



Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Relatório de Estágio Supervisionado – Commissariat à
l'Énergie Atomique



Extração líquido-líquido – uso do controle de interface para
melhor compreensão da cinética de extração.

Florianópolis – Santa Catarina

Novembro de 2012.



Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

Relatório de Estágio Supervisionado Commissariat à l'Énergie Atomique

Relatório de estágio obrigatório como parte dos pré-requisitos para obtenção do grau de Engenheira de Alimentos. Estágio realizado durante intercâmbio na École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne (França), em convenção com a empresa Commissariat à l'Énergie Atomique – CEA.

Acadêmica: Bruna Luise Müller

Professor orientador: Bruno A. M. Carciofi

Supervisor empresa: Fabienne Testard e Florent Mallogi

Florianópolis – Santa Catarina

Novembro de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS
COORDENADORIA DE ESTÁGIO/EQA

FICHA DE AVALIAÇÃO DE RELATÓRIO DE ESTÁGIO

1. DADOS DO ESTAGIÁRIO

Nome Bruna Luise Müller
Matrícula: 07145003 Curso: Engenharia de Alimentos.....
DepartamentoDepto. de Eng. Química e Eng. de Alimentos.....

2. DADOS DO ESTÁGIO

Período: 26/03/2012. a 18/09/2012 Duração 6 meses Horas: 840

Atividades Envolvidas:

Estágio de pesquisa sobre os mecanismos de reação no processo de extração líquido líquido, com foco na aplicação no tratamento de dejetos nucleares.

Supervisor de Estágio na Empresa: Fabienne Testard / Florent Malloggi

3. DADOS DA EMPRESA

Empresa: Commissariat à l'Energie Atomique.
Endereço: Gix-sur-Yvette, França
Fone: +33 1 69 08 96 42
Ramo de Atividade: pesquisa, desenvolvimento e inovação em energia nuclear e renovável

4. AVALIAÇÃO

Conceito (00 - 10) 10,0 Dez

Orientador da UFSC (Nome Completo): Bruno Augusto Mattar Carciofi

Assinatura do Orientador da UFSC: 

Coordenador de Estágios (Nome Completo): .. José Miguel Müller.....

Enquadramento concedido: (X) Curricular Obrigatório () Não-Obrigatório

Florianópolis, 20 de DEZEMBRO de 2012

Université Fédérale de Santa Catarina
Centre de Technologie
Département de Génie Chimique et Génie Alimentaire

Evaluation de le stage (pour le tuteur remplir)

1) IDENTIFICATION

Stagiaire : *Bruna Luise Müller*

Nombre d'inscription : 07145003

Cours : *Génie Alimentaire*

Tuteur de stage (université) : *Bruno A. M. Carciofi*

Tuteur de stage (entreprise) : *Fabienne Testard / Florent Malloggi*

Lieu de stage : *Commissariat à l'énergie atomique - CEA*

Adresse : *91191 Gif-sur-Yvette cedex* Téléphone : *+33 1 69 08 96 42*

Ville : *Saclay* État : *Île-de-France*

2) ÉVALUATION (Note de 1 à 10)

Connaissances générales : 7

Expertise : 7

Participation : 10

Créativité : 7

Responsabilité : 9

Initiative : 7

Sociabilité : 10

Moyenne des notes: 8.2

Commentaires : Mlle Bruna Miller a fait part pendant son stage de beaucoup de sérieux et de rigueur dans la mise en œuvre et la réalisation d'expériences de suivi d'extraction liquide/liquide par puces microfluidiques. Elle a montré une certaine autonomie dans la réalisation du projet soumis. Mlle Müller s'est bien intégrée dans l'équipe, en posant aux bonnes personnes les questions nécessaires pour faire avancer son sujet.

Évalué au jour : *14/11/2012*

 *F. Testard*
Signature du superviseur

ÍNDICE

ÍNDICE	3
LISTA DE ABREVIACÕES	4
1 – INTRODUÇÃO	4
2 - APRESENTAÇÃO DA EMPRESA.....	6
3 - ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	8
3.1 Estado da arte	9
3.1.1 <i>Extração líquido-líquido</i>	9
3.1.2 <i>Microfluidodinâmica</i>	11
3.2 Materiais e métodos	13
3.3 Resultados e discussão	14
3.3.1 <i>Diagrama de estabilidade</i>	14
3.3.2 <i>Extração de acetato de cobre</i>	15
3.3.3 <i>Extração seletiva de lantanídeos</i>	18
3.4 Conclusões obtidas no trabalho de pesquisa.....	21
4 - CONCLUSÃO.....	23
REFERÊNCIAS	25

LISTA DE ABREVIATÓES

CEA – *Commissariat à l'Énergie Atomique*

LIONS – *Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire* - Laboratório Interdisciplinar de Nanociências e Organização Supramolecular

PDMS – Poli-dimetil-Silixano

HDEHP - Ácido di(2-etil-hexil) fosfórico

DTPA – Ácido dietileno triamina pentacético

PUREX – *Plutonium Uranium Extraction* – Extração de plutônio e urânio.

