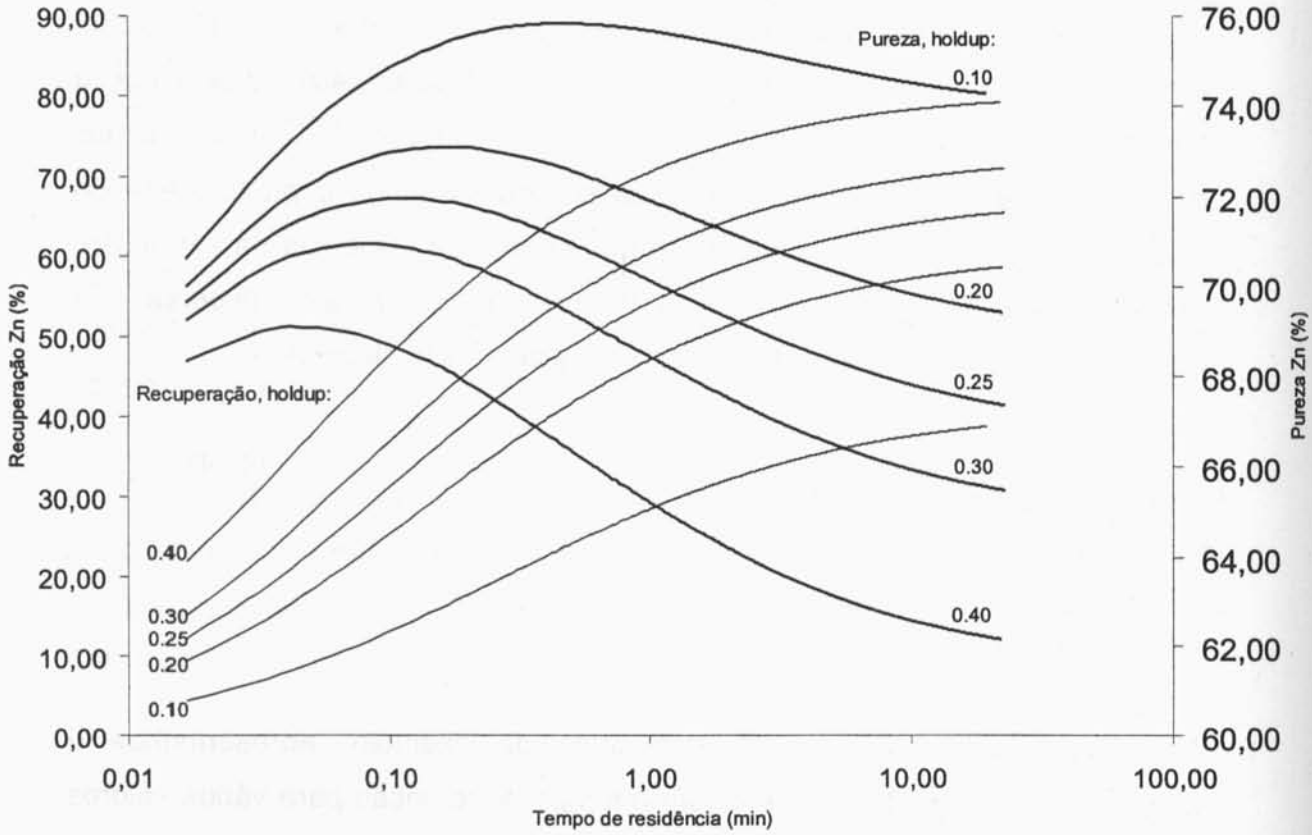


Figura 4.2: Variação da Recuperação e da Pureza do Zinco com o tempo de Retenção no misturador, a vários valores de *holdup* e 200 rpm.

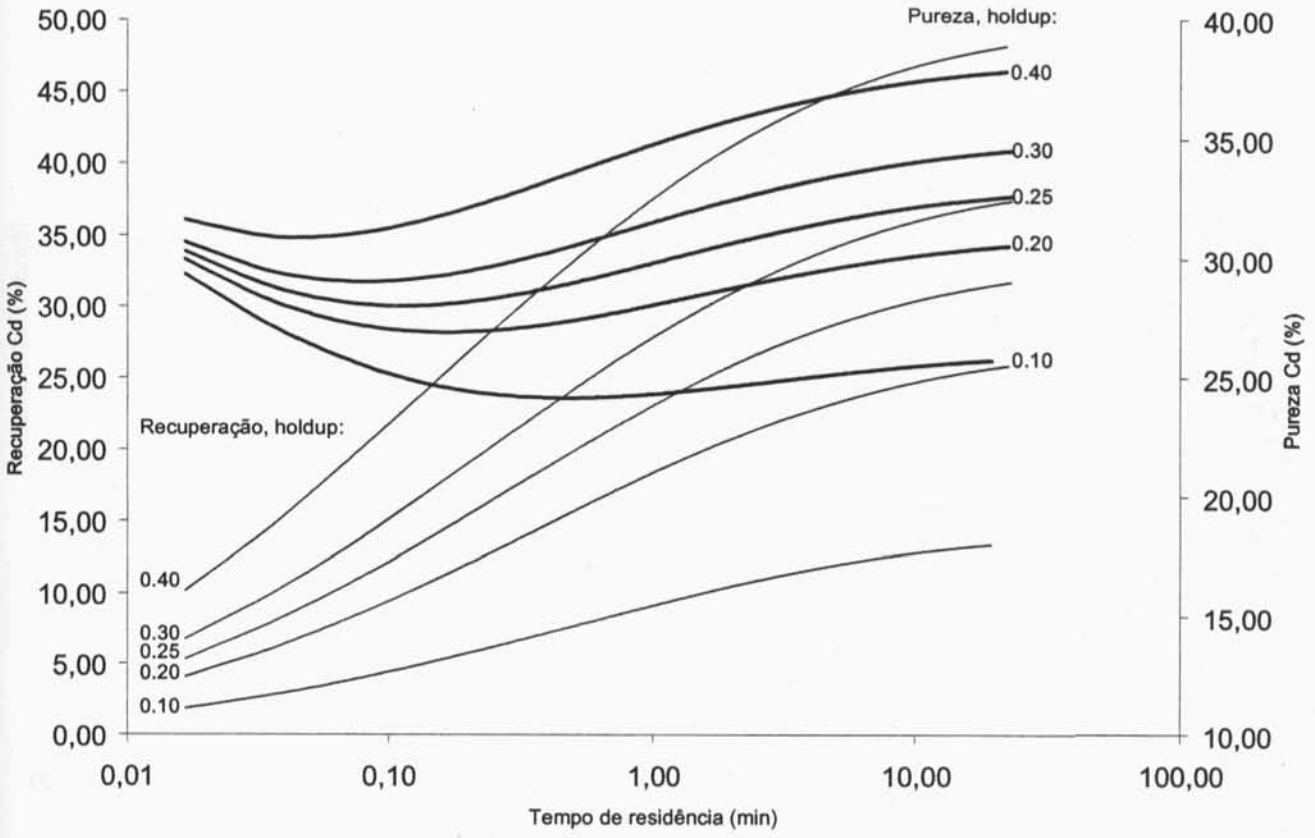


Figura 4.3: Variação da Recuperação do Cádmio com o tempo de Retenção no misturador, a vários valores de *holdup* e 200 rpm.

Como se pode observar, a Recuperação das duas espécies aumenta com o volume de fase dispersa presente no misturador. Tal efeito compreender-se-à se tivermos presentes as figuras 4.4 e 4.5: com o aumento do valor do *holdup* cresce o número de gotas constituintes da fase dispersa, assim como o seu calibre, o que implicará um aumento da área de contacto disponível; paralelamente, a presença de um maior número de gotas

aumentará o número de interacções entre elas, favorecendo a homogeneização da concentração de soluto no seu interior e aumentando o gradiente global de concentrações.

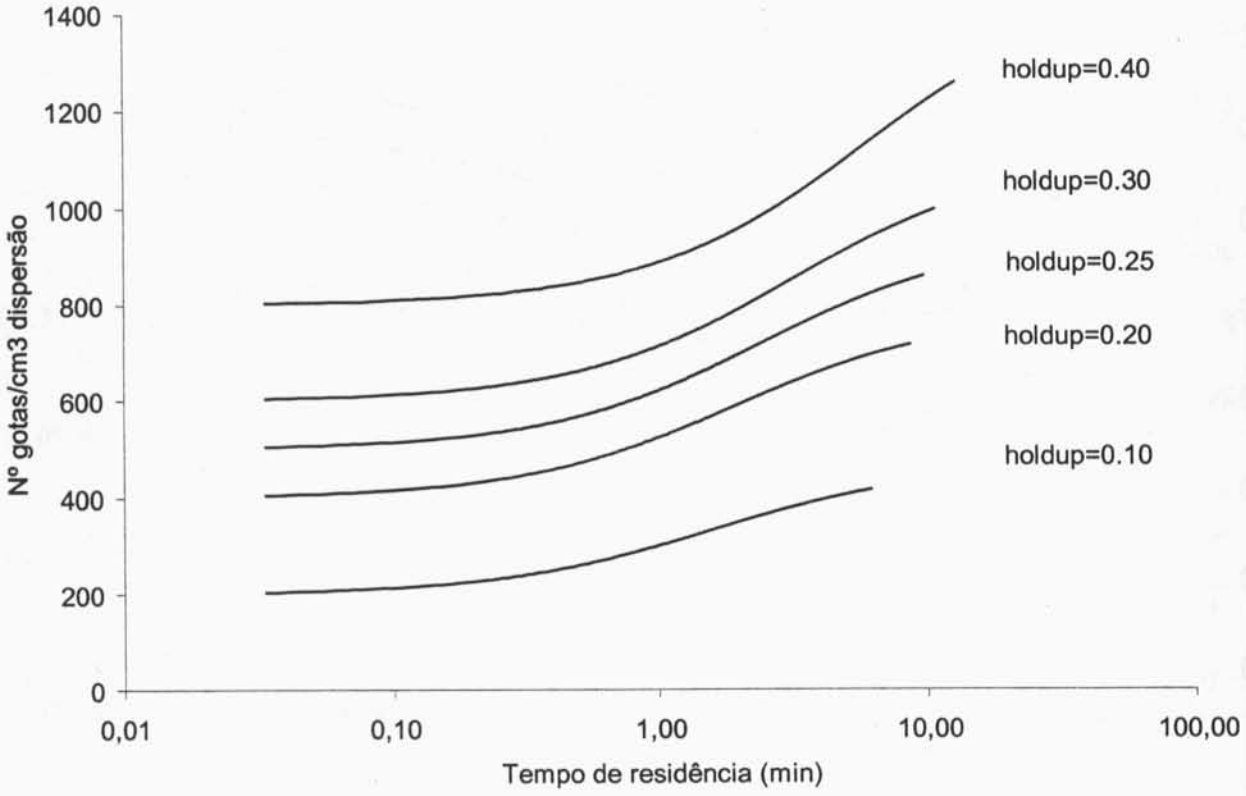


Figura 4.4: Número de gotas de fase dispersa por unidade de volume de dispersão em função do tempo de residência, a vários valores de *holdup* e 200 rpm.

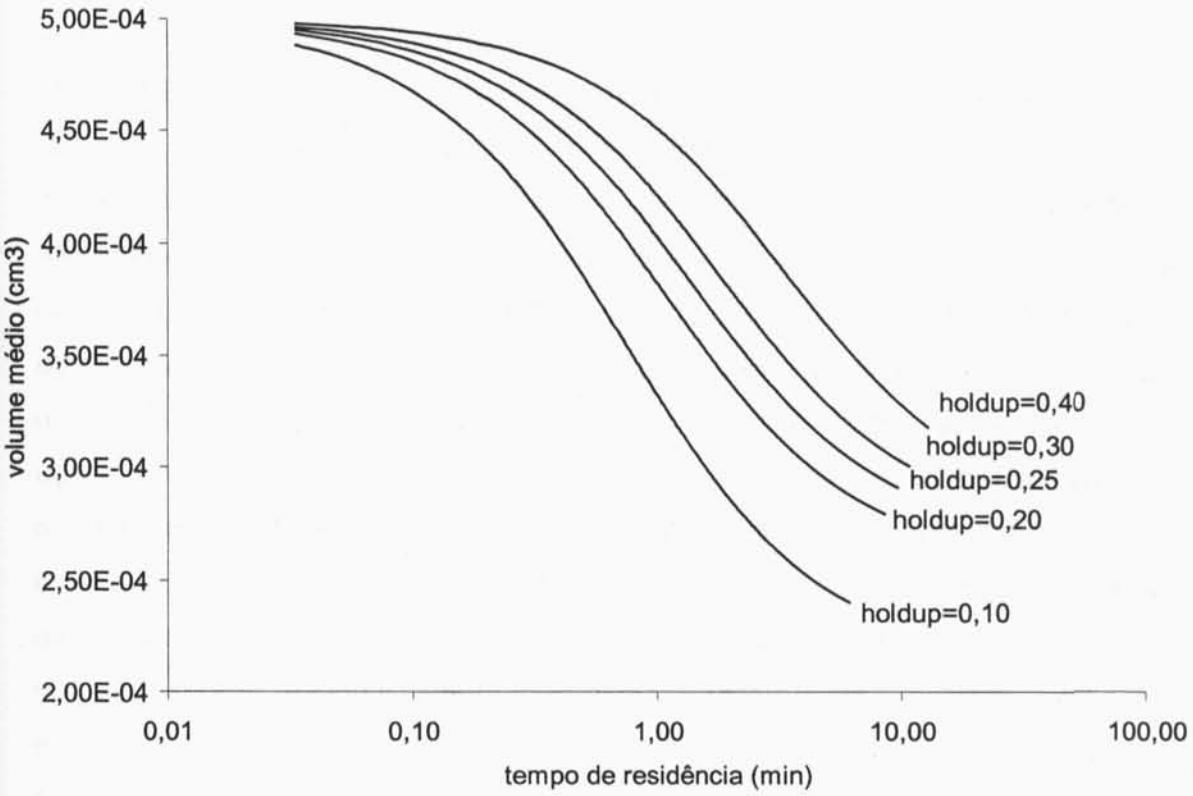


Figura 4.5: Variação do volume médio das gotas da fase dispersa com o tempo de residência, para vários valores de *holdup* e 200 rpm.

A variação da pureza em Zinco com o tempo de residência já não apresenta, no entanto, essa monotonia de comportamento, residindo aqui grande parte da dificuldade interpretativa do fenómeno. A pureza num determinado componente prende-se directamente com a competitividade entre as cinéticas de transferência das espécies presentes: a fase receptora apresentará sempre maior pureza no componente de cinética mais rápida. No entanto, e ao contrário do que, eventualmente, se poderia supor, a influência do tempo de residência na velocidade de transferência não é linear (observável nas figuras 4.2 e 4.3). Possuindo os componentes diferenças nas suas cinéticas, por mais baixas que sejam, responderão, num determinado instante, de forma diferenciada. A espécie mais rápida, o zinco, transfere-se inicialmente com mais facilidade para a fase orgânica; nessa altura, ainda relativamente pouco cádmio se transferiu. Nesta etapa do processo, um aumento do tempo de residência acentuará a maior presença de zinco na fase orgânica, verificada no aumento da pureza neste componente. Uma vez que a velocidade de transferência diminui com o aumento do tempo de residência (queda da força motriz do processo), o componente que mais acentuadamente reflectirá esse comportamento será o possuidor da cinética mais rápida; continuando a aumentar o tempo de residência, o componente de cinética mais lenta, por se encontrar atrasado no processo de transferência, verá a sua velocidade aumentar relativamente à do primeiro; a partir daqui, as condições que privilegiaram a transferência do zinco não se tornarão a verificar e essa constatação, agora óbvia, reflecte-se no contínuo decréscimo da pureza em zinco. De facto, se tivermos em conta a definição usada para a pureza na espécie A, equação (4.2), verificamos que uma variação no seu valor, causada por uma alteração no tempo de residência, pode representar-se pela equação

$$dP_A = \frac{\partial P_A}{\partial C_A} dC_A + \frac{\partial P_A}{\partial C_B} dC_B \qquad (4.15)$$

ou seja

$$dP_A = \frac{C_B}{(C_A + C_B)^2} dC_A - \frac{C_A}{(C_A + C_B)^2} dC_B \qquad (4.16)$$

o que significa que P_A subirá enquanto

$$\frac{dC_A}{C_A} > \frac{dC_B}{C_B} \qquad (4.17)$$

condição só possível de verificar-se em tempos de residência muito curtos; no ponto em que esses dois termos se igualarem, a pureza no componente mais rápido atingirá o seu valor mais elevado. O valor do tempo de residência correspondente a esse tempo representaria, naturalmente, as condições óptimas de operação se o critério de optimização fosse exclusivamente a pureza; mas porque, por um lado, esse valor é extremamente baixo para poder ser praticado e por estarmos interessados em maximizar simultaneamente a pureza e recuperação, por outro, as condições de óptimo estender-se-ão pela gama de tempo de residência superiores a esse valor, constituindo o conjunto de soluções satisfatórias inerentes à perspectiva de optimização multicritério, representado pelos valores máximos da função objectivo da figura 4.9.

O tempo de residência, no entanto, não constitui o único parâmetro operacional com poder de influir claramente na competitividade entre as cinéticas de transferência das duas espécies em extracção. A relação das quantidades de fase contínua e fase dispersa, representada pelo holdup, impõe-se como outro factor de influência, o que aumenta de forma significativa o nível de complexidade do fenómeno. Uma observação atenta das figuras 4.2 e 4.3 permite concluir que o aumento da quantidade de fase dispersa relativamente à quantidade de fase contínua, não tendo um efeito linear na quantidade de espécie extraída, tão pouco influencia de igual forma as duas espécies, como seria de esperar, actuando assim no aspecto competitivo entre elas. Um aumento do *holdup*, proporcionando um acréscimo da quantidade de massa extraída das duas espécies, faz diminuir a diferença entre as suas

cinéticas: provoca um afastamento relativamente aos valores de equilíbrio, figura 4.6, com o consequente aumento da velocidade de extracção, figura 4.7, que, no entanto, é mais acentuado no componente de cinética mais lenta.

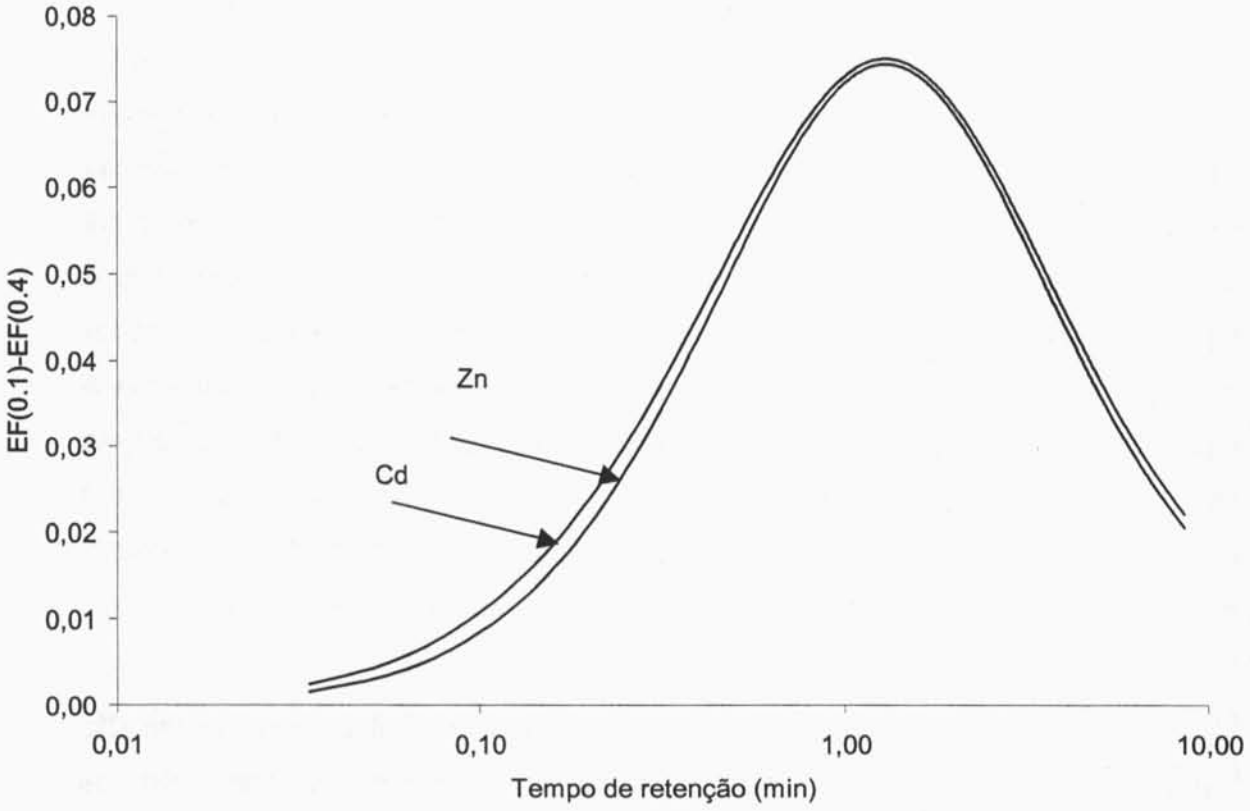


Figura 4.6: Influência do holdup na eficiência da extracção (valores a 200 rpm).

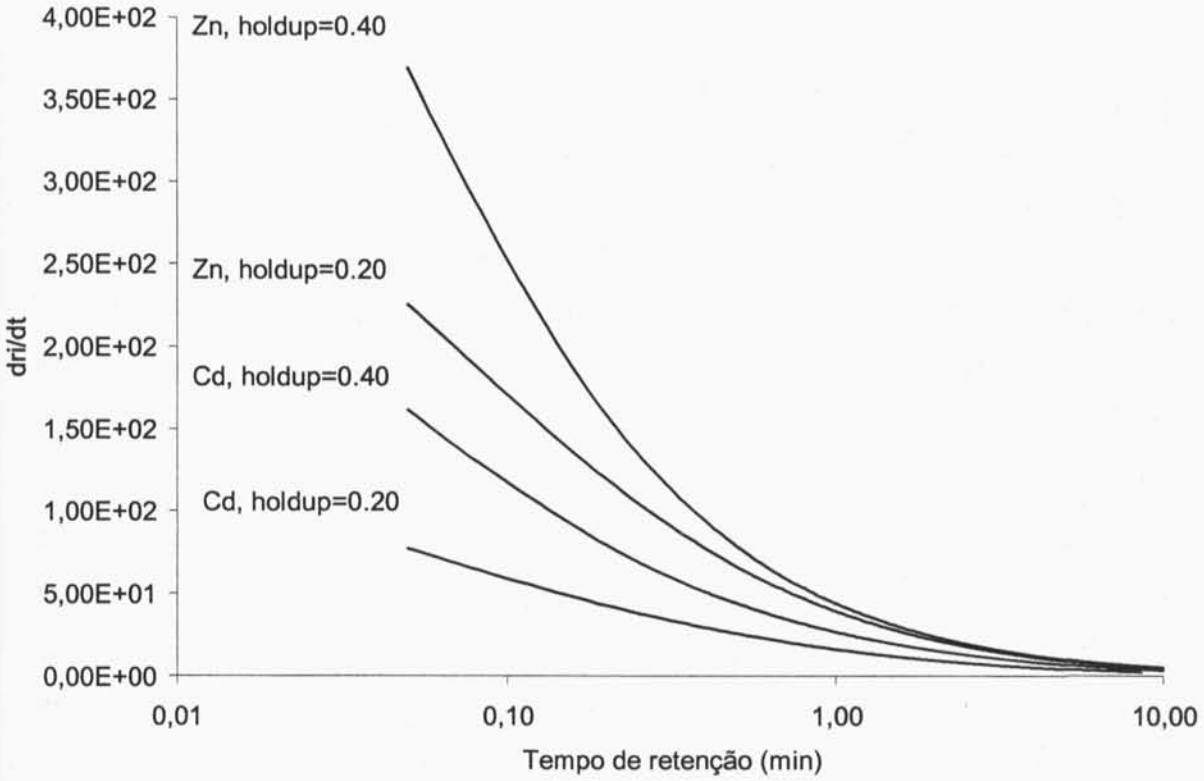


Figura 4.7: Variação da velocidade de transferência de massa com o tempo de retenção, para dois valores de holdup e 200 rpm.

O efeito é, naturalmente, a diminuição da pureza no componente de cinética mais rápida, o zinco, como se observa na figura 4.2.

Considerando a equação (4.12) e as curvas $P_{Zn}(t)$ e $R_{Zn}(t)$, o comportamento da função objectivo com o tempo de retenção surge da forma exemplificada na figura 4.8. Como se pode observar, a sua dependência com o tempo de residência é fortemente influenciada pelo valor do factor ponderador, *alfa*, o que naturalmente seria de esperar devido à diferença de comportamentos das duas funções a ponderar, mas resulta ainda dessa observação que essa dependência é mais acentuada na região de baixos tempos de retenção, na qual a mudança de inflexão é notória, surgindo um tempo de retenção (no exemplo da figura, o tempo de 1.20 minutos) em que a função global aparece independente desse factor. Consideramos, no entanto, esse facto meramente circunstancial pois a análise da figura 4.2 indica-nos que nesse valor de tempo de retenção se cruzam as curvas de pureza e recuperação.

Seguindo o esquema exemplificado na figura 4.1, e determinados os valores máximos da função de valor global para diferentes valores do factor ponderador, obtiveram-se a curvas representadas na figura 4.9. Essas curvas reflectem os efeitos eneunciados acima, evidenciando a dificuldade na escolha das condições óptimas de operação (tempo de residência e *holdup*). Uma solução que pretenda privilegiar a recuperação do zinco dever-se-à procurar com valores elevados de *holdup* e elevados tempo de residência; uma outra que valorize a sua pureza só poderá ser encontrada nos valores baixos desses dois parâmetros.

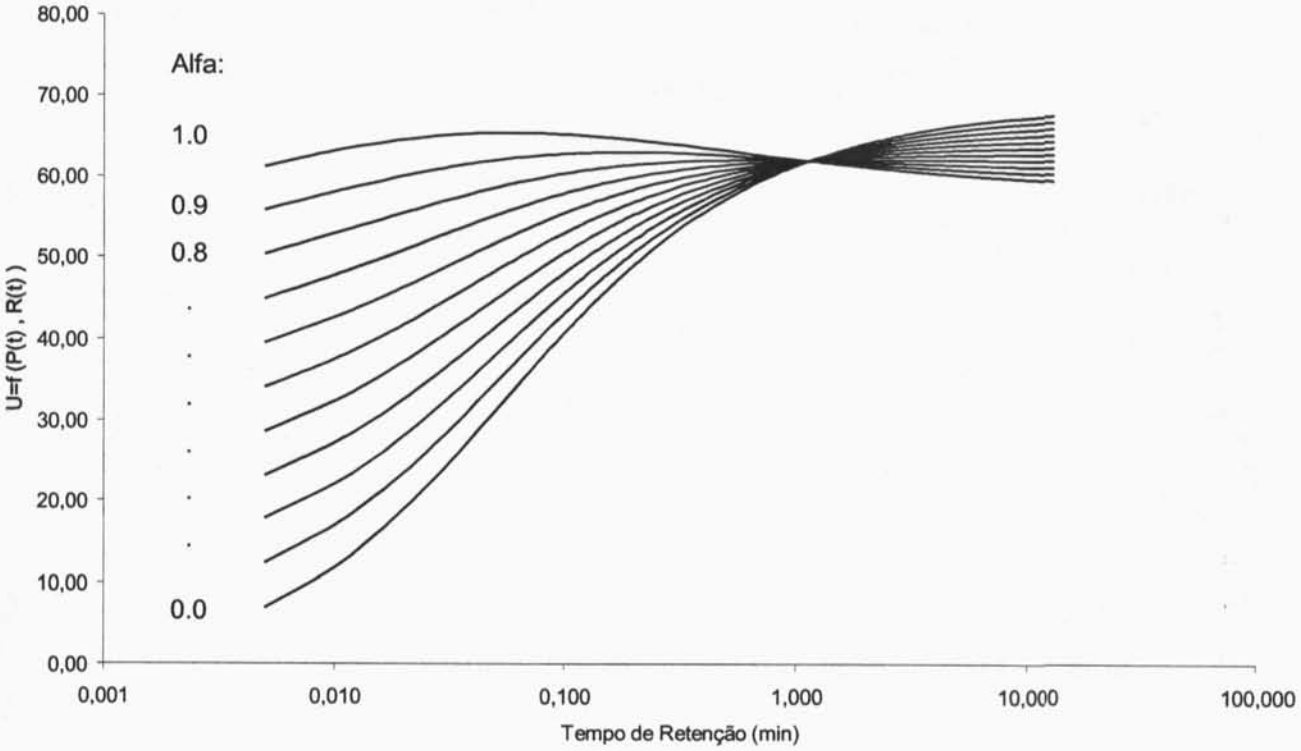


Figura 4.8: Comportamento da função objectivo global, dependente da pureza e recuperação do zinco (200 rpm e 0.20 de *holdup*).

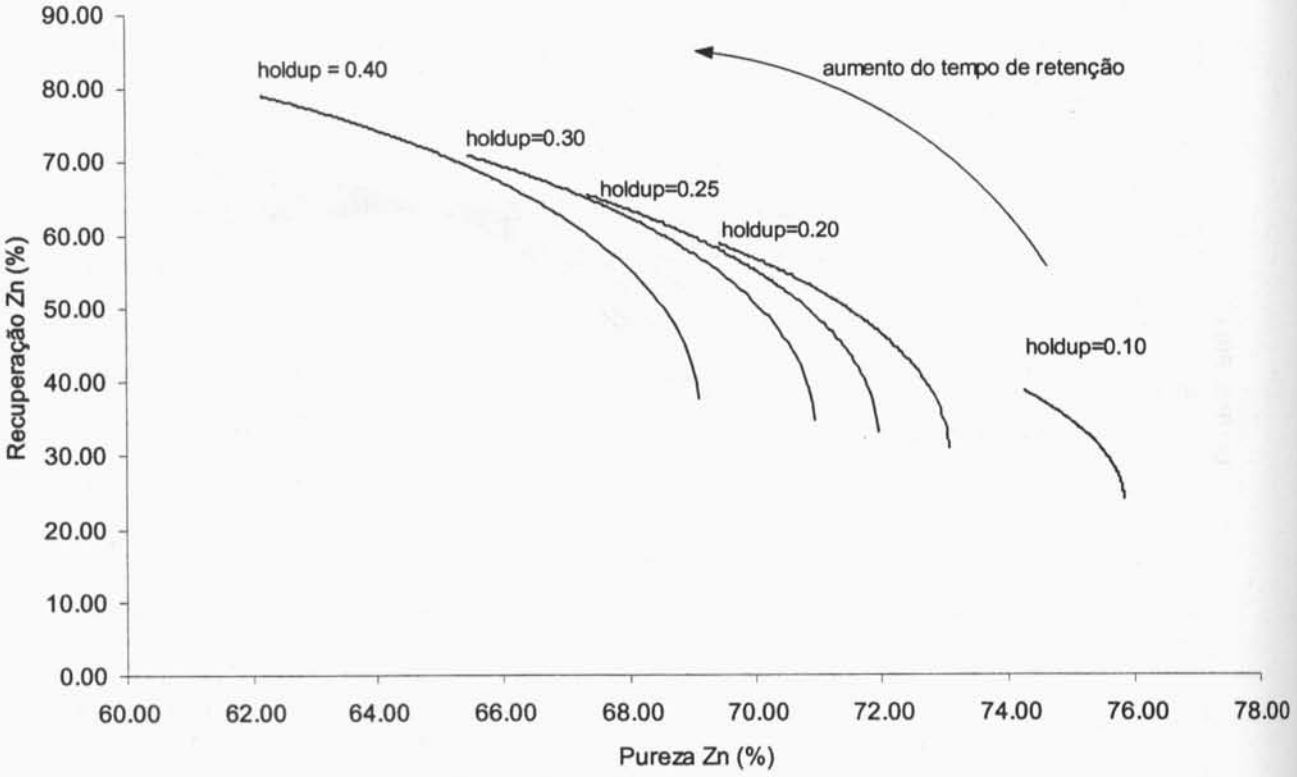


Figura 4.9: Valores máximos da função objectivo global para diferentes valores de holdup e 200 rpm.

Analisemos agora a influência da velocidade de agitação no sistema. As figuras 4.10 e 4.11 revelam-nos algo que, à partida, seria de prever: o aumento da recuperação das espécies com o aumento da velocidade de agitação, devido ao aumento das suas cinéticas de transferência. De facto, para a mesma quantidade de fase dispersa presente no misturador, um aumento da energia dissipada implicará a formação de um maior número de gotas e um aumento do número de interacções entre elas. Este aumento de energia no sistema permitirá o alcance das condições de equilíbrio num tempo

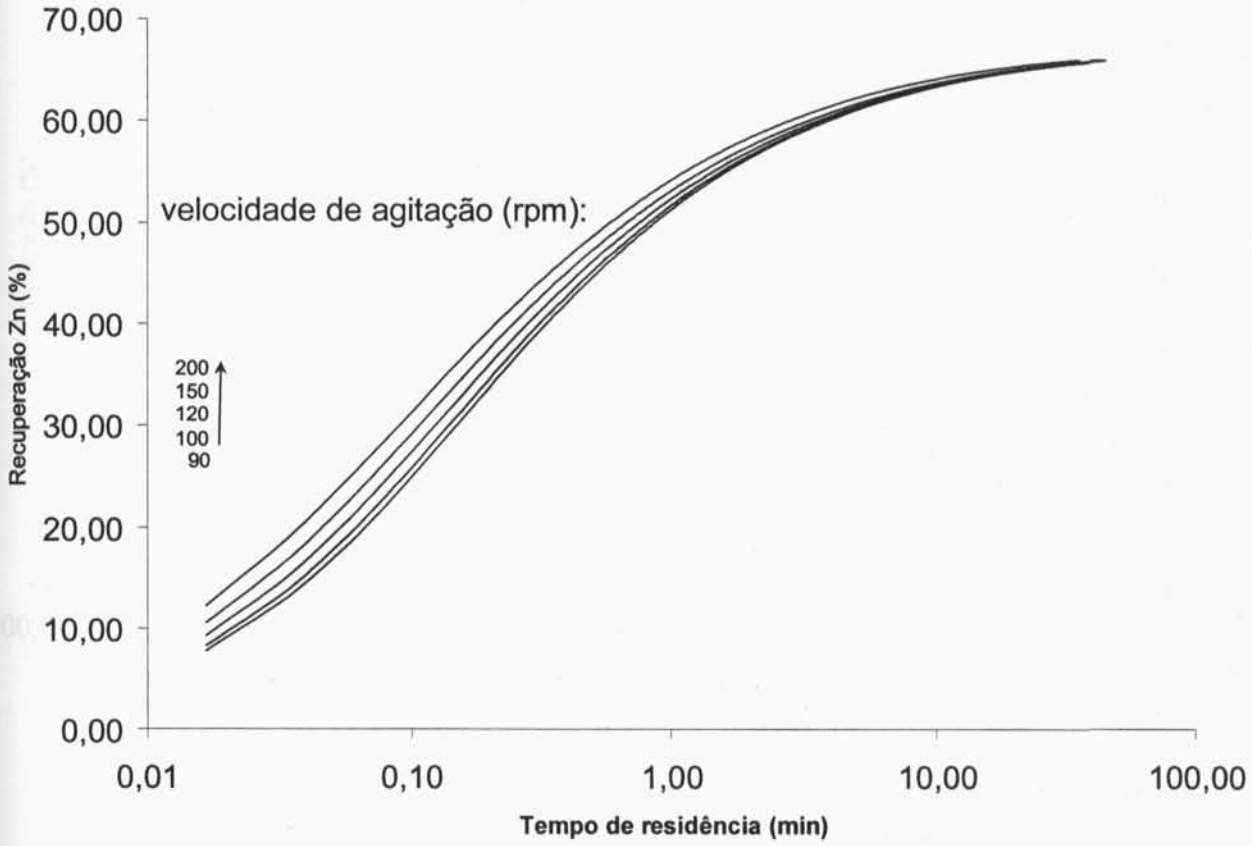


Figura 4.10: Variação da Recuperação do Zinco com o tempo de retenção com diferentes valores de velocidade de agitação e holdup = 0.25.

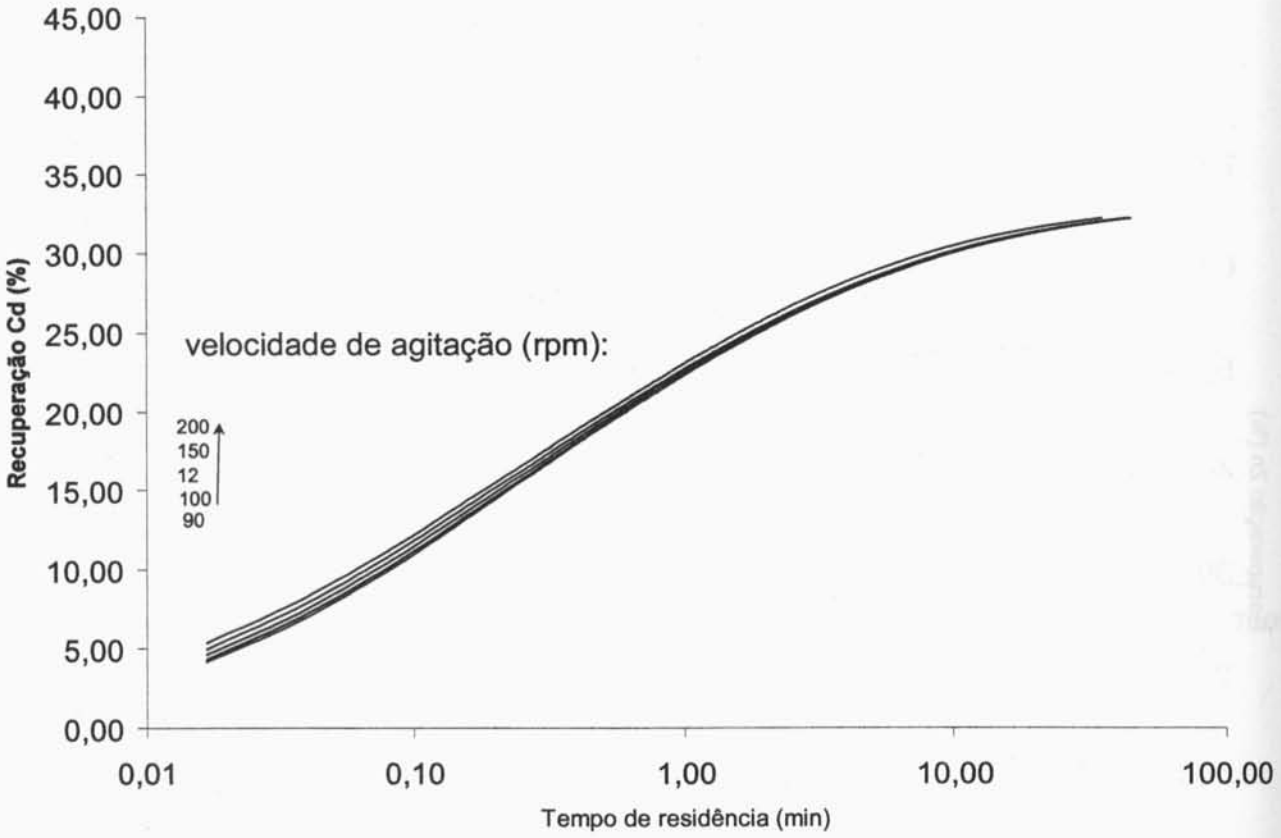


Figura 4.11: Variação da Recuperação do Cádmio com o tempo de retenção com diferentes valores de velocidade de agitação e holdup =0.25.

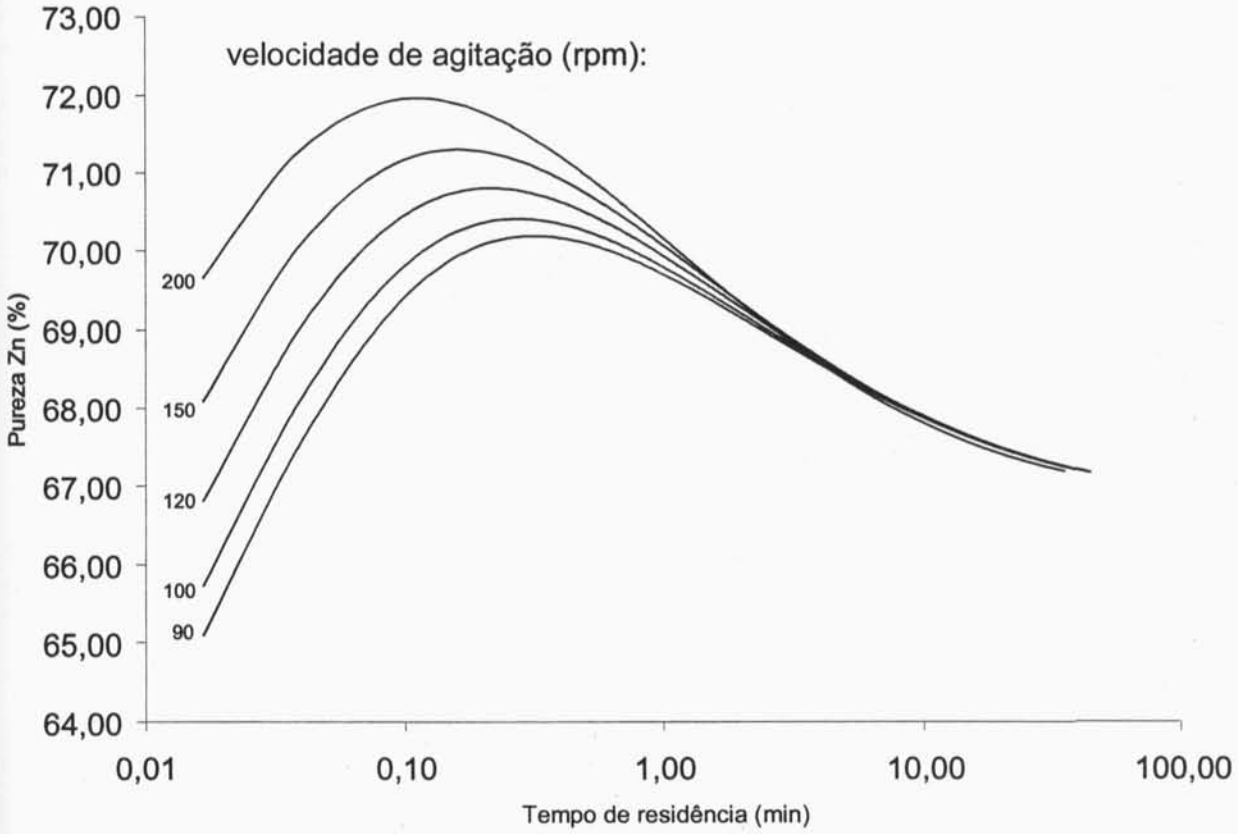


Figura 4.12: Variação da Pureza do Zinco com o tempo de retenção para diferentes valores de velocidade de agitação e holdup =0.25.

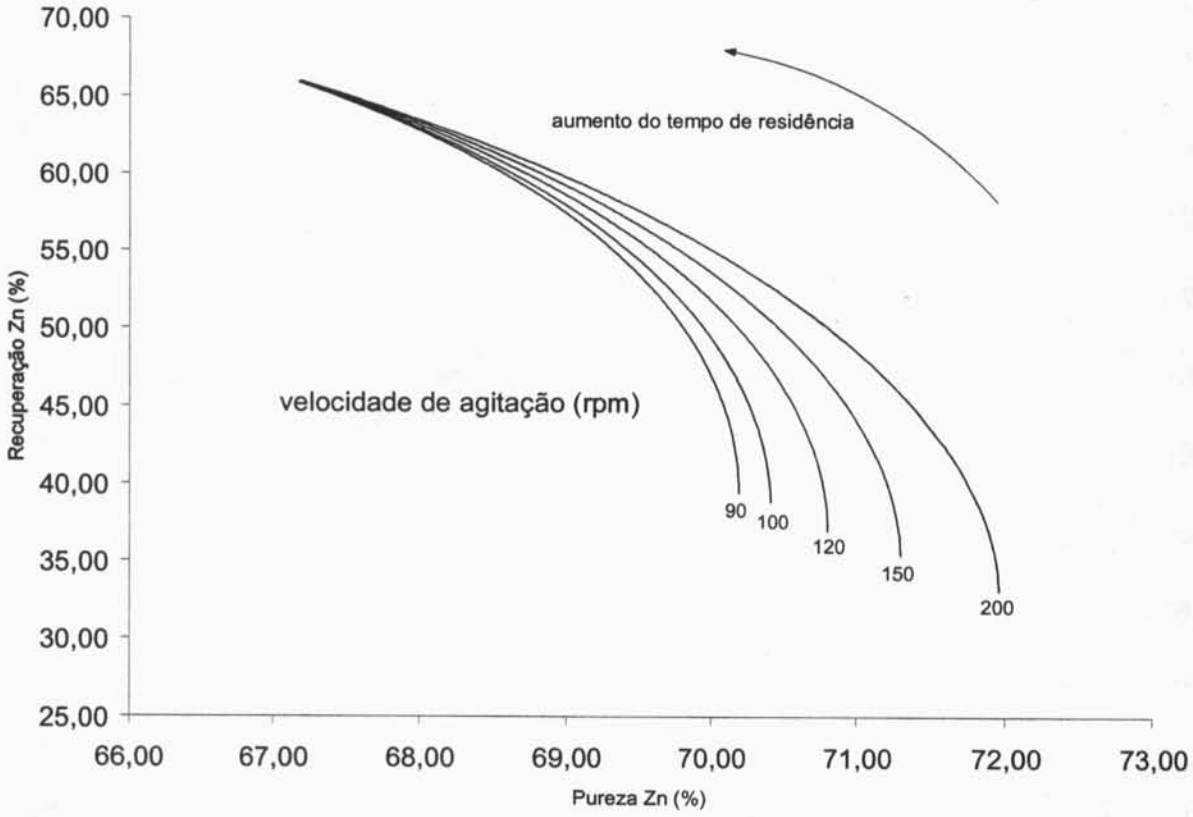


Figura 4.13: Valores máximos da função objectivo global para diferentes velocidades de agitação e holdup=0.25.

de residência mais curto. Para baixos tempos de residência, será o componente de cinética mais rápida a sentir mais fortemente esse efeito, a sua cinética aumentará relativamente à do componente mais lento e a sua pureza subirá. Se o tempo de permanência no sistema aumentar, o segundo componente tenderá a recuperar o seu atraso, mas agora, notemos, em condições de transferência mais favoráveis e, por essa razão, a pureza no primeiro componente passará a decrescer, e de tal forma que poderá atingir valores mais baixos que os alcançados com velocidades de rotação inferiores. Repare-se que este comportamento, em nosso entender imprevisivelmente, é distinto do observado sob a influência da variação no holdup, onde as curvas pureza *versus* tempo nunca se cruzavam (comparemos as figuras 4.2 e 4.12). A função objectivo resultante comporta-se sob o efeito deste parâmetro, conforme a representação da figura 4.13. Como se observa, o efeito da potência dissipada no misturador perde-se para tempos de residência muito longos; para baixos tempos de residência, as alterações são significativas. Ao contrário do ocorrido sob o efeito do *holdup*, existe uma clara vantagem em operar com a velocidade de agitação mais elevada possível, vantagem que se intensifica à medida que se desce no valor do tempo de residência.

Consideramos ser boa altura para recordar serem estas conclusões diferentes das que se poderiam tirar se a nossa análise se baseasse na perspectiva da optimização monocritério: se esse critério fosse exclusivamente a recuperação do zinco, as condições de operação óptimas remeteriam sempre para elevados valores de holdup e elevados tempos de residência; sendo o critério a pureza, essas condições deslocar-se-iam para os baixos tempos de residência, baixos valores de holdup e elevadas rotações. É a procura de uma solução satisfatória baseada simultaneamente nestes dois critérios que se nos afigura com maior abrangência.

4.6 Encerramento

Ao longo deste capítulo procurámos identificar o modo como as condições operatórias (razão entre fases, velocidade de agitação e tempo de residência) influenciam a recuperação e a pureza de uma determinada espécie na presença de uma outra que compete com ela no processo de extracção. Verificámos que valores elevados da potência dissipada no misturador favorecem quer a recuperação quer a pureza. Em todas as combinações do par velocidade de agitação <>*holdup* ensaiadas existe um tempo de retenção que proporciona a separação máxima das duas espécies; valores de *holdup* intermédios (15 a 25%) apresentam-se como os mais indicados para permitirem a realização destes tempos de retenção. No próximo capítulo faremos associações de várias unidades de separação e observaremos a forma como estas condições operatórias influenciam a eficiência do sistema.

4.7 Nomenclatura

Símbolo	Designação	Dimensões
C	Concentração na fase dispersa.	ML^{-3}
C_c	Concentração na fase contínua.	ML^{-3}
C_d'	Concentração na fase dispersa nas condições de equilíbrio.	ML^{-3}
C_c^*	Concentração na fase contínua nas condições de equilíbrio.	ML^{-3}
C_0	Concentração inicial da fase dispersa.	ML^{-3}
d	Diâmetro de uma gota de fase dispersa.	L
D'	Quociente definido pela equação (3.104).	
D_{AD}	Difusividade do soluto A na fase dispersa.	L^2t^{-1}
EF_j	Eficiência da extracção da espécie j.	
$J_{M^{n+}}$	Fluxo molar do componente M^{n+}, definido pela equação (2.28).	$t^{-1}L^{-2}$
kc	Coeficiente de transferência de massa da fase contínua.	$t^{-1}L$
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reacção química descrita pela equação (2.28).	
k_{HR}	Coeficiente de transferência de massa do extractante.	$t^{-1}L$
K_{OD}	Coeficiente global de transferência de massa do soluto baseado na fase dispersa.	$t^{-1}L$
m	Coeficiente de distribuição do soluto.	
m_j	Massa extraída da espécie j.	M
$m_{eq\,j}$	Massa da espécie j que seria extraída se as condições de equilíbrio fossem alcançadas.	M
$m_{o\,j}$	Massa da espécie j inicialmente presente na fase aquosa.	M
MM_{MR_a}, $MM_{M^{n+}}$	Massas molares dos componentes da reacção química descrita pela equação (2.28).	M
P_j	Pureza na espécie j, definida pela equação (4.2).	

R_j	Recuperação da espécie j, definida pela equação (4.1)	
S_h	Número de Sherwood, conforme equação (3.94).	
t	Tempo.	t
U	Função definida pela equação (3.87).	
Vd	Velocidade da gota de fase dispersa.	Lt^{-1}
Y	Variável definida pela equação (3.89).	ML^{-2}
α	Factor de ponderação, presente na equação (4.13).	
ρ_c	Massa específica da fase contínua.	ML^{-3}
ρ_d	Massa específica da fase dispersa.	ML^{-3}

5 A ASSOCIAÇÃO DE UNIDADES DE SEPARAÇÃO E A SUA OPTMIZAÇÃO

5.1 Abertura

Analisada a influência que as variáveis operatórias têm no comportamento dos critérios de decisão, utilizando para o efeito a unidade de extracção simples e isolada, pretendemos debruçar-nos sobre os problemas inerentes à optimização paramétrica e estrutural de um equipamento industrial. Dadas as variações tipológicas que esses equipamentos podem possuir, necessitaremos de uma ferramenta informática capaz de as representar. Com esse objectivo em mente introduziremos o modelo matemático da unidade num simulador de *flowsheeting* e, mais uma vez, fixando alternadamente uma das variáveis de projecto, analisaremos o efeito das restantes no espaço dos critérios. Por último, procederemos à optimização global paramétrica do processo para várias estruturas alternativas, tendo a vista a identificação da mais vantajosa. O capítulo termina com a apresentação das principais observações.

5.2 Um Simulador de *Flowsheeting*

Para ser possível a simulação de duas ou mais unidades de mistura-decantação (dispondo de um modelo representativo do comportamento de uma unidade isolada), associadas de diferentes formas possíveis (em correntes paralelas e em contra-corrente, no caso de duas unidades, ou em outras combinações "aleatórias", no caso de mais unidades), era necessário dispor de um simulador de *flowsheeting* e, desde logo, duas estratégias limites se apresentavam: a sua concepção de raiz, dirigida para a especificidade do problema, ou a procura e selecção, no mercado, de um simulador susceptível de poder ser utilizado, com maior ou menor nível de adaptação.

A literatura diz-nos existirem dois grandes grupos de simuladores desenhados para a análise e dimensionamento de processos industriais: os de concepção modular e os de concepção global. Nos do primeiro tipo, as equações representativas das operações unitárias são resolvidas num módulo unitário que, partindo das variáveis que descrevem os fluxos de entrada na operação, determinam as variáveis descritivas dos fluxos de saída e os valores dos parâmetros de projecto, caso existam, por resolução do modelo matemático dessa operação segundo o seu algoritmo particular. Uma boa prática de programação sugere que cada modelo de operação unitária seja representado numa subrotina do código computacional (podendo ele, naturalmente, remeter para as subrotinas achadas convenientes à resolução eficiente e robusta do algoritmo). Nos simuladores de concepção global, todas as equações constantes do problema (modelos matemáticos das operações unitárias, especificações e equações de ligação) são tratadas num grande sistema de equações não lineares – sobressai daqui que a principal característica destes simuladores é a esparsidade da matriz desse sistema, uma vez que, dado o elevado número de variáveis do problema global, só estará presente em cada equação uma pequena fracção desse número. Desta característica resulta imediatamente uma das desvantagens da sua utilização: a necessidade de definir, por um lado, boas estimativas iniciais para todas as variáveis não especificadas e, por outro, a necessidade de recorrer a um programa que manipule grandes sistemas de equações não lineares com

rotinas complexas de manipulação de matrizes esparsas. Outra grande desvantagem prende-se com a relativa dificuldade de manuseamento por parte do utilizador, que deverá estar familiarizado com conceitos de programação e modelagem de operações unitárias.

Estando a concepção modular especialmente vocacionada para a simulação em modo de análise (simulação não condicionada), uma vez que aceita unicamente especificações que podem ser enviadas directamente aos módulos unitários nos vectores de composição ou nos parâmetros de projecto, a concepção global permite, com relativa facilidade, a inclusão de especificações de projecto, fazendo-o como um subconjunto adicional de equações e facilitando assim a simulação controlada (simulação em modo de projecto) – esta é, sem dúvida, a sua principal vantagem. Mais detalhes acerca destas duas estratégias de concepção podem ser encontradas em Westerberg *et al* (1979) e em Durão (1988). Como afirmado por este último, a relativa facilidade de escrita dos programas de simulação modular e a possibilidade de actualização de bibliotecas de módulos unitários, quer quanto ao seu número como à sua natureza, levaram a que as indústrias optassem em grande medida pela sua escolha. Actualmente, estão disponíveis no mercado inúmeros simuladores obedientes a esta filosofia conceptual e nomes como *Aspen Plus*, *Prosim* e *Concept* são disso exemplo.

Posta a relativa facilidade de utilização de um simulador modular – sumariamente, bastaria incluir o nosso modelo na biblioteca de módulos unitários – e a "facilidade" da sua aquisição no mercado, afigurava-se-nos como óbvia a recusa na construção de raiz de um novo simulador, passando a nossa dúvida a residir na selecção de um dos disponíveis.

De forma genérica, os simuladores do mercado podem distinguir-se nos seguintes aspectos:

i) número e natureza dos modelos representativos das equações unitárias;

ii) número e natureza dos modelos geradores de propriedades físicas de compostos químicos e suas propriedades;

iii) tipos de ferramentas matemáticas e rotinas de análise disponíveis;

iv) extensão das bases de dados com as propriedades físicas básicas;

v) natureza das rotinas para cálculo de custos;

vi) facilidade na introdução de novos modelos (linguagem de programação utilizada, número e natureza dos registos que devem ser actualizados, etc.);

vii) tipo de preparação prévia exigida ao utilizador (qualidade da interface de introdução de informação);

viii) custo.

Dada a especificidade deste trabalho, apresentavam-se como irrelevantes muitos desses aspectos, como o descrito no ponto i) – pretendemos simular unicamente baterias de misturadores-decantadores – o relativo ao ponto ii) e iii) – está definido o sistema de trabalho e conhecidas as suas propriedades físicas relevantes – o constante do ponto v) – desde o início que excluímos da nossa análise qualquer contorno de ordem económica – e ainda o relativo ao tipo de preparação prévia na óptica do utilizador.

Dado o elevado preço dos simuladores do mercado, a sua aquisição pareceu-nos inviável. À data do início deste trabalho, a FEUP dispunha de uma licença para a utilização do *Aspen*. O trabalho de Durão (1988) consistiu exactamente na criação de um simulador para sistemas mineralúrgicos e, apesar de não se encontrar disponível para aquisição no mercado, o autor mostrou-se desde logo receptivo a permitir a sua utilização.

Relativamente aos dois aspectos restantes, valorizámos claramente a facilidade de introdução de novos modelos no programa global, nomeadamente no que dissesse respeito ao tipo de linguagem de programação a utilizar. O *Simul* (nome com que o Durão baptizou o seu programa) utilizava o FORTRAN, uma linguagem relativamente bem conhecida por nós. Confrontados com esta facilidade e com o facto de podermos dispor inteira e exclusivamente do simulador com os problemas inerentes à sua adaptação a um novo tipo de operação unitária, não previsto no momento da sua criação, optámos pela sua utilização.

5.3 O *Simul*

O *Simul* é um *package* informático escrito em FORTRAN que executa diferentes programas para simular um determinado fluxograma a partir de uma sequência determinada por um programa especial, escrito em linguagem do sistema operativo DOS. Na execução de cada programa acede-se a ficheiros criados em etapas anteriores e o seu resultado é a criação de novos ficheiros, que serão utilizados nas fases posteriores – desta forma é reduzida ao mínimo a memória RAM necessária e os programas são executados com dimensões apropriadas ao problema. Este simulador, além de obedecer a uma filosofia de concepção modular, é de estrutura flexível (cada fluxograma corresponde à edição, compilação e execução de um programa principal que supervisiona a transferência de fluxos de informação entre as subrotinas representativas dos modelos matemáticos das operações unitárias) e utiliza uma estratégia de resolução sequencial (ao contrário da estratégia de resolução simultânea, que resolve o sistema de equações do modelo – equações dos modelos matemáticos das operações unitárias, equações de ligação e especificações – por aplicação directa do método de Newton, a estratégia de resolução sequencial equivale à aplicação de um método de eliminação de variáveis, diminuindo a dimensão do sistema).

Os programas que constituem o *package* podem ser distribuídos por três categorias, como o faz Durão (1991):

– leitura de dados,

– ordenação e edição de programas para simulação do fluxograma,

– tratamento de resultados,

e as etapas que compõem o trabalho de simulação resumem-se às seguintes (limitamo-nos à situação de cálculo em modo de análise):

1) definição do fluxograma de informação a partir de uma matriz de conexão de fluxos;
2) partição do fluxograma de informação – identificação e ordenação de precedência dos grupos de módulos que podem ser resolvidos independentemente uns dos outros;

3) definição das dimensões do problema a partir dos dados fornecidos sobre a alimentação;
4) identificação dos módulos unitários que integram o fluxograma;
5) identificação do módulo de convergência a ser utilizado (permite a opção entre o algoritmo de Wegstein limitado – onde a Jacobiana é aproximada por uma matriz diagonal e os factores de aceleração são controlados de forma a evitar comportamentos oscilatório no método – e um algoritmo do tipo Levenberg-Marquardt;
6) definição pormenorizada da alimentação do processo e de propriedades físicas opcionais;
7) definição de parâmetros de projecto e/ou regulação dos módulos unitários;
8) execução do programa principal que governa todo o processo de execução dos módulos unitários, auxiliares e de convergência e criação dos ficheiros de resultados.

Obedecendo à especificidade dos sistemas metalúrgicos, não caracteriza os fluxos de matéria como é usual nos processos químicos – caudais mássicos totais e concentração das espécies químicas em cada fase – mas seguindo uma definição global, geralmente respeitante a duas fases – uma líquida, usualmente água e na qual se desprezam as espécies químicas nela dissolvidas, e outra sólida, constituída por populações numerosas e heterogéneas de partículas. Cada partícula da fase sólida é caracterizável por várias propriedades, como o calibre, forma, densidade, susceptibilidade magnética e propriedades físico-químicas da sua superfície. Dada a dificuldade em conhecer as propriedades físicas de cada partícula, a caracterização do sistema é realizada dividindo o domínio de variação da(s) propriedade(s) física(s) em um número finito de intervalos e determinando a quantidade de material com valores da(s) propriedade(s) compreendidos entre os limites de cada um dos intervalos de discretização.

A caracterização da fase sólida exige, no mínimo, a definição da sua composição granulométrica e, para cada classe granulométrica, a definição da sua composição mineralógica (especificação das fracções ponderais médias das diferentes classes mineralógicas em que se discretizou cada classe granulométrica); cada classe mineralógica é, por sua vez, definida pelos teores médios ponderais nas espécies minerais que compõem o material a processar. Constatando-se que a maioria das instalações mineralúrgicas envolve, geralmente, um só tipo de processo, Durão (1991) descreve os fluxos do processo especificando, para além das distribuições granulométricas e de teores, a distribuição de uma terceira propriedade independente que não possa ser relacionada directamente com as duas primeiras e seja específica do processo.

Para fins de simulação, o processo mineralúrgico é representado por uma combinação de módulos unitários – as rotinas de simulação das operações unitárias – e módulos auxiliares – o módulo misturador, que combina dois ou mais fluxos de alimentação num único fluxo e o módulo divisor, que desempenha a função inversa.

No *Simul*, a definição da topologia do processo, cujo programa do *package* é o primeiro a ser executado, é efectuada por leitura de uma matriz (Matriz de Conexão de Fluxos), especificando para cada fluxo, identificado por um número, os números dos processos unitários origem e destino do fluxo. Sujeita a controle apertado, a definição desta matriz obedece a uma série de regras e as que enunciamos a seguir obrigaram à manipulação topológica dos processos que pretendíamos estudar:

– o não poderem existir dois fluxos com as mesmas unidades origem e destino (fluxos paralelos);

– a impossibilidade de ocorrência de processos unitários com dois ou mais fluxos de alimentação e dois ou mais produtos;

– o não poder ocorrer um processo unitário com alimentação múltipla.

5.4 A Integração do Modelo no *Simul*

Durão (1988) criou o *Simul* tendo em vista a análise e o projecto de sistemas mineralúrgicos, exclusivamente; daí a forma encontrada para descrever os fluxos de matéria do processo – distribuição granulométrica, de teores e de uma terceira propriedade – e daí também as particularidades a que as topologias dos processos devem obedecer. Achámos que, apesar das diferenças processuais entre uma unidade de mistura-decantação e aquelas que o *Simul* previa e para as quais fora concebido, as dificuldades que se apresentavam à introdução do novo modelo no *package* informático (onde seria representado na subrotina de um módulo unitário) eram superáveis.

A questão punha-se, por um lado, com a tradução da informação presente nas correntes de entrada e saída do misturador-decantador (caudais mássicos e concentrações em solutos) para o que seria a alimentação e os produtos da operação unitária no *Simul* e, por outro lado, a representação de uma unidade com duas correntes de matéria a entrar e outras duas a sair (o misturador-decantador) por outra com uma só entrada.

Uma unidade genérica no *Simul*, responsável por uma determinada operação unitária, pode esquematizar-se conforme a figura 5.1:

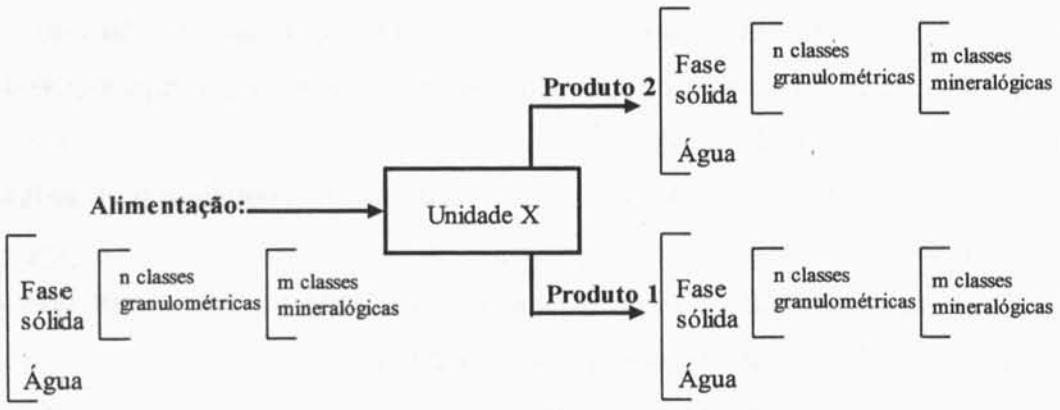


Figura 5.1: Representação esquemática de uma unidade de processamento genérica segundo a "nomenclatura" do *Simul*.

e se agora recordarmos uma unidade de mistura-decantação

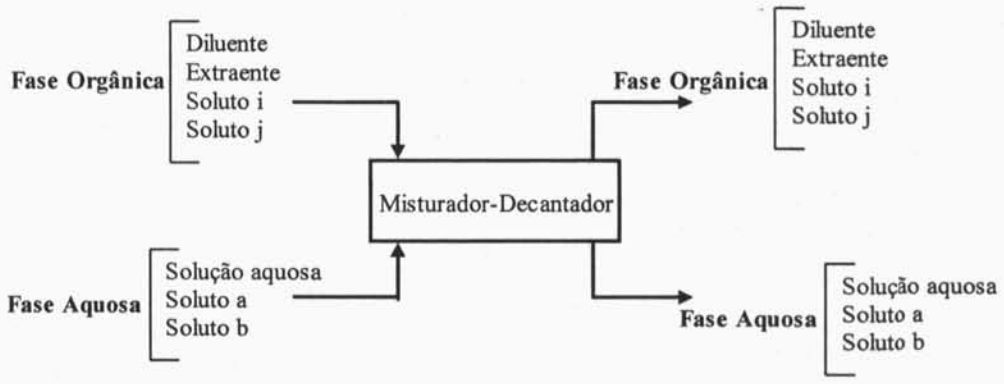


Figura 5.2: Representação esquemática do misturador – decantador a ser representado no *Simul*.

verificamos que a forma mais simples de a representarmos na "linguagem" conhecida do *Simul* é considerarmos a fase sólida de uma corrente da unidade X dividida em duas fracções granulométricas – a Fracção Orgânica e a Fracção Aquosa. Cada uma destas fracções compreenderá vários "componentes mineralógicos" que serão as espécies químicas constantes no processo de extracção por solvente:

– Diluente (caudal nulo na fracção aquosa)
– Extractante (caudal nulo na fracção aquosa)
– Fase Aquosa (caudal nulo na fracção orgânica)
– Ião Hidrogénio (caudal nulo na fracção orgânica)
– Soluto i
– Soluto j

e, esquematicamente, a unidade "n" representativa no *Simul* de uma operação de extracção por solvente viria

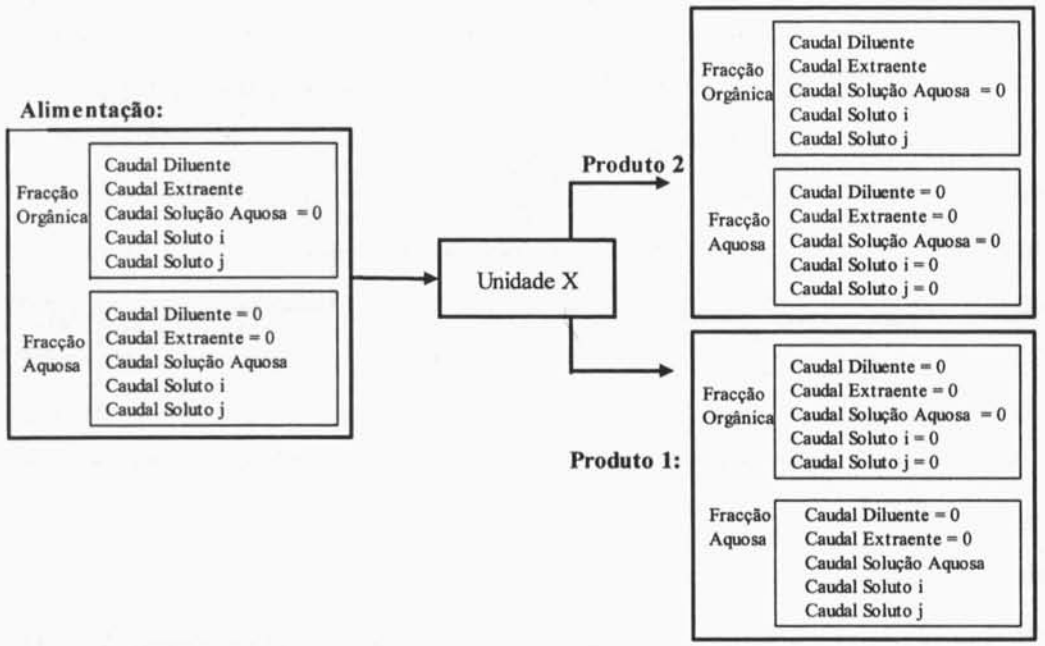


Figura 5.3: O misturador-decantador em "linguagem" *Simul*.

A partir daqui, o algoritmo do misturador-decantador pode ser facilmente integrado na biblioteca apropriada do simulador, após os cuidados devidos na ligação das correntes de massa deste aos caudais e concentrações do primeiro.

Resolvida a questão da representação de uma unidade isolada, restava o mais importante (motivo que nos trouxe à utilização do simulador): a ligação entre duas ou mais unidades respeitando, é claro, as regras impostas pela Matriz de Conexão de Fluxos do *Simul*.

A representação de duas unidades em contracorrente, por exemplo, implicaria a utilização de uma unidade extra, auxiliar, sem qualquer influência prática no processo – figura 5.4:

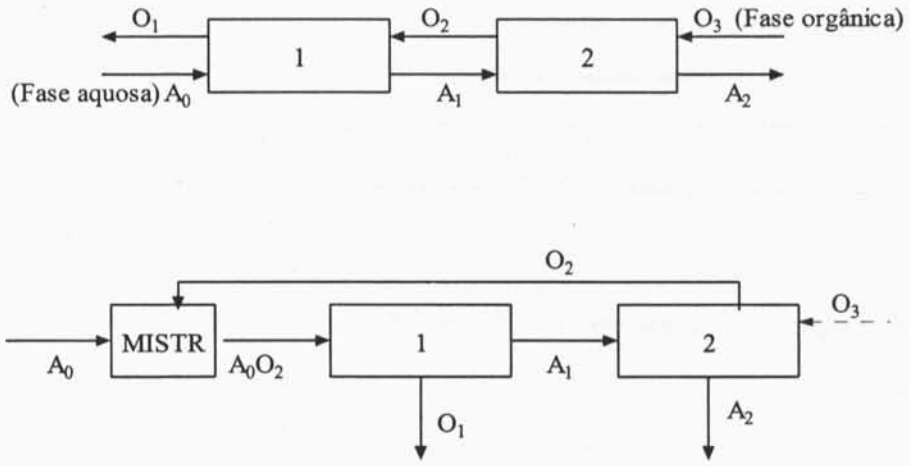


Figura 5.4: Representação de duas unidades em contra-corente na topologia do *Simul*.

aqui designada por *MISTR* e, de facto, a representar a mistura das correntes 0_2 (saída da segunda unidade) e A_0 (alimentação de fase aquosa); na segunda unidade, já não é possível utilizar o mesmo procedimento, uma vez que um novo misturador a ser introduzido entre as duas unidades teria sempre uma corrente proveniente de fora do processo (O_3), lida pelo simulador como alimentação e violando uma das suas regras.

A dificuldade contornou-se com a introdução desta corrente no conjunto de parâmetros dessa unidade, acrescido de uma pequena manipulação nos cálculos do algoritmo do misturador-decantador. Para "n" unidades em contracorrente a figura 5.5 apresenta o procedimento a utilizar. Quaisquer outras combinações serão possíveis de representar, utilizando unidades "fictícias" de mistura e recorrendo, sempre que necessário, à representação de uma corrente no vector de parâmetros da unidade.

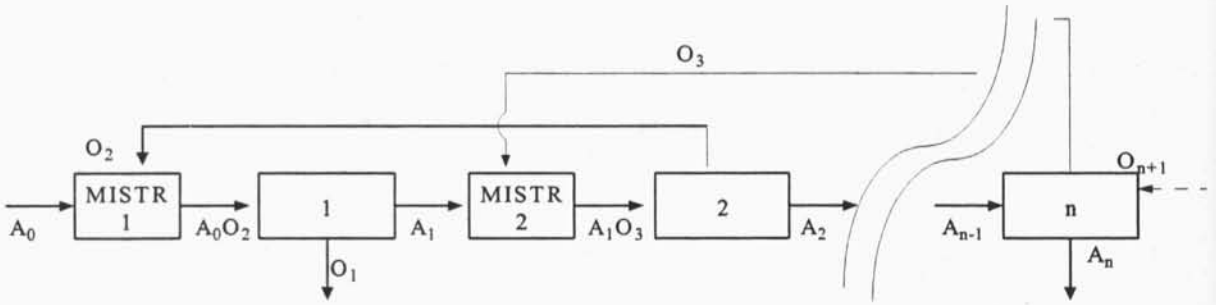


Figura 5.5: Representação de n unidades em contra-corente na linguagem topológica do *Simul*.

5.5 A unidade de Separação com Reciclagem de Fases

Com o objectivo de conhecermos que reflexos na função objectivo seriam provocados por variações estruturais na unidade de separação, procedemos, de forma alternada, à reciclagem das fases contínua e dispersa. Inicialmente, mantendo constantes os caudais de ambas as fases e a velocidade de agitação, fizemos variar o tempo de residência por variação do

Tabela 5.1: Volumes do misturador e correspondentes tempo de retenção da mistura.

Volume(L)	0.72	1.50	3.00	6.00	9.00	12.00	15.00	18.00	21.00	24.00	30.00	36.00	48.00
T_t (min)	0.06	0.13	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	4.00

Tabela 1 (cont.)

Volume(L)	60.00	72.00	96.00	120.00	144.00	156.00
T_t (min)	5.00	6.00	8.00	10.00	12.00	13.00

Figura 5.6: unidade de mistura decantação com volume variável e *holdup* de 0,25.

Volume do misturador; em seguida, procedemos à reciclagem das fases de modo a provocar desvios iguais no valor do holdup inicial: a reciclagem da fase contínua a provocar a sua diminuição e a reciclagem da fase dispersa o inverso. A Tabela 5.1 e a Tabela 5.2, bem como as figuras 5.6, 5.7 e 5.8, elucidam este aspecto. Os valores da função objectivo são os representados na figura 5.9, onde a zona das curvas a pontilhado corresponde à gama de tempos de residência onde não existe conflituosidade entre os critérios e a zona das curvas a cheio a correspondente aos valores máximos da função objectivo, determinados segundo o esquema da figura 4.1. Uma constatação que se torna imediatamente clara é o facto de as diferenças verificadas nos valores da função objectivo se esbaterem à medida que o tempo de residência cresce. Mas se esta variação era previsível a partir dos resultados obtidos na unidade simples, o mesmo já não se passa com as amplitudes das variações verificadas para a mesma variação do holdup relativamente ao valor de 0.25.

Tabela 5.2: Valores da razão de reciclagem e da taxa de retenção.

	Reciclagem da fase aquosa		Reciclagem da fase orgânica	
Razão de Reciclagem (R)	0.25	0.67	0.22	0.50
Holdup (φ)	0.20	0.10	0.30	0.40

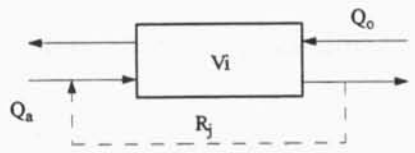


Figura 5.7: Misturador–Decantador com reciclagem da fase aquosa.

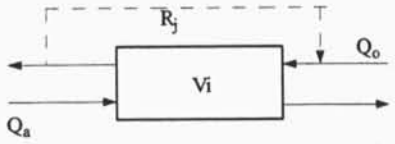


Figura 5.8: Misturador–Decantador com reciclagem da fase orgânica.

Na unidade simples, uma alteração no *holdup* provocava sempre modificações significativas nos valores da função objectivo (figura 4.9) para qualquer valor de tempo de residência; no entanto, o que se constata da figura 5.9 é serem muito maiores as variações quando o holdup é aumentado (pela reciclagem da fase dispersa) relativamente à situação em que esse parâmetro é diminuído (pela reciclagem da fase contínua)! Notemos a importância deste facto, não só numa perspectiva de optimização estrutural de uma bateria complexa de unidades, como também na optimização da própria unidade simples! Um olhar cuidado às variáveis influentes no fenómeno ajuda-nos a compreender a razão deste comportamento, e cremos ser tão óbvia a constatação final quanto imprevisível a primeira constatação.

Os valores da taxa de retenção (*holdup*) utilizados são sempre inferiores a 0.5 (a razão de não se utilizarem valores superiores prende-se com a possibilidade teórica de ocorrência de uma inversão de fases). Devido a este facto, um desvio igual no valor do *holdup* originará efeitos quantitativamente diferentes no sistema: um balanço material no ponto de mistura da corrente fresca com a corrente reciclada, quando se procede à reciclagem da fase dispersa, permite explicitar a relação entre o tempo de retenção e o *holdup*

$$\tau = \frac{V}{Q_a}(1-\varphi) \qquad (5.1)$$

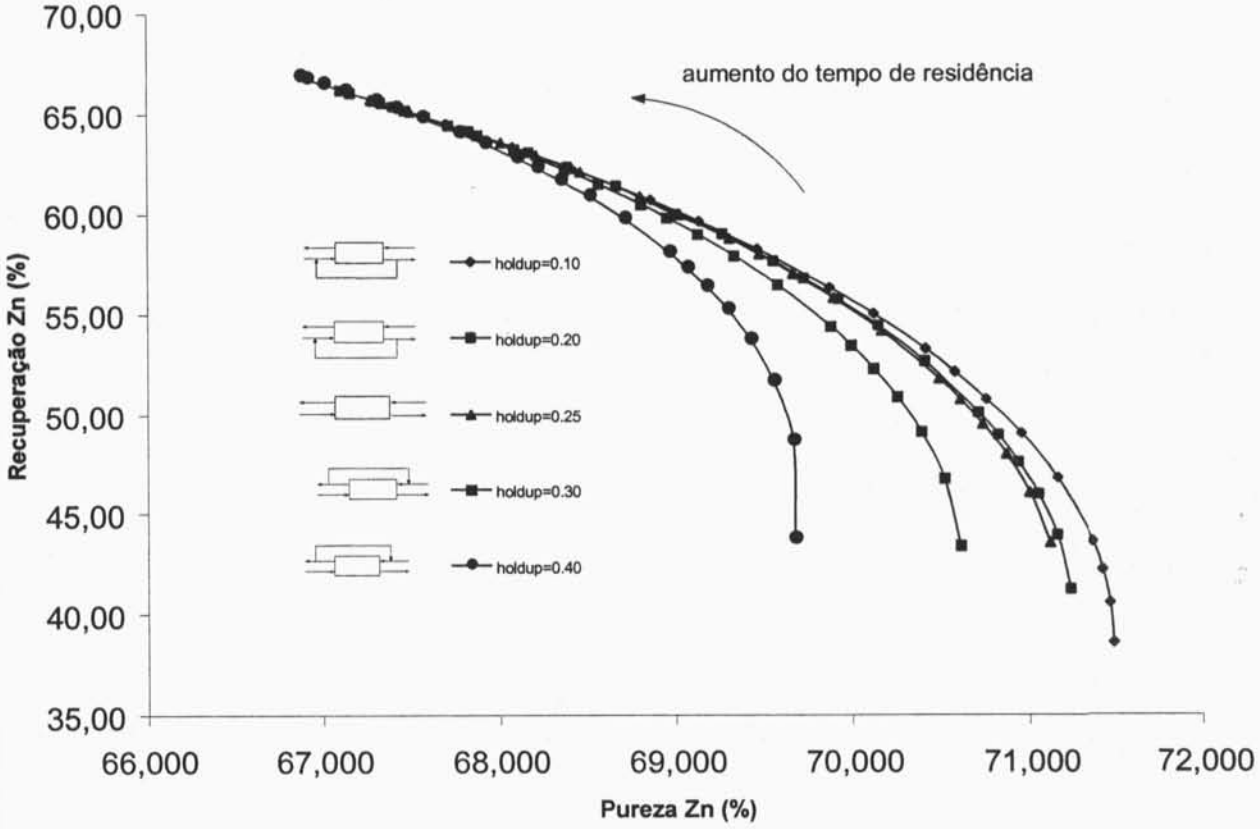


Figura 5.9: Função objectivo para diferentes valores de holdup, provocados por reciclagem das fases (200 rpm).

e quando a fase reciclada é a contínua

(5.2)

$$\tau = \frac{V}{Q_o}\varphi$$

o que, no primeiro caso implica

$$\frac{d\tau}{d\varphi} = -\frac{V}{Q_a} \tag{5.3}$$

e no segundo

$$\frac{d\tau}{d\varphi} = \frac{V}{Q_o} \tag{5.4}$$

significando que

$$\left| \frac{\left[\frac{d\tau}{d\varphi}\right]_{\text{rreciclagem da contínua}}}{\left[\frac{d\tau}{d\varphi}\right]_{\text{reciclagem da dispersa}}} \right| = \frac{Q_a}{Q_o} \tag{5.5}$$

ou seja, igual à razão entre os caudais de fase dispersa e fase contínua frescas. Dado que o primeiro é sempre inferior ao segundo, a diminuição do tempo de residência devida à reciclagem da fase dispersa é sempre inferior à sua diminuição devido à reciclagem da fase contínua um número de vezes igual à razão entre esses caudais. Esta diferença na variação do tempo de retenção reflectir-se-á na energia útil absorvida (aqui entendida como a energia dissipada por unidade de massa de fase dispersa), como se observa na figura 5.10.

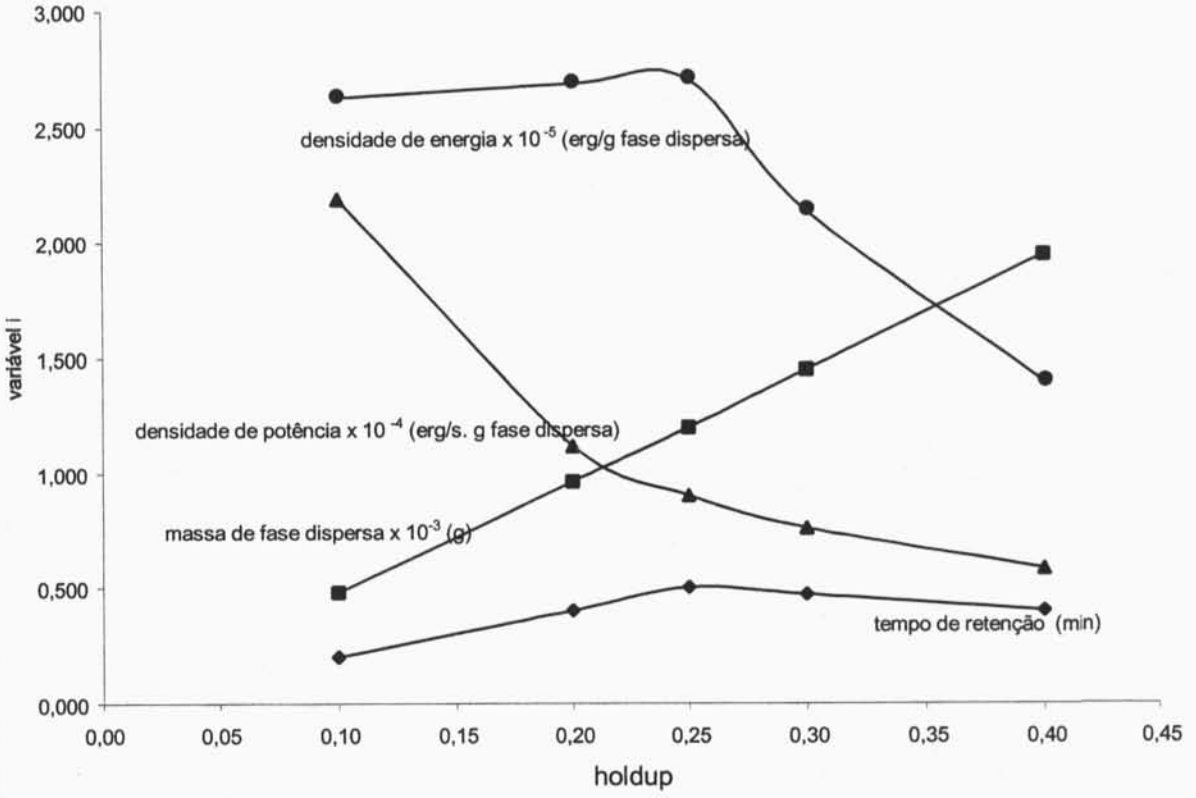


Figura 5.10: Variáveis Tempo de residência, massa de fase dispersa, potência de agitação e energia por unidade de massa de fase dispersa em função das alterações no holdup causadas pela reciclagem das fases. Valores correspondentes ao volume de misturador de 6L.

Variações significativas na densidade de energia útil reflectir-se-ão da mesma forma no volume médio das gotas da fase dispersa. O decréscimo da densidade de energia provocará, nos dois tipos de reciclagem, o aumento do calibre das gotas (figura 5.11); se esse crescimento já era esperado com a subida do holdup, a exemplo do que acontecia na unidade simples, menos evidente era, no entanto, a sua subida, ainda que de forma menos acentuada,

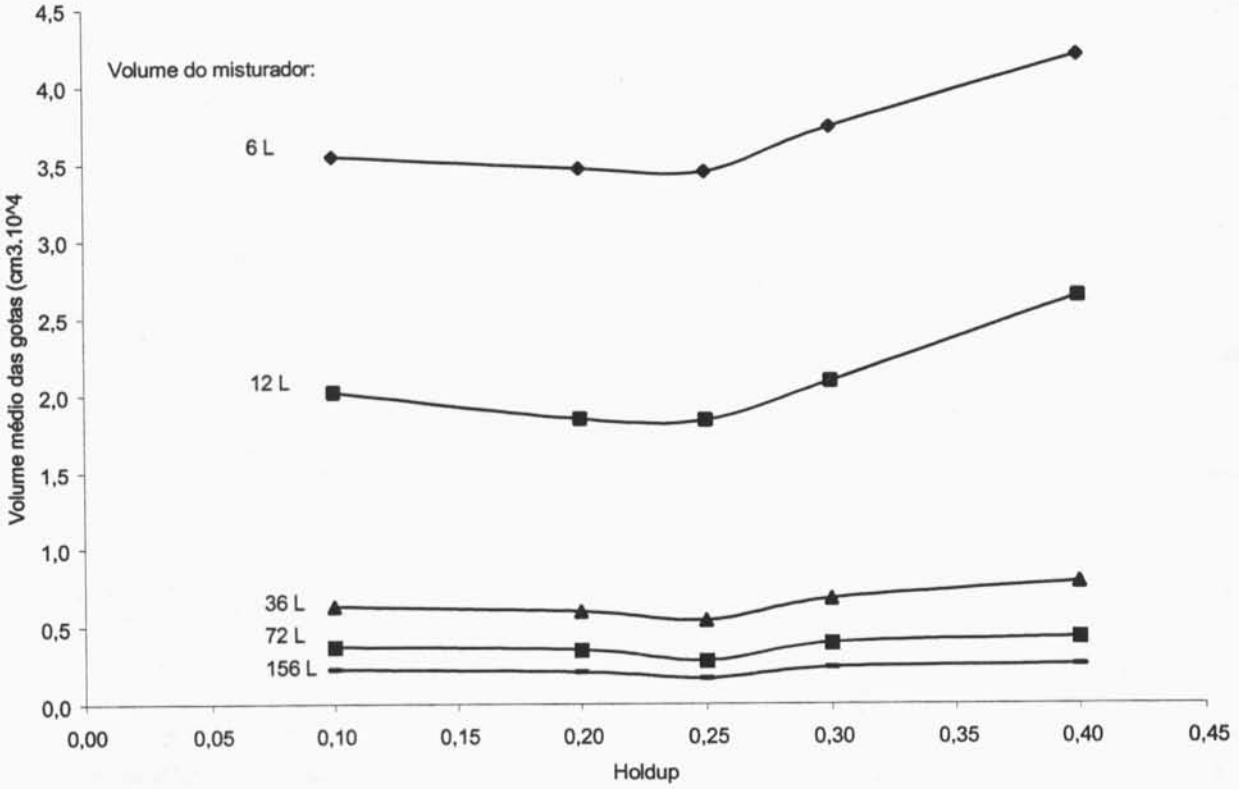


Figura 5.11: Volume médio das gotas da fase dispersa em função das alterações no holdup provocadas pela reciclagem de fases.

com o decréscimo desse parâmetro por reciclagem da fase contínua. Devido a este facto, as alterações verificadas no comportamento da função objectivo devido à reciclagem da fase contínua são, contrariamente ao que seria de esperar, pouco significativas quando comparadas com as decorrentes da reciclagem da fase dispersa.

Na figura 5.12, e a título exemplificativo, mostramos ainda a variação no comprimento da banda de dispersão quando se procede à reciclagem das fases. O exemplo é efectuado para três volumes do misturador (30, 60 e 120 litros) e três valores de holdup (0.10, 0.25 e 0.40). Como já mostrado na figura 3.41, uma diminuição do tempo de residência implica um aumento do comprimento da banda e aumento do holdup produz o mesmo efeito. A reciclagem da fase contínua, diminuindo o tempo de residência, provocaria um aumento desse comprimento; no entanto, ao reduzirmos simultaneamente o valor do holdup para 0.10 surge nessa variável o efeito oposto, de modo que, como se observa, o efeito final é praticamente nulo nos três volumes de misturador. Já na reciclagem da fase orgânica, o tempo de residência e o holdup alteram-se ambos no mesmo sentido de influência no comprimento d banda, evidenciando-se desta forma o seu crescimento.

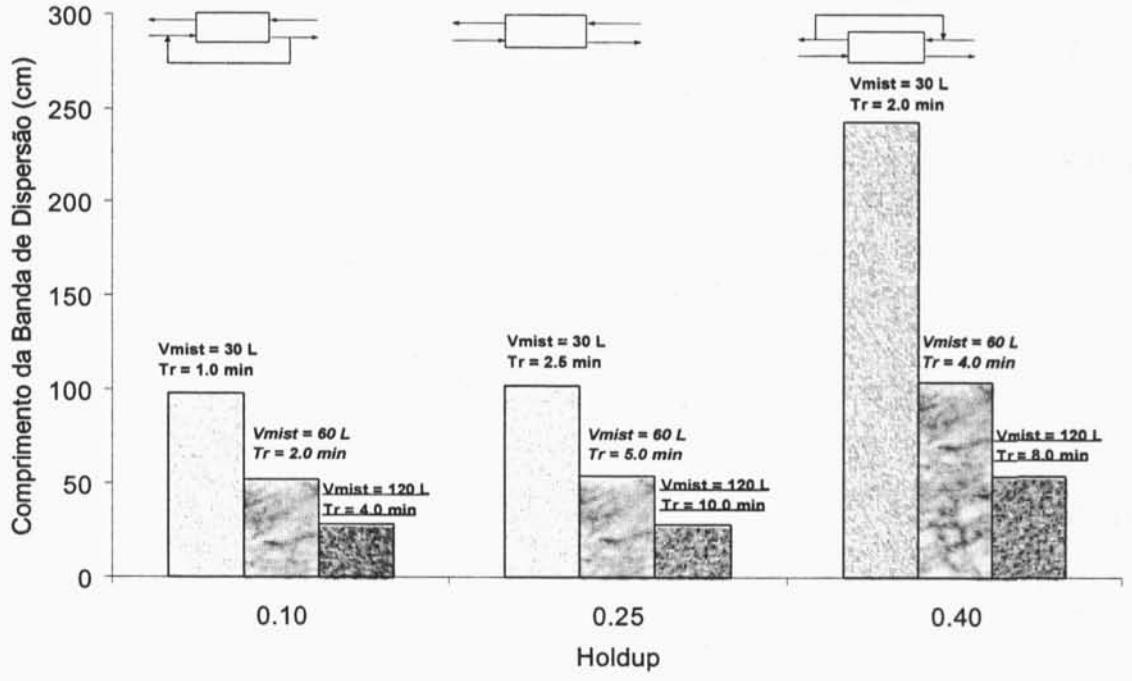


Figura 5.12: Influência da reciclagem das fases no comprimento da banda de dispersão.

5.6 Associação de Unidades

Analisemos agora os reflexos na função objectivo quando se associam, em contra-corrente, várias unidades de separação, tomando como referência a unidade simples. São usadas três tipos de topologias diferentes: uma unidade simples, duas e três unidades em contracorrente. Em todos os casos, o tempo total de residência é o mesmo, ou seja, quando se passa de uma para duas unidades, por exemplo, o volume total dos misturadores é o mesmo do misturador da unidade simples. Além disso, as baterias de duas e três unidades são compostas de unidades da mesma dimensão. Os valores dos caudais de fase orgânica, fase aquosa e velocidade de rotação são os mesmos do caso anterior. Na figura 5.13 apresentamos os resultados obtidos.

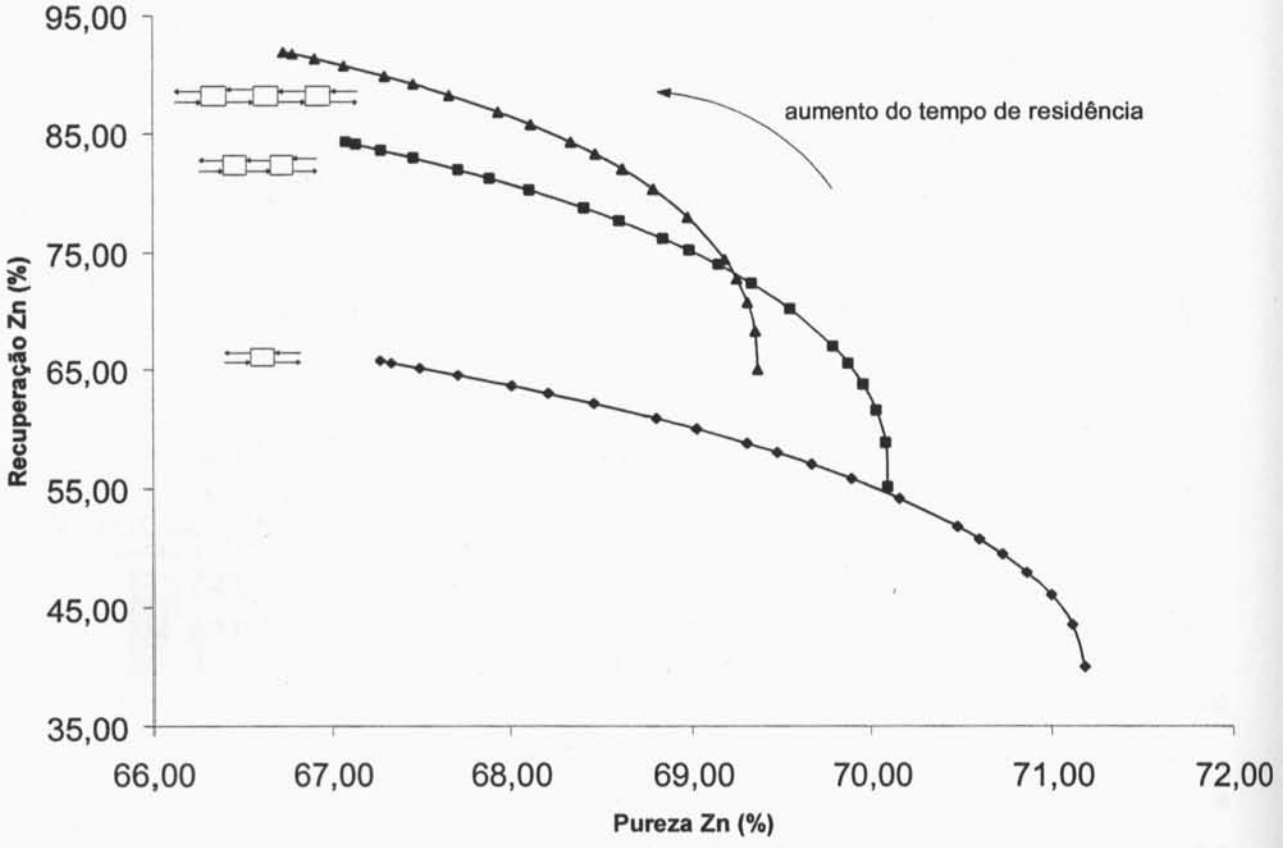


Figura 5.13: Valores da função objectivo em três topologias diferentes.