TALSPEAK - *Trivalent Actinide-Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Complexes* - Separação de Actinídeos-Lantanídeos Trivalentes por Extração de reativo Fosforoso a partir de Complexos Aquosos

TBP – Tri-butil Fosfato

1 – INTRODUÇÃO

O presente relatório apresenta as atividades desenvolvidas durante estágio de pesquisa realizado na agência de pesquisa, desenvolvimento e inovação do governo francês, a CEA – *Commissariat à l'Énergie Atomique*, precisamente no laboratório LIONS – *Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire*.

O estágio curricular foi realizado nesta agência através de convenção de estágio com a *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne* - escola de engenharia que mantém relação de cooperação através de acordo bilateral com a Universidade Federal de Santa Catarina - onde realizei um intercâmbio de um ano e estive matriculada no curso *Master Recherche* (Mestrado em Pesquisa) em Engenharia de Processos e Energia.

O estágio esteve inserido em um grande projeto da CEA relacionado à extração líquido-líquido, englobando diferentes direções como a DSM – *Direction de Sciences de la Matière* – Direção de Ciências da Matéria e a DEN – *Direction d'Énergie Nucléaire* – Direção de Energia Nuclear, em diferentes centros de pesquisa localizados em diferentes locais da França, com profissionais de diferentes áreas do conhecimento.

O objetivo principal do estágio foi o estudo do mecanismo de extração líquido-líquido através da interface utilizando a microfluidodinâmica como ferramenta para acompanhar o processo. O processo de extração líquido-líquido é uma operação unitária de separação utilizada em diversos segmentos da indústria e foi temática deste estágio devido à sua aplicação na indústria nuclear, onde é utilizada para a separação de radionuclídeos, operação importante para o armazenamento de resíduos e reciclagem do combustível. O processo está em constante pesquisa a fim de melhorar os processos existentes e desenvolver novos processos.

Esta temática é de interesse à CEA devido ao grande volume de combustível nuclear a ser reciclado no país, que é o maior dependente da energia nuclear no mundo. A Usina de La Hague é a principal unidade de ciclo de combustível nuclear no país, onde o processo PUREX é operado, extraindo o urânio e o plutônio através do extrator TBP. Existem em outros países outros processos com a mesma finalidade, mas que utilizam extratores diferentes.

Os mecanismos envolvidos no processo não são completamente compreendidos, em especial as reações que ocorrem na interface. A determinação de

constantes de reação interfacial é importante para a compreensão dos fenômenos envolvidos e para a transição do processo de escala laboratorial para a escala industrial.

Diferentes células para o monitoramento de cinéticas de transferência são citadas na literatura [1, 2]. A principal problemática é o controle da interface formada entre os dois líquidos, pois em um sistema macroscópico a turbulência gerada pelo escoamento de dois líquidos pode misturá-los de modo aleatório.

A microfluidodinâmica é a ciência de manipulação de fluídos em escala micrométrica, possui ampla aplicação em diversos domínios da ciência e sua utilização tem crescido consideravelmente na última década. O desenvolvimento de ferramentas de microfluidodinâmica oferece novas perspectivas em termos de medição da transferência de massa através de uma interface controlada. Devido ao pequeno volume utilizado no processo, os parâmetros de difusão deixam de ser um fator limitante para o processo. O fluxo laminar típico dos microcanais permite controlar o contato entre as suas fases imiscíveis. No presente trabalho, optou-se por desenvolver chips microfluídicos para obter a cinética de extração de um sal extraído de uma fase aquosa para uma fase orgânica.

O primeiro objetivo específico do trabalho foi validar a abordagem de monitoramento da cinética de extração de um sal de cobre utilizado como modelo, utilizando HDEHP como molécula extratora em um chip de polímero PDMS. O segundo objetivo específico foi estudar a extração seletiva em função do tempo para dois sais de lantanídeos, aproximando-se assim do processo real de extração líquido-líquido aplicado no tratamento do combustível nuclear.

2 - APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

A CEA – Commissariat à l'énergie atomique – foi criada em 1945 e desempenha importante papel nos setores de pesquisa, desenvolvimento e inovação na França e na Europa. A empresa atua nas áreas de energias nuclear e renovável, tecnologia da informação e tecnologia para a saúde. Atuando na pesquisa, defesa e segurança global, a CEA trabalha com excelência em pesquisa fundamental e exerce um forte papel de apoio à indústria.

A CEA opera em 10 centros espalhados por toda a França e também desenvolve diversas parcerias com outros órgãos de pesquisa, autoridades locais e universidades. Entre os seus centros, o de Saclay (Île-de-France) é o maior deles e é o que melhor representa a complexidade da organização. Nele estão presentes todas as direções científicas da empresa de caráter civil, com exceção da Direção de Aplicações Militares.

O estágio foi realizado na Direção de Ciências da Matéria (DSM) – o centro de pesquisa em ciências fundamentais (física e química) da CEA – no Instituto de matéria e radiação de Saclay (IRAMIS) – cujos temas de pesquisa vão desde nanociências à interação radiação-matéria – no Serviço Interdisciplinar de Sistemas Moleculares e Materiais (SIS2M)- uma unidade de pesquisa em nanociência, novos materiais para energia e tecnologias da saúde – especificamente no Laboratório Interdisciplinar de Nanociências e Organização Supramolecular (LIONS) – cujo atividades estão voltadas para a compreensão de fenômenos interfaciais, materiais nanoestruturados e nano-objetos.

O tema do estágio esteve voltado ao estudo do processo de extração líquido-líquido de sais, seu mecanismo e sua cinética, utilizando a metodologia de microfluidodinâmica. O propósito foi obter um protocolo para a medição da cinética de extração líquido-líquido por meio de uma interface entre dois solventes imiscíveis usando chips microfluidodinâmicos. O desafio contemplou dois pontos de vista diferentes, o primeiro ligado à ciência fundamental, pois a transferência de massa em uma interface é um processo que ocorre em muitos fenômenos naturais e seu mecanismo não é completamente compreendido e, por outro lado, um segundo interesse aplicado ao tratamento de resíduos nucleares, pois a compreensão do mecanismo e da cinética de extração são fatores chave para melhorar os processos existentes.

O projeto do qual esse estágio fez parte é fruto de uma colaboração de muitos anos entre os centros de pesquisa em ciências fundamentais e de energia nuclear da CEA. Porém o estudo do processo em microfluidodinâmica é novidade para o grupo, o presente estágio foi o segundo realizado especificamente nesta área dentro do grupo. A escolha das moléculas extratoras é feita pela DEN (Direção de Energia Nuclear), que busca moléculas extratoras de interesse industrial.

3 - ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

O estágio teve duração de seis meses, com 35 horas semanais, totalizando cerca de 840 horas de estágio. O primeiro mês foi dedicado à leitura de publicações para elaborar o estado da arte e familiarização da estagiária com as técnicas e metodologias a serem utilizadas nos experimentos. Após o primeiro mês de treinamento foi dado início às atividades de pesquisa propriamente ditas, que se seguiram pelos quatro meses seguintes de estágio. Nenhum tipo de experimento foi executado sem a prévia discussão entre estagiária e orientadores. Foi concedida autonomia à estagiária durante a execução dos experimentos e interpretação dos resultados. Reuniões quinzenais foram realizadas ao longo desta etapa para discussão do andamento do trabalho. No caso de análises de precisão, houve acompanhamento de químico analista especializado. O último mês de estágio foi dedicado a redação da *thèse de master*, entregue à *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne* como parte dos pré-requisitos para obtenção do diploma de *Master recherche em Génie des procédés et énergie*, e também à preparação para a defesa oral da mesma. A defesa foi realizada no dia 19 de setembro de 2012 nas dependências da escola na presença do orientador de estágio da escola: Jean-Pierre Bigot, orientador de estágio da empresa: Florent Malloggi, professora responsável pela opção Procédés et Energie: Ana Cameirão, professor responsável pelo curso máster: Frederic Gruy e um quarto professor membro da banca: Jean-Paul Viricelle.

O presente relatório não visa apresentar a fundo os detalhes técnicos do trabalho científico realizado, mas sim apresentar uma ideia global das atividades desenvolvidas, as conclusões obtidas e perspectivas para futuros trabalhos. Maiores detalhes técnicos sobre o trabalho científico desenvolvido podem ser consultados no relatório original apresentado à *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne*.