A primeira observação notória que se pode tirar desses resultados é o facto de, à medida que o número de unidades aumenta, a zona de conflituosidade entre os dois critérios se começar a definir a partir de um tempo de residência maior, o que equivale a afirmar que o tempo de residência global (tempo total que as duas fases passam na bateria) correspondente ao valor máximo de pureza cresce com o número de unidades. A observação seguinte prende-se com o facto de a inclinação da curva subir com o aumento desse número, implicando maiores variações totais na recuperação e menores na pureza. Por fim, se existe, para qualquer tempo global de residência, um aumento nítido na recuperação, o mesmo já não se pode dizer da pureza: para os valores de tempo mais baixos, até cerca de 1.0 minuto, o seu valor diminui; numa zona seguinte, esse comportamento não é monótono, aumentando ao passar-se de uma para duas unidades e depois descendo ao passar para três e, por último, uma zona em que o valor da pureza sobe nitidamente com o número de unidades. Uma constatação resulta clara destes ensaios: não é imediata a escolha do tipo de topologia a utilizar; existe sim uma zona favorável à utilização das três unidades, depois uma zona intermédia em que se evidencia ser preferível a utilização de duas e, por último, a zona onde é vantajoso usar a unidade simples.

5.7 Optimização Global do Processo

5.7.1 A Optimização Global

Nos exemplos anteriores, e após nos debruçarmos sobre a sensibilidade dos critérios de decisão às variáveis de projecto (cap. 4), analisámos a sua sensibilidade a variações estruturais, nomeadamente à recirculação das fases e à associação de unidades. Em ambos os casos, procedemos à parametrização de parte das variáveis de projecto – a melhor forma, a nosso ver, de conhecer a influência de cada uma delas. Cremos também que, em determinadas situações práticas, poderão existir limitações operacionais que justifiquem a parametrização de uma ou mais variáveis operatórias; nessas situações, será de grande utilidade o tipo de análise efectuada.

O que nos propomos realizar em seguida é a exploração do caminho que levará à optimização paramétrica e estrutural da extracção deixando livres todas as variáveis condicionantes do processo. A ideia consiste fundamentalmente em:

- Escolher uma estrutura para o processo;
- efectuar a sua optimização paramétrica;
- proceder a uma variação na estrura e optimizá-la;
- comparar a solução obtida (representada pela curva de Pareto) e decidir sobre a sua mais valia.

Dividiremos esse trabalho em duas dases distintas: na primeira, analisaremos o efeito de pequenas alterações estruturais numa determinada tipologia (procedendo à recirculação, alternadamente, da fase dispersa e da fase contínua, adicionando à unidade simples uma e duas unidade sem contra corrente e procedendo à recirculação da fase orgânica na conjunto de três unidades). Esta análise dar-nos-à informação sobre a qualidade dessas alterações. Na segunda fase, compararemos entre si as melhores tipologias anteriores, e de forma a podermos ser conclusivos, imporemos nessa análise a limitação de todas as estruturas trabalharem com o mesmo tempo máximo de residência (desta forma, observaremos o efeito da variação estrutural confrontada com uma limitação prática que pode ser relacionada com o volume da instalação, ou o seu custo).

5.7.2 Valores Eficientes das Variáveis de Projecto

O processo de optimização simultânea de dois critérios/objectivos antagónicos pode descrever-se em duas etapas:

1. A transformação do domínio, ***S***, das variáveis de projecto no (contra)domínio, Ω, dos valores atingidos dos critérios/objectivos.
2. A determinação, no domínio Ω, da parte da sua fronteira definida pelos valores dos critérios ditos não dominados, a que correspondem valores eficientes das variáveis de projecto.

A figura 5.14 pretende ilustrar o enunciado anterior:

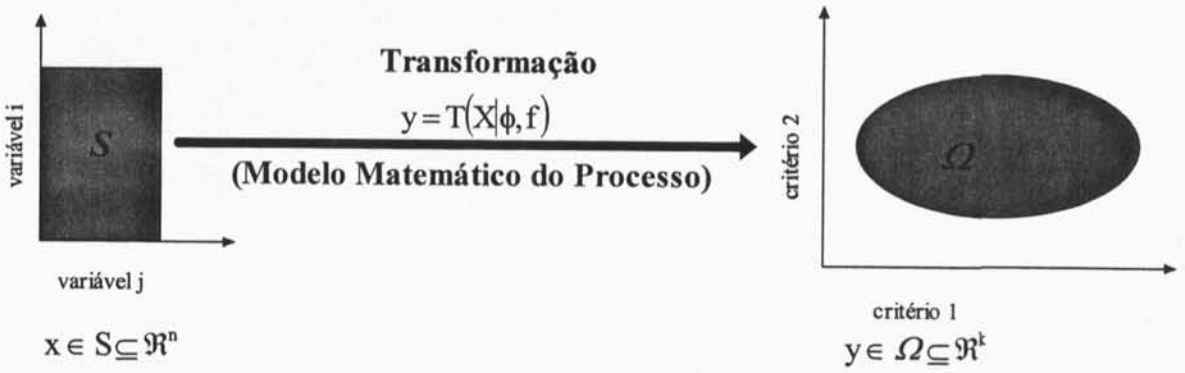


Figura 5.14: Transformação do domínio das variáveis de projecto no domínio dos critérios de decisão.

e na figura 5.15 mostramos o domínio Ω numa unidade simples, com os seguintes limites no domínio ***S***:

$$0.30 \leq \text{Holdup} \leq 0.40$$
$$1 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 500$$
$$100 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 200$$

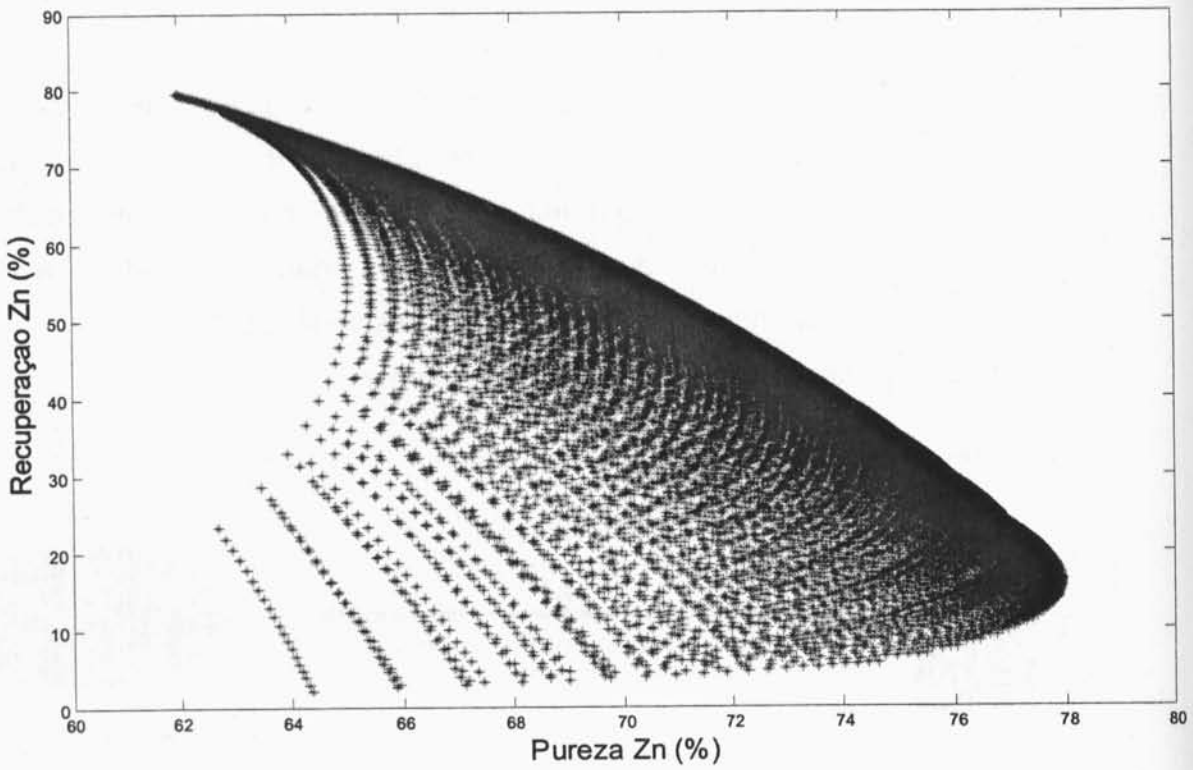


Figura 5.15: Domínio Ω, espaço dos critérios; exemplo numa unidade simples de extracção.

Na prática, no entanto, não é necessário conhecer o domínio Ω para proceder à optimização: podemos determinar-se directamente os pontos situados sobre a sua fronteira limite (os casos apresentados no capítulo 4 e nas secções anteriores deste capítulo são disso exemplo, embora, como referimos, correspondam a situações em que parte das variáveis de projecto foram fixadas). O procedimento é equivalente ao utilizado até aqui, com a relevante diferença de, não fixando nenhuma das variáveis de projecto, mas tão só delimitando o seu domínio, os pontos optimos encontrados deverão encontrar-se na fronteira limite do espaço dos critérios, ao contrário dos casos anteriores, em que as curvas de Pareto obtidas estariam algures dentro do domínio global Ω.

Uma vez que procuraremos em todo o domínio **S** valores maiximizadores de uma função agregadora dos dois critérios de decisão,

necessitaremos agora de recorrer a um processo de optimização de funções de n-variáveis e sujeitas a restrições e constriçoes, i.e.:

– atribuído um valor valor ao coeficiente ponderador dos critérios de decisão, α, resolver o problema

$$\max f(\text{Holdup}, \text{T.Res.}, \text{V.Agit.} | 0 \le \alpha \le 1) \cong \quad (5.6)$$
$$\cong \alpha \times \text{Recuperação} + (1-\alpha) \times \text{Pureza}$$

s.a.

$$\text{Holdup Mínimo} \le \text{Holdup} \le \text{Holdup Máximo}$$
$$\text{T.Res. Mínimo} \le \text{T.Res} \le \text{T.Res. Máximo}$$
$$\text{V.Agit. Mínima} \le \text{V.Agit.} \le \text{V.Agit. Máxima}$$

5.7.3 Optimização da Função Objectivo Agregada

O problema da optimização de funções não lineares sujeitas a restrições tem recebido o esforço de muitos investigadores desde a década de sessenta do século passado. Obras como as de Wilson (1963), Beightler *et al.* (1979), Nash (1979), Bertsekas (1982), Bunday (1984), Edgar e Himmelblau (1989), Englezas (2001), entre outros, são disso exemplo. A ideia de resolver este tipo de problemas através da resolução de uma sequência de subproblemas de Programação Quadrática remonta aos trabalhos dos primeiros investigadores, como o de Wilson (op.cit.) e os primeiros algoritmos eficientes surgem logo em meados da década de setenta com Han (1976) e desenvolvendo-se após o trabalho de Powell (1977). A ideia central destes algoritmos é a combinação da programação quadrática com a pesquisa unidimensional, gerando direcções de pesquisa através da resolução de subproblemas de programação quadrática e redução da função objectivo segundo aquelas direcções. Segundo Durão (1988), o estudo de Schittkowski (1980) provou serem os algoritmos assentes nesse princípio os mais eficientes e robustos de todos os disponíveis e, até á data, a literatura especializada não dá conta de trabalhos que contrariem essa afirmação.

Estes algoritmos podem ser vistos como uma aplicação do método de Newton à resolução das equações não lineares que correspondem às condições necessárias de primeira ordem (condições de Kuhn – Tucker) para um minimizador local do problema de optimização original, que é um ponto estacionário da Lagrangiana. São também, por isso, considerados métodos de Lagrange – Newton. Baseando-nos em Durão (2003), façamos uma síntese desses métodos.

Para o problema

$$\min f(x) \qquad (5.7)$$

s.a.

$$h_i(x) = 0,\ i = 1, 2.....p$$

a função Lagrangeana é

$$L(x,\lambda(= f(x) - \lambda^T h(x) - \sum_{i=1}^{p} \lambda_i h_i(x) \tag{5.8}$$

e o seu gradiente

$$\nabla L(x,\lambda(= \begin{bmatrix} \nabla_x L(x,\lambda(\\ \nabla_\lambda L(x,\lambda(\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \nabla f(x) - J(x)^T \lambda \\ -h(x) \end{bmatrix} \tag{5.9}$$

com J(x) a matriz Jacobiana de h(x):

$$J(x) = \left[\nabla h_1(x) ..... \nabla h_p(x)\right]^T \tag{5.10}$$

onde o elemento genérico J_{ij} é definido por

$$J_{ij} = \frac{\partial h_i(x)}{\partial x_j}, i = 1,2.....p; j = 1,2.....n \tag{5.11}$$

Num ponto estacionário temos

$$\nabla L(x^*,\lambda^*) = 0, \text{ ou } \begin{bmatrix} \nabla_x L(x^*,\lambda^*) \\ \nabla_\lambda L(x^*,\lambda^*) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{cases} f(x) - J(x)^T \lambda = 0 \\ -h(x) = 0 \end{cases} \tag{5.12}$$

e então, a solução do sistema de (n+p) equações não lineares a (n+p) variáveis pode ser obtida através do método iterativo de Newton aplicado a $\nabla L(x,\lambda(= 0$ com os seguintes passos essenciais:

i) Dada a aproximação corrente, na iteração k, de x^k e λ^k a x^* e λ^*, gerar as expansões em série de Taylor das equações do sistema, desprezando os termos de ordem superior à primeira:

$$\nabla L(x + \delta x, \lambda + \delta\lambda) \cong \nabla L(x^k,\lambda^k) + \nabla^2 L(x^k,\lambda^k) \begin{bmatrix} \delta x \\ \delta\lambda \end{bmatrix} \tag{5.13}$$

onde $\nabla^2(x^k,\lambda^k)$ representa a Hesseana da Lagrangeana

$$\nabla^2(x^k,\lambda^k)=\begin{bmatrix}\nabla^2_{xx}L(x^k,\lambda^k) & \nabla^2_{x\lambda}L(x^k,\lambda^k)\\ \nabla^2_{\lambda x}L(x^k,\lambda^k) & \nabla^2_{\lambda\lambda}L(x^k,\lambda^k)\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}W^k & -J(x^k)^T\\ -J(x^k) & 0\end{bmatrix} \qquad (5.14)$$

onde

$$W^k=\nabla^2_{xx}L(x^k,\lambda^k)=\nabla^2 f(x)-\sum_{i=1}^{p}\lambda_i\nabla^2 h_i(x) \qquad (5.15)$$

ii) Resolver, em ordem a δx e $\delta\lambda$, o sistema de equações lineares

$$\nabla^2 L(x^k,\lambda^k)\begin{bmatrix}\delta x\\ \delta\lambda\end{bmatrix}=-\nabla L(x^k,\lambda^k)\text{, ou}$$

$$\begin{bmatrix}W^k & -J(x^k)^T\\ -J(x^k) & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\delta x\\ \delta\lambda\end{bmatrix}=-\begin{bmatrix}\nabla f(x^k) & -J(x^k)^T\lambda^k\\ & -h(x^k)\end{bmatrix} \qquad (5.16)$$

iii) Gerar x^{k+1} e λ^{k+1} e voltar ao passo i):

substituindo no sistema ((5.16) $\delta\lambda$ por $\lambda^{k+1}-\lambda^k$, obtém-se, numa primeira fase,

$$\begin{bmatrix}W^k & -J(x^k)^T\\ -J(x^k) & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\delta x\\ \lambda^{k+1}\end{bmatrix}=-\begin{bmatrix}\nabla f(x^k)\\ -h(x^k)\end{bmatrix} \qquad (5.17)$$

que resolvido em orem a $\nabla\delta$ e a λ resulta

$$\begin{cases}x^{k+1}=x^k+\delta x\\ \lambda^{k+1}=\lambda^k+\delta\lambda\end{cases} \qquad (5.18)$$

O ponto mais importante a reter no exposto acima é que a cada iteração do método de Newton é equivalente à resolução do seguinte subproblema de

programação quadrática, onde a função objectivo é uma aproximação quadrática à Lagrangeana e as restrições aproximações lineares às equações h(x)=0:

$$\min q(\delta x) \cong f(x^k) + \nabla f(x^k)\delta x + \frac{1}{2}\delta x^T W^k \delta x \qquad (5.19)$$

s.a.

$$J(x^k)\delta x = -h(x^k)$$

cujo ponto estacionário satisfará as condições de óptimo

$$\begin{cases} \nabla_{\delta x} q(\delta x) - J(x^k)^T \lambda = 0 \\ J(x^k)\delta x = -h(x^k) \end{cases} \qquad (5.20)$$

No problema de optimização com restrições e constrições,

$$\min \ f(x) \qquad (5.21)$$

s.a.

$$h_j(x) = 0, \quad i = 1,2, \quad p$$

$$g_j(x) \geq 0, \quad j = p+1,2,...m$$

uma iteração do método de Newton consistirá em resolver o subproblema de programação quadrática

$$\min q(\delta x) \cong f(x^k) + \nabla f(x^k)^T \delta x + \frac{1}{2}\delta x^T W^k \delta x \qquad (5.22)$$

s.a.

$$h(x^k) + J_h(x^k)\delta x = 0$$

$$g(x^k) + J_g(x^k)\delta x \geq 0$$

Numa iteração k, a resolução do subproblema de programação quadrática define uma direcção $\delta x = d$ que satisfaz as restrições linearizadas. Acontece que na nova aproximação $x + \delta x$ pode não só não acontecer um decréscimo da função objectivo do problema não linear como aumentar o grau de violação das

restrições não lineares. É por isso comum proceder nesta etapa à optimização de uma função de mérito, que determina o escalar $\beta \geq 0$ caracterizador do comprimento do passo segundo a direcção d, de tal modo que $x(\beta) = x + \beta d$ constitua uma resolução de compromisso entre a redução do valor da função e a redução do grau de violação das restrições. A função

$$\pi(x,\rho,\nu) = f(x) + \sum_{i=1}^{p} \rho_i |h_i(x)| - \sum_{j=p+1}^{m} \nu_j \min(0, g_j(x)) \qquad (5.23)$$
$$\rho_i > \left|\lambda_i^{k+1}\right|, \quad \nu_j > \left|\mu_j^{k+1}\right|$$

é frequentemente utilizada como função de mérito (Durão (2003)), apresentando tantos parâmetros de penalização quantas as restrições e podendo mostrar-se ser a sua derivada direccional em x^k segundo a direcção d negativa (direcção de descida da função π) se

$$\rho_i > \left|\lambda_i^{k+1}\right| , \qquad i = 1,2, \quad p \qquad (5.24)$$
$$\nu_j > \left|\mu_j^{k+1}\right| , \qquad j = p+1, \quad m$$

com λ_j^{k+1} e μ_j^{k+1} os multiplicadores de Lagrange resultantes da resolução do subproblema de programação quadrática.

A derivada direccional $D_d\pi(x,\rho,\nu)$ da função de mérito é dada por

$$D_d\pi(x,\rho,\nu) = \nabla f(x)^T d + \qquad (5.25)$$
$$+ \left\{ \sum_{i\in E^+} \rho_I \nabla h_i(x)^T d - \sum_{i\in E^-} \rho_i \left|\nabla h_i(x)^T d\right| \sum_{i\in E^0} \rho_i \left|\nabla h_i(x)^T d\right| \right\} -$$
$$- \left\{ \sum_{j\in I^-} \nu_j \nabla g_j(x)^T d + \sum_{j\in I^0} \nu_j \min\left\{0, \nabla g_j(x)^T d\right\} \right\}$$

onde

$$E^+ = \{i|h_i(x) > 0\}, \quad E^0 = \{i|h_i(x) = 0\}, \quad E^- = \{i|h_i(x) > 0\}, \qquad (5.26)$$
$$I^0 = \{j|g_j(x) = 0\}, \quad I^- = \{j|g_j(x) < 0\}$$

Por outro lado, é ainda possível mostrar que a função $k(\beta) = \pi(x(\beta), \rho, \nu) = \pi(x^k + \beta d, \rho, \nu)$ com $\beta \geq 0$ e d, ρ, ν fixados possui $\left.\frac{dk(\beta)}{d\beta}\right|_{\beta=0} < 0$, com

$$\frac{dk(\beta)}{d\beta} = \nabla f(x(\beta))^T d + \qquad (5.27)$$
$$+ \left\{ \sum_{i \in E^+} \rho_I \nabla h_i(x(\beta))^T d - \sum_{i \in E^-} \rho_i \left| \nabla h_i(x(\beta))^T d \right| \sum_{i \in E^0} \rho_i \left| \nabla h_i(x(\beta))^T d \right| \right\} -$$
$$- \left\{ \sum_{j \in I^-} \nu_j \nabla g_j(x(\beta))^T d + \sum_{j \in I^0} \nu_j \min\{0, \nabla g_j(x(\beta))^T d\} \right\}$$

onde

$$E^+ = \{i|h_i(x(\beta)) > 0\}, \qquad (5.28)$$
$$E^0 = \{i|h_i(x(\beta)) = 0\}, \quad E^- = \{i|h_i(x(\beta)) > 0\},$$
$$I^0 = \{j|g_j(x(\beta)) = 0\}, \quad I^- = \{j|g_j(x(\beta)) < 0\}$$

Não sendo a função $\pi(x, \rho, \nu)$, ou a função $k(\beta)$ diferenciáveis nos pontos angulares em que as restrições se anulam, é recomendável substituir o declive $\left.\frac{dk(\beta)}{d\beta}\right|_{\beta=0}$ pela variação Δ da aproximação linear $\psi(\beta)$ à função $k(\beta)$ entre $\beta = 1$ e $\beta = 0$ (Durão, op.cit.)

$$\psi(\beta) = f(x^k) + \beta \nabla f(x^k)^T d + \sum_{i=1}^{p} \rho_i \left| h_i(x^k) + \beta \nabla h_i(x^k) \right| \qquad (5.29)$$
$$- \sum_{j=p+1}^{m} \nu_j \min(0, g_j(x^k) + \beta \nabla g_j(x^k))$$

e essa variação, Δ, vem:

$$\Delta = \psi(1) - \psi(0) = \nabla f(x^k)^T d - \\ - \sum_{i=1}^{p} \rho_i \left| h_i(x^k) \right| + \sum_{j=p+1}^{m} \nu_j \min(0, g_j(x^k)) \tag{5.30}$$

Agora, o comprimento do passo β é determinado de modo a satisfazer a condição de diminuição da função de mérito segundo a direcção d, isto é, nas condições em que d é uma direcção de descida da função $\pi(x, \rho, \nu)$ é possível obter uma solução $x(\beta) = x^k + \beta d$ que é a melhor em termos da função de mérito. Dito de outro modo, o problema de optimização de optimização linear resume-se agora a determinar β tal que

$$k(\beta) < k(0) + \gamma \Delta \beta \tag{5.31}$$

(com γ um parâmetro de diminuição):

– começar com $\beta = 1$ e enquanto $k(\beta) \geq k(0) + \gamma \Delta \beta$ obter um novo valor de β, minimizador do polinómio de 2º grau $P(\chi) = k(0) + \Delta \chi + \left[k(\beta) - k(0) - \Delta \beta \right] \chi^2 / \beta^2$, que terá um minimizador

$$\chi^* = \frac{-\Delta \beta^{*2}}{2\left(k(\beta^*) - k(0) - \Delta \beta^* \right)} \tag{5.32}$$

se o coeficiente de β^2 for positivo; a determinação do passo pode então resumir-se a:

$\beta^* = 1$

enquanto $k(\beta^*) \geq k(0) + \gamma \Delta \beta^*$

calcular χ^* pela equação (5.32)

$$\beta^* = \min((1-\gamma)\beta^*, \max(\chi^*, \gamma\beta^*))$$

fim

Finalmente, o critério de paragem pode definir-se, por exemplo, como o ponto em que

$$\left\|\nabla L(x^k, \lambda^k, \mu^k)\right\| \leq \text{tolerância} \qquad (5.33)$$

Apresentamos em seguida, e ainda segundo Durão (2003), a esquematização do algoritmo fundamental de programação quadrática sequencial para a resolução do problema genérico

$\min f(x)$
s.a.
$h_i(x) = 0, \quad i = 1, 2, \ldots\ldots\ldots p$
$g_j(x) \geq 0, \quad j = p+1, 2, \ldots m$

Inicializar: k=0, Convergência = False

Enquanto $k \leq k_{max}$

1. Formular e Resolver o subproblema de programação Quadrática em ordem a d:

   $$\min q(d) \cong f(x^k) + \nabla f(x^k)^T d + \frac{1}{2} d^T W^k d$$

   s.a.

   $h(x^k) + J_h(x^k)d = 0$

   $g(x^k) + J_g(x^k) \geq 0$

2. Testar a convergência

Se $\left\|\nabla L(x^k,\lambda^k,\mu^k)\right\| \leq$ tolerância

Convergência = True

Terminar

Fim

3. Actualizar parâmetros de penalização

$$\rho_i > \left|\lambda_i^{k+1}\right|, \quad i = 1, 2, \ldots\ldots p$$

$$\nu_i > \left|\mu_i^{k+1}\right|, \quad j = p+1, \ldots\ldots m$$

4. Minimizar a função de mérito segundo a direcção d

$$\min k(\beta) = \pi(x(\beta),\rho,\nu) = \pi(x^k + \beta d,\rho,\nu)$$

com

$$\pi(x,\rho,\nu) = f(x) + \sum_{i=1}^{p}\rho_i\left|h_i(x)\right| - \sum_{j=p+1}^{m}\nu_j \min(0, g_j(x))$$

calculando a variação Δ da aproximação linear ψ entre $\beta = 1$ e $\beta = 0$:

$$\Delta = \psi(1) - \psi(0) = \nabla f(x^k)^T d - \sum_{i=1}^{p}\rho_i\left|h_i(x^k)\right| + \sum_{j=p+1}^{m}\nu_j \min(0, g_j(x^k))$$

testando se d é direcção de descida da função mérito ($\Delta > 0$)

determinando o comprimento do passo β

$\gamma = 0.1$ (valor usual)

$\beta^* = 1$

Enquanto $k(\beta) \geq k(0) + \gamma\Delta\beta^*$

$$\beta^* = \frac{-\Delta\beta^{*2}}{2(k(\beta^*) - k(0) - \Delta\beta^*)}$$

$$\beta^* = \min(0.9\beta^*, \max(\beta^*, 0.1\beta^*))$$

Fim

5. Actualizar aproximação à solução

$$x^{k+1} = x^k + \beta d$$

$$\lambda^{k+1}$$

$$\mu^{k+1}$$

$$k = k + 1$$

Fim

5.7.4 Resolução do Problema de Optimização

Na secção 5.2 deste capítulo referimo-nos à necessidade de utilizar um simulador de *flowsheeting* para estruturas do processo de extracção formuladas num fluxograma de informação. Nessa altura (secção 5.3), reportámo-nos ao *Simul* desenvolvido por Durão (1988) e apresentámos a forma de traduzir o problema de extracção líquido-líquido multicomponente na "linguagem Simul", uma vez integrado o modelo matemático do processo como uma subrotina autónoma do *package* informático. Para o problema em mãos actualmente – procurar, para uma estrutura definida, os valores das variáveis de projecto maximizadores da função objectivo agregadora dos critérios de decisão – a utilização do simulador na sua presente forma mostrava-se impraticável, uma vez que teríamos de, sistematicamente, redefinir a alimentação do sistema (para a redefinição do holdup) e os parâmetros de projecto (volume do misturador e velocidade de agitação). Na altura em que nos concentrávamos nesta fase dos trabalhos, o autor do *Simul* desenvolvera recentemente uma nova ferramenta em ambiente *Matlab*, baseada na mesma filosofia do simulador anterior, mas mais versátil, não só no que diz respeito ao sistema físico em simulação como ao tipo de análise a efectuar. Na nossa aplicação, é imputado ao utilizador, definido o fluxograma de informação, a identificação dos fluxos de iteração, podendo, a partir daí, executar-se os módulos unitários de forma sequencial, resultando a obtenção dos valores das variáveis desses fluxos da resolução de um sistema de equações não lineares.

Se o sistema de equações for representado por f(x)=0, com x o vector das variáveis independentes, o problema pode considerar-se do ponto de vista

– Determinar x^* tal que

$$f(x^*) = x^* - y^* = 0 \qquad (5.34)$$

com x^* o vector dos valores estimados das variáveis do fluxo de iteração e y^* o vector dos respectivos valores calculados. Dada a sua não linearidade, as equações são resolvidas por um método iterativo. Não pretendendo fazermos aqui uma incursão pelos principais métodos iterativos, identificamos somente aquele que o autor implementou na aplicação em *Matlab*

– o método *Dogleg* de Powell, proposto por Powell (1970) e minuciosamente explicado em Durão (1988), cuja estratégia consiste essencialmente em transformar a resolução do problema não linear na resolução do problema de mínimos quadrados

$$S(x) = \|f(x)\|^2 \tag{5.35}$$

de cuja resolução o método de Levenberg-Marquardt é um exemplo e onde o problema se pode pôr na forma

$$\min q(d) = \|f(x_c) + J(x_c)d\|^2 \tag{5.36}$$
s.a.
$$\|d\| \leq \delta$$

com $f(x_c)$ o vector dos valores das funções componentes para o vector solução corrente x_c, $J(x_c)$ a matriz Jacobiana com os componentes calculados na solução corrente, $d = x - x_c$ e δ o raio da região de confiança da linearização

$$f(x_c + d) = f(x_c) + J(x_c)d \tag{5.37}$$

O autor utiliza ainda o cálculo da matriz Jacobiana pela aproximação segundo o método da secante proposto por Broyden (1965), Assim, definida uma estrutura para o processo, o problema de encontrar a respectiva curva de Pareto é processado, para cada valor do coeficiente de ponderação dos critérios de decisão, em duas etapas:

i) Resolver o sistema de equações representativo processo e obter os respectivos critérios de decisão – Pureza e Recuperação;

ii) criar e resolver o problema de optimização para o coeficiente de ponderação imposto.

A figura 5.16 pretende resumir o que acabámos de expor

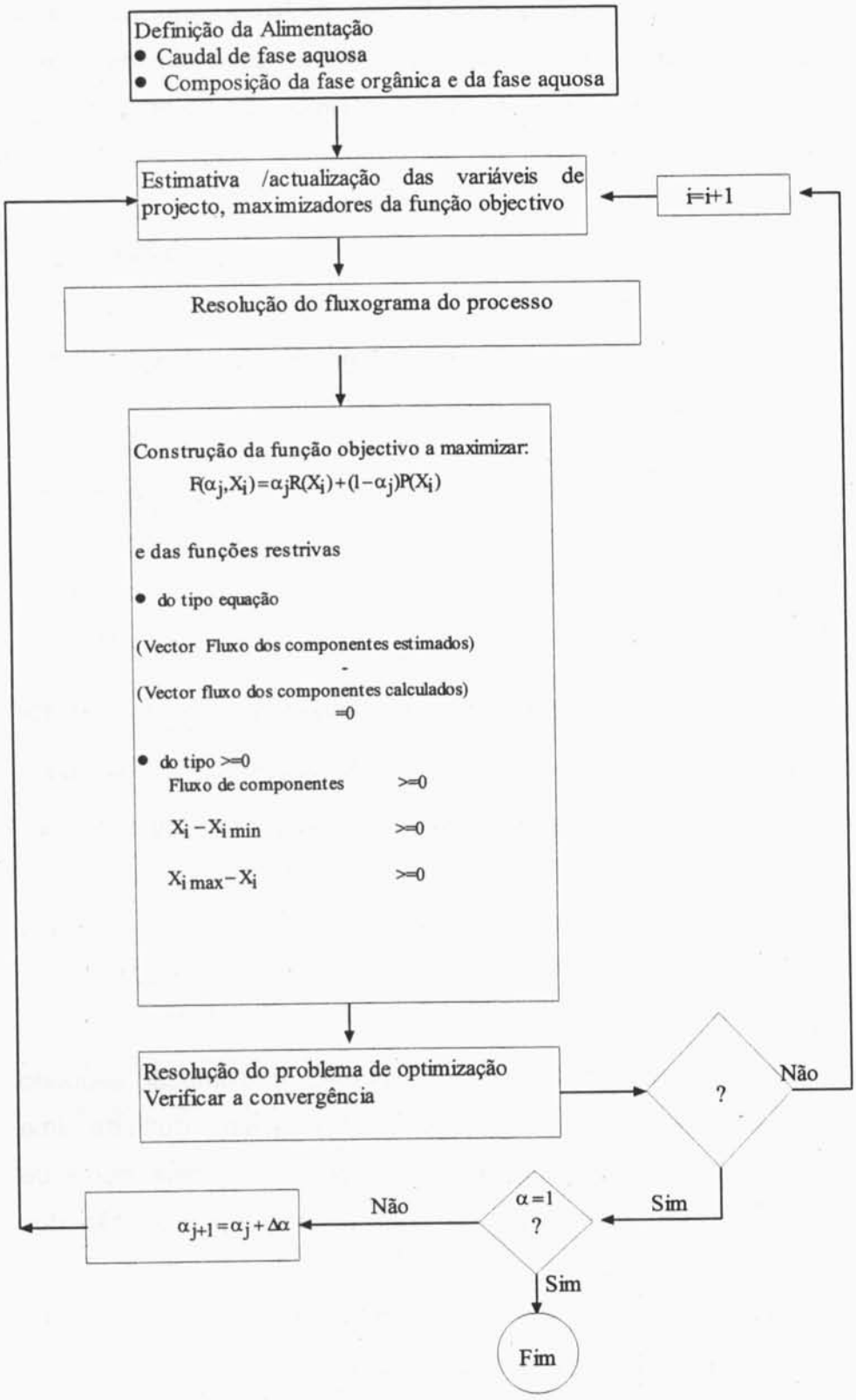


Figura 5.16: Representação esquemática do processo de optimização.

5.7.5 A Unidade de Separação – Optimização Global *Versus* Optimização com Parametrização de Variáveis de Projecto

No capítulo 4 procedemos ao estudo da influência das variáveis de projecto no comportamento dos critérios de decisão, tomando como parâmetro ora a velocidade de agitação ora o holdup. As figuras 4.9 e 4.13, recordemos, mostram essa influência. Apresentaremos em seguida os resultados obtidos quando não se procede a nenhuma fixação das variáveis de projecto, e para melhor confrontação com a situação anterior apresenta-los-emos nas mesmas figuras.

Para o caso em que a velocidade de agitação foi fixada em 200 rpm e se procedeu à variação do holdup (entre 0.10 e 0.40) e do tempo de residência (entre 1 e 1380 s, tempo necessário para se atingir a eficiência de 0,99 e proporcional ao holdup) impusemos os mesmos limites a essas variáveis e o valor anteriormente usado como parâmetro como o limite máximo da velocidade de agitação:

$$0.10 \leq \text{Holdup} \leq 0.40$$
$$1 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 1380$$
$$90 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 200$$

A figura 5.17 representa os valores da figura 4.9 confrontados com os valores agora obtidos. A nova curva surge envolvendo as curvas anteriores e coincidindo com elas nos seus valores limites, exceptuando, claro está, a curva correspondente ao holdup de 0.10, limite inferior para esta variável, em que coincide totalmente com ela. As situações anteriores são claramente casos particulares da optimização global no domínio do espaço dos critérios.

A figura 5.18 representa a variação dos maximizadores da função objectivo com o valor da importância relativa dos dois critérios de decisão. À medida que nos deslocamos na direcção do favorecimento da Recuperação assistimos ao crescimento dos valores do holdup e do tempo de residência, surgindo desde o início a velocidade de agitação no seu valor máximo. A observação deste comportamento era já visível nos exemplos do capítulo 4. Claro que a partir do valor do factor de ponderação em que todas as variáveis atingem o seu limite máximo (para o exemplo, o valor de 0.34) os valores dos

critérios de decisão permanecem inalteráveis, evoluindo unicamente o valor da função objectivo.

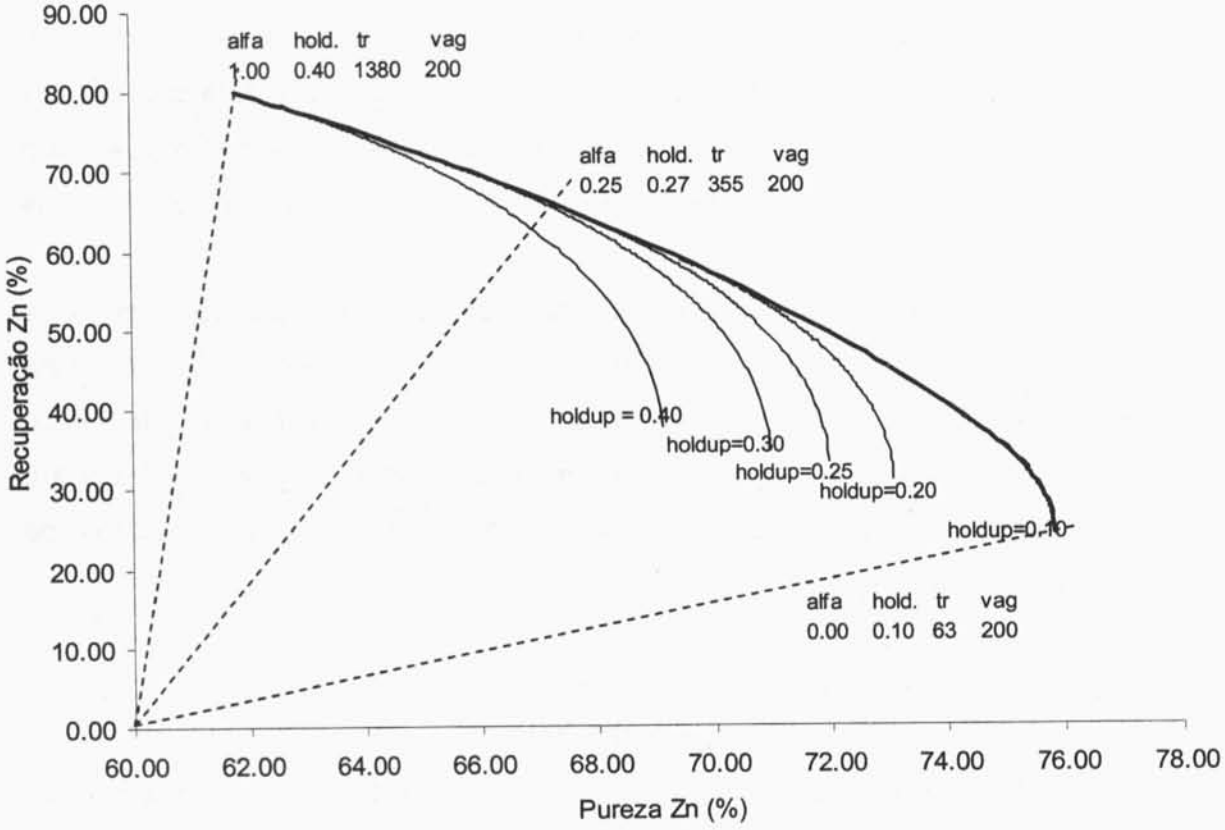


Figura 5.17: Resultados da optimização com a parametrização da velocidade de agitação (200 rpm) e com a variação em todas as variáveis de projecto, limitadas em: holdup:[0.10, 0.40], tempo de residência (s): [1, 1380], velocidade de agitação (rpm): [90, 200].

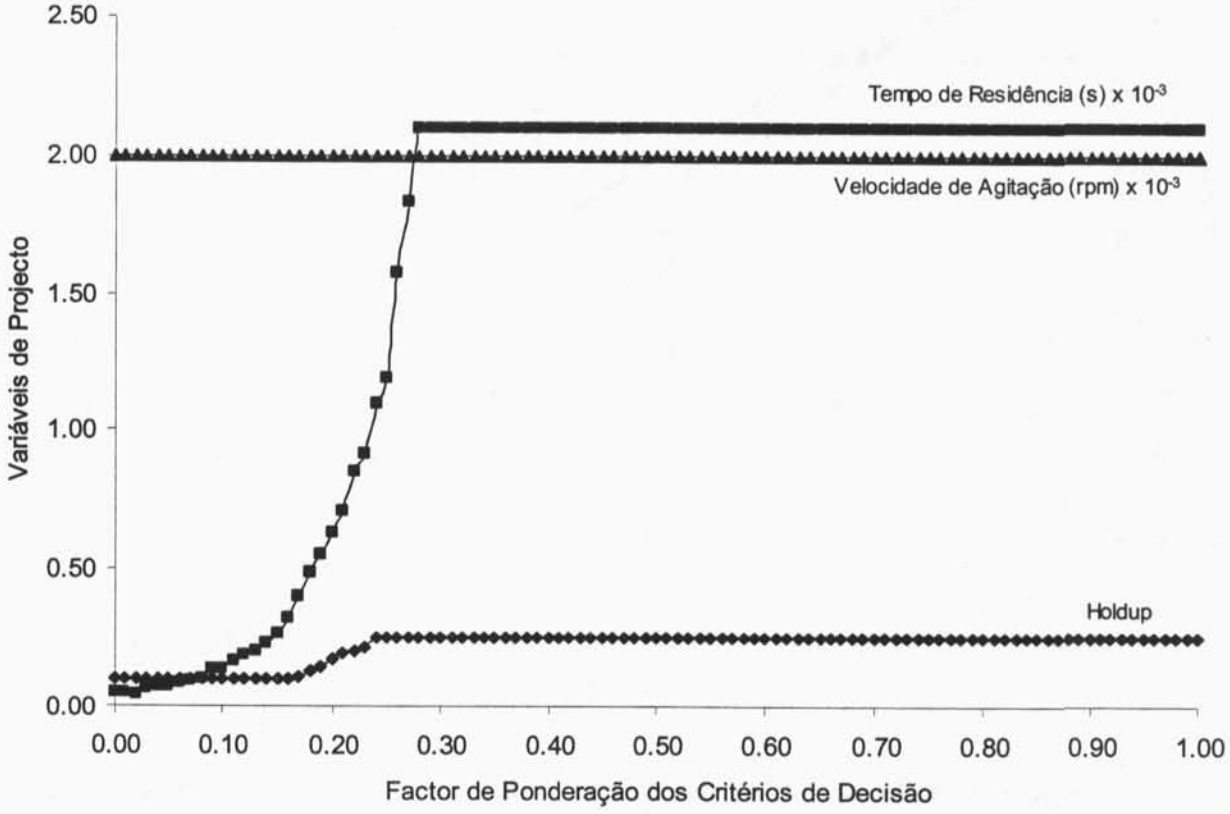


Figura 5.18: Valores eficientes das variáveis de projecto em função do factor de ponderação dos critérios de decisão; resultados obtidos com os limites nas variáveis de projecto: holdup:[0.10, 0.40], tempo de residência (s): [1, 1380], velocidade de agitação (rpm): [90, 200].

Em seguida apresentamos o caso em que se fixara o valor do holdup em 0.25 e se variara a velocidade de agitação (entre 90 e 200 rpm) e o tempo de residência (entre 1 e 2100 s – tempo necessário para que, a 90 rpm, se atinja a efeiciência de 0.99). Os limites para as variáveis da função objectivo a optimizar serão agora:

$$0.10 \leq \text{Holdup} \leq 0.25$$

$$1 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 2100$$

$$90 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 200$$

De novo, a curva correspondente à optimização global evidencia o facto de as soluções com variáveis de projecto parametrizadas constituirem casos particulares da optimização global. Os pontos de contacto entre as curvas

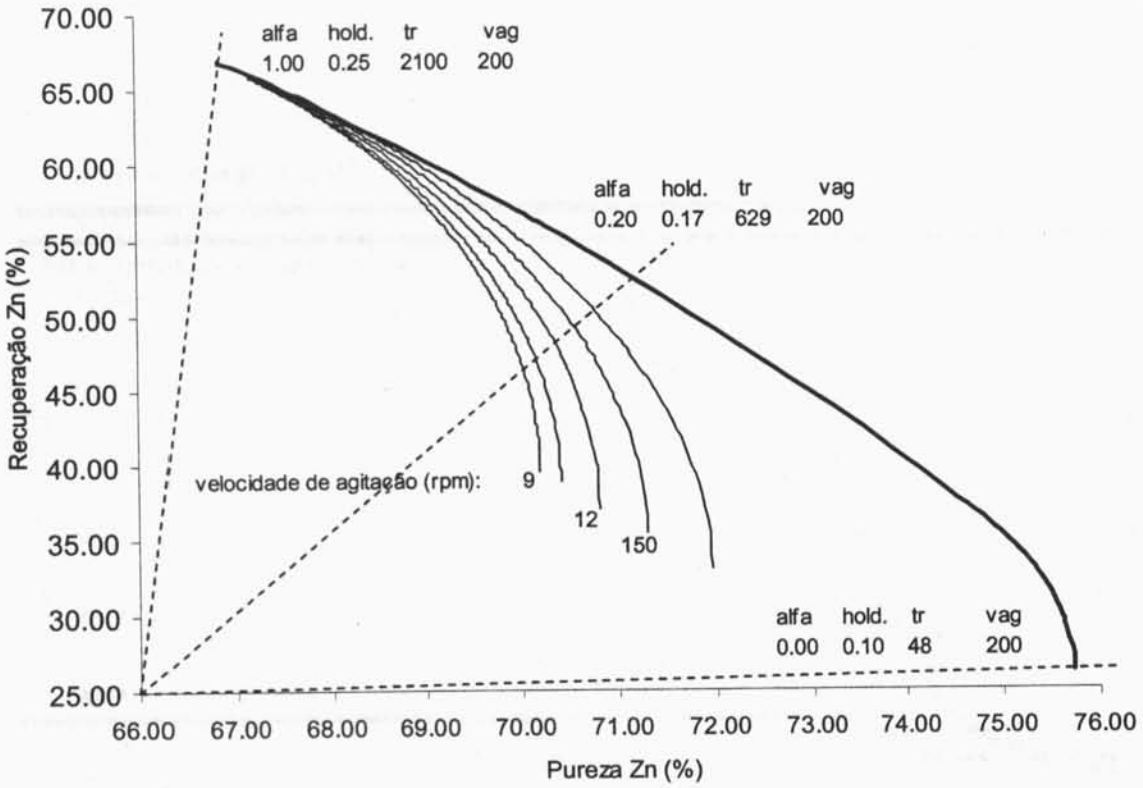


Figura 5.19: Resultados da optimização com a parametrização do holdup e com a variação em todas as variáveis de projecto, limitadas em: holdup:[0.10, 0.25], tempo de residência (s): [1, 2100], velocidade de agitação (rpm): [90, 200].

anteriores e a curva actual existem para elevados valores do coeficiente de ponderação dos critérios; para baixos valores do coeficiente de ponderação, correspondentes à valorização da Pureza, a curva limite afasta-se das anteriores devido ao facto de agora ser possível procurar outros valores eficientes de holdup (inferiores a 0.25). A figura 5.20 representa a variação dos valores eficientes das três variáveis com a importância relativa dos critérios de decisão. O comportamento das variáveis de projecto como resposta a alterações na importância relativa da Pureza e da Recuperação é idêntica à da situação anterior: à medida que a Recuperação assume maior importância relativamente à Pureza (aumento do factor de ponderação) os valores eficientes das variáveis operatórias deslocam-se para valores mais elevados, permanecendo inalteráveis a partir do valor de 0.34 desse parâmetro.