3.1 Estado da arte

3.1.1 Extração líquido-líquido

Extração líquido-líquido é um método de extração seletiva de um soluto a partir de uma mistura de solutos presentes em um solvente A para um solvente B não miscível. Ambos os solventes são postos em contato e o soluto passa de uma fase para a outra através de uma interface. O processo é utilizado na indústria hidrometalúrgica para a purificação de compostos e descontaminação de solventes [3,4]. No domínio da indústria nuclear, este método é utilizado para o tratamento de dejetos nucleares. Na França, na usina de La Hague opera-se o processo PUREX, utilizado para extrair urânio e plutônio do combustível irradiado. Um segundo exemplo é o processo TALSPEAK, utilizado apenas em escala laboratorial até a presente data, mas que tem sido alvo de pesquisas principalmente nos Estados Unidos como método de separação de radionuclídeos de vida curta daqueles de vida longa [3].

O sistema de extração é constituído por dois solventes imiscíveis inertes. A fase aquosa contém uma mistura de solutos dos quais um soluto em especial será preferencialmente extraído pela fase orgânica, que contém moléculas de um extratante específico. Para que esse soluto seja extraído pela fase orgânica é necessária formação de um complexo entre a molécula extratora e o íon do sal, para que esse seja então dissolvido na fase orgânica. Essa formação ocorre na interface formada entre os dois líquidos [2].

A molécula extratora utilizada neste trabalho foi o HDEHP - ácido di(2-etil-hexil) fosfórico – que tem sido amplamente estudado e aplicado na indústria para separação e purificação de íons metálicos e de íons de metais terrosos raros. Trata-se de uma molécula extratora comum, de capacidade de extração elevada, baixo custo e facilmente disponível comercialmente. O HDEHP é um composto anfifílico com baixas propriedades tenso ativas, não solúvel na fase aquosa e altamente solúvel na maior parte dos solventes orgânicos (alcanos, alcoóis, aromáticos) [5].

O acetato de cobre foi escolhido para o primeiro momento de estudo da extração líquido-líquido, a fim de estabelecer um protocolo para o acompanhamento da cinética de extração utilizando instrumentos de microfluidodinâmica. O cobre foi escolhido como “íon modelo” devido à sua vasta aplicação na indústria, baixo custo do reagente e facilidades na manipulação do mesmo em laboratório.

O cobre é um metal pesado cuja presença é relevante em efluentes quando presente em concentrações que vão de dezenas a centenas de partes por milhão

(ppm). Na literatura, diversos solventes orgânicos são aplicados para a extração do cobre. A escolha do solvente é afetada por suas propriedades macroscópicas como ponto de ebulição e densidade e também por suas propriedades microscópicas como momento dipolo e formação de pontes de hidrogênio. Outras características como seletividade, taxa de extração obtida, estabilidade química, volatilidade, inflamabilidade e toxicidade devem ser levadas em conta no momento da escolha do solvente orgânico. A utilização de alcoóis alifáticos é citada por Younas et al [1], dentre os quais o decanol foi escolhido por satisfazer os requisitos já citados.

Para a extração de íons de cobre entre dois meios líquidos imiscíveis o processo global se divide nas seguintes etapas: transferência dos íons da fase aquosa até a interface, formação do complexo cobre - molécula extratora na interface, transferência do complexo através da interface e por fim a transferência do complexo na fase orgânica.

Para a segunda etapa do estudo, os experimentos foram baseados na literatura disponível sobre o processo TALSPEAK - Trivalent Actinide-Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Complexes - Separação de Actinídeos-Lantanídeos Trivalentes por Extração de reativo Fosforoso a partir de Complexos Aquosos. Este processo, embora ainda não aplicado em escala industrial, tem sido estudado desde 1960 por vários grupos [3, 4, 5], principalmente nos Estados- Unidos onde ele é tido como o método mais robusto para separação de actinídeos de lantanídeos [3]. Neste país ainda não há nenhum método aprovado para o reprocessamento de combustível nuclear.

O método utiliza DTPA como complexante na fase aquosa e HDEHP como molécula extratora para extrair seletivamente os lantanídeos para a fase orgânica, deixando os actinídeos na fase aquosa. O mecanismo é descrito na Figura 1.