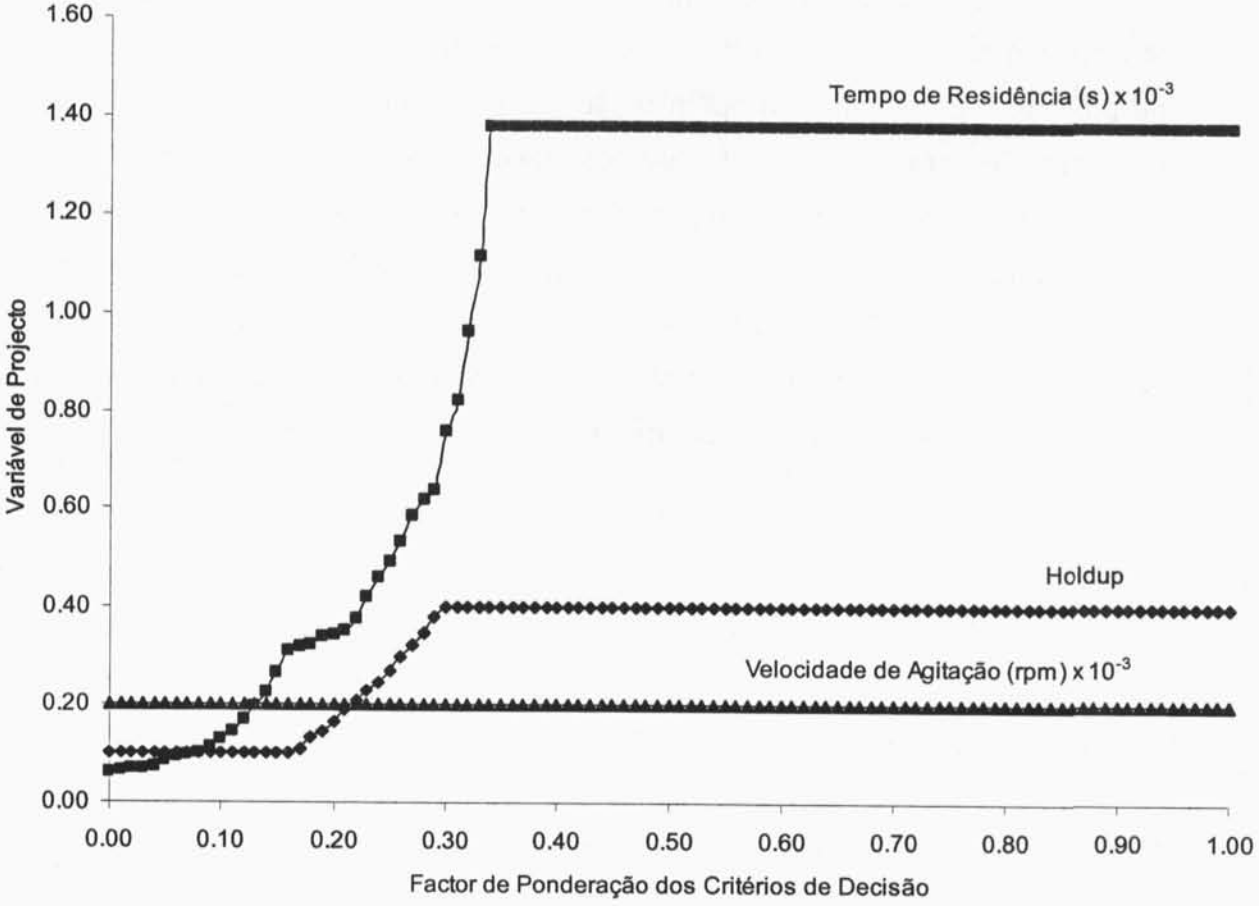


Figura 5.20: Valores eficientes das variáveis de projecto em função do factor de ponderação dos critérios de decisão; resultados obtidos com os limites nas variáveis de projecto: holdup:[0.10, 0.25], tempo de residência (s): [1, 2100], velocidade de agitação (rpm): [90, 200].

5.7.6 Alternativas Estruturais à Unidade de Extracção Isolada

Vejamos agora em que medida alterações na estrura do sistema se repercutem na curva de Pareto. Tomemos um domínio alargado das variáveis de projecto e procedamos à optimização da unidade isolada com recirculação das fases e, em seguida, efectuemos essa recirculação num sistema de unidades múltiplas. Por fim, comparemos o comportamento da curva de Pareto em estruturas que difiram entre si exclusivamente na forma como o volume máximo do misturador (ou o tempo de residência) e a quantidade máxima de fase orgânica utilizada se encontram implementados (numa unidade isolada, em várias unidade em contracorrente ou em várias unidades com fluxo cruzado).

5.7.6.1 A Recirculação de Fases

Tal como procedemos atrás, comecemos por impor à unidade isolada a recirculação da fase orgânica e da fase aquosa, alternadamente, mas agora sem fixar nenhuma das varíaveis de operação. Tomemos então o seguinte domínio

$$0.05 \leq \text{Holdup} \leq 0.40$$
$$5 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 500$$
$$50 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 300$$

que representa um alargamento relativamente aos usados anteriormente em termos de holdup e velocidade de agitação. O restringimento do tempo de residência nos dois limites prende-se exclusivamente com o objectivo de encurtar o tempo de cálculo, tendo em conta que, para lá dessas fronteiras, ou a variação produzida nos critérios é muito baixa (caso do limite máximo) ou demasiado difíceis de poderem ser praticadas.

Usaremos um acréscimo no valor do factor de ponderação de 0.01, valor suficientemente reduzido para possuir sentido físico e promover a obtenção de um número de pontos suficiente para uma definição clara da curva de Pareto. Ainda por razões de economia de tempo de cálculo, usaremos um acréscimo de 0.02 no factor de ponderação nos exemplos com três unidades em contracorrente, valor ainda suficientemente baixo para uma boa definição da solução.

Em todos os casos apresentados usaremos uma razão de recirculação de 0.50.

A figura 5.21 representa os resultados obtidos na unidade isolada e a figura 5.22 os mesmos resultados com a ampliação das escalas de valores na zona onde a recirculação produz maior efeito (baixos valores do factor de ponderação). A figura 5.23 representa a variação da função objectivo com a importância relativa dos critérios para as três situações.

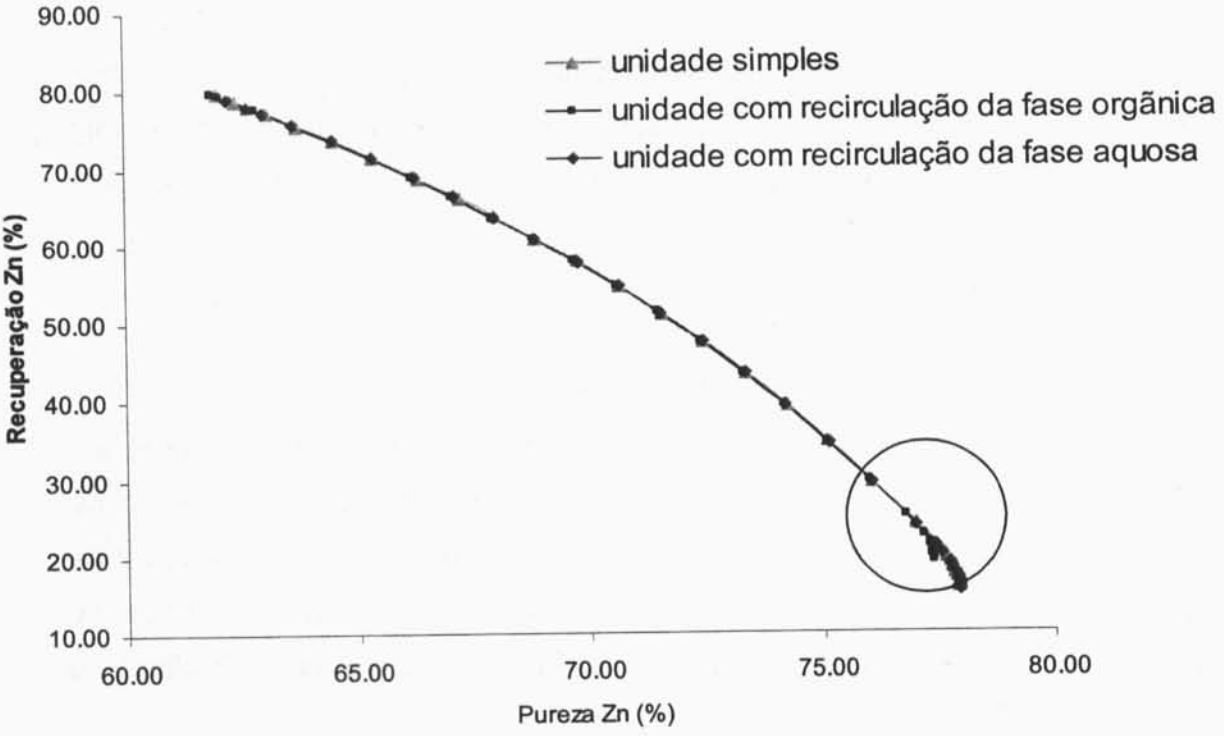


Figura 5.21: Curva de Pareto para uma unidade isolada com recirculação das fases.

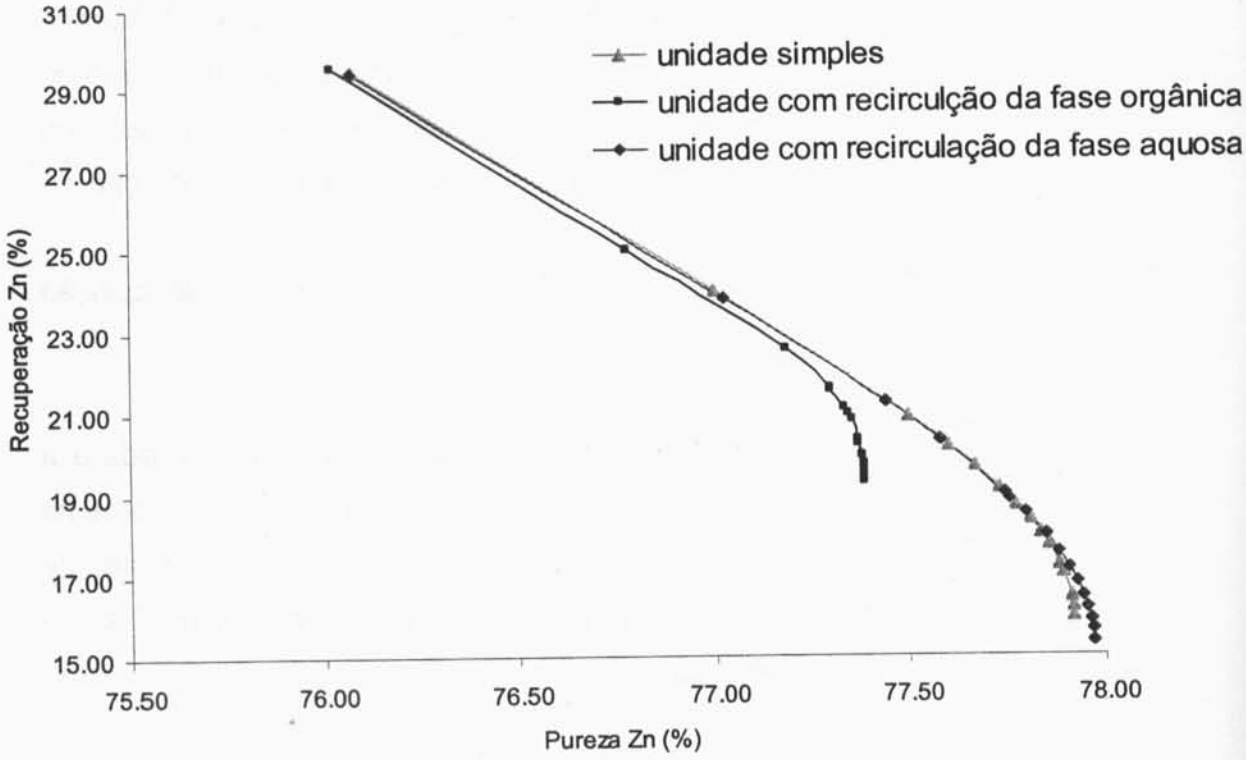


Figura 5.22: Ampliação da escala da figura 5.21 na zona de maior variação.

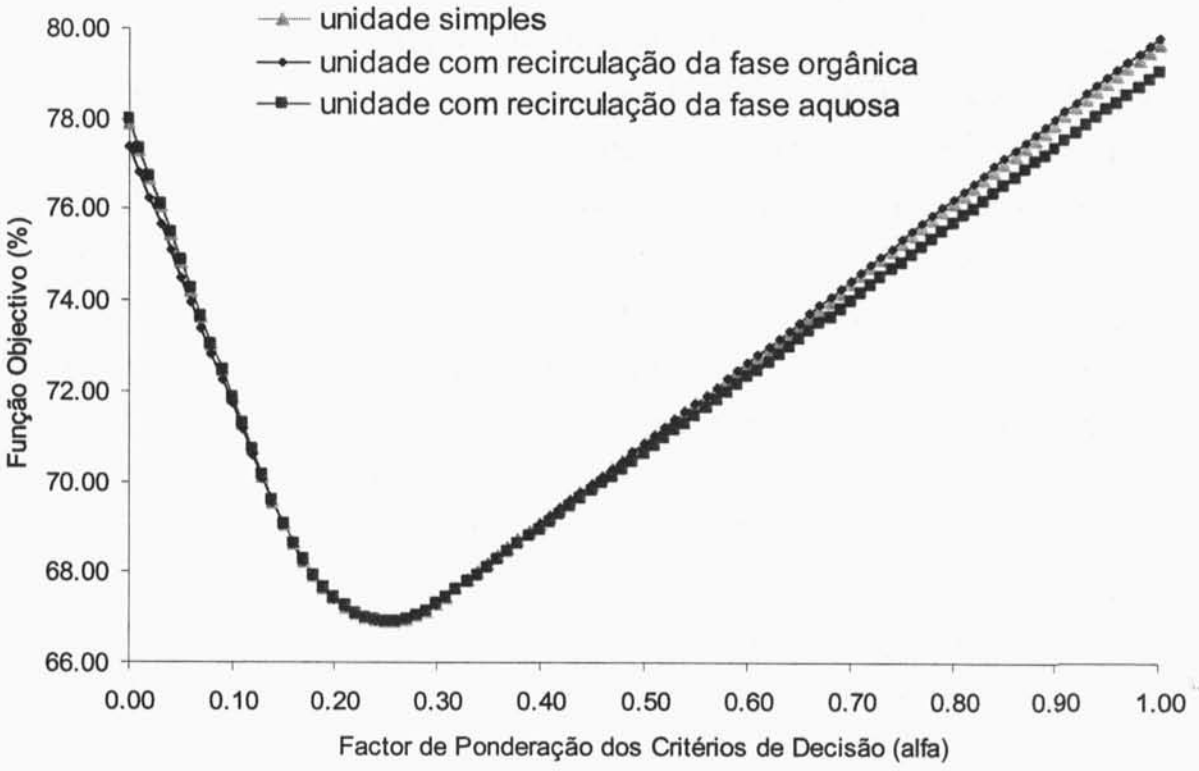


Figura 5.23: Variação da função objectivo com o factor de ponderação dos critérios.

Estes resultados revelam serem mínimas as alterações nas soluções encontradas quando se procede à recirculação das fases numa unidade isolada. A recirculação da fase orgânica promove a obtenção de um conjunto de soluções desvantajosas relativamente à ausência de recirculação em praticamente toda a gama do factor de ponderação, excepto para valores muito elevados deste parâmetro, onde, mesmo aí, a melhoria obtida não terá qualquer significado prático. A recirculação da fase aquosa, com um comportamento inverso, promove a mesma insignificância global na variação da curva de Pareto: as melhorias apresentadas na zona de baixos valores do coeficiente de ponderação são também aqui insignificantes.

Notemos que ao procedermos à recirculação de qulaquer uma das fases, deixando livre quer a variação do holdup quer do tempo de residência,

as variáveis podem ajustar-se para valores que contrairem o efeito da recirculação, restando o efeito da variação das concentrações iniciais na fase orgânica e na fase aquosa. Por essa razão, em situações de projecto, esta classe de variações estruturais não terá qualquer relevância no conjunto das soluções satisfatórias, a menos que seja relevante o consumo de fase orgânica, e nessa situação conseguir-se-ão os mesmos resultados com economia em uma das fases do sistema.

Um aspecto que se reveste de interesse consiste na análise do efeito da recirculação da fase orgânica em unidades múltiplas dispostas em contracorrente, uma vez que, como conseguido em uma unidade, existe a possibilidade de se conseguir um conjunto de soluções equivalente com economia dessa fase.

Tomemos três unidades em contracorrente e imponhamos os seguintes limites às varíáveis operatórias:

$$0.05 \leq \text{Holdup} \leq 0.40$$
$$5 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 500$$
$$50 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 300$$

Em seguida, analisemos o efeito da recirculação da fase orgânica em uma das unidades do conjunto – em testes preliminares observámos ser indiferente a unidade a escolher; tomemos a unidade intermédia. Por último, efectuemos a mesma recirculação nas três unidades do conjunto. Os resultados são os das figuras seguintes.

Ao recircular-se a fase orgânica numa só unidade, as unidades sem recirculação trabalharão com um holdup máximo mais baixo, uma vez que se pretende garantir que na unidade com recirculação não se ultrapasse o limite máximo e não se procedeu a nenhuma sangria intermédia de fase. Ora isto constitui uma solução particular do caso sem recirculação, uma vez que obriga ao constrangimento do limite máximo para o holdup nas unidades sem recirculação. Assim, na gama de elevados valores do factor de ponderação, a Recuperação resultará mais baixa; na zona oposta, a influência na Pureza será a resultante do facto de existir uma unidade onde o holdup mínimo não pode ser praticado. No entanto, dado o baixo valor do holdup mínimo imposto, o efeito da recirculação nessa zona terá pouca importância.

A recirculação em todas as unidades, mantendo o holdup máximo admissível no limite da contra corrente simples, implica uma introdução de caudal de fase orgânica mais baixo (economia de fase orgânica). O limite máximo no holdup é obtido à custa da recirculação. A curva com o conjunto de soluções satisfatórias é, como se observa, muito próxima da que se obtém com a contra corrente simples e, sendo assim, existe toda a vantagem em proceder a esta modificação na estrutura, dada a economia de fase orgânica resultante.

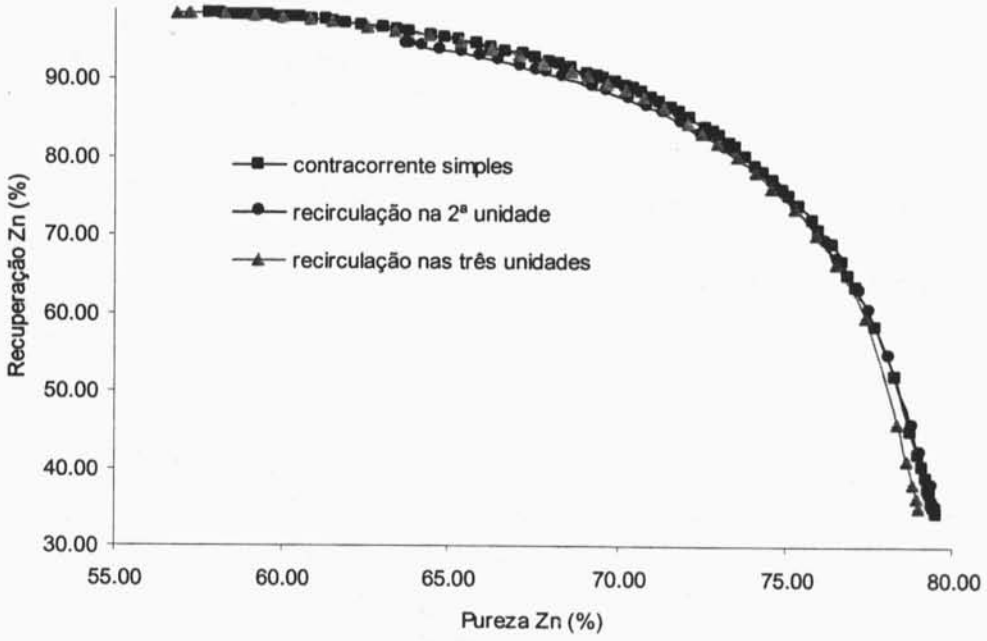


Figura 5.24: Curvas de Pareto para três unidades em contra corrente simples, com recirculação da fase orgânica na unidade intermédia e com recirculação nas três unidades.

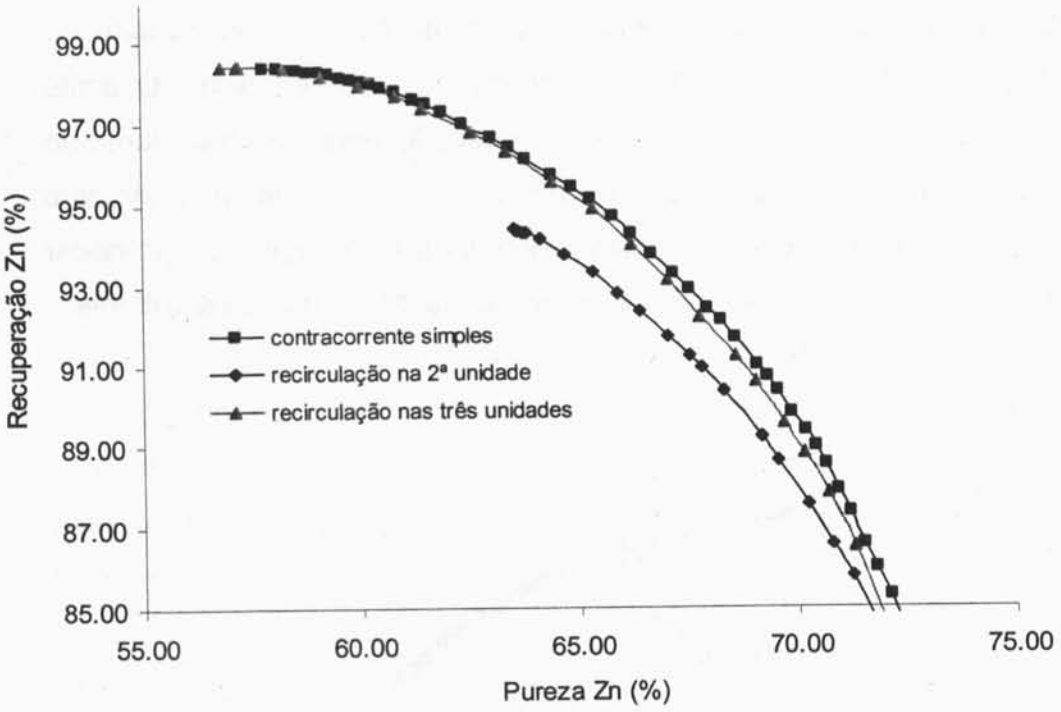


Figura 5.25: Ampliação da escala da figura 5.23 na zona de maior diferença entre as curvas.

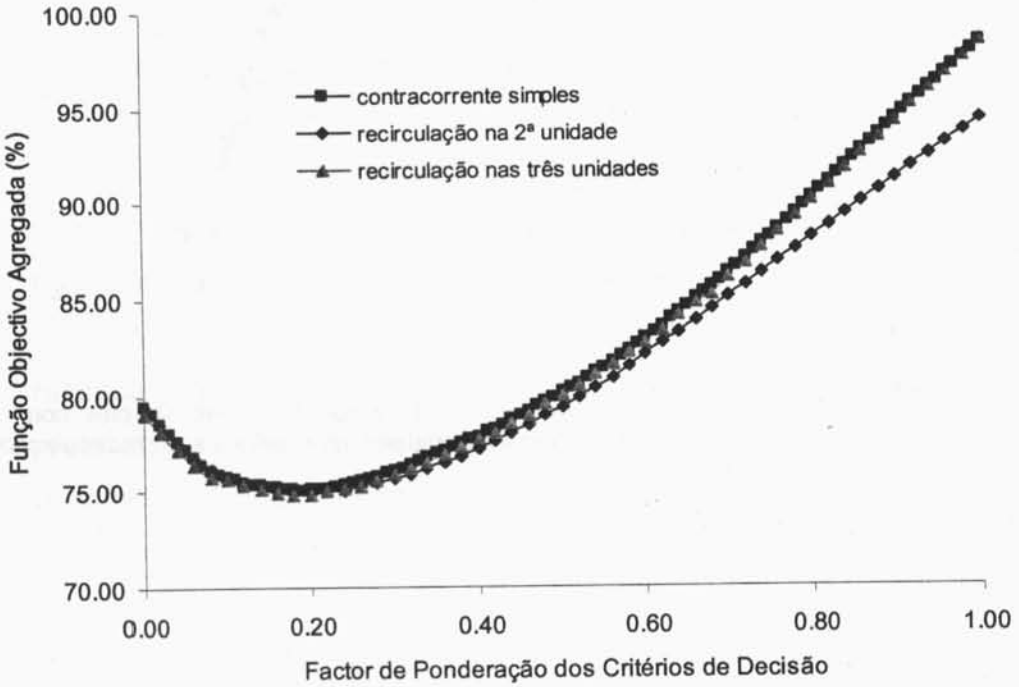


Figura 5.26: Variação da função objectivo com o factor de ponderação dos critérios de decisão para a extracção em três unidades em contracorrente simples, com recirculação na 2ª unidade e com recirculação em todas as unidades.

5.7.6.2 A Combinação de Várias Unidades

Terminamos este estudo com a análise das alternativas à unidade simples, postas em termos de aranjo das unidades. Tomando como referência a unidade isolada, fixemos os seguintes limites para as variáveis de projecto

$$0.05 \leq \text{Holdup} \leq 0.40$$
$$5 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 250$$
$$50 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 300$$

de modo a que o limite máximo no tempo de residência se encontre ainda significativamente longe do valor correspondente à eficiência máxima. Em seguida, analisemos a extracção em duas unidades em contra corrente, com os mesmos limites no holdup e na velocidade de agitação e com o tempo de residência compreendido entre [5, 250/2], de forma a que o volume total máximo do equipamento nesta situação seja igual ao da unidade isolada. Procedamos da mesma forma para uma combinação com três unidades, agora com o tempo de residência limitado por [5, 250/3]. Por último, tomemos o arranjo das três unidades em fluxo cruzado:

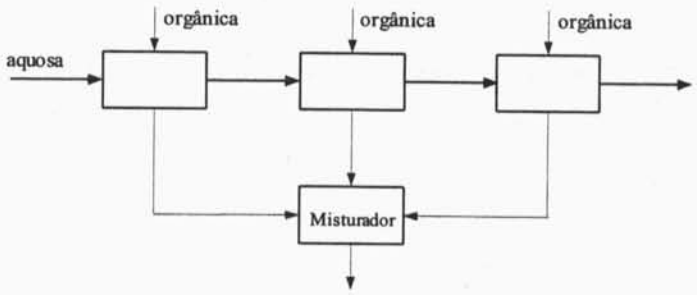


Figura 5.27: Aranjo de três unidades em corrente cruzada.

com as variáveis de projecto limitados da forma

$$0.05 \leq \text{Holdup} \leq 0.40/3$$
$$5 \leq \text{Tempo de Residência (s)} \leq 250/3$$
$$50 \leq \text{Velocidade de Agitação (rpm)} \leq 300$$

de forma a que o consumo total máximo de fase orgânica seja o mesmo usado nas situações anteriores e seja também igual o tempo máximo total de residência. Os resultados obtidos são os seguintes:

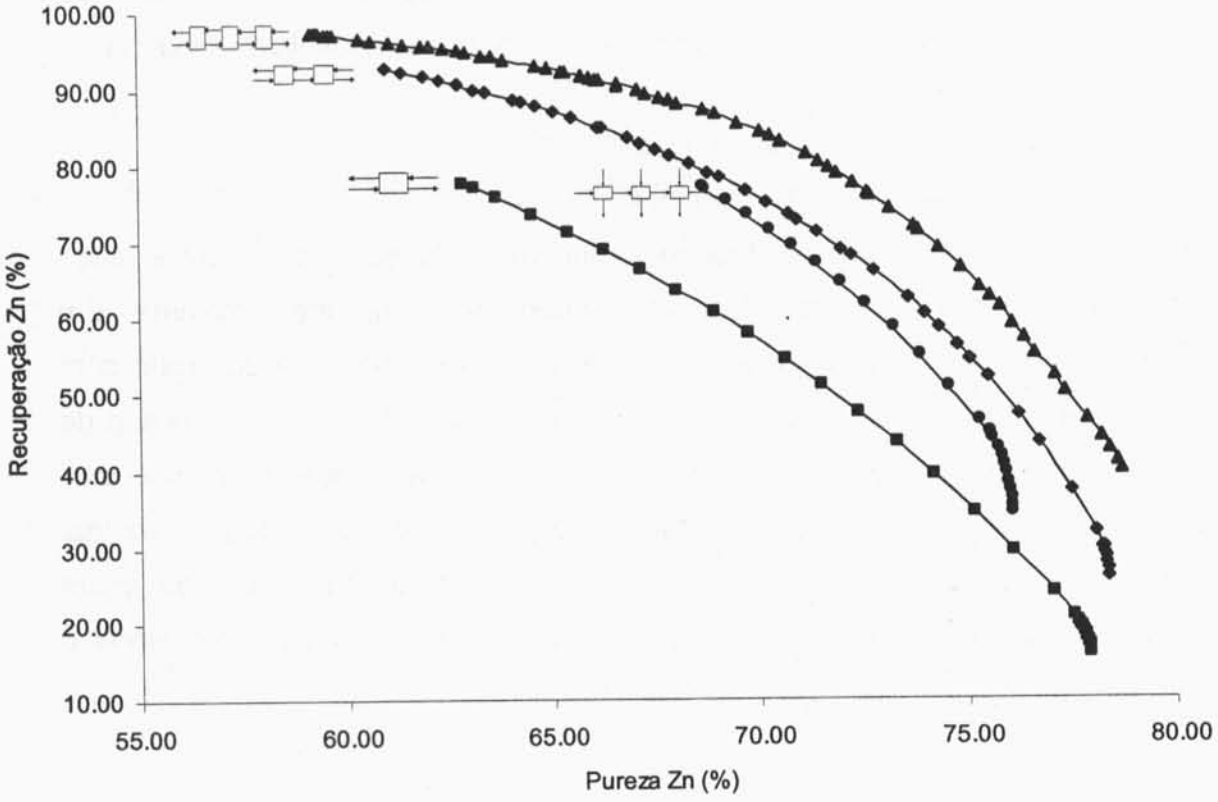


Figura 5.28: Curvas de Pareto para diferentes arranjos estruturais.

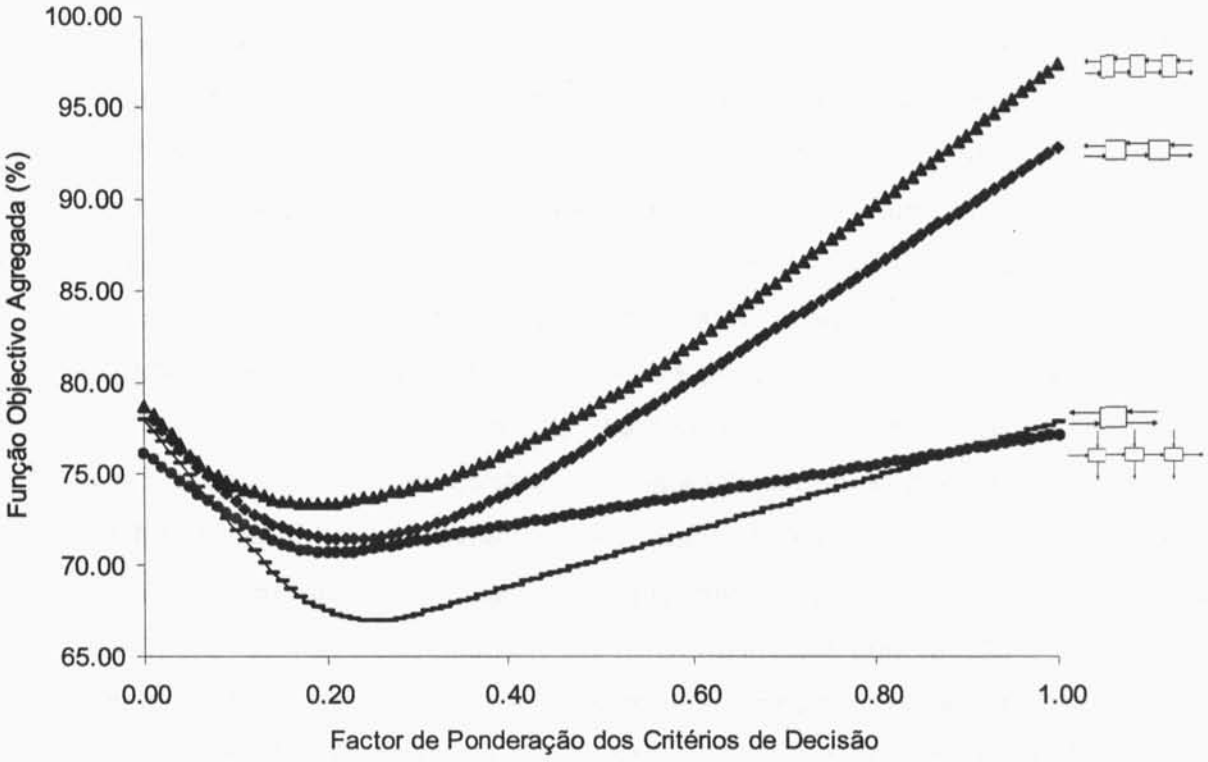


Figura 5.29: Variação da função objectivo com a imprtância relativa dso critérios para diferentes aranjos estrurais.

É notória a vantagem da contra-corrente relativamente ao cruzamento das correntes e, nesse arranjo, evidencia-se o aumento da performance com o número de unidades. No arranjo cruzado, apesar de a fase orgânica entrar em todas as unidades com concentrações nulas nas espécies a extrair, o que, à partida, poderia sugerir uma melhoria das condições para a extracção, o valor do holdup é limitado em todas elas para 1/3 do praticado na contracorrente, com os efeitos inevitáveis na recuperação. Na zona de baixos valores do coeficiente de ponderação, onde procuram baixos valores de holdup e tempo de residência, as condições diferem da contra-corrente no aumento do gradiente global de concentrações em cada unidade, que aumenta no sentido do fluxo de fase aquosa. No entanto, o reflexo global na selectividade é negativo, uma vez que, se na 1ª unidade, com baixo tempo de residência e baixo holdup, o aumento do gradiente de concentrações pode beneficiar a Pureza, esse efeito é contrariado nas unidades seguintes.

Façamos então uma resenha do exposto nesta ultima secção:

- A não parametrização das variáveis de projecto permite, com uma apropriada técnica de optimização, detectar os pontos constituintes da curva de Pareto para uma determinada estrutura. Cada ponto dessa curva é definido por dois tipos de coordenadas: o valor do coeficiente de ponderação dos critérios e um vector com as variáveis de projecto em cada unidade.
- Obtidas as curvas de Pareto para várias alternativas estruturais, bem como o comportamento da função objectivo global com o coeficiente de ponderação dos critérios de decisão, será possível, definido o nível de importância relativa dos critérios, escolher o melhor arranjo estrutural, e neste as melhores condições operatórias a praticar.
- Analisadas várias alternativas estruturais, a mais vantajosa resulta ser a contra corrente com o maior número de unidades possível e, nesta, a recirculação da fase orgânica promove, com economia no consumo dessa fase, um conjunto de soluções equivalente à ausência de recirculação.

5.8 Encerramento

Neste capítulo procurámos, numa primeira fase, sistematizar o conhecimento adquirido no capítulo 4 sobre a influência das variáveis operatórias no comportamento dos critérios de decisão e a forma como mudanças estruturais no equipamento do processo influenciam também esse comportamento. Fixando, alternadamente, as variáveis de projecto, ficou claro que, em todas as estruturas experimentadas, a Recuperação é beneficiada com elevados *holdups* e elevados tempos de residência e ainda que a velocidade de agitação deve ser usada no seu valor mais elevado possível. A recirculação das fases mostrou ser insignificante aplicá-la à fase aquosa, mostrando-se a recirculação da fase orgânica como susceptível de promover alterações mais significativas no conjunto de soluções obtidas. A associação de unidades em contra corrente, fixada a velocidade de agitação e o holdup, revelou que, para a mesma capacidade de tratamento do equipamento, a Recuperação é beneficiada com o número de unidades e a Pureza com a situação inversa. A optimização global, levada a cabo com a variação simultânea de todas as variáveis operatórias, comprovou a insignificância do efeito da recirculação da fase aquosa e a vantagem de recircular a fase orgânica, patente na economia de fase resultante. A associação de unidades em contra-corrente, fixada a capacidade máxima de processamento da instalação, revelou-se ser a estrutura mais vantajosa a utilizar, aumentando essa mais valia com o número de unidades associadas.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

O modelo matemático da unidade de mistura-decantação, conseguido a partir do acoplamento dos modelos do misturador e do decantador e estruturado num novo algoritmo, representa correctamente o comportamento hidrodinâmico do fenómeno. Os resultados numéricos obtidos, quando comparados com resultados experimentais, tanto na situação de cálculo isolado do decantador como na de consideração global da unidade, evidenciam a qualidade da representação: na primeira situação, tanto os desvios máximos dos valores numéricos relativamente aos experimentais, como os desvios mínimos, apresentam a mesma ordem de grandeza dos obtidos pelos autores do modelo do misturador; o comprimento total da banda de dispersão, cuja previsão é vital em situações de dimensionamento, apresenta em todas as experiências uma excelente concordância entre resultados calculados e observados. Essa concordância é ainda evidente quando o comportamento hidrodinâmico da banda de dispersão é representado pela variação do volume médio das gotas da fase dispersa ao longo do comprimento do decantador. Na segunda situação, e ajustados os valores dos parâmetros escolhidos do modelo, manteve-se o nível de concordância entre os resultados calculados para a variação longitudinal da espessura da cunha e os valores medidos na unidade experimental (assim como entre os comprimentos totais da banda de dispersão). Dada a similaridade entre as propriedades físicas do sistema usado na instalação laboratorial e as dos sistemas integrantes dos estudos dos autores do modelo do misturador e do decantador, os valores de ajuste dos parâmetros possuem, como seria de esperar, a mesma ordem de grandeza.

Estas observações permitem-nos concluir estarmos em posse de uma ferramenta extremamente útil, quer em condições de dimensionamento quer em condições de análise, para a optimização da separação a partir do conhecimento ou imposição das condições operacionais (tempo de residência, potência de agitação e taxa de retenção da fase dispersa). Realça-se neste aspecto a observação da influência dessas condições no comprimento da banda de dispersão: o tempo de residência no misturador favorece o

comprimento da banda, acompanhado da potência de agitação e, de forma mais notória, pela quantidade de fase dispersa relativamente à quantidade de fase contínua (holdup).

No que respeita ao estudo da unidade de separação tendo como critérios de optimização a massa recuperada de uma espécie e a sua pureza, verificamos que as condições de operação têm efeitos diferentes, e por vezes opostos, nesses critérios:

o aumento do tempo de residência implica sempre um aumento da quantidade de massa recuperada das espécies em extracção; esse aumento é mais acentuado nos tempo de residência mais baixos, sendo clara a não linearidade da sua influência, que aliada à forte ligação com a competitividade entre as cinéticas de transferência das espécies em extracção é responsável pelo comportamento não monótono da Pureza: nos tempos de residência mais baixos é o componente com cinética mais rápida que se transfere mais facilmente para a fase receptora; nessa etapa do processo, um aumento do tempo de residência tornará ainda mais forte a sua presença nessa fase, com o consequente aumento da sua Pureza. Decaindo ao longo do tempo a força motriz da transferência, o componente com cinética mais rápida, por se encontrar "adiantado" no processo de transferência, sofrerá um decréscimo na sua velocidade de transporte relativamente ao componente de cinética mais lenta, com o consequente decréscimo da Pureza; a partir deste tempo de residência, que surge relativamente cedo em todas as condições de holdup e velocidade de agitação, os critérios de optimização, Recuperação e Pureza, apresentarão sempre variações contrárias.

O aumento do volume de fase dispersa presente no misturador, relativamente ao volume de fase contínua, provoca um aumento da quantidade recuperada das espécies em extracção e uma diminuição da Pureza referida ao componente de cinética mais rápida. O aumento do número de gotas de fase dispersa e o aumento do respectivo calibre, com o consequente aumento da área de contacto disponível e do número de interacções entre elas,

favorecendo a homogeneização da concentração de soluto e aumentando o gradiente global de concentrações são responsáveis por este fenómeno. Mas o aumento do holdup influencia ainda e de forma clara a competitividade entre as espécies extractáveis, com o consequente efeito na Pureza: ao aumentar a quantidade de massa das espécies extraídas faz diminuir a diferença entre as suas cinéticas porque provoca um afastamento relativamente aos valores de equilíbrio, mais acentuado no componente de cinética mais lenta, e daí a diminuição da Pureza no componente de cinética mais rápida.

A potência de agitação dissipada no misturador favorece a Recuperação das espécies por influência directa nas cinéticas de transferência, ao implicar um aumento do número de gotas de fase dispersa e uma maior interacção entre elas; as condições de equilíbrio tenderão a ser alcançadas mais cedo; como nos tempos de residência mais baixos é o componente de cinética mais rápida a sentir com mais intensidade esse efeito, a sua Pureza subirá. Para tempo de residência mais longos, em que o componente de cinética mais lenta tenderá a recuperar o seu atraso, e agora em condições de transferência mais favoráveis, a Pureza tenderá a decrescer.

Concluindo, soluções que pretendam privilegiar a Recuperação do componente com cinética mais rápida devem ser procuradas em tempos de residência longos, elevados valores de holdup e de velocidade de agitação, surgindo este último parâmetro com uma influência menor que os anteriores.

Soluções que privilegiem a Pureza só poderão ser encontradas em baixos tempos de residência, em baixos valores de holdup e em elevadas velocidades de agitação nos tempos de residência baixos.

As curvas de Pareto obtidas (nas regiões de tempo de residência onde os critérios de decisão Pureza e Recuperação são antagónicos) evidenciam estas conclusões.

Aplicada a perspectiva da optimização multicritério a alternativas estruturais, nomeadamente à recirculação de fases em uma unidade e na

associação de várias unidades em contracorrente, verificamos que o efeito da variação do holdup (consequência da recirculação) na função objectivo é assimétrico em relação a um valor de referência (ausência de recirculação), evidenciando a preponderância do efeito da recirculação da fase dispersa. Esta assimetria só é observável nesta perspectiva. Comparadas curvas de Pareto para diferentes números de unidades associadas em contracorrente, mais se evidenciam as vantagens desta postura: o de não ser imediata a escolha do tipo de topologia a utilizar, sendo que nenhuma das exemplificadas é globalmente melhor do as outras, emergindo antes regiões de mérito relativo para qualquer uma delas, o que denota a capacidade das associações em contracorrente em se adaptarem a flutuações de mercado e políticas ambientais.

Procedendo à optimização global do processo, procurando em todo o domínio das variáveis de projecto os valores maximizadores da função objectivo agregada, as curvas de Pareto relativas à associação em contra-corrente surgem como as mais vantajosas, produzindo nos extremo de baixos *holdups* e baixos tempos de residência valores e Pureza equivalentes ao da unidade simples e promovendo nos extremos opostos valores significativamente mais elevados de Recuperação.

Finalmente, concluímos que as soluções de projecto aplicadas à separação de metais com comportamentos idênticos são claramente mais ricas e mais abrangentes quando criadas a partir da vantajosa perspectiva da optimização multicritério.

Esta optimização incorpora automaticamente a análise de sensibilidade, útil para prever e/ou evitar i) os efeitos de incontornáveis alterações na implementação da instalação projectada a partir das especificações do projecto e ii) as flutuações incontroláveis, tanto na composição da alimentação como no caudal, ou em circunstâncias de mercado ou ambientais. Além disso, as suas vantagens como ferramenta de projecto tecnológico não se limitam à optimização paramétrica, estendendo-se e tornando-se ainda mais decisivas para a optimização estrutural.

6.2 Perspectivas Futuras

Cremos que importância de um trabalho de investigação resulta não só do impacto imediato no estado actual do conhecimento, mas também na sua capacidade em apontar novos trilhos a serem percorridos na direcção dessa clareza tão procurada e sempre tão longe de ser alcançada. Se escrevemos sempre o mesmo poema e o mesmo romance, não será a investigação científica a tentativa de fazer rimar as dúvidas que nos assaltam, ou disciplinar essas interrogações em um algoritmo infinito de certezas em diálogo permanente e constante mutação?; não será o desenvolvimento de um trabalho científico o desbravar (rigoroso e responsável) de mais um punhado de mato cerrado na imensa floresta do conhecimento? É a resposta afirmativa a esta interrogação que nos tranquiliza no instante em que, terminada a nossa jornada, olhamos à volta na insignificante clareira e vemos o mar imenso de jornadas que teremos ainda de labutar.

Olhamos para o futuro e observamos que podemos enquadrar em duas áreas distintas os esforços a desenvolver:

a) no aperfeiçoamento do modelo representativo do sistema em estudo, nomeadamente no que respeita à sua abrangência;

b) na tentativa de formalização da procura das soluções satisfatórias para um problema específico representado pelo modelo.

O modelo representativo da extracção líquido-líquido em misturadores-decantadores a utilizar na recuperação multicomponente de metais ganhará em amplitude de aplicação se reestruturado no sentido de conter em si todas as possibilidades de controle da extracção (controle difusional, químico ou misto). Uma estratégia possível seria a inclusão do modelo reaccional no conjunto das equações de transporte; a ordem de grandeza dos parâmetros cinéticos de um ou outro regime ditariam o controle implícito do regime.

No que respeita à hidrodinâmica do decantador, a implementação das sugestões expostas no capítulo 3 permitiriam a construção de um modelo dinâmico do processo, preparando-o para um acoplamento eficaz ao modelo

dinâmico do misturador desenvolvido por Ribeiro (1996). Para além disso, estudos experimentais que permitam a modelação das frequências de coalescência gota – gota e gota – interface na câmara de decantação como função explícita das propriedades do sistema (por exemplo, e principalmente a tensão interfacial) permitiriam a aplicação imediata a outros sistemas. Estamos em crer que seria então possível correlacionar a variação da altura da banda de dispersão com essas propriedades e de seguida correlacioná-la com as condições operatórias.

Conhecidos os efeitos que as condições operatórias provocam na superfície de Pareto, existe concerteza a possibilidade de automatizar a optimização paramétrica e estrutural para um sistema físico concreto. Os sintomas comportamentais detectados poderão servir como ponto de partida para a formalização de uma heurística a "instalar" num algoritmo externo e englobante. Uma simples estratégia de "tentativa e erro" poderá ser inicialmente explorada:

– proceder à optimização paramétrica para uma estrutura proposta;

– testar nova estrutura

– comparar as soluções representadas pela superfície de Pareto resultante e decidir, ou não, por nova estrutura;

– repetir o processo para outras topologias praticáveis.

Técnicas de optimização discreta poderão seguir-se, com vista à sofisticação da procura, como, por exemplo, a técnica *Branch and Bound*, baseada na ideia de enumerar inteligentemente (é inútil considerar todas as soluções possíveis) as soluções de um problema de optimização.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allak, . M. A. and Jeffreys, G.V. 1974, "Studies of Coalescence and Phase Separation in a Thick Dispersions Bands", AIChE Journal, 20 (3), 457-576.
- Ally, R., Pareau, D., Stambouli, M. and Durand, G., 1996, "Kinetic Aspects of the Extraction of Cadmium by a Surfactant Liquid Membrane Process", Proceedings of the International Solvent Conference, Melbourne, Austrália, 911-916.
- Bapat, P.M., 1982, "Mass Transfer in a Liquid – Liquid Continuous Flow Stirred Tank Reactor", Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Techonology, EUA
- Bapat, P.M., Tavlarides, L.L. and Smith, G.W., 1983, "Monte Carlo Simulation of Mass Transfer in Liquid-Liquid Dispersions", Chem. Eng. Sci., 38, 2003-2013.
- Bayens, C.A. and Laurence, R.L., 1969, " A Model for Mass Transfer in a Coalescing Dispersion", Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 71-94.
- Bayens, C.A., 1967, Ph.D. Thesis, John Hopkins University, Baltimore
- Beightler, C.S., Phillips, D. and Wilde, D.J., 1979, "Foundations of Optimization", Prentice-Hall International Series in Industrial and Systems Engineering
- Bertsekas, D.P., 1982, "Constrained Optimization and Lagrange Multiplier Methods", Academic Press, N.Y.
- Blab, E., Meon, W., Rommel, W. and Lobmannn, A., 1992, "Is a Hydrodynamic Modeling a Sound Approach for the Design of a Gravity Settler Without Coalescing Aids?", Int. Chem., 32 (4), 601-618.
- Broyden, C.G., 1965, "A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations", Mathematics of Computation, 19, 577-593.
- Buljalski, W., Nienow, A. W., Chatwin, S., Cooke, M., 1987, "Dependency on Scale of Power Number of Rusthon Disc Turbines", Chem. Engng. Sci., vol 42 (2), 317-332.
- Bunday, B.D., 1984, "Basic Optimization Methods", Edward Arnolds, London
- Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C., 1959, "Conduction of Heat in Solids", Oxford at the Claredon Press, London

- Chapman, Thomas W., 1987, "Extraction – Metal Processing" cp. 8 in Rousseau, Ronald W. (Eds), Handbook of Separation Process Technology", cap. 8, (Rousseau, Ronald W. edt.) Jonh Wiley & Sons Inc.
- Charles, G. E. and Mason, S. G., 1960, "The Mecanism of Partial Coalescence of Liquid-Liquid Drops at Liquid/Liquid Interfaces", J. Colloid Sci.", 15, 105-122.
- Cockbain, E. G. and McRoberts, T. S., 1953, "The Stability of Elementary Emulsion Drops and Emulsion", J. Colloid Sci., 81, 440-451.
- Constantinides, A., 1987, "Applied Numerical Methods with Personal Computers", McGraw-Hill, N.Y
- Costa, B.C., 1988, "Introdução Geral às Abordagens Multicritério de Apoio à Tomada de Decisão", Investigação Operacional, Vol. 8, (1), 117-139.
- Coulaloglou, C. A. and Tavlarides, L. L., 1977, "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid – Liquid Dispersions", Chemical Engineering Sci., vol. 32, 1289-1297.
- Cox, M., 1992, "Liquid-Liquid Extraction in Hydrometallurgy", cp. 1 in Thornton, Jonh D. (Eds.), Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction, Oxford Science Publications, Oxford
- Cox, M. and Flett, D.S., 1991, "Metal Extractant Chemistry", cp. 2.2 in Lo, T.C., Baird, M.H.I. and Hanson, C. (Eds.), Handbook of Solvent Extraction, Wiley-Interscience, Florida
- Cruz-Pinto, J.J.C., 1979, "Experimental and Theoretical Modelling Studies of the Hydrodynamic and Mass Transfer Processes in Countercurrent-Flow Liquid-Liquid Extraction Columns", Ph.D. Thesis, Univ. Manchester
- Cruz-Pinto, J.J.C. and Korchinsky, W.J., 1983, "Exact Solutions of The Newman and of the Handlos-Baron Model Equation", Comput. Chem. Eng., 7, 19-30.
- Danesi, P.R., 1992, " Solvent Extraction Kinetics", cp. 5, Part I in Rydberg, J., Musikes, C., and Choppin, G.R. (Eds.), Principles and Practics of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., N.Y.

- Davies, G. A., 1971, "Coalescence of Liquid Droplets Correlations of Coalescence Times", Proceedings of the International Solvent Conference, Holland, vol.1, 82-97.
- Delmas, F., Ehle, M., Koch, R.O., Nogueira, C., Oppenlander, K., Plazanet, C., Ujma, K.H. and Weigel, V., 1996, "Development of a Selective Extractant for Iron in Hydrometellurgical Process Solutions in Order to Reduce the Amount of Ferric Sludges", proceedings of ISEC 96, vol. 1, 293-298.
- Durão, F.O., 1988, "Modelagem e Simulação de Sistemas Mineralúrgicos, Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico, Lisboa
- Durão, F.O., 1991, "Simulação de Sistemas Mineralúrgicos, Apontamentos Internos, Instituto Superior Técnico, Lisboa
- Durão, F.O., 2003, Textos de Apoio, Instituto Superior Técnico, Lisboa
- Edgar, T.F. and Himmelblau, D.M., 1988, "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, N.Y.
- Elzinga, E.P. and Banchero, J.T., 1959, Chem. Eng. Prog., Symp. Ser., 55 (29), citado em Bapat (1982)
- Englesas, P. and Kalogerakis, N., 2001, "Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers", Marcel Dekker, Inc., N.Y.
- Gillespie, T. and Rideal, E. K., 1956, Trans. Faraday Soc., citado em Rommel *et al.* (1992)
- Glasser, D., Arnold, D. R., Bryson, A. W. and Vieler, A. M. S. 1976, "Aspects of Mixer-Settler Design", Miner. Sci. Eng., 8 (1), 24-32.
- Gloe, K., Stephan, H., Kruger, T., Czekalla, M. and Schmidtchen, F.P., 1996, "Receptor Design for the Selective Solvent Extraction of Anions", proceedings of ISEC 96, vol. 1, 287-292.
- Godfrey, J.C. and Slater, M.J., 1991, "Principles of Mixer-Settler design", cp. 9.1 in Lo, T.C., Bair, M.H.I. and Hanson, C. (Eds.), Handbook of Solvent Extraction, Wiley-Interscience, N.Y.
- Gomes, M.L., 1999, "Comportamento Hidrodinâmico de Colunas Agitadas de Extracção Líquido-Líquido", Ph.D. Thesis, Universidade do Minho, Portugal

- Gourdon, C. and Casamatta, G., 1994, "Population Balance Based Modelling of Solvent Extraction Columns", cp. 7 in Godfrey, J.C. and Slater, M.J. (Eds.), Liquid-Liquid Extraction Equipment", John Wiley & Sons, N. Y.
- Goto, M., Matsumoto, S., Nakashio, F., Yoshizuka, K. And Inoue, K.,1996, "Design of Novel Organophosphorus Extractants Having Two Functional Groups for the Extraction of Rare Earth Metals", proceedings of ISEC 96, vol. 2, 281-286.
- Guimarães, M.M.L. and Cruz-Pinto, J.J.C., 1988, "Mass Transfer and Dispersed Phase Mixing in Liquid-Liquid Systems-I", Comput. Chem. Engng., vol. 12 (11), 1075-1082.
- Guimarães, M. M. L., 1989, "Pocessos de Interacção e Transferência de Massa na Fase Dispersa de Sistemas Liquido-Liquido, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, Portugal
- Han, S.P., 1976, "Superlinearly Convergent Variable Metric Algorithms for General Nonlinear Programming Problems", Math. Programming, 11, 263-282.
- Handlos, A.E. and Baron, T., 1957, "Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-Liquid Extraction", AIChE J., 3, citado em Bapat (1982)
- Hartland, S. and Jeelani, S.A.K., 1994, "Gravity Settlers" cp. 13 in Godfrey, J.C. and Slater, M.J. (Eds.), Liquid-Liquid Extraction Equipment, John Wiley & Sons Ltd, London
- Hidy, G. M. and Lilly, D. K., 1965, "Solutions to the Equations for the Kinetics of Coagulation", J. Colloid Sci., 20, 134-156.
- Hsia, M.A. and Tavlarides, L.L., 1980, "A Simulation Model for Homogeneous Dispersions in Stirred Tanks", Chem. Engng. Sci., 19, 225-244.
- Hodgson, T. D. and Woods, D. R., 1969, J. Colloid Interface Sci., 30 (4), citado em Rommel *et al.* (1992)
- Jeffreys, G. V. and Hawksley, 1965, T. L., AIChE J., 11, citado em Rommel *et al.* (1992)
- Jeffreys G.V., 1970, " The Rate of Coalescence of the Dispersed Phase in a Laboratory Mixer Settler, Part II", AIChE Journal, 1970, 16, 823-831.

- Jeffreys, G. V. and Davies, G. A., 1970, "Recent Advances in Liquid Extraction", cp. 4, Hanson, C. (Eds)., Pergamon Press, Oxord
- Jeffreys, G. V. and Lawson, G. B., 1965, Trans. Inst. Chem. Eng., 43, citado em Rommel *et al* (1992)
- Jost, W., 1952, "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", Academic Press, New York, citado em Skelland (1992)
- Kanel, J.S., 1990, "Effects of Some Interfacial Phenomena on Mass Transfer in Agitated Liquid-Liquid Dispersions", Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Techonology, citado em Ribeiro (1994)
- Korchinsky, W.J., 1989, "An Advanced Course in Liquid-Liquid Extraction", Dep. Chem. Eng., University of Manchester
- Korchinsky, W.J., Young, C.H., 1986, "High Flux Mass Transfer: Comparison of Liquid-Liquid Extraction Column and Drop (Haron-Baron) Model Predictions With Rotating Disc Contactor Performance", Chem. Eng. Sci., 41, 3053-3082.
- Kronig, R. and Bink, J.C., 1951, "On the Theory of the Heat and Mass Transfer from a Single Sphere in a Flowing Medium at Low Values of Reynolds Number", Apll. Sci. Res. A2, citado em Bapat (1982).
- Lawson, G. B., 1967, Ph.D. Thesis, University of Manchester (UMIST), U K.
- Lang, S. B. and Wilke, C. R., 1971, Int. Eng. Chem. Fumd., 10 (3), citado em Rommel *et al.* (1992).
- Lusis, M.A. and Ratcliff, G.A., 1968, Canadian Journal of Chemical Engineering, 46, citado em Skelland (1992).
- Madureira, C.N., 1992, "A Metodologia Sistémica", Geo-Sistemas, Lisboa, 1, 15-46.
- Madureira, C.N., 1993, "Projecto Sistémico", Geo-Sistemas, Lisboa, 2, 9-48.
- Magioris, D., Goulas, A., Alexopoulos, A.H., Chatzi, E.G. and Kiparissides, C., 1998, "Use of CFD in Prediction of Particle Size in Suspension Polymer Reactors", Computer Chem. Eng., vol. 22, S315-S337.
- McAvoy, R. M. and Kintner, R. C., 1965, "Approach of Two Identical Rigid Spheres in a Liquid Field", J. Colloid Sci., 20, 325-355.

- Mickler, W., Reich, A. and Uhlemann, E., 1996, "Separation of Metals by Liquid-Liquid Extraction with β- Diketones and 4-Acyl-5-Pyrazolones from Different Complex-Forming Medias", Proceedings of ISEC 96, vol.1, 415-420.
- Mickler, W., Reich, A. and Uhlemann, E., 1999, "Reactive Liquid-Liquid Extraction of Heavy Metals from Landfill Leachate", Proceedings of ISEC 99, vol1, 225-229.
- Moyer, B. and McDowell, W. J., 1983, "Drop Interface Rate in Terciary Amine Solvent Extraction", Separation Sci. and Techonoly, 18, 643-675.
- Nash, J.C., 1979, "Compact Numerical Methods for Computers: Linear Algebra and Function Minimization", Adam Hilger Ltd, Bristol
- Negri, E.D. and Korchinsky, W.J., 1986, "Multicomponent Mass Transfer in Spherical Rigid Drops", Chem. Eng. Sci., 41, 2401-2425.
- Nielsen, L. E., 1958, "Coalescence of Liquid Drops at Oil-Water Interfaces", J. Colloid Sci., 13, 87-104.
- Newman, A.B., 1931, "The Drying of Porous Solids: Difusion Calculations", Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 27, citado em Bapat (1982)
- Padilla, R., Ruiz, M. C. and Trujillo, W., 1996, "Separation of Liquid-Liquid Dispersions in a Deep-Layer Gravity Settler: Part II. Mathematical Modeling of the Settler", J. Hydrometallurgy, 42, 281-291.
- Park, J.Y. and Blair, L.M., 1975, "The effect of Drop Size Distribution in an Agitated Liquid-Liquid Dispersion", Chem. Engng. Sci., 30, 232-254.
- Patel, J.M. and Welleck, R.M., 1967, AIChE Journal, 13, citado em Bapat (1982)
- Pinto, G.A., Baptista, M., Guedes, A., Fiúza, A., Guimarães, M.M.L., Madureira, C.M.N., Cruz-Pinto, J.J.C., 2001 (a), "Model Validation for Mixer-Settler Units", 6^{Th} World Congress of Chemical Engineering, Melboune, Austrália.
- Pinto, G. A., Guimarães, M. M. L., Madureira, C. M. N. , Regueiras, P. F. , Cruz-Pinto, J. J., 2001 (b) "A New Model and Algorithm for the Mixer-Settler Unit", Chempor'2001, Aveiro, Portugal, 645-651.

- Powell, M.J.D., 1977, "A Fast Algorithm for Nonlinearly Constrained Optimization Calculations", Watson, G.A. edt., Lecture Notes in Mathematics, Springer Verlag
- Pratt, H.P.C. and Hanson, C., 1991, "Selection, Pilot Testing and Scale-Up of Commercial Extractors", cp. 16 in Lo, T.C., Baird, M.H.I. and Hanson, C. (Eds.), Handbook of Solvent Extraction, Wiley Interscience, N.Y.
- Princen, H. M., 1963, "Sphape of a Fluid Drop at Interface Liquid-Liquid Interface", J. Colloid Sci., 18, 125-139.
- Regueiras, P.F.R., Ribeiro, L.M., Guimarães, M.M.L., Cruz-Pinto, J.J.C., 1996, "Precise and Fast Computer Simulations of the Dynamic Mass Transfer Behaviour of Liquid-Liquid Agitated Contactors", Proceedings of ISEC '96, edited by Shallcross, D.C., University of Melbourne, vol.1, 1031-1036.
- Reid, R.C., Prausuitz, J.M. and Poling, B.E., 1987, "The Proporties of Gases and Liquids, 4th ed., MacGraw-Hill, N. Y.
- Reklaitis, "G.V., Ravindran, A. and Ragsdell, K.M., 1983, "Engineering Optimization and Aplications", J. Wiley, N.Y.
- Ribeiro M., M. M., 2002, "Medição e Interpretação do Comportamento Hidrodinâmico de Dispersões Líquido-Líquido em Vaso Agitado em Regime Contínuo e Descontínuo", Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal
- Ribeiro, Lígia M.S., 1994, "Simulação Dinâmica de Sistemas Líquido-Líquido", Tese de Doutoramento, F.E.U.P., Porto, Portugal
- Rice, Nevill M. and Smith, Michael R., 1975, "Recovery of Zin, Cadmium and Mercury (II) from Clhoride and Sulphate Media by Solvent Extraction, J. appl. Chem. Biotechnol, 25, 379-391.
- Ritcey, G.M., Ashbrook, A.W., 1984, "solvent Extraction – Principles and Applications to Process Metallury, Part I, Elsevier, Amsterdam
- Rod, V. and Misek, T., 1982, "Stochastic Modelling of Dispersion Formation in Agitated Liquid-Liquid Systems", Trans. I. Chem. Engng, 60, 48-64.

- Rommel, W., Meon, W. and Blass, E., 1992, "Hidrodynamic Modeling of Droplet Coalescence at Líquid-Líquid Interfaces", Separation Science and Technology, 27 (2), 129-159.
- Ross, S.L., 1971, "Measurements and Models of Dispersed Phase Mixing Process", Ph.D. Thesis, University of Michigan
- Ruiz, M. C., 1985, "Mathematical Modeling of a Gravity Settler, Ph.D. Thesis, University of Utah
- Rushton, J.H., Costich, E.W., Everett, H.J., 1950, "Power Characteristics of Mixing Impellers – Part II", Chem. Eng. Progress, vol. 46, (8), 395-419.
- Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R., 1992, "Principles and Pratices of Solvent Extraction", Mercel Dekker Inc., N.Y.
- Rydberg, J. and Sekyne, T., 1992, "Solvent Extraction Equilibria" cp. 4 Part I in Rydberg, J., Musikes, C., and Choppin, G.R. (Eds.), Principles and Practics of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., N.Y.
- Sastry, K. and Gaschignard, P., 1981, "Discretization Procedure for the Coallescence Equation of Partciculate Processes", Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 355-369.
- Schittkowski, K., 1980, "Nonlinear Programming Codes: Information, Tests, Performance", Lecture Notes in Economics and Mathematics Systems", 83, Springer Verlag, N.Y., citado em Durão (1988)
- Shah, B.H. and Ramkrisshna, D., 1973, "A population Balance Model for Mass Transfer in Lean Liquid-Liquid Dispersions", Chem. Engng. Sci., 28, 389-402.
- Shah, B.H., Ramkrisshna, D. and Borwanker, J.D., 1977, "Simulation of Particulate Systems Using the Concept of the Interval of Quiescence", AIChE JL., 23, 897-905.
- Singh, P. N. and Ramkrishna, D., 1975, "Transient Solution of the Brownian Coagulation Equation by Problem-Specific Polynomials", J. Colloid Interface Sci., 53 (2), 376-395.
- Skelland, A.H.P. and Lee, J.M., 1981, "Drop Size and Continuous-Phase Mass Transfer in Agitated Vessels", AIChe J., 27, 99-116.

- Skelland, A.H.P. and Vasti, N.C., 1985, Canadian Journal of Chemical Engineers, 63, citado em Skelland (1992)
- Skelland, A.H.P. and Moeti, L.T., 1990, "Effects of Surface Active Agents on Minimum Impeller Speeds for Liquid-Liquid Dispersions in Baffled Vessels, *I & EC Res.*, 28, citado em Ribeiro (1994)
- Skelland, A.H.P., 1992, "Interphase Mass Transfer", cp. 2 in Science and Pratice of Liquid-Liquid Extraction, vol. 1, Thornton, J.D., Oxford Science Publications
- Slater, M.J., 1996, "Liquid-Liquid Extraction Equipment: Progress and Problems, Value Adding Through Solvent Extraction", vol. 1, Proceedings of ISEC'96, edited by Shallcross, D.C., Paimin, University of Melbourne, vol.1, 35-42.
- Sovová, F.B., 1981, "Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel II – Comparison of Model and Experiments", Chem. Eng. Sci., vol. 36, 1567-1573.
- Spielman, L.A. and Levenspiel, O., 1965, "A Monte Carlo Treatment for Reacting and Coalescing Dispersed Phase Systems", Chem. Engng. Sci., 20, 247-268.
- Steuer, R.E., 1986, "Multiple Criteria Optimization: Theory, Computation and Application, Jonh Wiley & Sons, Inc., N.Y.
- Susuki, A. 1969, "Prediction of Particle Size Distribution Changes in Emulsions and Suspensions by Digital Computation", J. Colloid Interface Sci., 29 (3), 312-329.
- Thorsen, Gunnar, 1991 "Commercial Processes for Cadmium and Zinc", cp. 25.5 in Lo, T.C., Baird, M.H.I. and Hanson, C., (Eds.), Handbook of Solvent Extraction, Wiley-Interscience, N.Y.
- Tsouris, C. and Tavalarides, L.L., 1994, "Breackage and Coalescence Models for Drops in Turbulent Dispersions", AIChE Journal, vol. 40, 3, 395-406.
- Tsurubou, S., Sasaki, T., Umetani, S. and Matsui, M., 1996, "Highy Selective Extraction-Separation System Utilizing Macrocyclic Ionophores as Masking Reagents", proceedings of ISEC 96, vol. 1, 623-628.

- Unwin, W.C., 1880, Proc. R. Soc. A31, 54; citado em Buljalski *et al* (1987)
- Valentas, K.J. and Amundson, N.R., 1966, "Breakage and Coalescence in dispersed phase systems", I & EC Fundam., 5, 533-561.
- Vijayan, S., 1976, "The Effect of Temperature on Coalescence of Liquid Drops at Liquid/Lquid Interfaces", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 54, 269-278.
- Vijayan, S. and Ponter, A. B., 1974, "Coalescence in a Laboratory Continuous Mixer-Settler Unit: Contributions of Drop/Drop and Drop/Interface Coallescences Rates on the Separation Process", Proceedings of the International Solvente Extraction Conference, Lyon, France, vol.1, 226-233.
- Virnig, M.J. and Wolfe, G.A., 1996, "LIX 79 / A New Liquid Ion Exchange Reagent for Gold and Silver", proceedings of ISEC 96, vol.1, 311-316.
- Wennersten, R., 1992, "Extraction of Organic Compounds" cp. 9, Part II in Rydberg, J., Musikes, C., and Choppin, G.R. (Eds.), Principles and Practics of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., N.Y.
- Wilke, C.R. and Chang, P.C., 1955, AIchE Journal, 1, citado em Reid *et al* (1987)
- Wilson, R.B., 1963, "A Simplicial Algorithm for Concave Programming", Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge
- Yuan, C.,,Li, S. and Feng, H., 1996, "Progress in Structure-Reactivity Studies of Ligands in Metal Extraction", Proceedings of ISEC 96, vol. 1, 329-334.
- Zeitlin, M.A. and Tavlarides, L.L., 1972, "Fluid-Fluid Interactions and Hydrodynamics in Agitated Dispersions: A Simulation Model", Can. JL. Chem. Engng., 50, 435-456.

Apêndice I – Condições de entrada no Decantador

A) Discretização em classes do domínio de tamanhos da fase dispersa

Razão entre os limites de duas classes vizinhas (Δ) = 1.3087

Volume mínimo (v_1) = 0.265 x 10^{-4} mm^3
Volume máximo (v_{k+1}) = 92.53 mm^3
Número de classes resultante = 56

Tabela I.A.1 – Limites entre as classes de tamanhos.

Classe	Limites da classe	
	Inferior	Superior
1	0,0000265	3.467987E-05
2	3.467987E-05	4.538554E-05
3	4.538554E-05	5.939606E-05
4	5.939606E-05	7.773162E-05
5	7.773162E-05	1.017274E-04
6	1.017274E-04	1.331306E-04
7	1.331306E-04	1.742280E-04
8	1.742280E-04	2.280122E-04
9	2.280122E-04	2.983996E-04
10	2.983996E-04	3.905155E-04
11	3.905155E-04	5.110676E-04
12	5.110676E-04	6.688342E-04
13	6.688342E-04	8.753.33E-04
14	8.753.33E-04	1.145509E-03
15	1.145509E-03	1.499128E-03

Tabela I.A1 – Continuação

Classe	Limites da classe	
	Inferior	Superior
16	1.499128E-03	1.961909E-03
17	1.961909E-03	2.567550E-03
18	2.567550E-03	3.360153E-03
19	3.360153E-03	4.397432E-03
20	4.397432E-03	5.754919E-03
21	5.754919E-03	7.531462E-03
22	7.531462E-03	9.856424E-03
23	9.856424E-03	1.289910E-02
24	1.289910E-02	1.688105E-02
25	1.688105E-02	2.209224E-02
26	2.209224E-02	2.891211E-02
27	2.891211E-02	3.783727E-02
28	3.783727E-02	4.951764E-02
29	4.951764E-02	6.480373E-02
30	6.480373E-02	8.480865E-02
31	8.480865E-02	0.1109891
32	0.1109891	0.1452514
33	0.1452514	0.1900905
34	0.1900905	0.2487714
35	0.2487714	0.3255672
36	0.3255672	0.4260697
37	0.4260697	0.5575974
38	0.5575974	0.7297277
39	0.7297277	0.9549946
40	0.9549946	1.249801
41	1.249801	1.635615

Tabela I.A1 – Continuação

Classe	Limites da classe	
	Inferior	Superior
42	1.635615	2.140529
43	2.140529	2.801311
44	2.801311	3.666075
45	3.666075	4.797793
46	4.797793	6.278872
47	6.278872	8.217159
48	8.217159	10.7538
49	10.7538	14.07349
50	14.07349	18.41798
51	18.41798	24.10361
52	24.10361	31.54439
53	31.54439	41.28215
54	41.28215	54.02594
55	54.02594	70.70375
56	70.70375	92.53

B) Condições de Operação e Parâmetros da Distribuição de Tamanhos à entrada do Decantador

Tabela I.B1 – Resumo das Condições Experimentais

Nº do Ensaio	Caudal Fase Dispersa (l/min)	Caudal Fase Contínua l/min)	Velocidade de Agitação (rpm)	Largura do Decantador (cm)
1	1.20	1.20	360	20
2	0.88	1.50	360	20
3	1.10	1.10	360	20
4	1.00	1.00	475	20
5	1.00	1.00	285	20
6	0.50	0.50	475	10
7	0.60	0.60	360	10

Tabela I.B2 – Parâmetros da Distribuição de Tamanhos à entrada do Decantador

nº do ensaio	parâmetro m	parâmetro c	média (μ)	desvio padrão (σ)
1	0.0060298	1.1461	0.0118	0.0289
2	0.0068036	1.1613	0.0138	0.0174
3	0.0077939	1.1833	0.0160	0.0216
4	0.0051078	1.0805	0.00923	0.01125
5	0.010120	1.1697	0.01945	0.03555
6	0.0049353	1.1310	0.00926	0.01405
7	0.0067889	1.1126	0.0122	0.0220

Apêndice II: Tabelas com óptimos de Pareto relativos à extracção numa unidade com 200 rpm, variação do holdup entre 0.10 e 0.40 e variação do tempo de residência de 1 s até ao tempo correspondente a 0.99 de eficiência.

Tabela II.1: Óptimos de Pareto com holdup =0.10.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	29	75.8283	75.8283	23.8477
0.01	29	75.3085	75.8283	23.8477
0.02	29	74.7887	75.8283	23.8477
0.03	29	74.2689	75.8283	23.8477
0.04	29	73.7491	75.8283	23.8477
0.05	29	73.2293	75.8283	23.8477
0.06	29	72.7095	75.8283	23.8477
0.07	29	72.1897	75.8283	23.8477
0.08	29	71.6699	75.8283	23.8477
0.09	29	71.1501	75.8283	23.8477
0.10	29	70.6303	75.8283	23.8477
0.11	29	70.1104	75.8283	23.8477
0.12	29	69.5906	75.8283	23.8477
0.13	29	69.0708	75.8283	23.8477
0.14	29	68.5510	75.8283	23.8477
0.15	29	68.0312	75.8283	23.8477
0.16	29	67.5114	75.8283	23.8477
0.17	29	66.9916	75.8283	23.8477
0.18	29	66.4718	75.8283	23.8477
0.19	29	65.9520	75.8283	23.8477
0.20	29	65.4322	75.8283	23.8477
0.21	29	64.9124	75.8283	23.8477
0.22	29	64.3926	75.8283	23.8477
0.23	29	63.8728	75.8283	23.8477
0.24	29	63.3530	75.8283	23.8477
0.25	29	62.8332	75.8283	23.8477
0.26	29	62.3133	75.8283	23.8477
0.27	29	61.7935	75.8283	23.8477
0.28	29	61.2737	75.8283	23.8477
0.29	29	60.7539	75.8283	23.8477
0.30	29	60.2341	75.8283	23.8477
0.31	29	59.7143	75.8283	23.8477
0.32	29	59.1945	75.8283	23.8477
0.33	29	58.6747	75.8283	23.8477
0.34	29	58.1549	75.8283	23.8477
0.35	29	57.6351	75.8283	23.8477
0.36	29	57.1153	75.8283	23.8477
0.37	29	56.5955	75.8283	23.8477
0.38	29	56.0757	75.8283	23.8477
0.39	29	55.5559	75.8283	23.8477
0.40	29	55.0361	75.8283	23.8477
0.41	29	54.5162	75.8283	23.8477
0.42	29	53.9964	75.8283	23.8477
0.43	29	53.4766	75.8283	23.8477
0.44	29	52.9568	75.8283	23.8477
0.45	29	52.4370	75.8283	23.8477
0.46	29	51.9172	75.8283	23.8477
0.47	29	51.3974	75.8283	23.8477
0.48	29	50.8776	75.8283	23.8477
0.49	29	50.3578	75.8283	23.8477
0.50	29	49.8380	75.8283	23.8477
0.51	29	49.3182	75.8283	23.8477
0.52	29	48.7984	75.8283	23.8477
0.53	29	48.2786	75.8283	23.8477
0.54	29	47.7588	75.8283	23.8477
0.55	29	47.2390	75.8283	23.8477
0.56	29	46.7191	75.8283	23.8477
0.57	29	46.1993	75.8283	23.8477
0.58	29	45.6795	75.8283	23.8477
0.59	29	45.1597	75.8283	23.8477
0.60	29	44.6399	75.8283	23.8477
0.61	29	44.1201	75.8283	23.8477
0.62	29	43.6003	75.8283	23.8477
0.63	29	43.0805	75.8283	23.8477
0.64	29	42.5607	75.8283	23.8477
0.65	29	42.0409	75.8283	23.8477
0.66	29	41.5211	75.8283	23.8477
0.67	29	41.0013	75.8283	23.8477
0.68	29	40.4815	75.8283	23.8477
0.69	29	39.9617	75.8283	23.8477
0.70	29	39.4419	75.8283	23.8477
0.71	29	38.9220	75.8283	23.8477
0.72	29	38.4022	75.8283	23.8477
0.73	29	37.8824	75.8283	23.8477
0.74	29	37.3626	75.8283	23.8477
0.75	29	36.8428	75.8283	23.8477
0.76	29	36.3230	75.8283	23.8477
0.77	29	35.8032	75.8283	23.8477
0.78	29	35.2834	75.8283	23.8477
0.79	29	34.7636	75.8283	23.8477
0.80	29	34.2438	75.8283	23.8477
0.81	29	33.7240	75.8283	23.8477
0.82	32	33.5309	75.8236	24.4975
0.83	42	34.4657	75.7813	26.2422
0.84	52	35.0666	75.7223	27.5520
0.86	72	35.7084	75.5976	29.4295
0.87	85	36.0217	75.5216	30.3272
0.88	101	36.3440	75.4358	31.2143
0.89	122	36.7107	75.3361	32.1309
0.90	149	37.0872	75.2263	33.0370
0.91	185	37.4826	75.1051	33.9427
0.92	235	37.9019	74.9715	34.8528
0.93	306	38.3273	74.8282	35.7480
0.94	400	38.6794	74.6907	36.5431
0.95	507	38.9150	74.5778	37.1562
0.96	637	38.9963	74.4782	37.6713
0.97	792	39.0425	74.3922	38.0989
0.98	966	39.0130	74.3215	38.4389
0.99	1143	38.9772	74.2675	38.6926
1.00	1166	38.8984	74.2615	38.7207

Tabela II.2: Óptimos de Pareto com holdup =0.20

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	10	73.0799	73.0799	30.8183
0.01	10	72.6572	73.0799	30.8183
0.02	10	72.2346	73.0799	30.8183
0.03	10	71.8120	73.0799	30.8183
0.04	10	71.3894	73.0799	30.8183
0.05	10	70.9668	73.0799	30.8183
0.06	10	70.5442	73.0799	30.8183
0.07	10	70.1215	73.0799	30.8183
0.08	10	69.6989	73.0799	30.8183
0.09	10	69.2763	73.0799	30.8183
0.10	10	68.8537	73.0799	30.8183
0.11	10	68.4311	73.0799	30.8183
0.12	10	68.0085	73.0799	30.8183
0.13	10	67.5858	73.0799	30.8183
0.14	10	67.1632	73.0799	30.8183
0.15	10	66.7406	73.0799	30.8183
0.16	10	66.3180	73.0799	30.8183
0.17	10	65.8954	73.0799	30.8183
0.18	10	65.4728	73.0799	30.8183
0.19	10	65.0502	73.0799	30.8183
0.20	10	64.6275	73.0799	30.8183
0.21	10	64.2049	73.0799	30.8183
0.22	10	63.7823	73.0799	30.8183
0.23	10	63.3597	73.0799	30.8183
0.24	10	62.9371	73.0799	30.8183
0.25	10	62.5145	73.0799	30.8183
0.26	10	62.0918	73.0799	30.8183
0.27	10	61.6692	73.0799	30.8183
0.28	10	61.2466	73.0799	30.8183
0.29	10	60.8240	73.0799	30.8183
0.30	10	60.4014	73.0799	30.8183
0.31	10	59.9788	73.0799	30.8183
0.32	10	59.5561	73.0799	30.8183
0.33	10	59.1335	73.0799	30.8183
0.34	10	58.7109	73.0799	30.8183
0.35	10	58.2883	73.0799	30.8183
0.36	10	57.8657	73.0799	30.8183
0.37	10	57.4431	73.0799	30.8183
0.38	10	57.0205	73.0799	30.8183
0.39	10	56.5978	73.0799	30.8183
0.40	10	56.1752	73.0799	30.8183
0.41	10	55.7526	73.0799	30.8183
0.42	10	55.3300	73.0799	30.8183
0.43	10	54.9074	73.0799	30.8183
0.44	10	54.4848	73.0799	30.8183
0.45	10	54.0621	73.0799	30.8183
0.46	10	53.6395	73.0799	30.8183
0.47	10	53.2169	73.0799	30.8183
0.48	10	52.7943	73.0799	30.8183
0.49	10	52.3717	73.0799	30.8183
0.50	10	51.9491	73.0799	30.8183
0.51	10	51.5264	73.0799	30.8183
0.52	10	51.1038	73.0799	30.8183
0.53	10	50.6812	73.0799	30.8183
0.54	10	50.2586	73.0799	30.8183
0.55	10	49.8360	73.0799	30.8183
0.56	10	49.4134	73.0799	30.8183
0.57	10	48.9907	73.0799	30.8183
0.58	10	48.5681	73.0799	30.8183
0.59	10	48.1455	73.0799	30.8183
0.60	10	47.7229	73.0799	30.8183
0.61	10	47.3003	73.0799	30.8183
0.62	10	46.8777	73.0799	30.8183
0.63	10	46.4551	73.0799	30.8183
0.64	10	46.0324	73.0799	30.8183
0.65	10	45.6098	73.0799	30.8183
0.66	10	45.1872	73.0799	30.8183
0.67	10	44.7646	73.0799	30.8183
0.68	10	44.3420	73.0799	30.8183
0.69	10	43.9194	73.0799	30.8183
0.70	10	43.4967	73.0799	30.8183
0.71	10	43.0741	73.0799	30.8183
0.72	10	42.6515	73.0799	30.8183
0.73	10	42.2289	73.0799	30.8183
0.74	10	41.8063	73.0799	30.8183
0.75	10	41.3837	73.0799	30.8183
0.76	10	40.9610	73.0799	30.8183
0.77	18	44.9801	72.9143	36.8236
0.78	28	47.7940	72.6231	40.9534
0.79	38	49.4892	72.3644	43.5543
0.80	48	50.6353	72.1451	45.3916
0.81	58	51.4636	71.9583	46.7806
0.82	71	52.3176	71.7531	48.1663
0.83	86	53.0667	71.5561	49.3866
0.84	107	53.8926	71.3317	50.6693
0.85	134	54.6809	71.1039	51.8732
0.86	170	55.4497	70.8702	53.0224
0.87	220	56.2096	70.6285	54.1309
0.88	291	56.9465	70.3834	55.1832
0.89	373	57.4997	70.1827	55.9959
0.90	456	57.8684	70.0330	56.5766
0.91	546	58.1621	69.9087	57.0427
0.92	639	58.3776	69.8080	57.4106
0.93	725	58.5246	69.7324	57.6810
0.94	757	58.4850	69.7076	57.7687
0.95	791	58.4468	69.6829	57.8554
0.96	828	58.4117	69.6578	57.9431
0.97	868	58.3789	69.6325	58.0309
0.98	956	58.3479	69.6073	58.1181
0.99	1006	58.3161	69.5828	58.2023
1.00	1205	58.2884	69.5576	58.2884

Tabela II.3: Óptimos de Pareto com holdup =0.25

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	7	71.9608	71.9608	33.0896
0.01	7	71.5721	71.9608	33.0896
0.02	7	71.1834	71.9608	33.0896
0.03	7	70.7947	71.9608	33.0896
0.04	7	70.4060	71.9608	33.0896
0.05	7	70.0173	71.9608	33.0896
0.06	7	69.6285	71.9608	33.0896
0.07	7	69.2398	71.9608	33.0896
0.08	7	68.8511	71.9608	33.0896
0.09	7	68.4624	71.9608	33.0896
0.10	7	68.0737	71.9608	33.0896
0.11	7	67.6850	71.9608	33.0896
0.12	7	67.2963	71.9608	33.0896
0.13	7	66.9076	71.9608	33.0896
0.14	7	66.5188	71.9608	33.0896
0.15	7	66.1301	71.9608	33.0896
0.16	7	65.7414	71.9608	33.0896
0.17	7	65.3527	71.9608	33.0896
0.18	7	64.9640	71.9608	33.0896
0.19	7	64.5753	71.9608	33.0896
0.20	7	64.1866	71.9608	33.0896
0.21	7	63.7979	71.9608	33.0896
0.22	7	63.4092	71.9608	33.0896
0.23	7	63.0204	71.9608	33.0896
0.24	7	62.6317	71.9608	33.0896
0.25	7	62.2430	71.9608	33.0896
0.26	7	61.8543	71.9608	33.0896
0.27	7	61.4656	71.9608	33.0896
0.28	7	61.0769	71.9608	33.0896
0.29	7	60.6882	71.9608	33.0896
0.30	7	60.2995	71.9608	33.0896
0.31	7	59.9107	71.9608	33.0896
0.32	7	59.5220	71.9608	33.0896
0.33	7	59.1333	71.9608	33.0896
0.34	7	58.7446	71.9608	33.0896
0.35	7	58.3559	71.9608	33.0896
0.36	7	57.9672	71.9608	33.0896
0.37	7	57.5785	71.9608	33.0896
0.38	7	57.1898	71.9608	33.0896
0.39	7	56.8011	71.9608	33.0896
0.40	7	56.4123	71.9608	33.0896
0.41	7	56.0236	71.9608	33.0896
0.42	7	55.6349	71.9608	33.0896
0.43	7	55.2462	71.9608	33.0896
0.44	7	54.8575	71.9608	33.0896
0.45	7	54.4688	71.9608	33.0896
0.46	7	54.0801	71.9608	33.0896
0.47	7	53.6914	71.9608	33.0896
0.48	7	53.3026	71.9608	33.0896
0.49	7	52.9139	71.9608	33.0896
0.50	7	52.5252	71.9608	33.0896
0.51	7	52.1365	71.9608	33.0896
0.52	7	51.7478	71.9608	33.0896
0.53	7	51.3591	71.9608	33.0896
0.54	7	50.9704	71.9608	33.0896
0.55	7	50.5817	71.9608	33.0896
0.56	7	50.1929	71.9608	33.0896
0.57	7	49.8042	71.9608	33.0896
0.58	7	49.4155	71.9608	33.0896
0.59	7	49.0268	71.9608	33.0896
0.60	7	48.6381	71.9608	33.0896
0.61	7	48.2494	71.9608	33.0896
0.62	7	47.8607	71.9608	33.0896
0.63	7	47.4720	71.9608	33.0896
0.64	7	47.0833	71.9608	33.0896
0.65	7	46.6945	71.9608	33.0896
0.66	7	46.3058	71.9608	33.0896
0.67	7	45.9171	71.9608	33.0896
0.68	7	45.5284	71.9608	33.0896
0.69	7	45.1397	71.9608	33.0896
0.70	7	44.7510	71.9608	33.0896
0.71	7	44.3623	71.9608	33.0896
0.72	7	43.9736	71.9608	33.0896
0.73	7	43.5848	71.9608	33.0896
0.74	9	45.2404	71.9162	36.0616
0.75	19	50.9814	71.4440	44.3053
0.76	29	53.7232	71.0167	48.3812
0.77	39	55.3991	70.6774	50.9380
0.78	49	56.5524	70.4032	52.7363
0.79	59	57.4041	70.1761	54.0905
0.80	72	58.2774	69.9316	55.4363
0.81	89	59.1553	69.6734	56.7519
0.82	110	59.9697	69.4206	57.9511
0.83	138	60.7804	69.1586	59.1128
0.84	176	61.5783	68.8904	60.2268
0.85	228	62.3456	68.6224	61.2725
0.86	295	63.0237	68.3758	62.1812
0.87	378	63.5995	68.1586	62.9422
0.88	463	64.0119	67.9962	63.4891
0.89	556	64.3459	67.8614	63.9291
0.90	562	64.4095	67.8343	64.0163
0.91	584	64.4353	67.8075	64.1018
0.92	601	64.4763	67.7800	64.1890
0.93	626	64.5174	67.7532	64.2738
0.94	652	64.5585	67.7269	64.3562
0.95	679	64.6021	67.7004	64.4390
0.96	708	64.6501	67.6730	64.5242
0.97	740	64.6970	67.6466	64.6058
0.98	809	64.7472	67.6196	64.6886
0.99	887	64.7979	67.5931	64.7696
1.00	1232	64.8486	67.5671	64.8486

Tabela II.4: Óptimos de Pareto com holdup =0.30

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	10	70.9428	70.9428	34.5342
0.01	10	70.5788	70.9428	34.5342
0.02	10	70.2147	70.9428	34.5342
0.03	10	69.8506	70.9428	34.5342
0.04	10	69.4865	70.9428	34.5342
0.05	10	69.1224	70.9428	34.5342
0.06	10	68.7583	70.9428	34.5342
0.07	10	68.3942	70.9428	34.5342
0.08	10	68.0301	70.9428	34.5342
0.09	10	67.6661	70.9428	34.5342
0.10	10	67.3020	70.9428	34.5342
0.11	10	66.9379	70.9428	34.5342
0.12	10	66.5738	70.9428	34.5342
0.13	10	66.2097	70.9428	34.5342
0.14	10	65.8456	70.9428	34.5342
0.15	10	65.4815	70.9428	34.5342
0.16	10	65.1175	70.9428	34.5342
0.17	10	64.7534	70.9428	34.5342
0.18	10	64.3893	70.9428	34.5342
0.19	10	64.0252	70.9428	34.5342
0.20	10	63.6611	70.9428	34.5342
0.21	10	63.2970	70.9428	34.5342
0.22	10	62.9329	70.9428	34.5342
0.23	10	62.5689	70.9428	34.5342
0.24	10	62.2048	70.9428	34.5342
0.25	10	61.8407	70.9428	34.5342
0.26	10	61.4766	70.9428	34.5342
0.27	10	61.1125	70.9428	34.5342
0.28	10	60.7484	70.9428	34.5342
0.29	10	60.3843	70.9428	34.5342
0.30	10	60.0202	70.9428	34.5342
0.31	10	59.6562	70.9428	34.5342
0.32	10	59.2921	70.9428	34.5342
0.33	10	58.9280	70.9428	34.5342
0.34	10	58.5639	70.9428	34.5342
0.35	10	58.1998	70.9428	34.5342
0.36	10	57.8357	70.9428	34.5342
0.37	10	57.4716	70.9428	34.5342
0.38	10	57.1076	70.9428	34.5342
0.39	10	56.7435	70.9428	34.5342
0.40	10	56.3794	70.9428	34.5342
0.41	10	56.0153	70.9428	34.5342
0.42	10	55.6512	70.9428	34.5342
0.43	10	55.2871	70.9428	34.5342
0.44	10	54.9230	70.9428	34.5342
0.45	10	54.5590	70.9428	34.5342
0.46	10	54.1949	70.9428	34.5342
0.47	10	53.8308	70.9428	34.5342
0.48	10	53.4667	70.9428	34.5342
0.49	10	53.1026	70.9428	34.5342
0.50	10	52.7385	70.9428	34.5342
0.51	10	52.3744	70.9428	34.5342
0.52	10	52.0103	70.9428	34.5342
0.53	10	51.6463	70.9428	34.5342
0.54	10	51.2822	70.9428	34.5342
0.55	10	50.9181	70.9428	34.5342
0.56	10	50.5540	70.9428	34.5342
0.57	10	50.1899	70.9428	34.5342
0.58	10	49.8258	70.9428	34.5342
0.59	10	49.4617	70.9428	34.5342
0.60	10	49.0977	70.9428	34.5342
0.61	10	48.7336	70.9428	34.5342
0.62	10	48.3695	70.9428	34.5342
0.63	10	48.0054	70.9428	34.5342
0.64	10	47.6413	70.9428	34.5342
0.65	10	47.2772	70.9428	34.5342
0.66	10	46.9131	70.9428	34.5342
0.67	10	46.5491	70.9428	34.5342
0.68	10	46.1850	70.9428	34.5342
0.69	10	45.8209	70.9428	34.5342
0.70	10	45.4568	70.9428	34.5342
0.71	10	45.0927	70.9428	34.5342
0.72	13	48.9330	70.7977	40.5978
0.73	23	55.3612	70.0665	50.0320
0.74	33	58.2414	69.5071	54.3650
0.75	43	59.9692	69.0886	56.9939
0.76	53	61.1558	68.7615	58.8064
0.77	64	62.0384	68.4962	60.1527
0.78	78	62.9317	68.2157	61.4759
0.79	96	63.7719	67.9397	62.6906
0.80	120	64.5703	67.6672	63.8154
0.81	151	65.3762	67.3831	64.9176
0.82	194	66.1755	67.0922	65.9797
0.83	254	66.9346	66.8076	66.9599
0.84	331	67.6093	66.5486	67.8054
0.85	416	68.1246	66.3493	68.4281
0.86	516	68.5666	66.1787	68.9424
0.87	579	68.7880	66.0945	69.1904
0.88	602	68.8885	66.0661	69.2734
0.89	627	68.9908	66.0376	69.3558
0.90	654	69.0946	66.0093	69.4374
0.91	682	69.1996	65.9813	69.5179
0.92	712	69.3056	65.9535	69.5971
0.93	744	69.4124	65.9261	69.6748
0.94	778	69.5225	65.8981	69.7539
0.95	814	69.6355	65.8697	69.8337
0.96	870	69.7483	65.8421	69.9110
0.97	982	69.8630	65.8143	69.9882
0.98	1056	69.9793	65.7866	70.0648
0.99	1165	70.0967	65.7591	70.1405
1.00	1295	70.2148	65.7320	70.2148

Tabela II.5: Óptimos de Pareto com holdup =0.40.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	3	69.0915	69.0915	37.6164
0.01	3	68.7767	69.0915	37.6164
0.02	3	68.4620	69.0915	37.6164
0.03	3	68.1472	69.0915	37.6164
0.04	3	67.8325	69.0915	37.6164
0.05	3	67.5177	69.0915	37.6164
0.06	3	67.2030	69.0915	37.6164
0.07	3	66.8882	69.0915	37.6164
0.08	3	66.5734	69.0915	37.6164
0.09	3	66.2587	69.0915	37.6164
0.10	3	65.9439	69.0915	37.6164
0.11	3	65.6292	69.0915	37.6164
0.12	3	65.3144	69.0915	37.6164
0.13	3	64.9997	69.0915	37.6164
0.14	3	64.6849	69.0915	37.6164
0.15	3	64.3702	69.0915	37.6164
0.16	3	64.0554	69.0915	37.6164
0.17	3	63.7407	69.0915	37.6164
0.18	3	63.4259	69.0915	37.6164
0.19	3	63.1112	69.0915	37.6164
0.20	3	62.7964	69.0915	37.6164
0.21	3	62.4817	69.0915	37.6164
0.22	3	62.1669	69.0915	37.6164
0.23	3	61.8522	69.0915	37.6164
0.24	3	61.5374	69.0915	37.6164
0.25	3	61.2227	69.0915	37.6164
0.26	3	60.9079	69.0915	37.6164
0.27	3	60.5932	69.0915	37.6164
0.28	3	60.2784	69.0915	37.6164
0.29	3	59.9637	69.0915	37.6164
0.30	3	59.6489	69.0915	37.6164
0.31	3	59.3342	69.0915	37.6164
0.32	3	59.0194	69.0915	37.6164
0.33	3	58.7047	69.0915	37.6164
0.34	3	58.3899	69.0915	37.6164
0.35	3	58.0752	69.0915	37.6164
0.36	3	57.7604	69.0915	37.6164
0.37	3	57.4457	69.0915	37.6164
0.38	3	57.1309	69.0915	37.6164
0.39	3	56.8162	69.0915	37.6164
0.40	3	56.5014	69.0915	37.6164
0.41	3	56.1867	69.0915	37.6164
0.42	3	55.8719	69.0915	37.6164
0.43	3	55.5572	69.0915	37.6164
0.44	3	55.2424	69.0915	37.6164
0.45	3	54.9277	69.0915	37.6164
0.46	3	54.6129	69.0915	37.6164
0.47	3	54.2982	69.0915	37.6164
0.48	3	53.9834	69.0915	37.6164
0.49	3	53.6687	69.0915	37.6164
0.50	3	53.3539	69.0915	37.6164
0.51	3	53.0392	69.0915	37.6164
0.52	3	52.7244	69.0915	37.6164
0.53	3	52.4097	69.0915	37.6164
0.54	3	52.0949	69.0915	37.6164
0.55	3	51.7802	69.0915	37.6164
0.56	3	51.4654	69.0915	37.6164
0.57	3	51.1507	69.0915	37.6164
0.58	3	50.8359	69.0915	37.6164
0.59	3	50.5212	69.0915	37.6164
0.60	3	50.2064	69.0915	37.6164
0.61	3	49.8916	69.0915	37.6164
0.62	3	49.5769	69.0915	37.6164
0.63	3	49.2621	69.0915	37.6164
0.64	3	48.9474	69.0915	37.6164
0.65	3	48.6326	69.0915	37.6164
0.66	3	48.3179	69.0915	37.6164
0.67	3	48.0031	69.0915	37.6164
0.68	4	50.4651	68.9998	41.9023
0.69	14	61.1735	67.6066	58.3370
0.70	24	64.5938	66.7303	63.6955
0.71	34	66.4571	66.1443	66.5824
0.72	44	67.6952	65.7150	68.4501
0.73	54	68.6118	65.3817	69.7824
0.74	65	69.3982	65.0883	70.8811
0.75	79	70.1766	64.7902	71.9339
0.76	98	70.9749	64.4753	72.9827
0.77	121	71.7048	64.1838	73.9008
0.78	153	72.4473	63.8800	74.8076
0.79	197	73.1718	63.5788	75.6607
0.80	252	73.8187	63.3121	76.3800
0.81	311	74.3471	63.1052	76.9159
0.82	365	74.7451	62.9606	77.2796
0.83	391	74.9125	62.9018	77.4250
0.84	405	75.1570	62.8725	77.4969
0.85	419	75.3568	62.8447	77.5648
0.86	434	75.5592	62.8164	77.6336
0.87	451	75.7672	62.7861	77.7069
0.88	468	75.9736	62.7574	77.7758
0.89	486	76.1817	62.7288	77.8444
0.90	505	76.3912	62.7003	77.9124
0.91	525	76.6019	62.6720	77.9795
0.92	546	76.8135	62.6440	78.0456
0.93	594	77.0284	62.6152	78.1132
0.94	648	77.2436	62.5870	78.1791
0.95	762	77.4613	62.5585	78.2457
0.96	872	77.6788	62.5307	78.3100
0.97	981	77.8980	62.5029	78.3742
0.98	1194	78.1206	62.4742	78.4399
0.99	1282	78.3420	62.4468	78.5026
1.00	1380	78.5658	62.4190	78.5658

Apêndice III: Tabelas com óptimos de Pareto relativos à extracção numa unidade com holdup igual a 0.25, variação da velocidade de agitação entre 90 e 150 rpm e variação do tempo de residência de 1 s até ao tempo correspondente a 0.99 de efeciência.