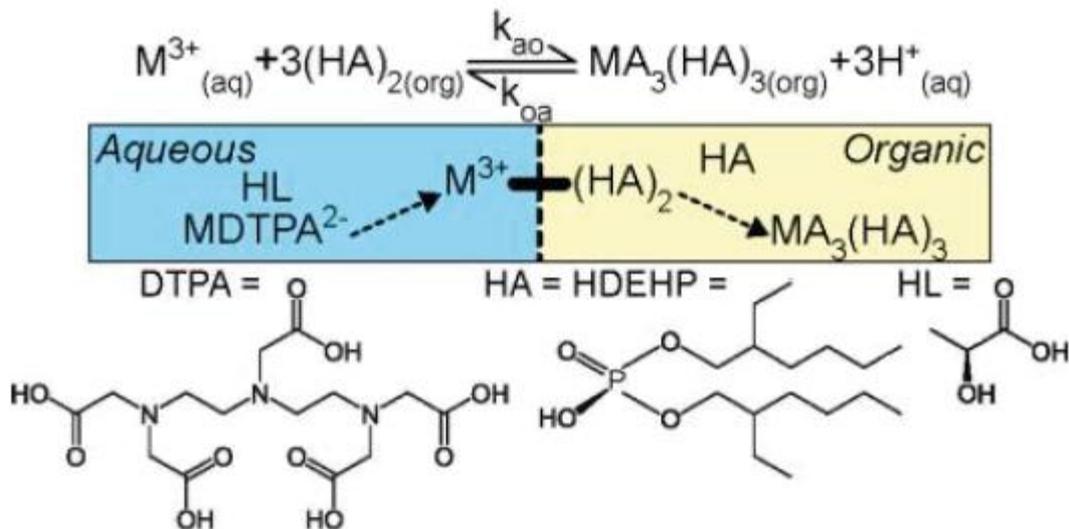


Figura 1: Extração seletiva pelo método TALSPEAK, reproduzido de [3].

Entre os possíveis inconvenientes durante a operação de um processo de extração líquido-líquido está a formação de terceira fase. Trata-se de uma divisão da fase orgânica em duas fases de diferentes composições e densidades, devido à alta concentração ou alta carga iônica da fase orgânica. O fenômeno é uma desvantagem em termos de implementação de processos industriais, pois a perda da homogeneidade da fase orgânica pode causar problemas quando se opera a extração de modo contínuo.

3.1.2 Microfluidodinâmica

Os sistemas macroscópicos convencionalmente utilizados nos estudos de extração podem fornecer uma taxa aparente de extração que contém uma contribuição significativa dos fenômenos de transporte, tal contribuição é de difícil medição. A falta de controle dos parâmetros hidrodinâmicos do sistema pode afetar os resultados obtidos quando se quer mensurar a cinética de extração [2]. A microfluidodinâmica é uma boa alternativa para o estudo da cinética de um processo de extração, pois se tem um maior controle da turbulência do sistema e do tempo de contato entre as duas fases.

Os sistemas normalmente utilizados em microfluidodinâmica são compostos de uma rede de microcanais, cujas dimensões características são da ordem de grandeza micrométrica, e reservatórios conectados em um pequeno chip de vidro ou polímero

[6]. Dispositivos microfluidodinâmicos tem sido utilizados no estudo de fenômenos físico-químicos devido às suas características específicas como alta superfície de contato para um pequeno volume de reagente, tempo de difusão curto, regime de fluxo laminar e baixa mistura de fluidos devido à turbulência. Além disso, o uso desta tecnologia permite reduções significativas das quantidades de reagentes utilizados e efluentes produzidos.

Em um escoamento macroscópico as forças inerciais exercem um papel predominante, no entanto em um escoamento em microcanal ocorre um aumento da contribuição das forças de superfície em relação às forças de volume. Assim, em um microcanal as características do escoamento são determinadas pelo tamanho do microcanal [7].

Ao operar um processo de extração líquido-líquido em microcanal onde ambos os fluidos escoam em cocorrente, têm-se os fenômenos descritos na Figura 2. Entre os trabalhos disponíveis na literatura sobre extração líquido-líquido em microcanais [1, 2, 3, 8] são encontradas cinéticas que descrevem processos limitados pela difusão e por vezes limitados pela reação interfacial. A obtenção da cinética destes processos é a chave para elucidar o mecanismo de extração.