Tabela III.1: Óptimos de Pareto 150 rpm de velocidade de agitação.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	10	71.30189	71.3019	35.3618
0.01	10	70.94249	71.3019	35.3618
0.02	10	70.58309	71.3019	35.3618
0.03	10	70.22369	71.3019	35.3618
0.04	10	69.86429	71.3019	35.3618
0.05	10	69.50489	71.3019	35.3618
0.06	10	69.14548	71.3019	35.3618
0.07	10	68.78608	71.3019	35.3618
0.08	10	68.42668	71.3019	35.3618
0.09	10	68.06728	71.3019	35.3618
0.10	10	67.70788	71.3019	35.3618
0.11	10	67.34848	71.3019	35.3618
0.12	10	66.98908	71.3019	35.3618
0.13	10	66.62968	71.3019	35.3618
0.14	10	66.27028	71.3019	35.3618
0.15	10	65.91088	71.3019	35.3618
0.16	10	65.55148	71.3019	35.3618
0.17	10	65.19208	71.3019	35.3618
0.18	10	64.83268	71.3019	35.3618
0.19	10	64.47328	71.3019	35.3618
0.20	10	64.11387	71.3019	35.3618
0.21	10	63.75447	71.3019	35.3618
0.22	10	63.39507	71.3019	35.3618
0.23	10	63.03567	71.3019	35.3618
0.24	10	62.67627	71.3019	35.3618
0.25	10	62.31687	71.3019	35.3618
0.26	10	61.95747	71.3019	35.3618
0.27	10	61.59807	71.3019	35.3618
0.28	10	61.23867	71.3019	35.3618
0.29	10	60.87927	71.3019	35.3618
0.30	10	60.51987	71.3019	35.3618
0.31	10	60.16047	71.3019	35.3618
0.32	10	59.80107	71.3019	35.3618
0.33	10	59.44167	71.3019	35.3618
0.34	10	59.08226	71.3019	35.3618
0.35	10	58.72286	71.3019	35.3618
0.36	10	58.36346	71.3019	35.3618
0.37	10	58.00406	71.3019	35.3618
0.38	10	57.64466	71.3019	35.3618
0.39	10	57.28526	71.3019	35.3618
0.40	10	56.92586	71.3019	35.3618
0.41	10	56.56646	71.3019	35.3618
0.42	10	56.20706	71.3019	35.3618
0.43	10	55.84766	71.3019	35.3618
0.44	10	55.48826	71.3019	35.3618
0.45	10	55.12886	71.3019	35.3618
0.46	10	54.76946	71.3019	35.3618
0.47	10	54.41006	71.3019	35.3618
0.48	10	54.05065	71.3019	35.3618
0.49	10	53.69125	71.3019	35.3618
0.50	10	53.33185	71.3019	35.3618
0.51	10	52.97245	71.3019	35.3618
0.52	10	52.61305	71.3019	35.3618
0.53	10	52.25365	71.3019	35.3618
0.54	10	51.89425	71.3019	35.3618
0.55	10	51.53485	71.3019	35.3618
0.56	10	51.17545	71.3019	35.3618
0.57	10	50.81605	71.3019	35.3618
0.58	10	50.45665	71.3019	35.3618
0.59	10	50.09725	71.3019	35.3618
0.60	10	49.73785	71.3019	35.3618
0.61	10	49.37845	71.3019	35.3618
0.62	10	49.01905	71.3019	35.3618
0.63	10	48.65964	71.3019	35.3618
0.64	10	48.30024	71.3019	35.3618
0.65	10	47.94084	71.3019	35.3618
0.66	10	47.58144	71.3019	35.3618
0.67	10	47.22204	71.3019	35.3618
0.68	10	46.86264	71.3019	35.3618
0.69	10	46.50324	71.3019	35.3618
0.70	10	46.14384	71.3019	35.3618
0.71	10	45.78444	71.3019	35.3618
0.72	10	45.42504	71.3019	35.3618
0.73	10	45.06564	71.3019	35.3618
0.74	12	46.17133	71.2785	37.5323
0.75	22	50.84126	70.9873	44.2684
0.76	32	53.31232	70.6849	47.9459
0.77	42	54.88828	70.4281	50.3508
0.78	52	55.99777	70.2123	52.0815
0.79	62	56.82873	70.0286	53.4041
0.80	75	57.69188	69.8266	54.7337
0.81	91	58.51711	69.6205	55.9800
0.82	112	59.35275	69.4006	57.2066
0.83	138	60.13133	69.1834	58.3296
0.84	172	60.89317	68.9608	59.4020
0.85	218	61.64707	68.7309	60.4360
0.86	280	62.3687	68.5011	61.4034
0.87	365	63.05306	68.2741	62.3004
0.88	489	63.71951	68.0451	63.1519
0.89	631	64.21999	67.8647	63.7878
0.90	777	64.57928	67.7309	64.2407
0.91	861	64.92795	67.5977	64.6767
0.92	898	65.15288	67.5100	64.9562
0.93	951	65.37239	67.4229	65.2275
0.94	984	65.53374	67.3581	65.4255
0.95	1154	65.63884	67.3154	65.5543
0.96	1211	65.74245	67.2732	65.6803
0.97	1289	65.84388	67.2313	65.8039
0.98	1383	65.89457	67.2105	65.8650
0.99	1451	65.94404	67.1899	65.9251
1.00	1500	65.93618	67.1860	65.9362

Tabela III.2: Óptimos de Pareto 120 rpm de velocidade de agitação.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	13	70.8036	70.8036	36.9201
0.01	13	70.4648	70.8036	36.9201
0.02	13	70.1259	70.8036	36.9201
0.03	13	69.7871	70.8036	36.9201
0.04	13	69.4483	70.8036	36.9201
0.05	13	69.1094	70.8036	36.9201
0.06	13	68.7706	70.8036	36.9201
0.07	13	68.4318	70.8036	36.9201
0.08	13	68.0929	70.8036	36.9201
0.09	13	67.7541	70.8036	36.9201
0.10	13	67.4153	70.8036	36.9201
0.11	13	67.0764	70.8036	36.9201
0.12	13	66.7376	70.8036	36.9201
0.13	13	66.3987	70.8036	36.9201
0.14	13	66.0599	70.8036	36.9201
0.15	13	65.7211	70.8036	36.9201
0.16	13	65.3822	70.8036	36.9201
0.17	13	65.0434	70.8036	36.9201
0.18	13	64.7046	70.8036	36.9201
0.19	13	64.3657	70.8036	36.9201
0.20	13	64.0269	70.8036	36.9201
0.21	13	63.6881	70.8036	36.9201
0.22	13	63.3492	70.8036	36.9201
0.23	13	63.0104	70.8036	36.9201
0.24	13	62.6716	70.8036	36.9201
0.25	13	62.3327	70.8036	36.9201
0.26	13	61.9939	70.8036	36.9201
0.27	13	61.6551	70.8036	36.9201
0.28	13	61.3162	70.8036	36.9201
0.29	13	60.9774	70.8036	36.9201
0.30	13	60.6385	70.8036	36.9201
0.31	13	60.2997	70.8036	36.9201
0.32	13	59.9609	70.8036	36.9201
0.33	13	59.6220	70.8036	36.9201
0.34	13	59.2832	70.8036	36.9201
0.35	13	58.9444	70.8036	36.9201
0.36	13	58.6055	70.8036	36.9201
0.37	13	58.2667	70.8036	36.9201
0.38	13	57.9279	70.8036	36.9201
0.39	13	57.5890	70.8036	36.9201
0.40	13	57.2502	70.8036	36.9201
0.41	13	56.9114	70.8036	36.9201
0.42	13	56.5725	70.8036	36.9201
0.43	13	56.2337	70.8036	36.9201
0.44	13	55.8949	70.8036	36.9201
0.45	13	55.5560	70.8036	36.9201
0.46	13	55.2172	70.8036	36.9201
0.47	13	54.8783	70.8036	36.9201
0.48	13	54.5395	70.8036	36.9201
0.49	13	54.2007	70.8036	36.9201
0.50	13	53.8618	70.8036	36.9201
0.51	13	53.5230	70.8036	36.9201
0.52	13	53.1842	70.8036	36.9201
0.53	13	52.8453	70.8036	36.9201
0.54	13	52.5065	70.8036	36.9201
0.55	13	52.1677	70.8036	36.9201
0.56	13	51.8288	70.8036	36.9201
0.57	13	51.4900	70.8036	36.9201
0.58	13	51.1512	70.8036	36.9201
0.59	13	50.8123	70.8036	36.9201
0.60	13	50.4735	70.8036	36.9201
0.61	13	50.1347	70.8036	36.9201
0.62	13	49.7958	70.8036	36.9201
0.63	13	49.4570	70.8036	36.9201
0.64	13	49.1181	70.8036	36.9201
0.65	13	48.7793	70.8036	36.9201
0.66	13	48.4405	70.8036	36.9201
0.67	13	48.1016	70.8036	36.9201
0.68	13	47.7628	70.8036	36.9201
0.69	13	47.4240	70.8036	36.9201
0.70	13	47.0851	70.8036	36.9201
0.71	13	46.7463	70.8036	36.9201
0.72	13	46.4075	70.8036	36.9201
0.73	13	46.0686	70.8036	36.9201
0.74	13	45.7298	70.8036	36.9201
0.75	18	48.1299	70.7513	40.7494
0.76	28	51.4328	70.5399	45.5306
0.77	38	53.4302	70.3235	48.4975
0.78	48	54.7938	70.1310	50.5682
0.79	58	55.7946	69.9628	52.1188
0.80	69	56.6497	69.8018	53.4435
0.81	82	57.4537	69.6377	54.6696
0.82	99	58.2930	69.4560	55.9086
0.83	120	59.0966	69.2699	57.0716
0.84	147	59.8904	69.0752	58.1927
0.85	181	60.6439	68.8794	59.2360
0.86	225	61.3705	68.6807	60.2199
0.87	282	62.0593	68.4829	61.1333
0.88	359	62.7273	68.2827	61.9983
0.89	466	63.3728	68.0812	62.8145
0.90	618	63.9863	67.8822	63.5726
0.91	767	64.3926	67.7438	64.0733
0.92	973	64.7851	67.6057	64.5531
0.93	1172	65.0543	67.5081	64.8809
0.94	1378	65.2662	67.4304	65.1353
0.95	1502	65.3707	67.3917	65.2598
0.96	1570	65.4030	67.3726	65.3210
0.97	1643	65.4410	67.3534	65.3818
0.98	1722	65.4806	67.3341	65.4428
0.99	1806	65.5206	67.3151	65.5025
1.00	1897	65.5621	67.2960	65.5621

Tabela III.3: Óptimos de Pareto 100 rpm de velocidade de agitação.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	17	70.3468	70.3468	42.3665
0.01	17	70.0670	70.3468	42.3665
0.02	17	69.7872	70.3468	42.3665
0.03	17	69.5074	70.3468	42.3665
0.04	17	69.2276	70.3468	42.3665
0.05	17	68.9478	70.3468	42.3665
0.06	17	68.6680	70.3468	42.3665
0.07	17	68.3882	70.3468	42.3665
0.08	17	68.1084	70.3468	42.3665
0.09	17	67.8286	70.3468	42.3665
0.10	17	67.5488	70.3468	42.3665
0.11	17	67.2690	70.3468	42.3665
0.12	17	66.9892	70.3468	42.3665
0.13	17	66.7094	70.3468	42.3665
0.14	17	66.4296	70.3468	42.3665
0.15	17	66.1498	70.3468	42.3665
0.16	17	65.8700	70.3468	42.3665
0.17	17	65.5902	70.3468	42.3665
0.18	17	65.3104	70.3468	42.3665
0.19	17	65.0305	70.3468	42.3665
0.20	17	64.7507	70.3468	42.3665
0.21	17	64.4709	70.3468	42.3665
0.22	17	64.1911	70.3468	42.3665
0.23	17	63.9113	70.3468	42.3665
0.24	17	63.6315	70.3468	42.3665
0.25	17	63.3517	70.3468	42.3665
0.26	17	63.0719	70.3468	42.3665
0.27	17	62.7921	70.3468	42.3665
0.28	17	62.5123	70.3468	42.3665
0.29	17	62.2325	70.3468	42.3665
0.30	17	61.9527	70.3468	42.3665
0.31	17	61.6729	70.3468	42.3665
0.32	17	61.3931	70.3468	42.3665
0.33	17	61.1133	70.3468	42.3665
0.34	17	60.8335	70.3468	42.3665
0.35	17	60.5537	70.3468	42.3665
0.36	17	60.2739	70.3468	42.3665
0.37	17	59.9941	70.3468	42.3665
0.38	17	59.7143	70.3468	42.3665
0.39	17	59.4345	70.3468	42.3665
0.40	17	59.1547	70.3468	42.3665
0.41	17	58.8749	70.3468	42.3665
0.42	17	58.5951	70.3468	42.3665
0.43	17	58.3153	70.3468	42.3665
0.44	17	58.0355	70.3468	42.3665
0.45	17	57.7557	70.3468	42.3665
0.46	17	57.4759	70.3468	42.3665
0.47	17	57.1961	70.3468	42.3665
0.48	17	56.9163	70.3468	42.3665
0.49	17	56.6365	70.3468	42.3665
0.50	17	56.3567	70.3468	42.3665
0.51	17	56.0769	70.3468	42.3665
0.52	17	55.7970	70.3468	42.3665
0.53	17	55.5172	70.3468	42.3665
0.54	17	55.2374	70.3468	42.3665
0.55	17	54.9576	70.3468	42.3665
0.56	17	54.6778	70.3468	42.3665
0.57	17	54.3980	70.3468	42.3665
0.58	17	54.1182	70.3468	42.3665
0.59	17	53.8384	70.3468	42.3665
0.60	17	53.5586	70.3468	42.3665
0.61	17	53.2788	70.3468	42.3665
0.62	17	52.9990	70.3468	42.3665
0.63	17	52.7192	70.3468	42.3665
0.64	17	52.4394	70.3468	42.3665
0.65	17	52.1596	70.3468	42.3665
0.66	17	51.8798	70.3468	42.3665
0.67	17	51.6000	70.3468	42.3665
0.68	17	51.3202	70.3468	42.3665
0.69	17	51.0404	70.3468	42.3665
0.70	17	50.7606	70.3468	42.3665
0.71	17	50.4808	70.3468	42.3665
0.72	17	50.2010	70.3468	42.3665
0.73	17	49.9212	70.3468	42.3665
0.74	17	49.6414	70.3468	42.3665
0.75	17	49.3616	70.3468	42.3665
0.76	25	49.3306	70.3327	42.8430
0.77	35	49.4024	70.3179	43.2952
0.78	45	49.4659	70.3027	43.7252
0.79	55	49.5154	70.2548	44.1346
0.80	65	50.1386	70.1721	45.2549
0.81	77	51.1544	70.0734	46.8314
0.82	92	52.1703	69.9636	48.3698
0.83	111	53.1449	69.8469	49.8205
0.84	134	54.0543	69.7146	51.1598
0.85	162	54.9924	69.5628	52.5014
0.86	198	55.9836	69.4110	53.8700
0.87	244	56.8802	69.2474	55.0973
0.88	303	57.7810	69.0815	56.2981
0.89	381	58.6277	68.9091	57.4087
0.90	487	59.4535	68.7315	58.4682
0.91	635	60.2561	68.5527	59.4755
0.92	801	61.0274	68.3723	60.4147
0.93	1002	61.7573	68.1928	61.2951
0.94	1237	62.4493	68.0125	62.1130
0.95	1502	63.1100	67.8317	62.8823
0.96	1704	63.7635	67.6520	63.6057
0.97	1781	64.3775	67.4744	64.2817
0.98	1863	64.9595	67.2984	64.9118
0.99	1951	65.5178	67.1736	65.5011
1.00	2046	65.8993	70.3602	65.8993

Tabela III.4: Óptimos de Pareto 90 rpm de velocidade de agitação.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	19	70.1901	70.1901	39.4332
0.01	19	69.8825	70.1901	39.4332
0.02	19	69.5749	70.1901	39.4332
0.03	19	69.2674	70.1901	39.4332
0.04	19	68.9598	70.1901	39.4332
0.05	19	68.6522	70.1901	39.4332
0.06	19	68.3447	70.1901	39.4332
0.07	19	68.0371	70.1901	39.4332
0.08	19	67.7295	70.1901	39.4332
0.09	19	67.4220	70.1901	39.4332
0.10	19	67.1144	70.1901	39.4332
0.11	19	66.8068	70.1901	39.4332
0.12	19	66.4993	70.1901	39.4332
0.13	19	66.1917	70.1901	39.4332
0.14	19	65.8841	70.1901	39.4332
0.15	19	65.5766	70.1901	39.4332
0.16	19	65.2690	70.1901	39.4332
0.17	19	64.9614	70.1901	39.4332
0.18	19	64.6538	70.1901	39.4332
0.19	19	64.3463	70.1901	39.4332
0.20	19	64.0387	70.1901	39.4332
0.21	19	63.7311	70.1901	39.4332
0.22	19	63.4236	70.1901	39.4332
0.23	19	63.1160	70.1901	39.4332
0.24	19	62.8084	70.1901	39.4332
0.25	19	62.5009	70.1901	39.4332
0.26	19	62.1933	70.1901	39.4332
0.27	19	61.8857	70.1901	39.4332
0.28	19	61.5782	70.1901	39.4332
0.29	19	61.2706	70.1901	39.4332
0.30	19	60.9630	70.1901	39.4332
0.31	19	60.6555	70.1901	39.4332
0.32	19	60.3479	70.1901	39.4332
0.33	19	60.0403	70.1901	39.4332
0.34	19	59.7327	70.1901	39.4332
0.35	19	59.4252	70.1901	39.4332
0.36	19	59.1176	70.1901	39.4332
0.37	19	58.8100	70.1901	39.4332
0.38	19	58.5025	70.1901	39.4332
0.39	19	58.1949	70.1901	39.4332
0.40	19	57.8873	70.1901	39.4332
0.41	19	57.5798	70.1901	39.4332
0.42	19	57.2722	70.1901	39.4332
0.43	19	56.9646	70.1901	39.4332
0.44	19	56.6571	70.1901	39.4332
0.45	19	56.3495	70.1901	39.4332
0.46	19	56.0419	70.1901	39.4332
0.47	19	55.7344	70.1901	39.4332
0.48	19	55.4268	70.1901	39.4332
0.49	19	55.1192	70.1901	39.4332
0.50	19	54.8117	70.1901	39.4332
0.51	19	54.5041	70.1901	39.4332
0.52	19	54.1965	70.1901	39.4332
0.53	19	53.8889	70.1901	39.4332
0.54	19	53.5814	70.1901	39.4332
0.55	19	53.2738	70.1901	39.4332
0.56	19	52.9662	70.1901	39.4332
0.57	19	52.6587	70.1901	39.4332
0.58	19	52.3511	70.1901	39.4332
0.59	19	52.0435	70.1901	39.4332
0.60	19	51.7360	70.1901	39.4332
0.61	19	51.4284	70.1901	39.4332
0.62	19	51.1208	70.1901	39.4332
0.63	19	50.8133	70.1901	39.4332
0.64	19	50.5057	70.1901	39.4332
0.65	19	50.1981	70.1901	39.4332
0.66	19	49.8906	70.1901	39.4332
0.67	19	49.5830	70.1901	39.4332
0.68	19	49.2754	70.1901	39.4332
0.69	19	48.9679	70.1901	39.4332
0.70	19	48.6603	70.1901	39.4332
0.71	19	48.3527	70.1901	39.4332
0.72	19	48.0451	70.1901	39.4332
0.73	19	47.7376	70.1901	39.4332
0.74	19	47.4300	70.1901	39.4332
0.75	19	47.1224	70.1901	39.4332
0.76	22	48.0178	70.1806	41.1716
0.77	32	50.9345	70.0738	45.3461
0.78	42	52.8171	69.9358	48.1007
0.79	52	54.1510	69.8004	50.0908
0.80	62	55.1538	69.6753	51.6137
0.81	73	56.0256	69.5505	52.9351
0.82	86	56.8565	69.4190	54.1732
0.83	103	57.7333	69.2692	55.4372
0.84	123	58.5394	69.1188	56.5840
0.85	148	59.3289	68.9605	57.6823
0.86	179	60.0848	68.7984	58.7132
0.87	218	60.8109	68.6327	59.6833
0.88	268	61.5117	68.4635	60.5995
0.89	332	62.1748	68.2945	61.4492
0.90	417	62.8143	68.1234	62.2505
0.91	532	63.4253	67.9524	62.9994
0.92	692	64.0062	67.7827	63.6955
0.93	872	64.4508	67.6472	64.2213
0.94	1090	64.8237	67.5288	64.6602
0.95	1346	65.1303	67.4280	65.0195
0.96	1777	65.4956	67.3114	65.4199
0.97	1855	65.5261	67.2950	65.4752
0.98	1939	65.5653	67.2784	65.5303
0.99	2029	65.6018	67.2620	65.5851
1.00	2126	65.6395	67.2455	65.6395

Apêndice IV: Tabelas com óptimos de Pareto relativos à extracção numa unidade com 200 rpm e recirculação das fases.

Tabela IV.1: Óptimos de Pareto para a recirculação da fase aquosa (Razão de reciclagem =0.67; holdup=0.10.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	30	71.4890	71.4890	38.5720
0.01	30	71.1598	71.4890	38.5720
0.02	35	70.8494	71.4680	40.5400
0.03	40	70.5468	71.4240	42.1830
0.04	45	70.2546	71.3660	43.5820
0.05	45	69.9768	71.3660	43.5820
0.06	60	69.6994	71.1620	46.7850
0.07	60	69.4556	71.1620	46.7850
0.08	60	69.2118	71.1620	46.7850
0.09	75	68.9826	70.9530	49.0600
0.10	75	68.7637	70.9530	49.0600
0.11	90	68.5600	70.7570	50.7840
0.12	105	68.3659	70.5770	52.1510
0.13	120	68.1838	70.4120	53.2720
0.14	120	68.0124	70.4120	53.2720
0.15	150	67.8560	70.1210	55.0210
0.16	180	67.7078	69.8720	56.3460
0.17	180	67.5726	69.8720	56.3460
0.18	240	67.4484	69.4630	58.2710
0.19	240	67.3365	69.4630	58.2710
0.20	300	67.2360	69.1340	59.6440
0.21	360	67.1458	68.8590	60.7010
0.22	360	67.0642	68.8590	60.7010
0.23	480	67.0009	68.4170	62.2600
0.24	600	66.9468	68.0770	63.3680
0.25	720	66.9055	67.8110	64.1890
0.26	780	66.8732	67.7000	64.5200
0.27	780	66.8414	67.7000	64.5200
0.28	780	66.8096	67.7000	64.5200
0.29	780	66.7778	67.7000	64.5200
0.30	780	66.7460	67.7000	64.5200
0.31	780	66.7142	67.7000	64.5200
0.32	780	66.6824	67.7000	64.5200
0.33	780	66.6506	67.7000	64.5200
0.34	780	66.6188	67.7000	64.5200
0.35	780	66.5870	67.7000	64.5200
0.36	780	66.5552	67.7000	64.5200
0.37	780	66.5234	67.7000	64.5200
0.38	780	66.4916	67.7000	64.5200
0.39	780	66.4598	67.7000	64.5200
0.40	780	66.4280	67.7000	64.5200
0.41	780	66.3962	67.7000	64.5200
0.42	780	66.3644	67.7000	64.5200
0.43	780	66.3326	67.7000	64.5200
0.44	780	66.3008	67.7000	64.5200
0.45	780	66.2690	67.7000	64.5200
0.46	780	66.2372	67.7000	64.5200
0.47	780	66.2054	67.7000	64.5200
0.48	780	66.1736	67.7000	64.5200
0.49	780	66.1418	67.7000	64.5200
0.50	780	66.1100	67.7000	64.5200
0.51	780	66.0782	67.7000	64.5200
0.52	780	66.0464	67.7000	64.5200
0.53	780	66.0146	67.7000	64.5200
0.54	780	65.9828	67.7000	64.5200
0.55	780	65.9510	67.7000	64.5200
0.56	780	65.9192	67.7000	64.5200
0.57	780	65.8874	67.7000	64.5200
0.58	780	65.8556	67.7000	64.5200
0.59	780	65.8238	67.7000	64.5200
0.60	780	65.7920	67.7000	64.5200
0.61	780	65.7602	67.7000	64.5200
0.62	780	65.7284	67.7000	64.5200
0.63	780	65.6966	67.7000	64.5200
0.64	780	65.6648	67.7000	64.5200
0.65	780	65.6330	67.7000	64.5200
0.66	780	65.6012	67.7000	64.5200
0.67	780	65.5694	67.7000	64.5200
0.68	780	65.5376	67.7000	64.5200
0.69	780	65.5058	67.7000	64.5200
0.70	780	65.4740	67.7000	64.5200
0.71	780	65.4422	67.7000	64.5200
0.72	780	65.4104	67.7000	64.5200
0.73	780	65.3786	67.7000	64.5200
0.74	780	65.3468	67.7000	64.5200
0.75	780	65.3150	67.7000	64.5200
0.76	780	65.2832	67.7000	64.5200
0.77	780	65.2514	67.7000	64.5200
0.78	780	65.2196	67.7000	64.5200
0.79	780	65.1878	67.7000	64.5200
0.80	780	65.1560	67.7000	64.5200
0.81	780	65.1242	67.7000	64.5200
0.82	780	65.0924	67.7000	64.5200
0.83	780	65.0606	67.7000	64.5200
0.84	780	65.0288	67.7000	64.5200
0.85	780	64.9970	67.7000	64.5200
0.86	780	64.9652	67.7000	64.5200
0.87	780	64.9334	67.7000	64.5200
0.88	780	64.9016	67.7000	64.5200
0.89	780	64.8698	67.7000	64.5200
0.90	780	64.8380	67.7000	64.5200
0.91	780	64.8062	67.7000	64.5200
0.92	780	64.7744	67.7000	64.5200
0.93	780	64.7426	67.7000	64.5200
0.94	780	64.7108	67.7000	64.5200
0.95	780	64.6790	67.7000	64.5200
0.96	780	64.6472	67.7000	64.5200
0.97	780	64.6154	67.7000	64.5200
0.98	780	64.5836	67.7000	64.5200
0.99	780	64.5518	67.7000	64.5200
1.00	780	64.5200	67.7000	64.5200

Tabela IV.2: Óptimos de Pareto para a recirculação da fase aquosa (Razão de reciclagem =0.25; holdup=0.20.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	20	71.2340	71.2340	41.2210
0.01	20	70.9339	71.2340	41.2210
0.02	20	70.6337	71.2340	41.2210
0.03	25	70.3394	71.1570	43.9050
0.04	25	70.0669	71.1570	43.9050
0.05	30	69.7985	71.0530	45.9620
0.06	30	69.5475	71.0530	45.9620
0.07	35	69.3055	70.9390	47.6030
0.08	40	69.0751	70.8250	48.9510
0.09	45	68.8565	70.7130	50.0850
0.10	45	68.6502	70.7130	50.0850
0.11	60	68.4537	70.4080	52.6420
0.12	60	68.2761	70.4080	52.6420
0.13	75	68.1025	70.1460	54.4270
0.14	75	67.9453	70.1460	54.4270
0.15	90	67.7976	69.9210	55.7650
0.16	105	67.6616	69.7270	56.8180
0.17	120	67.5354	69.5550	57.6750
0.18	150	67.4194	69.2680	58.9980
0.19	150	67.3167	69.2680	58.9980
0.20	180	67.1996	69.0030	59.9860
0.21	240	67.1396	68.6680	61.3900
0.22	240	67.0668	68.6680	61.3900
0.23	300	67.0053	68.3910	62.3660
0.24	360	66.9532	68.1700	63.1000
0.25	480	66.9120	67.8310	64.1550
0.26	600	66.8817	67.5850	64.8800
0.27	720	66.8612	67.4020	65.3990
0.28	780	66.8462	67.3300	65.6020
0.29	780	66.8289	67.3300	65.6020
0.30	780	66.8116	67.3300	65.6020
0.31	780	66.7943	67.3300	65.6020
0.32	780	66.7770	67.3300	65.6020
0.33	780	66.7598	67.3300	65.6020
0.34	780	66.7425	67.3300	65.6020
0.35	780	66.7252	67.3300	65.6020
0.36	780	66.7079	67.3300	65.6020
0.37	780	66.6906	67.3300	65.6020
0.38	780	66.6734	67.3300	65.6020
0.39	780	66.6561	67.3300	65.6020
0.40	780	66.6388	67.3300	65.6020
0.41	780	66.6215	67.3300	65.6020
0.42	780	66.6042	67.3300	65.6020
0.43	780	66.5870	67.3300	65.6020
0.44	780	66.5697	67.3300	65.6020
0.45	780	66.5524	67.3300	65.6020
0.46	780	66.5351	67.3300	65.6020
0.47	780	66.5178	67.3300	65.6020
0.48	780	66.5006	67.3300	65.6020
0.49	780	66.4833	67.3300	65.6020
0.50	780	66.4660	67.3300	65.6020
0.51	780	66.4487	67.3300	65.6020
0.52	780	66.4314	67.3300	65.6020
0.53	780	66.4142	67.3300	65.6020
0.54	780	66.3969	67.3300	65.6020
0.55	780	66.3796	67.3300	65.6020
0.56	780	66.3623	67.3300	65.6020
0.57	780	66.3450	67.3300	65.6020
0.58	780	66.3278	67.3300	65.6020
0.59	780	66.3105	67.3300	65.6020
0.60	780	66.2932	67.3300	65.6020
0.61	780	66.2759	67.3300	65.6020
0.62	780	66.2586	67.3300	65.6020
0.63	780	66.2414	67.3300	65.6020
0.64	780	66.2241	67.3300	65.6020
0.65	780	66.2068	67.3300	65.6020
0.66	780	66.1895	67.3300	65.6020
0.67	780	66.1722	67.3300	65.6020
0.68	780	66.1550	67.3300	65.6020
0.69	780	66.1377	67.3300	65.6020
0.70	780	66.1204	67.3300	65.6020
0.71	780	66.1031	67.3300	65.6020
0.72	780	66.0858	67.3300	65.6020
0.73	780	66.0686	67.3300	65.6020
0.74	780	66.0513	67.3300	65.6020
0.75	780	66.0340	67.3300	65.6020
0.76	780	66.0167	67.3300	65.6020
0.77	780	65.9994	67.3300	65.6020
0.78	780	65.9822	67.3300	65.6020
0.79	780	65.9649	67.3300	65.6020
0.80	780	65.9476	67.3300	65.6020
0.81	780	65.9303	67.3300	65.6020
0.82	780	65.9130	67.3300	65.6020
0.83	780	65.8958	67.3300	65.6020
0.84	780	65.8785	67.3300	65.6020
0.85	780	65.8612	67.3300	65.6020
0.86	780	65.8439	67.3300	65.6020
0.87	780	65.8266	67.3300	65.6020
0.88	780	65.8094	67.3300	65.6020
0.89	780	65.7921	67.3300	65.6020
0.90	780	65.7748	67.3300	65.6020
0.91	780	65.7575	67.3300	65.6020
0.92	780	65.7402	67.3300	65.6020
0.93	780	65.7230	67.3300	65.6020
0.94	780	65.7057	67.3300	65.6020
0.95	780	65.6884	67.3300	65.6020
0.96	780	65.6711	67.3300	65.6020
0.97	780	65.6538	67.3300	65.6020
0.98	780	65.6366	67.3300	65.6020
0.99	780	65.6193	67.3300	65.6020
1.00	780	65.6020	67.3300	65.6020

Tabela IV.3: Óptimos de Pareto para a recirculação da fase orgânica (Razão de reciclagem =0.22; holdup=0.30.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	15	70.6080	70.6080	43.4078
0.01	15	70.3360	70.6080	43.4078
0.02	15	70.0640	70.6080	43.4078
0.03	20	69.8037	70.5160	46.7730
0.04	20	69.5663	70.5160	46.7730
0.05	20	69.3289	70.5160	46.7730
0.06	25	69.1114	70.3860	49.1430
0.07	25	68.8990	70.3860	49.1430
0.08	30	68.7039	70.2500	50.9239
0.09	35	68.5173	70.1190	52.3220
0.10	40	68.3305	69.8780	54.4034
0.11	45	68.1758	69.8780	54.4034
0.12	45	68.0211	69.8780	54.4034
0.13	60	67.8765	69.5760	56.5032
0.14	60	67.7458	69.5760	56.5032
0.15	75	67.6221	69.3300	57.9439
0.16	75	67.5082	69.3300	57.9439
0.17	90	67.4059	69.1260	59.0078
0.18	105	67.3117	68.9530	59.8346
0.19	120	67.2270	68.8050	60.4999
0.20	150	67.1526	68.5630	61.5108
0.21	180	67.0860	68.3710	62.2518
0.22	240	67.0279	68.0850	63.2798
0.23	240	66.9798	68.0850	63.2798
0.24	300	66.9401	67.8760	63.9764
0.25	360	66.9077	67.7130	64.4920
0.26	480	66.8855	67.4680	65.2275
0.27	600	66.8704	67.2900	65.7361
0.28	720	66.8629	67.1570	66.1066
0.29	780	66.8558	67.1020	66.2532
0.30	780	66.8474	67.1020	66.2532
0.31	780	66.8389	67.1020	66.2532
0.32	780	66.8304	67.1020	66.2532
0.33	780	66.8219	67.1020	66.2532
0.34	780	66.8134	67.1020	66.2532
0.35	780	66.8049	67.1020	66.2532
0.36	780	66.7964	67.1020	66.2532
0.37	780	66.7879	67.1020	66.2532
0.38	780	66.7795	67.1020	66.2532
0.39	780	66.7710	67.1020	66.2532
0.40	780	66.7625	67.1020	66.2532
0.41	780	66.7540	67.1020	66.2532
0.42	780	66.7455	67.1020	66.2532
0.43	780	66.7370	67.1020	66.2532
0.44	780	66.7285	67.1020	66.2532
0.45	780	66.7200	67.1020	66.2532
0.46	780	66.7116	67.1020	66.2532
0.47	780	66.7031	67.1020	66.2532
0.48	780	66.6946	67.1020	66.2532
0.49	780	66.6861	67.1020	66.2532
0.50	780	66.6776	67.1020	66.2532
0.51	780	66.6691	67.1020	66.2532
0.52	780	66.6606	67.1020	66.2532
0.53	780	66.6521	67.1020	66.2532
0.54	780	66.6436	67.1020	66.2532
0.55	780	66.6352	67.1020	66.2532
0.56	780	66.6267	67.1020	66.2532
0.57	780	66.6182	67.1020	66.2532
0.58	780	66.6097	67.1020	66.2532
0.59	780	66.6012	67.1020	66.2532
0.60	780	66.5927	67.1020	66.2532
0.61	780	66.5842	67.1020	66.2532
0.62	780	66.5757	67.1020	66.2532
0.63	780	66.5673	67.1020	66.2532
0.64	780	66.5588	67.1020	66.2532
0.65	780	66.5503	67.1020	66.2532
0.66	780	66.5418	67.1020	66.2532
0.67	780	66.5333	67.1020	66.2532
0.68	780	66.5248	67.1020	66.2532
0.69	780	66.5163	67.1020	66.2532
0.70	780	66.5078	67.1020	66.2532
0.71	780	66.4994	67.1020	66.2532
0.72	780	66.4909	67.1020	66.2532
0.73	780	66.4824	67.1020	66.2532
0.74	780	66.4739	67.1020	66.2532
0.75	780	66.4654	67.1020	66.2532
0.76	780	66.4569	67.1020	66.2532
0.77	780	66.4484	67.1020	66.2532
0.78	780	66.4399	67.1020	66.2532
0.79	780	66.4314	67.1020	66.2532
0.80	780	66.4230	67.1020	66.2532
0.81	780	66.4145	67.1020	66.2532
0.82	780	66.4060	67.1020	66.2532
0.83	780	66.3975	67.1020	66.2532
0.84	780	66.3890	67.1020	66.2532
0.85	780	66.3805	67.1020	66.2532
0.86	780	66.3720	67.1020	66.2532
0.87	780	66.3635	67.1020	66.2532
0.88	780	66.3551	67.1020	66.2532
0.89	780	66.3466	67.1020	66.2532
0.90	780	66.3381	67.1020	66.2532
0.91	780	66.3296	67.1020	66.2532
0.92	780	66.3211	67.1020	66.2532
0.93	780	66.3126	67.1020	66.2532
0.94	780	66.3041	67.1020	66.2532
0.95	780	66.2956	67.1020	66.2532
0.96	780	66.2872	67.1020	66.2532
0.97	780	66.2787	67.1020	66.2532
0.98	780	66.2702	67.1020	66.2532
0.99	780	66.2617	67.1020	66.2532
1.00	780	66.2532	67.1020	66.2532

Tabela IV.4: Óptimos de Pareto para a recirculação da fase orgânica (Razão de reciclagem =0.50; holdup=0.40.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	10	69.6740	69.6740	43.7280
0.01	15	69.4559	69.6660	48.6565
0.02	15	69.2458	69.6660	48.6565
0.03	15	69.0357	69.6660	48.6565
0.04	20	68.8388	69.5550	51.6510
0.05	20	68.6598	69.5550	51.6510
0.06	25	68.4815	69.4250	53.7000
0.07	25	68.3243	69.4250	53.7000
0.08	30	68.1706	69.2980	55.2050
0.09	30	68.0296	69.2980	55.2050
0.10	35	67.8976	69.1790	56.3650
0.11	40	67.7748	69.0700	57.2950
0.12	45	67.6608	68.9700	58.0600
0.13	45	67.5517	68.9700	58.0600
0.14	60	67.4588	68.7170	59.7300
0.15	60	67.3690	68.7170	59.7300
0.16	75	67.2895	68.5170	60.8450
0.17	90	67.2177	68.3560	61.6600
0.18	105	67.1516	68.2210	62.2800
0.19	120	67.0947	68.1080	62.7750
0.20	150	67.0440	67.9250	63.5200
0.21	180	67.0012	67.7830	64.0600
0.22	180	66.9639	67.7830	64.0600
0.23	240	66.9352	67.5730	64.8000
0.24	300	66.9118	67.4240	65.2900
0.25	360	66.8955	67.3090	65.6550
0.26	480	66.8858	67.1390	66.1650
0.27	600	66.8807	67.0160	66.5150
0.28	720	66.8815	66.9210	66.7800
0.29	780	66.8829	66.8820	66.8850
0.30	780	66.8829	66.8820	66.8850
0.31	780	66.8829	66.8820	66.8850
0.32	780	66.8830	66.8820	66.8850
0.33	780	66.8830	66.8820	66.8850
0.34	780	66.8830	66.8820	66.8850
0.35	780	66.8831	66.8820	66.8850
0.36	780	66.8831	66.8820	66.8850
0.37	780	66.8831	66.8820	66.8850
0.38	780	66.8831	66.8820	66.8850
0.39	780	66.8832	66.8820	66.8850
0.40	780	66.8832	66.8820	66.8850
0.41	780	66.8832	66.8820	66.8850
0.42	780	66.8833	66.8820	66.8850
0.43	780	66.8833	66.8820	66.8850
0.44	780	66.8833	66.8820	66.8850
0.45	780	66.8834	66.8820	66.8850
0.46	780	66.8834	66.8820	66.8850
0.47	780	66.8834	66.8820	66.8850
0.48	780	66.8834	66.8820	66.8850
0.49	780	66.8835	66.8820	66.8850
0.50	780	66.8835	66.8820	66.8850
0.51	780	66.8835	66.8820	66.8850
0.52	780	66.8836	66.8820	66.8850
0.53	780	66.8836	66.8820	66.8850
0.54	780	66.8836	66.8820	66.8850
0.55	780	66.8837	66.8820	66.8850
0.56	780	66.8837	66.8820	66.8850
0.57	780	66.8837	66.8820	66.8850
0.58	780	66.8837	66.8820	66.8850
0.59	780	66.8838	66.8820	66.8850
0.60	780	66.8838	66.8820	66.8850
0.61	780	66.8838	66.8820	66.8850
0.62	780	66.8839	66.8820	66.8850
0.63	780	66.8839	66.8820	66.8850
0.64	780	66.8839	66.8820	66.8850
0.65	780	66.8840	66.8820	66.8850
0.66	780	66.8840	66.8820	66.8850
0.67	780	66.8840	66.8820	66.8850
0.68	780	66.8840	66.8820	66.8850
0.69	780	66.8841	66.8820	66.8850
0.70	780	66.8841	66.8820	66.8850
0.71	780	66.8841	66.8820	66.8850
0.72	780	66.8842	66.8820	66.8850
0.73	780	66.8842	66.8820	66.8850
0.74	780	66.8842	66.8820	66.8850
0.75	780	66.8843	66.8820	66.8850
0.76	780	66.8843	66.8820	66.8850
0.77	780	66.8843	66.8820	66.8850
0.78	780	66.8843	66.8820	66.8850
0.79	780	66.8844	66.8820	66.8850
0.80	780	66.8844	66.8820	66.8850
0.81	780	66.8844	66.8820	66.8850
0.82	780	66.8845	66.8820	66.8850
0.83	780	66.8845	66.8820	66.8850
0.84	780	66.8845	66.8820	66.8850
0.85	780	66.8846	66.8820	66.8850
0.86	780	66.8846	66.8820	66.8850
0.87	780	66.8846	66.8820	66.8850
0.88	780	66.8846	66.8820	66.8850
0.89	780	66.8847	66.8820	66.8850
0.90	780	66.8847	66.8820	66.8850
0.91	780	66.8847	66.8820	66.8850
0.92	780	66.8848	66.8820	66.8850
0.93	780	66.8848	66.8820	66.8850
0.94	780	66.8848	66.8820	66.8850
0.95	780	66.8849	66.8820	66.8850
0.96	780	66.8849	66.8820	66.8850
0.97	780	66.8849	66.8820	66.8850
0.98	780	66.8849	66.8820	66.8850
0.99	780	66.8850	66.8820	66.8850
1.00	780	66.8850	66.8820	66.8850

Tabela IV.4: Óptimos de Pareto uma unidade, 200 pm e holdup = 0.25 com variação do tempo de residência à custa da variação do volume do misturador.

Alfa	T (s)	FO	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	15	71.1830	71.1830	40.0150
0.01	15	70.8713	71.1830	40.0150
0.02	20	70.5654	71.1170	43.5390
0.03	20	70.2897	71.1170	43.5390
0.04	20	70.0139	71.1170	43.5390
0.05	25	69.7533	71.0000	46.0650
0.06	25	69.5039	71.0000	46.0650
0.07	30	69.2665	70.8680	47.9900
0.08	30	69.0378	70.8680	47.9900
0.09	35	68.8255	70.7350	49.5180
0.10	40	68.6233	70.6070	50.7700
0.11	45	68.4327	70.4860	51.8200
0.12	45	68.2461	70.4860	51.8200
0.13	60	68.0852	70.1630	54.1800
0.14	60	67.9254	70.1630	54.1800
0.15	75	67.7841	69.8950	55.8220
0.16	90	67.6490	69.6680	57.0490
0.17	105	67.5261	69.4750	58.0110
0.18	105	67.4115	69.4750	58.0110
0.19	120	67.3080	69.3060	58.7900
0.20	150	67.2192	69.0270	59.9880
0.21	180	67.1387	68.8040	60.8740
0.22	240	67.0671	68.4630	62.1180
0.23	300	67.0058	68.2110	62.9710
0.24	360	66.9548	68.0120	63.6070
0.25	480	66.9128	67.7120	64.5150
0.26	600	66.8827	67.4960	65.1370
0.27	720	66.8626	67.3370	65.5800
0.28	780	66.8481	67.2740	65.7530
0.29	780	66.8329	67.2740	65.7530
0.30	780	66.8177	67.2740	65.7530
0.31	780	66.8025	67.2740	65.7530
0.32	780	66.7873	67.2740	65.7530
0.33	780	66.7721	67.2740	65.7530
0.34	780	66.7569	67.2740	65.7530
0.35	780	66.7417	67.2740	65.7530
0.36	780	66.7264	67.2740	65.7530
0.37	780	66.7112	67.2740	65.7530
0.38	780	66.6960	67.2740	65.7530
0.39	780	66.6808	67.2740	65.7530
0.40	780	66.6656	67.2740	65.7530
0.41	780	66.6504	67.2740	65.7530
0.42	780	66.6352	67.2740	65.7530
0.43	780	66.6200	67.2740	65.7530
0.44	780	66.6048	67.2740	65.7530
0.45	780	66.5896	67.2740	65.7530
0.46	780	66.5743	67.2740	65.7530
0.47	780	66.5591	67.2740	65.7530
0.48	780	66.5439	67.2740	65.7530
0.49	780	66.5287	67.2740	65.7530
0.50	780	66.5135	67.2740	65.7530
0.51	780	66.4983	67.2740	65.7530
0.52	780	66.4831	67.2740	65.7530
0.53	780	66.4679	67.2740	65.7530
0.54	780	66.4527	67.2740	65.7530
0.55	780	66.4375	67.2740	65.7530
0.56	780	66.4222	67.2740	65.7530
0.57	780	66.4070	67.2740	65.7530
0.58	780	66.3918	67.2740	65.7530
0.59	780	66.3766	67.2740	65.7530
0.60	780	66.3614	67.2740	65.7530
0.61	780	66.3462	67.2740	65.7530
0.62	780	66.3310	67.2740	65.7530
0.63	780	66.3158	67.2740	65.7530
0.64	780	66.3006	67.2740	65.7530
0.65	780	66.2854	67.2740	65.7530
0.66	780	66.2701	67.2740	65.7530
0.67	780	66.2549	67.2740	65.7530
0.68	780	66.2397	67.2740	65.7530
0.69	780	66.2245	67.2740	65.7530
0.70	780	66.2093	67.2740	65.7530
0.71	780	66.1941	67.2740	65.7530
0.72	780	66.1789	67.2740	65.7530
0.73	780	66.1637	67.2740	65.7530
0.74	780	66.1485	67.2740	65.7530
0.75	780	66.1333	67.2740	65.7530
0.76	780	66.1180	67.2740	65.7530
0.77	780	66.1028	67.2740	65.7530
0.78	780	66.0876	67.2740	65.7530
0.79	780	66.0724	67.2740	65.7530
0.80	780	66.0572	67.2740	65.7530
0.81	780	66.0420	67.2740	65.7530
0.82	780	66.0268	67.2740	65.7530
0.83	780	66.0116	67.2740	65.7530
0.84	780	65.9964	67.2740	65.7530
0.85	780	65.9812	67.2740	65.7530
0.86	780	65.9659	67.2740	65.7530
0.87	780	65.9507	67.2740	65.7530
0.88	780	65.9355	67.2740	65.7530
0.89	780	65.9203	67.2740	65.7530
0.90	780	65.9051	67.2740	65.7530
0.91	780	65.8899	67.2740	65.7530
0.92	780	65.8747	67.2740	65.7530
0.93	780	65.8595	67.2740	65.7530
0.94	780	65.8443	67.2740	65.7530
0.95	780	65.8291	67.2740	65.7530
0.96	780	65.8138	67.2740	65.7530
0.97	780	65.7986	67.2740	65.7530
0.98	780	65.7834	67.2740	65.7530
0.99	780	65.7682	67.2740	65.7530
1.00	780	65.7530	67.2740	65.7530

Apêndice V: Tabela com óptimos de Pareto relativos à extracção em duas unidades em contra-corrente, a 200 rpm e com 0.25 de holdup. T1 e T2 representam, respectivamente, os tempos de residência na 1ª e 2ª unidade de extracção, F.O. é a função objectivo, P Zn e R Zn a pureza e a recuperação em Zinco, respectivamente.

Tabela V.1: Óptimos de Pareto para duas unidades em contracorrente (200 rpm e 0.25 de holdup).

Alfa	T1 (s)	T2 (s)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	10	10	70.0970	70.097	55.144
0.01	13	13	69.9753	70.088	58.813
0.02	15	15	69.8639	70.033	61.58
0.03	15	15	69.7794	70.033	61.58
0.04	17	17	69.7108	69.959	63.753
0.05	20	20	69.6579	69.876	65.513
0.06	23	23	69.6219	69.791	66.973
0.07	23	23	69.5937	69.791	66.973
0.08	30	30	69.5992	69.548	70.188
0.09	38	38	69.6059	69.333	72.365
0.10	38	38	69.6362	69.333	72.365
0.11	45	45	69.6761	69.147	73.957
0.12	53	53	69.7279	68.984	75.183
0.13	60	60	69.7930	68.841	76.164
0.14	75	75	69.8674	68.601	77.647
0.15	75	75	69.9579	68.601	77.647
0.16	90	90	70.0585	68.407	78.729
0.17	120	120	70.1684	68.109	80.223
0.18	120	120	70.2895	68.109	80.223
0.19	150	150	70.4215	67.888	81.222
0.20	180	180	70.5614	67.715	81.947
0.21	240	240	70.7126	67.461	82.945
0.22	300	300	70.8727	67.279	83.614
0.23	360	360	71.0404	67.138	84.105
0.24	390	390	71.2140	67.079	84.308
0.25	390	390	71.3863	67.079	84.308
0.26	390	390	71.5585	67.079	84.308
0.27	390	390	71.7308	67.079	84.308
0.28	390	390	71.9031	67.079	84.308
0.29	390	390	72.0754	67.079	84.308
0.30	390	390	72.2477	67.079	84.308
0.31	390	390	72.4200	67.079	84.308
0.32	390	390	72.5923	67.079	84.308
0.33	390	390	72.7646	67.079	84.308
0.34	390	390	72.9369	67.079	84.308
0.35	390	390	73.1092	67.079	84.308
0.36	390	390	73.2814	67.079	84.308
0.37	390	390	73.4537	67.079	84.308
0.38	390	390	73.6260	67.079	84.308
0.39	390	390	73.7983	67.079	84.308
0.40	390	390	73.9706	67.079	84.308
0.41	390	390	74.1429	67.079	84.308
0.42	390	390	74.3152	67.079	84.308
0.43	390	390	74.4875	67.079	84.308
0.44	390	390	74.6598	67.079	84.308
0.45	390	390	74.8321	67.079	84.308
0.46	390	390	75.0043	67.079	84.308
0.47	390	390	75.1766	67.079	84.308
0.48	390	390	75.3489	67.079	84.308
0.49	390	390	75.5212	67.079	84.308
0.50	390	390	75.6935	67.079	84.308
0.51	390	390	75.8658	67.079	84.308
0.52	390	390	76.0381	67.079	84.308
0.53	390	390	76.2104	67.079	84.308
0.54	390	390	76.3827	67.079	84.308
0.55	390	390	76.5550	67.079	84.308
0.56	390	390	76.7272	67.079	84.308

Tabela V.1 (Cont.)

Alfa	T1 (s)	T2 (s)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.57	390	390	76.8995	67.079	84.308
0.58	390	390	77.0718	67.079	84.308
0.59	390	390	77.2441	67.079	84.308
0.60	390	390	77.4164	67.079	84.308
0.61	390	390	77.5887	67.079	84.308
0.62	390	390	77.7610	67.079	84.308
0.63	390	390	77.9333	67.079	84.308
0.64	390	390	78.1056	67.079	84.308
0.65	390	390	78.2779	67.079	84.308
0.66	390	390	78.4501	67.079	84.308
0.67	390	390	78.6224	67.079	84.308
0.68	390	390	78.7947	67.079	84.308
0.69	390	390	78.9670	67.079	84.308
0.70	390	390	79.1393	67.079	84.308
0.71	390	390	79.3116	67.079	84.308
0.72	390	390	79.4839	67.079	84.308
0.73	390	390	79.6562	67.079	84.308
0.74	390	390	79.8285	67.079	84.308
0.75	390	390	80.0008	67.079	84.308
0.76	390	390	80.1730	67.079	84.308
0.77	390	390	80.3453	67.079	84.308
0.78	390	390	80.5176	67.079	84.308
0.79	390	390	80.6899	67.079	84.308
0.80	390	390	80.8622	67.079	84.308
0.81	390	390	81.0345	67.079	84.308
0.82	390	390	81.2068	67.079	84.308
0.83	390	390	81.3791	67.079	84.308
0.84	390	390	81.5514	67.079	84.308
0.85	390	390	81.7237	67.079	84.308
0.86	390	390	81.8959	67.079	84.308
0.87	390	390	82.0682	67.079	84.308
0.88	390	390	82.2405	67.079	84.308
0.89	390	390	82.4128	67.079	84.308
0.90	390	390	82.5851	67.079	84.308
0.91	390	390	82.7574	67.079	84.308
0.92	390	390	82.9297	67.079	84.308
0.93	390	390	83.1020	67.079	84.308
0.94	390	390	83.2743	67.079	84.308
0.95	390	390	83.4466	67.079	84.308
0.96	390	390	83.6188	67.079	84.308
0.97	390	390	83.7911	67.079	84.308
0.98	390	390	83.9634	67.079	84.308
0.99	390	390	84.1357	67.079	84.308
1.00	390	390	84.3080	67.079	84.308

Apêndice VI: Tabela com óptimos de Pareto relativos à extracção em três unidades em contra-corrente, a 200 rpm e com 0.25 de holdup. T1, T2 e T32 representam, respectivamente, os tempos de residência na 1ª, 2ª e 3ª unidade de extracção, F.O. é a função objectivo, P Zn e R Zn a pureza e a recuperação em Zinco, respectivamente.

Tabela VI.1: Óptimos de Pareto para três unidades em contracorrente (200 rpm e 0.25 de holdup).

Alfa	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	8	8	8	69.3650	69.3650	65.0460
0.01	10	10	10	69.3411	69.3520	68.2580
0.02	12	12	12	69.3370	69.3080	70.7580
0.03	13	13	13	69.3546	69.2490	72.7680
0.04	15	15	15	69.3922	69.1830	74.4140
0.05	15	15	15	69.4446	69.1830	74.4140
0.06	20	20	20	69.5173	68.9770	77.9820
0.07	20	20	20	69.6074	68.9770	77.9820
0.08	25	25	25	69.7100	68.7860	80.3360
0.09	25	25	25	69.8255	68.7860	80.3360
0.10	30	30	30	69.9573	68.6170	82.0200
0.11	35	35	35	70.1002	68.4700	83.2900
0.12	40	40	40	70.2528	68.3380	84.2950
0.13	50	50	50	70.4132	68.1170	85.7800
0.14	50	50	50	70.5898	68.1170	85.7800
0.15	60	60	60	70.7730	67.9380	86.8380
0.16	60	60	60	70.9620	67.9380	86.8380
0.17	80	80	80	71.1655	67.6630	88.2660
0.18	100	100	100	71.3732	67.4600	89.2000
0.19	100	100	100	71.5906	67.4600	89.2000
0.20	120	120	120	71.8148	67.3020	89.8660
0.21	160	160	160	72.0460	67.0700	90.7650
0.22	200	200	200	72.2839	66.9060	91.3510
0.23	240	240	240	72.5287	66.7810	91.7710
0.24	260	260	260	72.7804	66.7300	91.9400
0.25	260	260	260	73.0325	66.7300	91.9400
0.26	260	260	260	73.2846	66.7300	91.9400
0.27	260	260	260	73.5367	66.7300	91.9400
0.28	260	260	260	73.7888	66.7300	91.9400
0.29	260	260	260	74.0409	66.7300	91.9400
0.30	260	260	260	74.2930	66.7300	91.9400
0.31	260	260	260	74.5451	66.7300	91.9400
0.32	260	260	260	74.7972	66.7300	91.9400
0.33	260	260	260	75.0493	66.7300	91.9400
0.34	260	260	260	75.3014	66.7300	91.9400
0.35	260	260	260	75.5535	66.7300	91.9400
0.36	260	260	260	75.8056	66.7300	91.9400
0.37	260	260	260	76.0577	66.7300	91.9400
0.38	260	260	260	76.3098	66.7300	91.9400
0.39	260	260	260	76.5619	66.7300	91.9400
0.40	260	260	260	76.8140	66.7300	91.9400
0.41	260	260	260	77.0661	66.7300	91.9400
0.42	260	260	260	77.3182	66.7300	91.9400
0.43	260	260	260	77.5703	66.7300	91.9400
0.44	260	260	260	77.8224	66.7300	91.9400
0.45	260	260	260	78.0745	66.7300	91.9400
0.46	260	260	260	78.3266	66.7300	91.9400
0.47	260	260	260	78.5787	66.7300	91.9400
0.48	260	260	260	78.8308	66.7300	91.9400
0.49	260	260	260	79.0829	66.7300	91.9400
0.50	260	260	260	79.3350	66.7300	91.9400
0.51	260	260	260	79.5871	66.7300	91.9400
0.52	260	260	260	79.8392	66.7300	91.9400
0.53	260	260	260	80.0913	66.7300	91.9400
0.54	260	260	260	80.3434	66.7300	91.9400
0.55	260	260	260	80.5955	66.7300	91.9400
0.56	260	260	260	80.8476	66.7300	91.9400
0.57	260	260	260	81.0997	66.7300	91.9400
0.58	260	260	260	81.3518	66.7300	91.9400
0.59	260	260	260	81.6039	66.7300	91.9400

TabelaVI.1	(Cont.)					
Alfa	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.60	260	260	260	81.8560	66.7300	91.9400
0.61	260	260	260	82.1081	66.7300	91.9400
0.62	260	260	260	82.3602	66.7300	91.9400
0.63	260	260	260	82.6123	66.7300	91.9400
0.64	260	260	260	82.8644	66.7300	91.9400
0.65	260	260	260	83.1165	66.7300	91.9400
0.66	260	260	260	83.3686	66.7300	91.9400
0.67	260	260	260	83.6207	66.7300	91.9400
0.68	260	260	260	83.8728	66.7300	91.9400
0.69	260	260	260	84.1249	66.7300	91.9400
0.70	260	260	260	84.3770	66.7300	91.9400
0.71	260	260	260	84.6291	66.7300	91.9400
0.72	260	260	260	84.8812	66.7300	91.9400
0.73	260	260	260	85.1333	66.7300	91.9400
0.74	260	260	260	85.3854	66.7300	91.9400
0.75	260	260	260	85.6375	66.7300	91.9400
0.76	260	260	260	85.8896	66.7300	91.9400
0.77	260	260	260	86.1417	66.7300	91.9400
0.78	260	260	260	86.3938	66.7300	91.9400
0.79	260	260	260	86.6459	66.7300	91.9400
0.80	260	260	260	86.8980	66.7300	91.9400
0.81	260	260	260	87.1501	66.7300	91.9400
0.82	260	260	260	87.4022	66.7300	91.9400
0.83	260	260	260	87.6543	66.7300	91.9400
0.84	260	260	260	87.9064	66.7300	91.9400
0.85	260	260	260	88.1585	66.7300	91.9400
0.86	260	260	260	88.4106	66.7300	91.9400
0.87	260	260	260	88.6627	66.7300	91.9400
0.88	260	260	260	88.9148	66.7300	91.9400
0.89	260	260	260	89.1669	66.7300	91.9400
0.90	260	260	260	89.4190	66.7300	91.9400
0.91	260	260	260	89.6711	66.7300	91.9400
0.92	260	260	260	89.9232	66.7300	91.9400
0.93	260	260	260	90.1753	66.7300	91.9400
0.94	260	260	260	90.4274	66.7300	91.9400
0.95	260	260	260	90.6795	66.7300	91.9400
0.96	260	260	260	90.9316	66.7300	91.9400
0.97	260	260	260	91.1837	66.7300	91.9400
0.98	260	260	260	91.4358	66.7300	91.9400
0.99	260	260	260	91.6879	66.7300	91.9400
1.00	260	260	260	91.9400	66.7300	91.9400

Apêndice VII: Tabelas com óptimos de Pareto resultantes da optimização sem parametrização de qualquer uma das variáveis de projecto.

Tabela VII.1: Óptimos de Pareto para uma unidade com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.10, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [90, 200], Tempo de Residência (s): [1, 1380].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.100	61	200	75.3315	75.8283	24.0861
0.01	0.100	63	200	74.8658	75.8015	25.8655
0.02	0.100	69	200	74.4420	75.7468	27.3385
0.03	0.100	68	200	73.9781	75.6720	28.6801
0.04	0.100	74	200	73.7727	75.5976	29.7238
0.05	0.100	83	200	73.3082	75.5216	30.6304
0.06	0.100	91	200	72.8499	75.4257	31.6253
0.07	0.100	97	200	72.3980	75.3962	31.9071
0.08	0.100	102	200	71.9526	75.3866	31.9965
0.09	0.100	115	200	71.5139	75.3772	32.0838
0.10	0.100	130	200	71.0820	75.3315	32.5089
0.11	0.100	145	200	70.6569	75.3071	32.7017
0.12	0.100	169	200	70.2391	75.2129	33.4266
0.13	0.100	198	200	69.8283	75.1109	34.1313
0.14	0.100	227	200	69.4250	75.0198	34.7062
0.15	0.100	265	200	69.0291	74.9138	35.3256
0.16	0.100	309	200	68.6410	74.7811	36.0411
0.17	0.108	319	200	68.2678	74.3029	38.8025
0.18	0.132	322	200	67.9430	73.2184	43.9111
0.19	0.146	338	200	67.6688	72.4284	47.3778
0.20	0.165	342	200	67.4417	71.5383	51.0554
0.21	0.188	350	200	67.2588	70.7081	54.2829
0.22	0.209	374	200	67.1189	69.7259	57.8758
0.23	0.229	420	200	67.0180	68.8997	60.7182
0.24	0.245	460	200	66.9449	68.1059	63.2682
0.25	0.271	492	200	66.9281	67.2220	66.0463
0.26	0.298	534	200	66.9366	66.3535	68.5961
0.27	0.323	586	200	66.9784	65.3625	71.3475
0.28	0.346	615	200	67.0527	64.5924	73.3793
0.29	0.379	637	200	67.1583	63.5490	75.9948
0.30	0.400	758	200	67.2942	62.8767	77.6018
0.31	0.400	824	200	67.4454	62.6799	78.0525
0.32	0.400	963	200	67.6059	62.3205	78.8373
0.33	0.400	1115	200	67.7761	62.0199	79.4629
0.34	0.400	1380	200	67.9554	61.7837	79.9357
0.35	0.400	1380	200	68.1369	61.7837	79.9357
0.36	0.400	1380	200	68.3184	61.7837	79.9357
0.37	0.400	1380	200	68.4999	61.7837	79.9357
0.38	0.400	1380	200	68.6815	61.7837	79.9357
0.39	0.400	1380	200	68.8630	61.7837	79.9357
0.40	0.400	1380	200	69.0445	61.7837	79.9357
0.41	0.400	1380	200	69.2260	61.7837	79.9357
0.42	0.400	1380	200	69.4075	61.7837	79.9357
0.43	0.400	1380	200	69.5891	61.7837	79.9357
0.44	0.400	1380	200	69.7706	61.7837	79.9357
0.45	0.400	1380	200	69.9521	61.7837	79.9357
0.46	0.400	1380	200	70.1336	61.7837	79.9357
0.47	0.400	1380	200	70.3151	61.7837	79.9357
0.48	0.400	1380	200	70.4967	61.7837	79.9357
0.49	0.400	1380	200	70.6782	61.7837	79.9357
0.50	0.400	1380	200	70.8597	61.7837	79.9357
0.51	0.400	1380	200	71.0412	61.7837	79.9357
0.52	0.400	1380	200	71.2227	61.7837	79.9357
0.53	0.400	1380	200	71.4043	61.7837	79.9357

Tabela VII.1 (Cont.)

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.54	0.400	1380	200	71.5858	61.7837	79.9357
0.55	0.400	1380	200	71.7673	61.7837	79.9357
0.56	0.400	1380	200	71.9488	61.7837	79.9357
0.57	0.400	1380	200	72.1303	61.7837	79.9357
0.58	0.400	1380	200	72.3119	61.7837	79.9357
0.59	0.400	1380	200	72.4934	61.7837	79.9357
0.60	0.400	1380	200	72.6749	61.7837	79.9357
0.61	0.400	1380	200	72.8564	61.7837	79.9357
0.62	0.400	1380	200	73.0379	61.7837	79.9357
0.63	0.400	1380	200	73.2195	61.7837	79.9357
0.64	0.400	1380	200	73.4010	61.7837	79.9357
0.65	0.400	1380	200	73.5825	61.7837	79.9357
0.66	0.400	1380	200	73.7640	61.7837	79.9357
0.67	0.400	1380	200	73.9455	61.7837	79.9357
0.68	0.400	1380	200	74.1271	61.7837	79.9357
0.69	0.400	1380	200	74.3086	61.7837	79.9357
0.70	0.400	1380	200	74.4901	61.7837	79.9357
0.71	0.400	1380	200	74.6716	61.7837	79.9357
0.72	0.400	1380	200	74.8531	61.7837	79.9357
0.73	0.400	1380	200	75.0347	61.7837	79.9357
0.74	0.400	1380	200	75.2162	61.7837	79.9357
0.75	0.400	1380	200	75.3977	61.7837	79.9357
0.76	0.400	1380	200	75.5792	61.7837	79.9357
0.77	0.400	1380	200	75.7607	61.7837	79.9357
0.78	0.400	1380	200	75.9423	61.7837	79.9357
0.79	0.400	1380	200	76.1238	61.7837	79.9357
0.80	0.400	1380	200	76.3053	61.7837	79.9357
0.81	0.400	1380	200	76.4868	61.7837	79.9357
0.82	0.400	1380	200	76.6683	61.7837	79.9357
0.83	0.400	1380	200	76.8499	61.7837	79.9357
0.84	0.400	1380	200	77.0314	61.7837	79.9357
0.85	0.400	1380	200	77.2129	61.7837	79.9357
0.86	0.400	1380	200	77.3944	61.7837	79.9357
0.87	0.400	1380	200	77.5759	61.7837	79.9357
0.88	0.400	1380	200	77.7575	61.7837	79.9357
0.89	0.400	1380	200	77.9390	61.7837	79.9357
0.90	0.400	1380	200	78.1205	61.7837	79.9357
0.91	0.400	1380	200	78.3020	61.7837	79.9357
0.92	0.400	1380	200	78.4835	61.7837	79.9357
0.93	0.400	1380	200	78.6651	61.7837	79.9357
0.94	0.400	1380	200	78.8466	61.7837	79.9357
0.95	0.400	1380	200	79.0281	61.7837	79.9357
0.96	0.400	1380	200	79.2096	61.7837	79.9357
0.97	0.400	1380	200	79.3911	61.7837	79.9357
0.98	0.400	1380	200	79.5727	61.7837	79.9357
0.99	0.400	1380	200	79.7542	61.7837	79.9357
1.00	0.400	1380	200	79.9357	61.7837	79.9357

Tabela VII.2: Óptimos de Pareto para uma unidade com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.10, 0.25], Velocidade de Agitação (rpm): [90, 200], Tempo de Residência (s): [1, 2100].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.1000	45	200	75.6880	75.7350	26.2470
0.01	0.100	48	200	75.2010	75.7250	26.7110
0.02	0.100	52	200	74.6980	75.7000	27.5800
0.03	0.100	62	200	74.2430	75.6730	28.3360
0.04	0.100	71	200	73.7720	75.6280	29.2160
0.05	0.100	75	200	73.3080	75.6200	29.5040
0.06	0.100	83	200	72.8500	75.5770	30.1240
0.07	0.100	92	200	72.3980	75.5400	30.6850
0.08	0.100	102	200	71.9530	75.5000	31.2750
0.09	0.100	134	200	71.4220	75.4301	31.9960
0.10	0.100	138	200	71.0810	75.3600	32.7500
0.11	0.100	165	200	70.6550	75.2900	33.2920
0.12	0.100	185	200	70.2380	75.1560	34.2000
0.13	0.100	197	200	69.8280	75.1150	34.4510
0.14	0.100	231	200	69.4250	75.0090	35.1230
0.15	0.100	264	200	69.0290	74.9160	35.6680
0.16	0.107	321	200	68.6410	74.7770	36.4250
0.17	0.128	402	200	68.2550	74.3860	38.3230
0.18	0.146	486	200	67.9420	73.2460	43.7840
0.19	0.171	553	200	67.6510	72.3060	47.8050
0.20	0.192	629	200	67.4370	71.1980	52.3950
0.21	0.202	711	200	67.2530	70.2610	55.9360
0.22	0.217	853	200	67.1100	69.8670	57.3350
0.23	0.250	915	200	67.0020	69.0380	60.1880
0.24	0.250	1095	200	66.9430	67.8340	64.1220
0.25	0.250	1192	200	66.9130	67.7280	64.4670
0.26	0.250	1575	200	66.8820	67.6200	64.7800
0.27	0.250	1837	200	66.8640	67.1830	66.0030
0.28	0.250	2100	200	66.8570	66.8660	66.8360
0.29	0.250	2100	200	66.8570	66.8630	66.8430
0.30	0.250	2100	200	66.8940	66.8630	66.9720
0.31	0.250	2100	200	66.8950	66.8630	66.9720
0.32	0.250	2100	200	66.8560	66.8610	66.9720
0.33	0.250	2100	200	66.8976	66.8610	66.9720
0.34	0.250	2100	200	66.8987	66.8610	66.9720
0.35	0.250	2100	200	66.8999	66.8610	66.9720
0.36	0.250	2100	200	66.9010	66.8610	66.9720
0.37	0.250	2100	200	66.9021	66.8610	66.9720
0.38	0.250	2100	200	66.9032	66.8610	66.9720
0.39	0.250	2100	200	66.9043	66.8610	66.9720
0.40	0.250	2100	200	66.9054	66.8610	66.9720
0.41	0.250	2100	200	66.9065	66.8610	66.9720
0.42	0.250	2100	200	66.9076	66.8610	66.9720
0.43	0.250	2100	200	66.9087	66.8610	66.9720
0.44	0.250	2100	200	66.9098	66.8610	66.9720
0.45	0.250	2100	200	66.9110	66.8610	66.9720
0.46	0.250	2100	200	66.9121	66.8610	66.9720
0.47	0.250	2100	200	66.9132	66.8610	66.9720
0.48	0.250	2100	200	66.9143	66.8610	66.9720
0.49	0.250	2100	200	66.9154	66.8610	66.9720
0.50	0.250	2100	200	66.9165	66.8610	66.9720
0.51	0.250	2100	200	66.9176	66.8610	66.9720
0.52	0.250	2100	200	66.9187	66.8610	66.9720
0.53	0.250	2100	200	66.9198	66.8610	66.9720
0.54	0.250	2100	200	66.9209	66.8610	66.9720
0.55	0.250	2100	200	66.9221	66.8610	66.9720
0.56	0.250	2100	200	66.9232	66.8610	66.9720

Tabela VII.2: (Cont.)

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.57	0.250	2100	200	66.9243	66.8610	66.9720
0.58	0.250	2100	200	66.9254	66.8610	66.9720
0.59	0.250	2100	200	66.9265	66.8610	66.9720
0.60	0.250	2100	200	66.9276	66.8610	66.9720
0.61	0.250	2100	200	66.9287	66.8610	66.9720
0.62	0.250	2100	200	66.9298	66.8610	66.9720
0.63	0.250	2100	200	66.9309	66.8610	66.9720
0.64	0.250	2100	200	66.9320	66.8610	66.9720
0.65	0.250	2100	200	66.9332	66.8610	66.9720
0.66	0.250	2100	200	66.9343	66.8610	66.9720
0.67	0.250	2100	200	66.9354	66.8610	66.9720
0.68	0.250	2100	200	66.9365	66.8610	66.9720
0.69	0.250	2100	200	66.9376	66.8610	66.9720
0.70	0.250	2100	200	66.9387	66.8610	66.9720
0.71	0.250	2100	200	66.9398	66.8610	66.9720
0.72	0.250	2100	200	66.9409	66.8610	66.9720
0.73	0.250	2100	200	66.9420	66.8610	66.9720
0.74	0.250	2100	200	66.9431	66.8610	66.9720
0.75	0.250	2100	200	66.9443	66.8610	66.9720
0.76	0.250	2100	200	66.9454	66.8610	66.9720
0.77	0.250	2100	200	66.9465	66.8610	66.9720
0.78	0.250	2100	200	66.9476	66.8610	66.9720
0.79	0.250	2100	200	66.9487	66.8610	66.9720
0.80	0.250	2100	200	66.9498	66.8610	66.9720
0.81	0.250	2100	200	66.9509	66.8610	66.9720
0.82	0.250	2100	200	66.9520	66.8610	66.9720
0.83	0.250	2100	200	66.9531	66.8610	66.9720
0.84	0.250	2100	200	66.9542	66.8610	66.9720
0.85	0.250	2100	200	66.9554	66.8610	66.9720
0.86	0.250	2100	200	66.9565	66.8610	66.9720
0.87	0.250	2100	200	66.9576	66.8610	66.9720
0.88	0.250	2100	200	66.9587	66.8610	66.9720
0.89	0.250	2100	200	66.9598	66.8610	66.9720
0.90	0.250	2100	200	66.9609	66.8610	66.9720
0.91	0.250	2100	200	66.9620	66.8610	66.9720
0.92	0.250	2100	200	66.9631	66.8610	66.9720
0.93	0.250	2100	200	66.9642	66.8610	66.9720
0.94	0.250	2100	200	66.9653	66.8610	66.9720
0.95	0.250	2100	200	66.9665	66.8610	66.9720
0.96	0.250	2100	200	66.9676	66.8610	66.9720
0.97	0.250	2100	200	66.9687	66.8610	66.9720
0.98	0.250	2100	200	66.9698	66.8610	66.9720
0.99	0.250	2100	200	66.9709	66.8610	66.9720
1.00	0.250	2100	200	66.9720	66.8610	66.9720

Tabela VII.3: Óptimos de Pareto para uma unidade com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	55	300	77.9168	77.9168	15.9531
0.01	0.050	58	300	77.2983	77.9155	16.1928
0.02	0.050	62	300	76.6823	77.9110	16.4744
0.03	0.050	70	300	75.4588	77.8932	17.0325
0.04	0.050	74	300	74.8515	77.8825	17.2609
0.05	0.050	82	300	74.2474	77.8566	17.7044
0.06	0.050	89	300	73.6470	77.8334	18.0278
0.07	0.050	96	300	73.0504	77.8071	18.3480
0.08	0.050	104	300	72.4579	77.7727	18.7191
0.09	0.050	114	300	71.8698	77.7312	19.1173
0.10	0.050	130	300	71.2869	77.6685	19.6538
0.11	0.050	146	300	70.7095	77.6036	20.1526
0.12	0.050	152	300	70.1388	77.4991	20.8811
0.13	0.058	160	300	69.5825	77.0014	24.0094
0.14	0.075	181	300	69.0847	76.0797	29.4464
0.15	0.094	185	300	68.6495	75.1236	34.6606
0.16	0.112	187	300	68.2721	74.2310	39.1785
0.17	0.131	196	300	67.9483	73.3347	43.4103
0.18	0.151	200	300	67.6746	72.4316	47.3948
0.19	0.172	205	300	67.4479	71.5397	51.0806
0.20	0.193	215	300	67.2654	70.6633	54.4827
0.21	0.214	218	300	67.1250	69.7631	57.7721
0.22	0.237	221	300	67.0246	68.8810	60.8094
0.23	0.260	224	300	66.9621	68.0099	63.6442
0.24	0.283	228	300	66.9349	67.2522	65.9829
0.25	0.309	231	300	66.9440	66.3678	68.5840
0.26	0.336	234	300	66.9870	65.3886	71.3086
0.27	0.363	234	300	67.0616	64.4926	73.6674
0.28	0.386	242	300	67.1672	63.7382	75.5624
0.29	0.400	252	300	67.2998	63.0719	77.1649
0.30	0.400	383	300	67.4466	62.6539	78.1142
0.31	0.400	430	300	67.6048	62.3735	78.7215
0.32	0.400	500	300	67.8225	61.9778	79.6926
0.33	0.400	500	300	67.9499	61.9778	79.6926
0.34	0.400	500	300	68.0008	61.9778	79.6926
0.35	0.400	500	300	68.1780	61.9778	79.6926
0.36	0.400	500	300	68.3551	61.9778	79.6926
0.37	0.400	500	300	68.5323	61.9778	79.6926
0.38	0.400	500	300	68.7094	61.9778	79.6926
0.39	0.400	500	300	68.8866	61.9778	79.6926
0.40	0.400	500	300	69.0637	61.9778	79.6926
0.41	0.400	500	300	69.2409	61.9778	79.6926
0.42	0.400	500	300	69.4180	61.9778	79.6926
0.43	0.400	500	300	69.5952	61.9778	79.6926
0.44	0.400	500	300	69.7723	61.9778	79.6926
0.45	0.400	500	300	69.9495	61.9778	79.6926
0.46	0.400	500	300	70.1266	61.9778	79.6926
0.47	0.400	500	300	70.3038	61.9778	79.6926
0.48	0.400	500	300	70.4809	61.9778	79.6926
0.49	0.400	500	300	70.6581	61.9778	79.6926
0.50	0.400	500	300	70.8352	61.9778	79.6926
0.51	0.400	500	300	71.0123	61.9778	79.6926
0.52	0.400	500	300	71.1895	61.9778	79.6926
0.53	0.400	500	300	71.3666	61.9778	79.6926
0.54	0.400	500	300	71.5438	61.9778	79.6926
0.55	0.400	500	300	71.7209	61.9778	79.6926
0.56	0.400	500	300	71.8981	61.9778	79.6926

Tabela VII.3 (Cont.)

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.57	0.400	500	300	72.0752	61.9778	79.6926
0.58	0.400	500	300	72.2524	61.9778	79.6926
0.59	0.400	500	300	72.4295	61.9778	79.6926
0.60	0.400	500	300	72.6067	61.9778	79.6926
0.61	0.400	500	300	72.7838	61.9778	79.6926
0.62	0.400	500	300	72.9610	61.9778	79.6926
0.63	0.400	500	300	73.1381	61.9778	79.6926
0.64	0.400	500	300	73.3153	61.9778	79.6926
0.65	0.400	500	300	73.4924	61.9778	79.6926
0.66	0.400	500	300	73.6696	61.9778	79.6926
0.67	0.400	500	300	73.8467	61.9778	79.6926
0.68	0.400	500	300	74.0239	61.9778	79.6926
0.69	0.400	500	300	74.2010	61.9778	79.6926
0.70	0.400	500	300	74.3782	61.9778	79.6926
0.71	0.400	500	300	74.5553	61.9778	79.6926
0.72	0.400	500	300	74.7325	61.9778	79.6926
0.73	0.400	500	300	74.9096	61.9778	79.6926
0.74	0.400	500	300	75.0868	61.9778	79.6926
0.75	0.400	500	300	75.2639	61.9778	79.6926
0.76	0.400	500	300	75.4410	61.9778	79.6926
0.77	0.400	500	300	75.6182	61.9778	79.6926
0.78	0.400	500	300	75.7953	61.9778	79.6926
0.79	0.400	500	300	75.9725	61.9778	79.6926
0.80	0.400	500	300	76.1496	61.9778	79.6926
0.81	0.400	500	300	76.3268	61.9778	79.6926
0.82	0.400	500	300	76.5039	61.9778	79.6926
0.83	0.400	500	300	76.6811	61.9778	79.6926
0.84	0.400	500	300	76.8582	61.9778	79.6926
0.85	0.400	500	300	77.0354	61.9778	79.6926
0.86	0.400	500	300	77.2125	61.9778	79.6926
0.87	0.400	500	300	77.3897	61.9778	79.6926
0.88	0.400	500	300	77.5668	61.9778	79.6926
0.89	0.400	500	300	77.7440	61.9778	79.6926
0.90	0.400	500	300	77.9211	61.9778	79.6926
0.91	0.400	500	300	78.0983	61.9778	79.6926
0.92	0.400	500	300	78.2754	61.9778	79.6926
0.93	0.400	500	300	78.4526	61.9778	79.6926
0.94	0.400	500	300	78.6297	61.9778	79.6926
0.95	0.400	500	300	78.8069	61.9778	79.6926
0.96	0.400	500	300	78.9840	61.9778	79.6926
0.97	0.400	500	300	79.1612	61.9778	79.6926
0.98	0.400	500	300	79.3383	61.9778	79.6926
0.99	0.400	500	300	79.5155	61.9778	79.6926
1.00	0.400	500	300	79.6926	61.9778	79.6926

Tabela VII.4: Óptimos de Pareto para uma unidade com uma razão de recirculação da fase aquosa de 0.50 e com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	85	300	77.9688	77.9688	15.3608
0.01	0.050	90	300	77.3440	77.9675	15.6163
0.02	0.050	95	298	76.7218	77.9634	15.8865
0.03	0.050	102	300	76.1025	77.9560	16.1728
0.04	0.050	108	300	75.4862	77.9449	16.4776
0.05	0.050	116	300	74.8732	77.9295	16.8038
0.06	0.050	125	300	74.2638	77.9091	17.1541
0.07	0.050	136	300	73.6582	77.8827	17.5328
0.08	0.050	148	300	73.0569	77.8494	17.9435
0.09	0.050	166	300	72.4602	77.7966	18.5031
0.10	0.050	178	300	71.8686	77.7464	18.9686
0.11	0.050	182	300	71.2758	77.7568	18.8385
0.12	0.050	248	290	70.7044	77.5804	20.2803
0.13	0.050	256	300	70.1345	77.4412	21.2363
0.14	0.057	261	300	69.5790	77.0279	23.8215
0.15	0.076	265	300	69.0770	76.0777	29.4066
0.16	0.094	270	300	68.6406	75.1469	34.4824
0.17	0.113	285	300	68.2640	74.2205	39.1822
0.18	0.130	288	300	67.9404	73.3267	43.4030
0.19	0.152	289	300	67.6644	72.4141	47.4157
0.20	0.172	290	300	67.4370	71.5267	51.0782
0.21	0.192	292	300	67.2543	70.6459	54.4953
0.22	0.214	296	300	67.1137	69.7669	57.7068
0.23	0.236	298	295	67.0131	68.8838	60.7504
0.24	0.260	307	300	66.9502	68.0015	63.6211
0.25	0.283	326	300	66.9241	67.1255	66.3201
0.26	0.308	340	300	66.9332	66.2578	68.8554
0.27	0.333	356	300	66.9757	65.3829	71.2821
0.28	0.360	427	288	67.0506	64.5008	73.6072
0.29	0.385	474	300	67.1576	63.6262	75.8034
0.30	0.400	488	300	67.2924	62.9747	77.3670
0.31	0.400	489	300	67.4429	62.6540	78.1020
0.32	0.400	500	300	67.6033	62.2050	79.0745
0.33	0.400	500	300	67.7719	62.2050	79.0745
0.34	0.400	500	300	67.9406	62.2050	79.0745
0.35	0.400	500	300	68.1093	62.2050	79.0745
0.36	0.400	500	300	68.2780	62.2050	79.0745
0.37	0.400	500	300	68.4467	62.2050	79.0745
0.38	0.400	500	300	68.6154	62.2050	79.0745
0.39	0.400	500	300	68.7841	62.2050	79.0745
0.40	0.400	500	300	68.9528	62.2050	79.0745
0.41	0.400	500	300	69.1215	62.2050	79.0745
0.42	0.400	500	300	69.2902	62.2050	79.0745
0.43	0.400	500	300	69.4589	62.2050	79.0745
0.44	0.400	500	300	69.6276	62.2050	79.0745
0.45	0.400	500	300	69.7963	62.2050	79.0745
0.46	0.400	500	300	69.9650	62.2050	79.0745
0.47	0.400	500	300	70.1337	62.2050	79.0745
0.48	0.400	500	300	70.3024	62.2050	79.0745
0.49	0.400	500	300	70.4711	62.2050	79.0745
0.50	0.400	500	300	70.6398	62.2050	79.0745
0.51	0.400	500	300	70.8084	62.2050	79.0745
0.52	0.400	500	300	70.9771	62.2050	79.0745
0.53	0.400	500	300	71.1458	62.2050	79.0745
0.54	0.400	500	300	71.3145	62.2050	79.0745
0.55	0.400	500	300	71.4832	62.2050	79.0745

Tabela VII.4	(Cont.)					
Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.56	0.400	500	300	71.6519	62.2050	79.0745
0.57	0.400	500	300	71.8206	62.2050	79.0745
0.58	0.400	500	300	71.9893	62.2050	79.0745
0.59	0.400	500	300	72.1580	62.2050	79.0745
0.60	0.400	500	300	72.3267	62.2050	79.0745
0.61	0.400	500	300	72.4954	62.2050	79.0745
0.62	0.400	500	300	72.6641	62.2050	79.0745
0.63	0.400	500	300	72.8328	62.2050	79.0745
0.64	0.400	500	300	73.0015	62.2050	79.0745
0.65	0.400	500	300	73.1702	62.2050	79.0745
0.66	0.400	500	297	73.3389	62.2050	79.0745
0.67	0.400	500	300	73.5076	62.2050	79.0745
0.68	0.400	500	300	73.6763	62.2050	79.0745
0.69	0.400	500	300	73.8450	62.2050	79.0745
0.70	0.400	500	300	74.0137	62.2050	79.0745
0.71	0.400	500	300	74.1823	62.2050	79.0745
0.72	0.400	500	300	74.3510	62.2050	79.0745
0.73	0.400	500	300	74.5197	62.2050	79.0745
0.74	0.400	500	300	74.6884	62.2050	79.0745
0.75	0.400	500	294	74.8571	62.2050	79.0745
0.76	0.400	500	300	75.0258	62.2050	79.0745
0.77	0.400	500	300	75.1945	62.2050	79.0745
0.78	0.400	500	300	75.3632	62.2050	79.0745
0.79	0.400	500	300	75.5319	62.2050	79.0745
0.80	0.400	500	300	75.7006	62.2050	79.0745
0.81	0.400	500	300	75.8693	62.2050	79.0745
0.82	0.400	500	300	76.0380	62.2050	79.0745
0.83	0.400	500	300	76.2067	62.2050	79.0745
0.84	0.400	500	300	76.3754	62.2050	79.0745
0.85	0.400	500	300	76.5441	62.2050	79.0745
0.86	0.400	500	300	76.7128	62.2050	79.0745
0.87	0.400	500	300	76.8815	62.2050	79.0745
0.88	0.400	500	300	77.0502	62.2050	79.0745
0.89	0.400	500	300	77.2189	62.2050	79.0745
0.90	0.400	500	300	77.3876	62.2050	79.0745
0.91	0.400	500	300	77.5562	62.2050	79.0745
0.92	0.400	500	300	77.7249	62.2050	79.0745
0.93	0.400	500	300	77.8936	62.2050	79.0745
0.94	0.400	500	300	78.0623	62.2050	79.0745
0.95	0.400	500	300	78.2310	62.2050	79.0745
0.96	0.400	500	300	78.3997	62.2050	79.0745
0.97	0.400	500	300	78.5684	62.2050	79.0745
0.98	0.400	500	300	78.7371	62.2050	79.0745
0.99	0.400	500	300	78.9058	62.2050	79.0745
1.00	0.400	500	300	79.0745	62.2050	79.0745

Tabela VII.5: Óptimos de Pareto para uma unidade com uma razão de recirculação da fase orgânica de 0.50 e com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	44	300	77.3870	77.3870	19.2698
0.01	0.050	45	300	76.8064	77.3866	19.3662
0.02	0.050	47	300	76.2290	77.3861	19.5326
0.03	0.050	49	300	75.6532	77.3849	19.6617
0.04	0.050	50	300	75.0782	77.3844	19.7305
0.05	0.050	53	300	74.5072	77.3809	19.9066
0.06	0.050	58	300	73.9431	77.3733	20.2041
0.07	0.050	60	300	73.3770	77.3704	20.3214
0.08	0.050	68	300	72.8289	77.3537	20.7932
0.09	0.050	71	300	72.2677	77.3459	20.9217
0.10	0.050	75	300	71.7101	77.3343	21.0923
0.11	0.050	76	300	71.1625	77.3010	21.4964
0.12	0.050	86	300	70.6072	77.2968	21.5505
0.13	0.050	87	300	70.0826	77.1873	22.5356
0.14	0.061	122	300	69.5306	76.7798	25.0000
0.15	0.067	194	300	69.0517	76.0267	29.5266
0.16	0.083	196	300	68.6164	75.1033	34.5600
0.17	0.100	199	300	68.2389	74.1913	39.1771
0.18	0.118	205	300	67.9151	73.2810	43.4707
0.19	0.136	207	300	67.6415	72.3800	47.4406
0.20	0.155	214	294	67.4148	71.4807	51.1514
0.21	0.175	214	300	67.2326	70.5985	54.5702
0.22	0.195	214	300	67.0923	69.7006	57.8448
0.23	0.216	214	300	66.9920	68.8560	60.7518
0.24	0.238	217	300	66.9298	67.9843	63.5907
0.25	0.261	218	300	66.9041	67.0867	66.3562
0.26	0.285	223	300	66.9134	66.2392	68.8323
0.27	0.303	239	300	66.9540	65.4299	71.0747
0.28	0.332	291	300	67.0313	64.5451	73.4243
0.29	0.356	292	300	67.1365	63.6857	75.5849
0.30	0.384	298	300	67.2735	62.8223	77.6595
0.31	0.400	307	300	67.4360	62.2727	78.9286
0.32	0.400	449	300	67.6067	62.0166	79.4858
0.33	0.400	500	300	67.7846	61.8472	79.8392
0.34	0.400	500	300	67.9645	61.8472	79.8392
0.35	0.400	500	300	68.1444	61.8472	79.8392
0.36	0.400	500	300	68.3243	61.8472	79.8392
0.37	0.400	500	300	68.5042	61.8472	79.8392
0.38	0.400	500	300	68.6842	61.8472	79.8392
0.39	0.400	500	300	68.8641	61.8472	79.8392
0.40	0.400	500	300	69.0440	61.8472	79.8392
0.41	0.400	500	300	69.2239	61.8472	79.8392
0.42	0.400	500	300	69.4038	61.8472	79.8392
0.43	0.400	500	300	69.5838	61.8472	79.8392
0.44	0.400	500	300	69.7637	61.8472	79.8392
0.45	0.400	500	300	69.9436	61.8472	79.8392
0.46	0.400	500	300	70.1235	61.8472	79.8392
0.47	0.400	500	300	70.3034	61.8472	79.8392
0.48	0.400	500	300	70.4834	61.8472	79.8392
0.49	0.400	500	300	70.6633	61.8472	79.8392
0.50	0.400	500	298	70.8432	61.8472	79.8392
0.51	0.400	500	300	71.0231	61.8472	79.8392
0.52	0.400	500	300	71.2030	61.8472	79.8392
0.53	0.400	500	300	71.3830	61.8472	79.8392
0.54	0.400	500	300	71.5629	61.8472	79.8392
0.55	0.400	500	300	71.7428	61.8472	79.8392

Tabela VII.5 (Cont.)