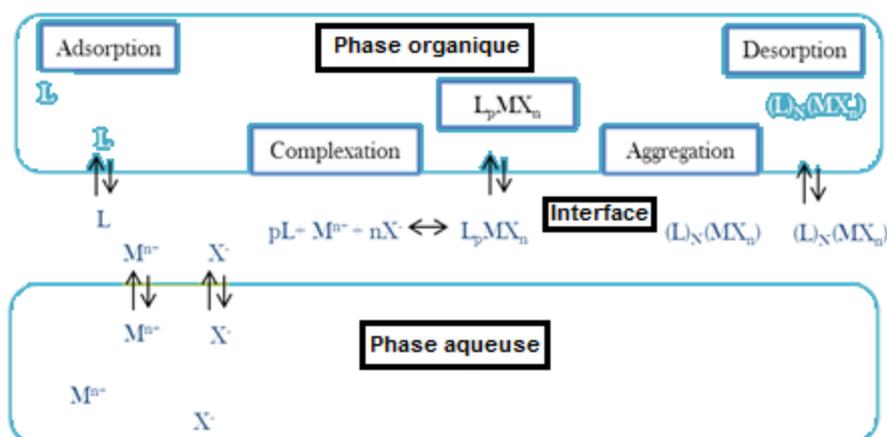


Figura 2: Descrição das etapas que compõe o processo de extração líquido-líquido.

Diferentes mecanismos de extração são conhecidos, como solvatação e a troca iônica [2]. A maioria dos estudos sobre mecanismo de extração [1, 2, 9] determina previamente os coeficientes de difusão dos íons estudados no meio específico utilizado, a fim de garantir o controle preciso do quanto à resistência à difusão influencia no estudo desta cinética.

3.2 Materiais e métodos

A metodologia utilizada para o preparo das soluções, a preparação dos moldes e chips, metodologias analíticas, ensaios de extração termodinâmica, equações utilizadas para os cálculos de cinética, procedimento para a determinação do coeficiente de difusão e ensaios realizados para a determinação do diagrama de estabilidade do microcanal, bem como outros pormenores relacionados aos materiais e métodos são descritos no relatório originalmente apresentado à École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.

O detalhamento da aparelhagem utilizada nos ensaios de extração em microfluidodinâmica é feito pela Figura 3.



Figura 3: Aparelhagem usada nos ensaios de extração em microfluidodinâmica.

Os canais de entrada e saída do chip são conectados por microtubos. Os tubos da entrada estão conectados a seringas com as soluções desejadas. Os tubos da saída são ligados a recipientes próprios para a coleta de amostras para posterior análise. Os êmbolos das seringas são controlados por uma microbomba que opera através de um software capaz de controlar a vazão na ordem de 1 a 1000 $\mu\text{L}/\text{min}$. Em cada série de experimentos, as vazões foram aumentadas gradualmente. O fenômeno pode ser visualizado através da câmera conectada a um computador.

3.3 Resultados e discussão

A apresentação dos resultados obtidos se divide em três etapas. A primeira delas diz respeito aos estudos previamente realizados encontrar as condições ideais para obtenção de um fluxo coocorrente no microcanal, com perfeita separação das fases no final do processo. Também foi realizado o estudo da difusão de corantes para melhor compreender a contribuição dos fenômenos de difusão e convecção no microcanal.

A segunda parte dos resultados diz respeito à determinação da cinética de extração de acetato de cobre. Foram realizados numerosos experimentos a fim de obter uma cinética robusta do processo. O coeficiente de difusão do complexo cobre – molécula extratora em meio orgânico foi determinado e alguns ensaios prévios de modelagem do processo foram feitos.

Após concluir que é possível obter uma cinética de extração utilizando chips microfluidodinâmicos, a terceira e última etapa se aproximou do objetivo mor do projeto do qual este estágio fez parte. Foi realizada uma série de experimentos de extração de uma mistura de lantanídeos, a fim de obter dados de extração seletiva.

3.3.1 Diagrama de estabilidade

Em um microcanal, é desejável que a extração líquido-líquido seja operada de maneira que ambas as fases escoem em regime coocorrente com boa separação das fases na saída, de maneira a obter amostras puras para análise, conforme a Figura 4 ilustra.

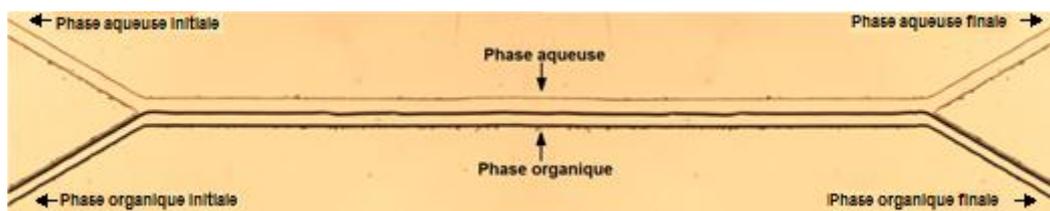


Figura 4: Configuração desejável para a extração.

Para os experimentos de extração feitos durante o estágio, o decanol foi utilizado como solvente orgânico. Para obter um regime estável e de boa separação na saída como mostra a Figura 4 é necessário operar com vazões diferentes para cada fase devido a viscosidade diferente das fases. De fato, deve-se respeitar a Equação 1, equação de equilíbrio de forças que deriva da Lei da Conservação de Quantidade de Movimento.

$$\frac{\mu_1 Q_1}{W_1} = \frac{\mu_2 Q_2}{W_2} \text{ (Eq. 1)}$$

Na equação 1, μ representa a viscosidade do meio, Q a vazão de cada fase e W a altura de cada fase. Como as alturas das fases são iguais, a vazão da fase é inversamente proporcional à sua viscosidade. Sabe-se que à 25°C, $\mu_{\text{água}}=0,890$ mPa.s e $\mu_{\text{decanol}}=10,91$ mPa.s [10]. Os ensaios prévios realizados mostraram que uma razão de 10 entre a vazão da fase aquosa e da fase orgânica satisfaz as condições de interface estável e boa separação na saída desejada.

Na execução dos experimentos, trabalhou-se com diferentes vazões em chips de comprimentos diferentes, porém a relação constante entre $Q_{\text{aq}}/Q_{\text{org}}$ foi mantida, baseada na hipótese postulada por Guillot e colaboradores [11]. Os autores estudaram o fluxo de fases imiscíveis em microcanais e mostraram que a posição e a forma da interface são controladas pela razão entre os fluxos $Q_{\text{aq}}/Q_{\text{org}}$. Ao manter esta proporção constante, é possível manter a mesma área interfacial.

3.3.2 Extração de acetato de cobre

Em todos os estudos aqui apresentados, a solução aquosa utilizada foi uma solução tampão pH 6 e 0,01M de acetato de cobre posto em contato com uma solução orgânica de 0,2M HDEHP diluído em decanol. Para o estudo da extração líquido-líquido de acetato de cobre, primeiramente realizou-se ensaios de extração em equilíbrio termodinâmico em frascos submetidos a intensa agitação e posteriormente deixados em repouso por tempo suficiente para atingirem o equilíbrio termodinâmico. A fim de comparar os pontos obtidos com os pontos a serem obtidos em microfluidodinâmica, realizaram-se experimentos variando a taxa $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

V_{aq}/V_{org}	R _{exp} (%)
1	100
5	83,4
10	71,2
20	38

Tabela 1 : Taxa de extração termodinâmica para o cobre.

O resultados mostram que nos sistemas em que V_{aq}/V_{org} é maior que 1, a taxa de extração é menor. Com os valores obtidos, calculou-se o coeficiente de partição do sistema, o valor obtido é 5,45. Ao compararmos com dados disponíveis na literatura, obtidos para sistemas semelhantes, vemos que o valor encontrado é plausível [1].

Assim, após obter os dados de taxa de extração para o estado de equilíbrio termodinâmico, passou-se à etapa de obtenção da cinética de extração em chips de microfluidodinâmica. Foram utilizadas diferentes comprimentos de chips (1, 2, 3 e 9,17 cm) e diferentes vazões foram operadas de maneira a obter dados para uma larga gama de tempos de contato. O tempo de contato entre as duas fases, ou seja o tempo de contato da fase orgânica que é a que escoar mais lentamente foi utilizado como parâmetro neste estudo. Os dados obtidos para a cinética de extração do cobre são apresentados na Figura 5.