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.56	0.400	500	300	71.9227	61.8472	79.8392
0.57	0.400	500	300	72.1026	61.8472	79.8392
0.58	0.400	500	300	72.2826	61.8472	79.8392
0.59	0.400	500	300	72.4625	61.8472	79.8392
0.60	0.400	500	300	72.6424	61.8472	79.8392
0.61	0.400	500	300	72.8223	61.8472	79.8392
0.62	0.400	500	300	73.0022	61.8472	79.8392
0.63	0.400	500	300	73.1822	61.8472	79.8392
0.64	0.400	500	300	73.3621	61.8472	79.8392
0.65	0.400	500	300	73.5420	61.8472	79.8392
0.66	0.400	500	300	73.7219	61.8472	79.8392
0.67	0.400	500	300	73.9018	61.8472	79.8392
0.68	0.400	500	295	74.0818	61.8472	79.8392
0.69	0.400	500	300	74.2617	61.8472	79.8392
0.70	0.400	500	300	74.4416	61.8472	79.8392
0.71	0.400	500	300	74.6215	61.8472	79.8392
0.72	0.400	500	300	74.8014	61.8472	79.8392
0.73	0.400	500	300	74.9814	61.8472	79.8392
0.74	0.400	500	300	75.1613	61.8472	79.8392
0.75	0.400	500	300	75.3412	61.8472	79.8392
0.76	0.400	500	300	75.5211	61.8472	79.8392
0.77	0.400	500	300	75.7010	61.8472	79.8392
0.78	0.400	500	300	75.8810	61.8472	79.8392
0.79	0.400	500	300	76.0609	61.8472	79.8392
0.80	0.400	500	300	76.2408	61.8472	79.8392
0.81	0.400	500	300	76.4207	61.8472	79.8392
0.82	0.400	500	300	76.6006	61.8472	79.8392
0.83	0.400	500	300	76.7806	61.8472	79.8392
0.84	0.400	500	300	76.9605	61.8472	79.8392
0.85	0.400	500	300	77.1404	61.8472	79.8392
0.86	0.400	500	300	77.3203	61.8472	79.8392
0.87	0.400	500	300	77.5002	61.8472	79.8392
0.88	0.400	500	300	77.6802	61.8472	79.8392
0.89	0.400	500	300	77.8601	61.8472	79.8392
0.90	0.400	500	289	78.0400	61.8472	79.8392
0.91	0.400	500	300	78.2199	61.8472	79.8392
0.92	0.400	500	300	78.3998	61.8472	79.8392
0.93	0.400	500	300	78.5798	61.8472	79.8392
0.94	0.400	500	300	78.7597	61.8472	79.8392
0.95	0.400	500	300	78.9396	61.8472	79.8392
0.96	0.400	500	300	79.1195	61.8472	79.8392
0.97	0.400	500	300	79.2994	61.8472	79.8392
0.98	0.400	500	300	79.4794	61.8472	79.8392
0.99	0.400	500	300	79.6593	61.8472	79.8392
1.00	0.400	500	300	79.8392	61.8472	79.8392

Tabela VII.6: Óptimos de Pareto para três unidades em contra-corrente, com uma razão de recirculação da fase orgânica na 2ª unidade de 0.50 e com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	Hold3	Tempo Resid.3 (s)	Veloc. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	175	300	0.070	500	300	0.050	500	300	79.4543	79.4543	35.0965
0.02	0.051	220	300	0.071	500	300	0.053	500	300	78.4911	79.3221	37.7741
0.04	0.053	261	300	0.074	500	300	0.054	500	300	77.5420	79.0199	42.0721
0.06	0.055	262	300	0.077	500	298	0.056	500	300	76.7631	78.7495	45.6432
0.08	0.056	297	291	0.078	500	300	0.058	500	300	76.1562	78.0191	54.7326
0.10	0.065	413	300	0.091	500	300	0.068	500	291	75.7607	77.4684	60.3913
0.12	0.088	500	300	0.123	500	300	0.091	500	300	75.4391	77.1331	63.0166
0.14	0.090	500	300	0.126	500	300	0.101	500	300	75.2029	76.5204	67.1093
0.16	0.099	500	300	0.138	500	300	0.101	500	300	75.0465	76.1539	69.2326
0.18	0.128	500	300	0.179	500	300	0.130	500	300	74.9777	75.2770	73.6143
0.20	0.142	500	300	0.198	500	300	0.143	500	300	74.9644	74.6683	76.1487
0.22	0.146	500	300	0.203	500	300	0.147	500	300	75.0072	74.1343	78.1022
0.24	0.161	500	300	0.225	500	300	0.162	500	300	75.0768	73.0944	81.3545
0.26	0.166	500	300	0.232	500	300	0.166	500	300	75.2159	72.5910	82.6869
0.28	0.170	500	300	0.237	500	300	0.171	500	300	75.4084	72.4114	83.1148
0.30	0.176	500	300	0.245	500	300	0.178	500	300	75.6408	71.8332	84.5251
0.32	0.185	500	300	0.258	500	300	0.186	500	300	75.8913	71.2470	85.7604
0.34	0.189	500	300	0.263	500	300	0.191	500	300	76.1748	70.8235	86.5627
0.36	0.197	500	300	0.276	500	295	0.198	500	300	76.4871	70.2716	87.5370
0.38	0.206	500	300	0.288	500	300	0.207	500	300	76.8251	69.5802	88.6458
0.40	0.212	500	300	0.296	500	300	0.212	500	300	77.1935	69.1949	89.1914
0.42	0.223	500	300	0.312	500	300	0.224	500	300	77.5778	68.3213	90.3606
0.44	0.230	500	300	0.321	500	300	0.230	500	300	77.9939	67.8156	90.9482
0.46	0.234	500	294	0.327	500	300	0.234	500	300	78.4367	67.5528	91.2135
0.48	0.239	500	300	0.334	500	300	0.240	500	300	78.8959	67.0467	91.7326
0.50	0.246	500	300	0.343	500	300	0.246	500	300	79.3753	66.3736	92.3769
0.52	0.252	500	300	0.352	500	300	0.253	500	300	79.8765	65.8818	92.7947
0.54	0.260	500	300	0.362	500	300	0.263	500	300	80.3969	65.3184	93.2416
0.56	0.268	500	300	0.374	500	293	0.268	500	297	80.9365	64.6966	93.6964
0.58	0.275	500	300	0.384	500	300	0.276	500	300	81.5535	64.1471	94.1581
0.60	0.282	500	300	0.393	500	300	0.282	500	300	82.1131	63.8125	94.3135
0.62	0.283	500	300	0.395	500	300	0.283	500	300	82.6917	63.6925	94.3363
0.64	0.284	500	300	0.397	500	300	0.284	500	300	83.2842	63.6083	94.3519
0.66	0.285	500	300	0.398	500	300	0.286	500	300	83.9032	63.5813	94.3721
0.68	0.286	500	300	0.399	500	300	0.287	500	300	84.5182	63.5301	94.3950
0.70	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	85.1326	63.5202	94.3950
0.72	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	85.7500	63.5202	94.3950
0.74	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	86.3675	63.5202	94.3950
0.76	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	86.9850	63.5202	94.3950
0.78	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	87.6025	63.5202	94.3950
0.80	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	88.2200	63.5202	94.3950
0.82	0.287	500	296	0.400	500	300	0.287	500	300	88.8375	63.5202	94.3950
0.84	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	89.4550	63.5202	94.3950
0.86	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	90.0725	63.5202	94.3950
0.88	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	90.6900	63.5202	94.3950
0.90	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	91.3075	63.5202	94.3950
0.92	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	91.9250	63.5202	94.3950
0.94	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	298	92.5425	63.5202	94.3950
0.96	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	93.1600	63.5202	94.3950
0.98	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	93.7775	63.5202	94.3950
1.00	0.287	500	300	0.400	500	300	0.287	500	300	94.3950	63.5202	94.3950

Tabela VII.7: Óptimos de Pareto para três unidades em contra-corrente, com uma razão de recirculação da fase orgânica nas três unidade de 0.50 e com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	Hold3	Tempo Resid.3 (s)	Veloc. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	11	300	0.051	40	300	0.051	60	300	79.0096	79.0096	35.0460
0.02	0.051	11	298	0.052	42	300	0.052	64	300	78.0714	78.9225	36.3646
0.04	0.051	52	300	0.053	54	300	0.054	75	295	77.1611	78.7844	38.2023
0.06	0.052	57	300	0.084	55	300	0.052	78	300	76.4039	78.6492	41.2277
0.08	0.092	57	300	0.091	61	300	0.092	115	300	75.7260	78.3118	45.9895
0.10	0.096	62	300	0.095	120	298	0.097	143	300	75.6015	77.3809	59.5873
0.12	0.098	67	300	0.098	125	300	0.098	169	300	75.3099	76.5229	66.4139
0.14	0.102	74	300	0.103	129	300	0.100	191	300	75.1320	75.9055	70.3808
0.16	0.110	81	300	0.112	174	300	0.113	253	300	74.9791	75.2459	73.5784
0.18	0.113	84	300	0.114	234	300	0.113	308	300	74.8345	74.5496	76.1322
0.20	0.120	98	300	0.120	265	300	0.120	315	300	74.8749	74.0655	78.1123
0.22	0.131	104	300	0.130	282	300	0.130	367	300	75.0010	73.5477	80.1534
0.24	0.138	118	300	0.139	285	300	0.139	373	300	75.1036	72.9205	82.0169
0.26	0.158	122	300	0.157	286	300	0.160	449	300	75.2830	72.4829	83.2524
0.28	0.170	139	300	0.169	304	300	0.172	459	300	75.5653	72.0686	84.5569
0.30	0.170	167	300	0.170	345	300	0.174	470	300	75.8744	71.3212	86.4985
0.32	0.173	209	294	0.172	433	300	0.176	480	300	76.2008	70.7315	87.8230
0.34	0.174	221	300	0.174	463	300	0.177	500	300	76.5142	70.1824	88.8054
0.36	0.177	272	300	0.176	480	300	0.179	500	298	76.8546	69.6965	89.5801
0.38	0.195	285	300	0.195	496	300	0.199	500	300	77.2527	69.0717	90.6007
0.40	0.206	379	300	0.206	500	300	0.207	500	300	77.6636	68.6066	91.2490
0.42	0.210	500	300	0.210	500	300	0.213	500	300	78.0386	67.7761	92.2105
0.44	0.215	500	300	0.216	500	300	0.215	500	300	78.5195	67.0446	93.1239
0.46	0.266	500	300	0.226	500	300	0.226	500	300	78.9886	66.1963	94.0055
0.48	0.228	500	300	0.233	500	300	0.229	500	300	79.5185	65.3265	94.8932
0.50	0.235	500	300	0.237	500	300	0.235	500	300	79.9837	64.3870	95.5804
0.52	0.240	500	300	0.240	500	300	0.239	500	300	80.4876	63.3511	96.3059
0.54	0.248	500	300	0.252	500	296	0.246	500	300	81.0570	62.5515	96.8209
0.56	0.255	500	300	0.255	500	300	0.254	500	300	81.5985	61.4666	97.4165
0.58	0.270	500	300	0.268	500	300	0.271	500	300	82.2191	60.8387	97.7015
0.60	0.279	500	300	0.278	500	300	0.280	500	300	82.7810	60.0117	97.9606
0.62	0.286	500	300	0.286	500	300	0.285	500	300	83.3555	59.1663	98.1811
0.64	0.294	500	300	0.294	500	300	0.294	500	300	84.1490	59.1679	98.2009
0.66	0.304	500	300	0.304	500	300	0.304	500	300	84.7501	58.2662	98.3933
0.68	0.331	500	300	0.330	500	300	0.330	500	300	85.2271	57.1989	98.4168
0.70	0.341	500	300	0.342	500	300	0.339	500	300	86.0851	57.2744	98.4326
0.72	0.345	500	300	0.345	500	300	0.346	500	300	86.7998	56.8393	98.4511
0.74	0.352	500	300	0.351	500	300	0.351	500	300	87.6320	56.8393	98.4511
0.76	0.366	500	300	0.366	500	300	0.366	500	300	88.4643	56.8393	98.4511
0.78	0.380	500	300	0.380	500	300	0.380	500	300	89.2965	56.8393	98.4511
0.80	0.385	500	300	0.384	500	300	0.384	500	294	90.1287	56.8393	98.4511
0.82	0.389	500	294	0.388	500	300	0.388	500	300	90.9610	56.8393	98.4511
0.84	0.392	500	300	0.392	500	300	0.392	500	300	91.7932	56.8393	98.4511
0.86	0.396	500	300	0.396	500	300	0.396	500	300	92.6254	56.8393	98.4511
0.88	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	93.4577	56.8393	98.4511
0.90	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	94.2899	56.8393	98.4511
0.92	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	95.1222	56.8393	98.4511
0.94	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	95.9544	56.8393	98.4511
0.96	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	96.7866	56.8393	98.4511
0.98	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	97.6189	56.8393	98.4511
1.00	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	98.4511	56.8393	98.4511

Tabela VII.8: Óptimos de Pareto para três unidades em contra-corrente e com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 500].

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	Hold3	Tempo Resid.3 (s)	Veloc. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	115	300	0.050	500	300	0.051	500	300	79.5034	79.5034	34.3505
0.01	0.050	116	300	0.051	500	300	0.052	300	300	79.0016	79.4465	34.9534
0.02	0.050	117	300	0.051	500	300	0.053	500	300	78.5489	79.4245	35.6429
0.03	0.051	125	300	0.051	500	294	0.053	500	300	78.0518	79.3270	36.8217
0.04	0.053	137	296	0.052	500	300	0.054	500	300	77.6117	79.2854	37.4441
0.05	0.053	148	300	0.054	500	300	0.054	500	300	77.2006	79.2212	38.8094
0.06	0.068	154	300	0.069	500	300	0.070	500	300	76.8059	79.1291	40.4096
0.07	0.068	160	300	0.070	500	300	0.071	500	300	76.4212	79.0127	41.9906
0.08	0.069	166	300	0.071	500	300	0.072	500	300	76.0737	78.7691	45.0768
0.09	0.071	172	300	0.073	500	300	0.073	500	300	75.9023	78.2568	52.0959
0.10	0.075	203	300	0.076	500	300	0.074	500	300	75.7438	77.6704	58.4048
0.11	0.084	247	300	0.086	500	300	0.086	500	300	75.6038	77.1082	63.4325
0.12	0.090	269	300	0.090	500	300	0.094	500	300	75.4543	76.8668	65.0959
0.13	0.100	279	300	0.100	500	300	0.111	500	300	75.3704	76.6560	66.7667
0.14	0.120	358	300	0.121	500	300	0.124	500	300	75.3237	76.3557	68.9840
0.15	0.126	361	300	0.126	500	300	0.126	500	300	75.2039	75.9908	70.7446
0.16	0.128	441	300	0.128	500	300	0.129	500	300	75.1959	75.7821	72.1182
0.17	0.132	466	300	0.131	500	300	0.132	500	300	75.1294	75.3940	73.8376
0.18	0.136	468	300	0.137	500	300	0.136	500	300	75.0877	75.0808	75.1190
0.19	0.138	500	300	0.137	500	300	0.137	500	295	75.0809	74.8946	75.8754
0.20	0.138	500	300	0.139	500	300	0.140	500	299	75.0897	74.5933	77.0753
0.21	0.144	500	300	0.144	500	300	0.144	500	300	75.1062	74.3030	78.1278
0.22	0.148	500	300	0.148	500	300	0.149	500	300	75.1565	74.0718	79.0021
0.23	0.149	500	300	0.150	500	300	0.150	500	300	75.2112	73.7372	80.1457
0.24	0.154	500	300	0.153	500	300	0.154	500	300	75.3570	73.4401	81.4270
0.25	0.160	500	300	0.160	500	298	0.161	500	300	75.4821	73.2765	82.0990
0.26	0.163	500	300	0.163	500	297	0.164	500	300	75.5921	72.9994	82.9714
0.27	0.167	500	300	0.169	500	300	0.169	500	300	75.6855	72.8225	83.4261
0.28	0.171	500	300	0.171	500	300	0.172	500	300	75.7924	72.5821	84.0476
0.29	0.177	500	300	0.177	500	300	0.177	500	300	75.9495	72.1239	85.3157
0.30	0.178	500	300	0.177	500	300	0.178	500	300	76.0813	71.8294	86.0025
0.31	0.181	500	295	0.181	500	300	0.183	500	300	76.2031	71.5405	86.5811
0.32	0.186	500	300	0.185	500	300	0.187	500	300	76.3999	71.2355	87.3743
0.33	0.198	500	300	0.198	500	300	0.200	500	300	76.5425	70.9613	87.8740
0.34	0.200	500	300	0.200	500	300	0.200	500	300	76.7468	70.6825	88.5186
0.35	0.203	500	300	0.203	500	300	0.203	500	300	76.9442	70.4601	88.9862
0.36	0.206	500	300	0.207	500	300	0.207	500	300	77.0903	70.1931	89.3519
0.37	0.209	500	300	0.209	500	300	0.211	500	300	77.2654	69.9031	89.8011
0.38	0.212	500	300	0.212	500	300	0.212	500	300	77.4632	69.5639	90.3515
0.39	0.219	500	300	0.219	500	300	0.220	500	300	77.6763	69.3527	90.6951
0.40	0.223	500	300	0.223	500	300	0.222	500	300	77.8525	69.0955	90.9881
0.41	0.223	500	300	0.223	500	300	0.223	500	300	78.0672	68.6031	91.6863
0.42	0.225	500	300	0.226	500	300	0.227	500	300	78.2687	68.2591	92.0914
0.43	0.228	500	300	0.230	500	300	0.230	500	300	78.4608	67.9387	92.4087
0.44	0.234	500	300	0.234	500	300	0.235	500	300	78.6898	67.5223	92.9029
0.45	0.241	500	300	0.240	500	300	0.241	500	294	78.9205	67.1544	93.3012
0.46	0.242	500	300	0.240	500	300	0.242	500	300	79.1468	66.6680	93.7957
0.47	0.245	500	300	0.245	500	300	0.245	500	300	79.4010	66.2197	94.2650
0.48	0.246	500	299	0.247	500	300	0.247	500	300	79.6708	65.7920	94.7061
0.49	0.247	500	300	0.247	500	300	0.248	500	300	79.8957	65.2620	95.1268
0.50	0.248	500	300	0.248	500	300	0.250	500	300	80.1480	64.8458	95.4503
0.51	0.252	500	300	0.251	500	300	0.252	500	300	80.3895	64.4190	95.7337
0.52	0.256	500	300	0.256	493	300	0.256	498	299	80.6089	63.8025	96.1225
0.53	0.257	500	300	0.257	500	300	0.257	500	300	80.9117	63.4302	96.4141
0.54	0.263	500	300	0.264	500	300	0.264	500	300	81.1859	62.9972	96.6800
0.55	0.268	500	300	0.269	500	298	0.268	500	300	81.4400	62.3909	97.0257
0.56	0.271	500	300	0.271	500	300	0.273	500	300	81.7313	61.9046	97.3095
0.57	0.276	500	300	0.276	500	300	0.278	500	300	82.0263	61.5247	97.4924
0.58	0.280	500	300	0.280	500	300	0.282	500	300	82.3536	61.2722	97.6194
0.59	0.284	500	300	0.284	500	300	0.285	500	300	82.6382	60.8509	97.7786
0.60	0.291	500	300	0.290	500	300	0.292	500	300	82.9423	60.5451	97.8737
0.61	0.298	500	300	0.299	500	300	0.301	500	300	83.2779	60.3013	97.9678
0.62	0.322	500	300	0.322	500	300	0.323	500	300	83.6052	60.0880	98.0190
0.63	0.326	500	300	0.328	500	300	0.327	500	300	83.9439	59.8362	98.1023

Tabela VII.8 (Contin.)

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	Hold3	Tempo Resid.3 (s)	Veloc. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.64	0.338	500	300	0.340	500	300	0.339	500	300	84.2700	59.5895	98.1527
0.65	0.348	500	300	0.345	500	300	0.344	500	300	84.6213	59.3352	98.2369
0.66	0.352	500	300	0.352	500	300	0.353	500	300	84.9535	59.0802	98.2822
0.67	0.362	500	300	0.362	500	300	0.362	500	300	85.2820	58.8431	98.3042
0.68	0.373	500	300	0.373	500	291	0.373	500	300	85.6117	58.6038	98.3214
0.69	0.383	500	300	0.383	500	300	0.383	500	300	85.9565	58.3758	98.3478
0.70	0.399	500	300	0.397	500	300	0.398	500	300	86.3054	58.1551	98.3698
0.71	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	86.6098	57.8021	98.3764
0.72	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	87.0156	57.8021	98.3764
0.73	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	87.4213	57.8021	98.3764
0.74	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	87.8271	57.8021	98.3764
0.75	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	88.2328	57.8021	98.3764
0.76	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	88.6386	57.8021	98.3764
0.77	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	89.0443	57.8021	98.3764
0.78	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	89.4501	57.8021	98.3764
0.79	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	89.8558	57.8021	98.3764
0.80	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	90.2615	57.8021	98.3764
0.81	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	90.6673	57.8021	98.3764
0.82	0.400	500	288	0.400	500	300	0.400	500	300	91.0730	57.8021	98.3764
0.83	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	91.4788	57.8021	98.3764
0.84	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	91.8845	57.8021	98.3764
0.85	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	295	92.2903	57.8021	98.3764
0.86	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	92.6960	57.8021	98.3764
0.87	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	93.1017	57.8021	98.3764
0.88	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	93.5075	57.8021	98.3764
0.89	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	93.9132	57.8021	98.3764
0.90	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	94.3190	57.8021	98.3764
0.91	0.400	500	300	0.400	500	296	0.400	500	300	94.7247	57.8021	98.3764
0.92	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	95.1305	57.8021	98.3764
0.93	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	95.5362	57.8021	98.3764
0.94	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	95.9419	57.8021	98.3764
0.95	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	96.3477	57.8021	98.3764
0.96	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	96.7534	57.8021	98.3764
0.97	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	97.1592	57.8021	98.3764
0.98	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	97.5649	57.8021	98.3764
0.99	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	97.9707	57.8021	98.3764
1.00	0.400	500	300	0.400	500	300	0.400	500	300	98.3764	57.8021	98.3764

Tabela VII.9: Óptimos de Pareto para uma unidade com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 250].

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	54	300	77.9169	77.9169	15.9180
0.01	0.050	60	300	77.2978	77.9133	16.3620
0.02	0.050	60	300	76.6824	77.9131	16.3777
0.03	0.050	65	300	76.0692	77.9053	16.7023
0.04	0.050	70	300	75.4589	77.8948	16.9976
0.05	0.050	75	300	74.8516	77.8811	17.2915
0.06	0.050	80	300	74.2476	77.8629	17.6070
0.07	0.050	88	300	73.6471	77.8377	17.9727
0.08	0.050	93	300	73.0502	77.8177	18.2249
0.09	0.050	103	300	72.4578	77.7779	18.6661
0.10	0.050	116	300	71.8699	77.7237	19.1859
0.11	0.050	128	300	71.2869	77.6760	19.5927
0.12	0.050	146	300	70.7095	77.6030	20.1568
0.13	0.050	177	300	70.1388	77.5032	20.8541
0.14	0.058	181	300	69.5826	77.0189	23.9024
0.15	0.076	181	300	69.0847	76.0724	29.4878
0.16	0.094	203	300	68.6495	75.1395	34.5768
0.17	0.113	203	300	68.2721	74.1944	39.3572
0.18	0.133	203	300	67.9483	73.2822	43.6495
0.19	0.153	204	300	67.6746	72.3870	47.5847
0.20	0.173	207	300	67.4479	71.5256	51.1370
0.21	0.194	216	300	67.2655	70.6476	54.5425
0.22	0.215	218	300	67.1251	69.7652	57.7650
0.23	0.235	222	300	67.0243	68.9087	60.7158
0.24	0.259	224	300	66.9618	68.0123	63.6352
0.25	0.281	226	300	66.9353	67.1558	66.2740
0.26	0.305	228	300	66.9437	66.2714	68.8573
0.27	0.335	231	300	66.9870	65.4079	71.2566
0.28	0.363	242	300	67.0616	64.4915	73.6704
0.29	0.392	244	300	67.1674	63.6208	75.8503
0.30	0.400	245	300	67.2999	63.0936	77.1145
0.31	0.400	250	300	67.4450	62.8063	77.7699
0.32	0.400	250	300	67.5947	62.8063	77.7699
0.33	0.400	250	300	67.7443	62.8063	77.7699
0.34	0.400	250	300	67.8939	62.8063	77.7699
0.35	0.400	250	300	68.0436	62.8063	77.7699
0.36	0.400	250	300	68.1932	62.8063	77.7699
0.37	0.400	250	300	68.3428	62.8063	77.7699
0.38	0.400	250	300	68.4925	62.8063	77.7699
0.39	0.400	250	300	68.6421	62.8063	77.7699
0.40	0.400	250	300	68.7917	62.8063	77.7699
0.41	0.400	250	300	68.9414	62.8063	77.7699
0.42	0.400	250	300	69.0910	62.8063	77.7699
0.43	0.400	250	300	69.2406	62.8063	77.7699
0.44	0.400	250	300	69.3903	62.8063	77.7699
0.45	0.400	250	300	69.5399	62.8063	77.7699
0.46	0.400	250	300	69.6896	62.8063	77.7699
0.47	0.400	250	300	69.8392	62.8063	77.7699
0.48	0.400	250	300	69.9888	62.8063	77.7699
0.49	0.400	250	300	70.1385	62.8063	77.7699
0.50	0.400	250	300	70.2881	62.8063	77.7699
0.51	0.400	250	300	70.4377	62.8063	77.7699
0.52	0.400	250	300	70.5874	62.8063	77.7699
0.53	0.400	250	300	70.7370	62.8063	77.7699
0.54	0.400	250	300	70.8866	62.8063	77.7699
0.55	0.400	250	300	71.0363	62.8063	77.7699
0.56	0.400	250	300	71.1859	62.8063	77.7699

Tabela VII.9 (Cont.)

Alfa	Holdup	T. Resid. (s)	V. Agit. (rpm)	F.O. (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.57	0.400	250	300	71.3356	62.8063	77.7699
0.58	0.400	250	300	71.4852	62.8063	77.7699
0.59	0.400	250	300	71.6348	62.8063	77.7699
0.60	0.400	250	300	71.7845	62.8063	77.7699
0.61	0.400	250	300	71.9341	62.8063	77.7699
0.62	0.400	250	300	72.0837	62.8063	77.7699
0.63	0.400	250	300	72.2334	62.8063	77.7699
0.64	0.400	250	300	72.3830	62.8063	77.7699
0.65	0.400	250	300	72.5326	62.8063	77.7699
0.66	0.400	250	300	72.6823	62.8063	77.7699
0.67	0.400	250	300	72.8319	62.8063	77.7699
0.68	0.400	250	300	72.9815	62.8063	77.7699
0.69	0.400	250	300	73.1312	62.8063	77.7699
0.70	0.400	250	300	73.2808	62.8063	77.7699
0.71	0.400	250	300	73.4305	62.8063	77.7699
0.72	0.400	250	300	73.5801	62.8063	77.7699
0.73	0.400	250	300	73.7297	62.8063	77.7699
0.74	0.400	250	300	73.8794	62.8063	77.7699
0.75	0.400	250	300	74.0290	62.8063	77.7699
0.76	0.400	250	300	74.1786	62.8063	77.7699
0.77	0.400	250	300	74.3283	62.8063	77.7699
0.78	0.400	250	300	74.4779	62.8063	77.7699
0.79	0.400	250	300	74.6275	62.8063	77.7699
0.80	0.400	250	300	74.7772	62.8063	77.7699
0.81	0.400	250	300	74.9268	62.8063	77.7699
0.82	0.400	250	300	75.0765	62.8063	77.7699
0.83	0.400	250	300	75.2261	62.8063	77.7699
0.84	0.400	250	300	75.3757	62.8063	77.7699
0.85	0.400	250	300	75.5254	62.8063	77.7699
0.86	0.400	250	300	75.6750	62.8063	77.7699
0.87	0.400	250	300	75.8246	62.8063	77.7699
0.88	0.400	250	300	75.9743	62.8063	77.7699
0.89	0.400	250	300	76.1239	62.8063	77.7699
0.90	0.400	250	300	76.2735	62.8063	77.7699
0.91	0.400	250	300	76.4232	62.8063	77.7699
0.92	0.400	250	300	76.5728	62.8063	77.7699
0.93	0.400	250	300	76.7224	62.8063	77.7699
0.94	0.400	250	300	76.8721	62.8063	77.7699
0.95	0.400	250	300	77.0217	62.8063	77.7699
0.96	0.400	250	300	77.1714	62.8063	77.7699
0.97	0.400	250	300	77.3210	62.8063	77.7699
0.98	0.400	250	300	77.4706	62.8063	77.7699
0.99	0.400	250	300	77.6203	62.8063	77.7699
1.00	0.400	250	300	77.7699	62.8063	77.7699

Tabela VII.10: Óptimos de Pareto para duas unidades em contra-corrente com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 125].

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	62	300	0.050	59	300	78.3831	78.3831	25.9919
0.01	0.051	81	300	0.051	59	300	77.8437	78.3671	26.0223
0.02	0.052	82	300	0.052	88	300	77.3216	78.3453	27.1638
0.03	0.054	92	300	0.054	113	300	76.8091	78.3243	27.8185
0.04	0.056	98	300	0.057	125	300	76.3061	78.2942	28.5919
0.05	0.058	103	300	0.059	125	300	75.7934	78.2477	29.1613
0.06	0.059	108	300	0.059	125	300	75.3291	78.2361	29.7854
0.07	0.060	113	300	0.060	125	300	74.8457	78.2299	29.8836
0.08	0.061	115	300	0.060	125	300	74.3554	78.2221	29.8879
0.09	0.063	118	300	0.063	125	300	73.9264	78.0762	31.9670
0.10	0.064	125	300	0.065	125	300	73.4493	77.4657	37.3014
0.11	0.069	125	300	0.070	125	300	73.0653	76.7201	43.4946
0.12	0.074	125	300	0.074	125	300	72.7357	76.2242	47.1531
0.13	0.079	125	300	0.078	125	300	72.4388	75.4776	52.1023
0.14	0.085	125	300	0.086	125	300	72.1733	75.0427	54.5467
0.15	0.094	125	300	0.095	125	300	71.9988	74.7720	56.2841
0.16	0.109	125	300	0.110	125	300	71.8264	74.3383	58.6390
0.17	0.116	125	300	0.116	125	300	71.6890	73.9795	60.5059
0.18	0.122	125	300	0.124	125	300	71.5719	73.5696	62.4711
0.19	0.132	125	300	0.132	125	300	71.4871	72.7594	66.0629
0.20	0.140	125	300	0.139	125	300	71.4313	72.2321	68.2280
0.21	0.147	125	300	0.147	125	300	71.3931	72.0093	69.0752
0.22	0.159	125	300	0.162	125	300	71.3729	71.4014	71.2719
0.23	0.173	125	300	0.172	125	300	71.3774	70.9083	72.9479
0.24	0.175	125	300	0.176	125	300	71.4085	70.7377	73.5326
0.25	0.187	125	294	0.187	125	300	71.4344	70.1869	75.1767
0.26	0.197	125	300	0.197	125	300	71.5186	69.7133	76.6567
0.27	0.200	125	300	0.199	125	300	71.5967	69.0608	78.4531
0.28	0.213	125	300	0.210	125	300	71.6961	68.8043	79.1320
0.29	0.220	125	300	0.219	125	300	71.8071	68.3655	80.2330
0.30	0.230	125	300	0.231	125	300	71.9221	67.8783	81.3575
0.31	0.234	125	300	0.236	125	300	72.0677	67.5455	82.1334
0.32	0.242	125	300	0.241	125	300	72.2218	67.1346	83.0322
0.33	0.248	125	300	0.248	125	300	72.3937	66.8595	83.6299
0.34	0.252	125	300	0.253	125	300	72.5756	66.2028	84.9463
0.35	0.258	125	300	0.258	125	300	72.7589	66.1404	85.0503
0.36	0.263	125	300	0.264	125	300	72.9703	65.4827	86.2816
0.37	0.270	125	300	0.272	125	300	73.1784	65.0706	86.9836
0.38	0.283	125	300	0.284	125	300	73.4082	64.6199	87.7471
0.39	0.285	125	292	0.286	125	300	73.6442	64.2892	88.2765
0.40	0.298	125	300	0.300	125	300	73.8889	64.0874	88.5912
0.41	0.318	125	300	0.317	125	300	74.1467	63.3797	89.6407
0.42	0.325	125	300	0.326	125	300	74.4202	63.1310	90.0100
0.43	0.332	125	300	0.334	125	300	74.6928	62.6983	90.5925
0.44	0.341	125	300	0.341	125	300	74.9763	62.2815	91.1333
0.45	0.356	125	300	0.357	125	300	75.2723	61.9119	91.6016
0.46	0.365	125	300	0.365	125	300	75.5851	61.3409	92.3066
0.47	0.370	125	300	0.371	125	300	75.8883	60.9748	92.7057
0.48	0.376	125	300	0.377	125	300	76.2078	60.9746	92.7104
0.49	0.383	125	300	0.383	125	300	76.5388	60.9745	92.7383
0.50	0.382	125	300	0.396	125	300	76.8649	60.9744	92.7554
0.51	0.398	125	300	0.399	125	300	77.2058	60.9742	92.8009
0.52	0.399	125	300	0.400	125	300	77.5350	60.9739	92.8222
0.53	0.400	125	300	0.400	125	300	77.8535	60.9739	92.8222
0.54	0.400	125	300	0.400	125	300	78.1720	60.9739	92.8222

Tabela VII.10 (Cont.)

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold2	Tempo Resid.2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.55	0.400	125	300	0.400	125	300	78.4905	60.9739	92.8222
0.56	0.400	125	300	0.400	125	300	78.8089	60.9739	92.8222
0.57	0.400	125	300	0.400	125	300	79.1274	60.9739	92.8222
0.58	0.400	125	300	0.400	125	300	79.4459	60.9739	92.8222
0.59	0.400	125	300	0.400	125	300	79.7644	60.9739	92.8222
0.60	0.400	125	300	0.400	125	300	80.0829	60.9739	92.8222
0.61	0.400	125	300	0.400	125	300	80.4014	60.9739	92.8222
0.62	0.400	125	300	0.400	125	300	80.7198	60.9739	92.8222
0.63	0.400	125	300	0.400	125	300	81.0383	60.9739	92.8222
0.64	0.400	125	300	0.400	125	300	81.3568	60.9739	92.8222
0.65	0.400	125	300	0.400	125	300	81.6753	60.9739	92.8222
0.66	0.400	125	300	0.400	125	300	81.9938	60.9739	92.8222
0.67	0.400	125	300	0.400	125	300	82.3123	60.9739	92.8222
0.68	0.400	125	300	0.400	125	300	82.6307	60.9739	92.8222
0.69	0.400	125	300	0.400	125	300	82.9492	60.9739	92.8222
0.70	0.400	125	300	0.400	125	300	83.2677	60.9739	92.8222
0.71	0.400	125	300	0.400	125	300	83.5862	60.9739	92.8222
0.72	0.400	125	300	0.400	125	300	83.9047	60.9739	92.8222
0.73	0.400	125	300	0.400	125	300	84.2232	60.9739	92.8222
0.74	0.400	125	300	0.400	125	300	84.5416	60.9739	92.8222
0.75	0.400	125	300	0.400	125	300	84.8601	60.9739	92.8222
0.76	0.400	125	300	0.400	125	300	85.1786	60.9739	92.8222
0.77	0.400	125	300	0.400	125	300	85.4971	60.9739	92.8222
0.78	0.400	125	300	0.400	125	300	85.8156	60.9739	92.8222
0.79	0.400	125	300	0.400	125	300	86.1341	60.9739	92.8222
0.80	0.400	125	300	0.400	125	300	86.4525	60.9739	92.8222
0.81	0.400	125	300	0.400	125	300	86.7710	60.9739	92.8222
0.82	0.400	125	300	0.400	125	300	87.0895	60.9739	92.8222
0.83	0.400	125	300	0.400	125	300	87.4080	60.9739	92.8222
0.84	0.400	125	300	0.400	125	300	87.7265	60.9739	92.8222
0.85	0.400	125	300	0.400	125	300	88.0450	60.9739	92.8222
0.86	0.400	125	300	0.400	125	300	88.3634	60.9739	92.8222
0.87	0.400	125	300	0.400	125	300	88.6819	60.9739	92.8222
0.88	0.400	125	300	0.400	125	300	89.0004	60.9739	92.8222
0.89	0.400	125	300	0.400	125	300	89.3189	60.9739	92.8222
0.90	0.400	125	300	0.400	125	300	89.6374	60.9739	92.8222
0.91	0.400	125	300	0.400	125	300	89.9559	60.9739	92.8222
0.92	0.400	125	300	0.400	125	300	90.2743	60.9739	92.8222
0.93	0.400	125	300	0.400	125	300	90.5928	60.9739	92.8222
0.94	0.400	125	300	0.400	125	300	90.9113	60.9739	92.8222
0.95	0.400	125	300	0.400	125	300	91.2298	60.9739	92.8222
0.96	0.400	125	300	0.400	125	300	91.5483	60.9739	92.8222
0.97	0.400	125	300	0.400	125	300	91.8668	60.9739	92.8222
0.98	0.400	125	300	0.400	125	300	92.1852	60.9739	92.8222
0.99	0.400	125	300	0.400	125	300	92.5037	60.9739	92.8222
1.00	0.400	125	300	0.400	125	300	92.8222	60.9739	92.8222

Tabela VII.11: Óptimos de Pareto para três unidades em contra-corrente com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.40], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 83].

Alfa	Hold1	Tempo Resid.1 (s)	Vel. Agit.1 (rpm)	Hold 2	Tempo Resid. 2 (s)	Vel.. Agit.2 (rpm)	Hold 3	Tempo Resid. 3 (s)	Vel. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	5	300	0.050	11	300	0.050	3	300	78.6836	78.6836	40.2005
0.01	0.050	18	291	0.051	32	300	0.051	69	300	78.2238	78.5971	41.2666
0.02	0.051	34	300	0.051	33	300	0.052	79	300	77.6732	78.3831	42.8867
0.03	0.052	37	300	0.053	36	300	0.053	83	300	77.1709	78.1814	44.4976
0.04	0.052	69	300	0.053	42	300	0.053	83	300	76.6206	77.8678	46.6876
0.05	0.053	83	300	0.054	50	300	0.053	83	300	75.9842	77.3315	50.3857
0.06	0.054	83	280	0.054	64	300	0.054	83	290	75.5894	77.0691	52.4082
0.07	0.060	83	300	0.061	82	300	0.062	83	300	75.1216	76.6201	55.2132
0.08	0.060	83	285	0.063	83	300	0.063	83	300	74.8274	76.3447	57.3786
0.09	0.068	83	300	0.069	83	300	0.069	83	300	74.5448	76.0701	59.1227
0.10	0.088	83	300	0.089	83	296	0.090	83	300	74.3165	75.7577	61.3459
0.11	0.105	83	300	0.105	83	300	0.105	83	300	74.1379	75.5578	62.6494
0.12	0.117	83	300	0.118	83	300	0.117	83	300	73.9546	75.3115	64.0043
0.13	0.120	83	300	0.120	83	300	0.121	83	300	73.7696	74.8507	66.5344
0.14	0.125	83	300	0.126	83	300	0.126	83	300	73.6111	74.3049	69.3494
0.15	0.133	83	300	0.134	83	300	0.134	83	300	73.4737	73.7280	72.0326
0.16	0.142	83	300	0.143	83	300	0.143	83	300	73.4711	73.8526	71.4684
0.17	0.150	83	300	0.150	83	300	0.151	83	300	73.3717	73.1689	74.3621
0.18	0.155	83	300	0.154	83	300	0.154	83	300	73.3184	72.6733	76.2573
0.19	0.163	83	300	0.164	83	300	0.163	83	300	73.3462	72.6208	76.4388
0.20	0.170	83	300	0.170	83	300	0.171	83	300	73.3501	72.2677	77.6799
0.21	0.172	83	300	0.170	83	300	0.172	83	300	73.3704	71.8898	78.9401
0.22	0.177	83	300	0.177	83	300	0.178	83	300	73.4651	71.6904	79.7570
0.23	0.185	83	300	0.185	83	300	0.184	83	300	73.5295	71.4339	80.5454
0.24	0.188	83	300	0.188	83	300	0.187	83	300	73.6576	71.1620	81.5604
0.25	0.191	83	300	0.192	83	300	0.192	83	300	73.6870	70.5261	83.1698
0.26	0.198	83	300	0.200	83	300	0.199	83	300	73.8042	70.2698	83.8636
0.27	0.200	83	300	0.200	83	300	0.199	83	291	73.9404	70.0499	84.4590
0.28	0.210	83	300	0.207	83	299	0.208	83	300	73.9915	69.4906	85.5651
0.29	0.213	83	300	0.212	83	300	0.212	83	300	74.1455	68.9916	86.7636
0.30	0.214	83	300	0.214	83	300	0.216	83	300	74.2848	68.6767	87.3704
0.31	0.221	83	300	0.221	83	300	0.220	83	300	74.3026	68.0679	88.1797
0.32	0.227	83	300	0.228	83	300	0.228	83	300	74.4762	67.8529	88.5509
0.33	0.230	83	300	0.230	83	300	0.231	83	300	74.6604	67.6369	88.9203
0.34	0.235	83	300	0.234	83	300	0.234	83	300	74.8445	67.3054	89.4792
0.35	0.240	83	294	0.240	83	294	0.239	83	300	75.0707	67.0783	89.9138
0.36	0.252	83	300	0.252	83	300	0.253	83	300	75.2311	66.5950	90.5843
0.37	0.259	83	300	0.260	83	300	0.258	83	300	75.4674	66.6189	90.5338
0.38	0.270	83	300	0.270	83	300	0.269	83	300	75.6693	66.1661	91.1745
0.39	0.274	83	300	0.276	83	300	0.277	83	300	75.8945	65.9023	91.5234
0.40	0.279	83	300	0.278	83	300	0.279	83	300	76.1629	66.0518	91.3295
0.41	0.279	83	300	0.279	83	300	0.280	83	300	76.3795	65.7476	91.6791
0.42	0.283	83	300	0.282	83	300	0.281	83	300	76.6375	65.2616	92.3471
0.43	0.285	83	300	0.286	83	300	0.286	83	300	76.9125	65.3593	92.2271
0.44	0.291	83	300	0.292	83	298	0.290	83	300	77.1843	64.8868	92.8356
0.45	0.290	83	300	0.293	83	300	0.292	83	300	77.4377	64.5961	93.1330
0.46	0.299	83	300	0.298	83	300	0.298	83	300	77.6798	63.8482	93.9169
0.47	0.301	83	300	0.299	83	300	0.303	83	300	77.9555	63.5347	94.2172
0.48	0.316	83	300	0.316	83	300	0.316	83	300	78.2555	63.3218	94.4337
0.49	0.320	83	300	0.320	83	300	0.321	83	300	78.4851	62.3739	95.2538
0.50	0.326	83	300	0.325	83	300	0.325	83	300	78.8408	62.7187	94.9629
0.51	0.334	83	300	0.333	83	300	0.332	83	296	79.1699	62.9016	94.8003
0.52	0.340	83	300	0.338	83	300	0.336	83	300	79.4505	62.0535	95.5093
0.53	0.344	83	300	0.344	83	300	0.342	83	300	79.7777	61.8577	95.6690

Tabela Alfa	VII.11 Hold1	(Cont.) Tempo Resid.1 (s)	Veloc. Agit.1 (rpm)	Hold 2	Tempo Resid. 2 (s)	Veloc. Agit.2 (rpm)	Hold 3	Tempo Resid. 3 (s)	Veloc. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.54	0.347	83	300	0.347	83	300	0.348	83	300	80.0330	61.3843	95.9189
0.55	0.349	83	300	0.350	83	300	0.351	83	300	80.3622	61.0547	96.1592
0.56	0.363	83	300	0.364	83	300	0.364	83	300	80.6901	60.6144	96.4639
0.57	0.371	83	300	0.371	83	300	0.370	83	300	81.0836	60.3300	96.7399
0.58	0.380	83	300	0.380	83	300	0.379	83	300	81.3873	59.6317	97.1414
0.59	0.382	83	300	0.382	83	300	0.382	83	300	81.7668	59.6986	97.1024
0.60	0.381	83	300	0.382	83	300	0.383	83	300	82.1353	59.4945	97.2292
0.61	0.386	83	300	0.386	83	300	0.385	83	300	82.4993	59.3708	97.2863
0.62	0.389	83	300	0.389	83	300	0.388	83	300	82.8786	59.3709	97.2865
0.63	0.395	83	300	0.395	83	300	0.393	83	300	83.2596	59.3694	97.2903
0.64	0.397	83	300	0.397	83	300	0.396	83	300	83.6331	59.2963	97.3225
0.65	0.397	83	300	0.398	83	300	0.399	83	300	84.0128	59.2868	97.3268
0.66	0.399	83	300	0.399	83	300	0.400	83	300	84.3933	59.2861	97.3273
0.67	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	84.7684	59.1893	97.3671
0.68	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	85.1502	59.1893	97.3671
0.69	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	85.5320	59.1893	97.3671
0.70	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	85.9138	59.1893	97.3671
0.71	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	86.2955	59.1893	97.3671
0.72	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	86.6773	59.1893	97.3671
0.73	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	87.0591	59.1893	97.3671
0.74	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	87.4409	59.1893	97.3671
0.75	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	87.8227	59.1893	97.3671
0.76	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	88.2044	59.1893	97.3671
0.77	0.400	83	300	0.400	83	294	0.400	83	300	88.5862	59.1893	97.3671
0.78	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	88.9680	59.1893	97.3671
0.79	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	89.3498	59.1893	97.3671
0.80	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	89.7315	59.1893	97.3671
0.81	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	90.1133	59.1893	97.3671
0.82	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	90.4951	59.1893	97.3671
0.83	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	90.8769	59.1893	97.3671
0.84	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	91.2587	59.1893	97.3671
0.85	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	91.6404	59.1893	97.3671
0.86	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	92.0222	59.1893	97.3671
0.87	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	92.4040	59.1893	97.3671
0.88	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	92.7858	59.1893	97.3671
0.89	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	93.1675	59.1893	97.3671
0.90	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	93.5493	59.1893	97.3671
0.91	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	93.9311	59.1893	97.3671
0.92	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	94.3129	59.1893	97.3671
0.93	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	94.6947	59.1893	97.3671
0.94	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	95.0764	59.1893	97.3671
0.95	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	95.4582	59.1893	97.3671
0.96	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	95.8400	59.1893	97.3671
0.97	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	96.2218	59.1893	97.3671
0.98	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	96.6035	59.1893	97.3671
0.99	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	96.9853	59.1893	97.3671
1.00	0.400	83	300	0.400	83	300	0.400	83	300	97.3671	59.1893	97.3671

Tabela VII.12: Óptimos de Pareto para três unidades em corrente cruzada com os limites nas variáveis de projecto: Holdup:[0.05, 0.13], Velocidade de Agitação (rpm): [50, 300], Tempo de Residência (s): [5, 83].

Alfa	Hold 1	Tempo Resid.1 (s)	Vel. Agit.1 (rpm)	Hold 2	Tempo Resid. 2 (s)	Vel. Agit.2 (rpm)	Hold 3	Tempo Resid. 3 (s)	Vel. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.00	0.050	28	300	0.050	28	300	0.050	28	300	76.0292	76.0292	34.2719
0.01	0.050	31	300	0.050	31	300	0.050	31	300	75.6161	76.0246	35.1726
0.02	0.050	34	300	0.050	34	300	0.050	34	300	75.2128	76.0091	36.1941
0.03	0.050	38	300	0.050	38	300	0.050	38	300	74.8196	75.9840	37.1722
0.04	0.050	42	300	0.050	42	300	0.050	42	300	74.4371	75.9458	38.2270
0.05	0.050	48	300	0.050	47	300	0.050	47	300	74.0654	75.8910	39.3782
0.06	0.050	53	300	0.050	54	300	0.050	54	300	73.7051	75.8304	40.4079
0.07	0.050	60	300	0.050	60	300	0.050	60	300	73.3565	75.7548	41.4933
0.08	0.050	69	300	0.050	68	300	0.050	68	300	73.0201	75.6591	42.6714
0.09	0.050	79	300	0.050	79	300	0.050	79	300	72.6964	75.5462	43.8816
0.10	0.055	85	300	0.056	85	300	0.055	85	300	72.3849	75.4758	44.5672
0.11	0.057	85	288	0.057	85	300	0.057	85	300	72.0758	75.4757	44.5673
0.12	0.059	85	300	0.059	85	300	0.060	85	300	71.7667	75.4757	44.5673
0.13	0.060	85	300	0.061	85	300	0.060	85	300	71.4601	75.2599	46.2306
0.14	0.061	85	300	0.062	85	300	0.062	85	300	71.1950	74.5302	50.7077
0.15	0.068	85	300	0.068	85	300	0.068	85	300	70.9805	73.8389	54.7829
0.16	0.076	85	300	0.076	85	300	0.076	85	300	70.8110	73.1848	58.3483
0.17	0.084	85	300	0.084	85	300	0.084	85	300	70.6818	72.5476	61.5726
0.18	0.091	85	300	0.091	85	300	0.091	85	300	70.5891	71.9425	64.4239
0.19	0.098	85	300	0.098	85	300	0.098	85	300	70.5296	71.3629	66.9771
0.20	0.105	85	300	0.105	85	300	0.105	85	300	70.5003	70.8000	69.3017
0.21	0.112	85	300	0.112	85	300	0.112	85	300	70.4988	70.2541	71.4195
0.22	0.119	85	300	0.119	85	300	0.119	85	300	70.5229	69.7252	73.3513
0.23	0.126	85	300	0.125	85	300	0.125	85	300	70.5707	69.2140	75.1127
0.24	0.133	85	300	0.132	85	300	0.132	85	300	70.6404	68.7032	76.7748
0.25	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	70.7235	68.6417	76.9689
0.26	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	70.8068	68.6417	76.9689
0.27	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	70.8900	68.6417	76.9689
0.28	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	70.9733	68.6417	76.9689
0.29	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.0566	68.6417	76.9689
0.30	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.1399	68.6417	76.9689
0.31	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.2231	68.6417	76.9689
0.32	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.3064	68.6417	76.9689
0.33	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.3897	68.6417	76.9689
0.34	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.4729	68.6417	76.9689
0.35	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.5562	68.6417	76.9689
0.36	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.6395	68.6417	76.9689
0.37	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.7228	68.6417	76.9689
0.38	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.8060	68.6417	76.9689
0.39	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.8893	68.6417	76.9689
0.40	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	71.9726	68.6417	76.9689
0.41	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.0559	68.6417	76.9689
0.42	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.1391	68.6417	76.9689
0.43	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.2224	68.6417	76.9689
0.44	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.3057	68.6417	76.9689
0.45	0.133	85	290	0.133	85	300	0.133	85	300	72.3889	68.6417	76.9689
0.46	0.133	85	290	0.133	85	300	0.133	85	300	72.4722	68.6417	76.9689
0.47	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.5555	68.6417	76.9689
0.48	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.6388	68.6417	76.9689
0.49	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.7220	68.6417	76.9689
0.50	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.8053	68.6417	76.9689
0.51	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.8886	68.6417	76.9689
0.52	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	72.9718	68.6417	76.9689
0.53	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.0551	68.6417	76.9689
0.54	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.1384	68.6417	76.9689

Tabela VII.12 (Cont.)

Alfa	Hold 1	Tempo Resid.1 (s)	Vel. Agit.1 (rpm)	Hold 2	Tempo Resid. 2 (s)	Vel.. Agit.2 (rpm)	Hold 3	Tempo Resid. 3 (s)	Vel.. Agit.3 (rpm)	FO (%)	P Zn (%)	R Zn (%)
0.55	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.2217	68.6417	76.9689
0.56	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.3049	68.6417	76.9689
0.57	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	292	73.3882	68.6417	76.9689
0.58	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	292	73.4715	68.6417	76.9689
0.59	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.5547	68.6417	76.9689
0.60	0.133	85	294	0.133	85	300	0.133	85	300	73.6380	68.6417	76.9689
0.61	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.7213	68.6417	76.9689
0.62	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.8046	68.6417	76.9689
0.63	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.8878	68.6417	76.9689
0.64	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	73.9711	68.6417	76.9689
0.65	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.0544	68.6417	76.9689
0.66	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.1377	68.6417	76.9689
0.67	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.2209	68.6417	76.9689
0.68	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.3042	68.6417	76.9689
0.69	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.3875	68.6417	76.9689
0.70	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.4707	68.6417	76.9689
0.71	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.5540	68.6417	76.9689
0.72	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.6373	68.6417	76.9689
0.73	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.7206	68.6417	76.9689
0.74	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.8038	68.6417	76.9689
0.75	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.8871	68.6417	76.9689
0.76	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	74.9704	68.6417	76.9689
0.77	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.0536	68.6417	76.9689
0.78	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.1369	68.6417	76.9689
0.79	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.2202	68.6417	76.9689
0.80	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.3035	68.6417	76.9689
0.81	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.3867	68.6417	76.9689
0.82	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.4700	68.6417	76.9689
0.83	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.5533	68.6417	76.9689
0.84	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.6365	68.6417	76.9689
0.85	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.7198	68.6417	76.9689
0.86	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.8031	68.6417	76.9689
0.87	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.8864	68.6417	76.9689
0.88	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	75.9696	68.6417	76.9689
0.89	0.133	85	300	0.133	85	295	0.133	85	300	76.0529	68.6417	76.9689
0.90	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.1362	68.6417	76.9689
0.91	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.2195	68.6417	76.9689
0.92	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.3027	68.6417	76.9689
0.93	0.133	85	300	0.133	85	297	0.133	85	300	76.3860	68.6417	76.9689
0.94	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.4693	68.6417	76.9689
0.95	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	296	76.5525	68.6417	76.9689
0.96	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.6358	68.6417	76.9689
0.97	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.7191	68.6417	76.9689
0.98	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.8024	68.6417	76.9689
0.99	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.8856	68.6417	76.9689
1.00	0.133	85	300	0.133	85	300	0.133	85	300	76.9689	68.6417	76.9689

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000078298