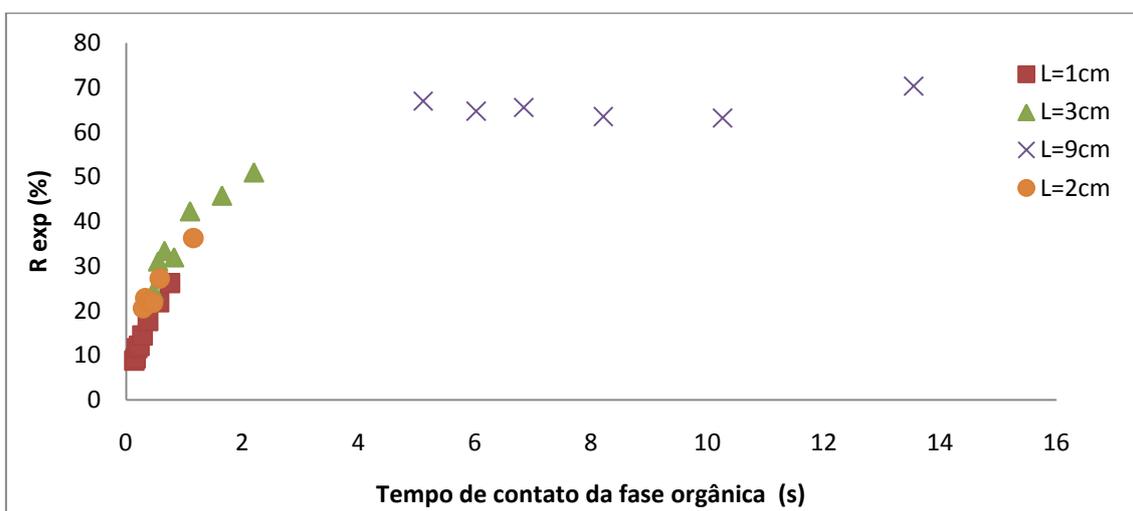


Figura 5: Cinética de extração de acetato de cobre em meio hidrodinâmico.

Os dados obtidos para os experimentos realizados nos chips de comprimento 1, 2 e 3 cm mostram uma variação da taxa de extração com o tempo de contato entre

as fases. Para tempos mais longos obtidos pelo chip de 9,17 cm os dados formam uma região plana no gráfico, com valores próximos ao obtido pela extração em equilíbrio termodinâmico. Isso mostra que com o sistema de chips microfluidodinâmicos utilizados, é possível acompanhar a cinética de um processo de extração que contempla diferentes fases do processo.

Após obter dados experimentais sobre a cinética de extração, foram feitas algumas tentativas de modelagem do processo. Porém antes disso, foi necessário determinar o coeficiente de difusão do complexo cobre – molécula extratora em meio orgânico (decanol 0,2M HDEHP). Para tal, usou-se a metodologia proposta por Ciceri et al (2011) [9], que utilizou um chip microfluidodinâmico para determinar coeficientes de difusão. O valor encontrado para os experimentos realizados foi de $1,93 \cdot 10^{-10}$ m²/s, o valor esta de acordo com valores encontrados na literatura [1, 9].

No processo de transferência de íons a partir da fase aquosa para a fase orgânica, a difusão de íons em cada fase pode ter uma contribuição significativa. No estudo cinética de processo de extração líquido-líquido é importante definir a contribuição da difusão no processo global [9]. Para modelar os dados obtidos para a cinética de extração do cobre, optou-se por utilizar a equação proposta por McCulloch et AL (1996) [12], apresentada na equação 2.

$$C_{org} = \left(\frac{Kc_0}{\left(\frac{1}{D_{org}^{1/2}} \right) + \left(\frac{K}{D_{aq}^{1/2}} \right)} \right) \frac{2t^{1/2}}{w_{org} \pi^{1/2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Na equação 2, C_{org} é a concentração da fase orgânica na saída, D_{org} e D_{aq} os coeficientes de difusão respectivamente em fase orgânica e aquosa, C_0 é a concentração da fase aquosa inicial, K é o coeficiente de partição entre a fase orgânica e aquosa, W_{org} a altura da fase orgânica e t o tempo de contato da fase orgânica. Essa equação possui algumas limitações para ser aplicada: o tempo de contatos entre as fases deve ser curto, a difusão deve ocorrer em uma única direção e o equilíbrio é determinado pelo valor de K .

Para aplicar a equação 2 aos valores obtidos experimentalmente para a extração do cobre, utilizou-se K e D_{org} já determinados experimentalmente neste trabalho e o valor de D_{aq} foi obtido na literatura [1] com o valor de $2,79 \cdot 10^{-9}$ m²/s. A Figura 6 apresenta os valores experimentais e calculados de concentração final de cobre na fase orgânica.

Embora os pontos experimentais tenham a mesma tendência que a curva dada pela equação 2, a magnitude não é a mesma. Uma segunda estimativa foi feita,

utilizando um D_{org} dez vezes menor. Esta segunda curva se ajusta bem aos pontos experimentais. Esse “ajuste forçado” pode ser interpretado como uma contribuição da reação interfacial na cinética do processo global, uma vez que sabe-se que tal reação não é instantânea e sua contribuição não é prevista na equação utilizada.

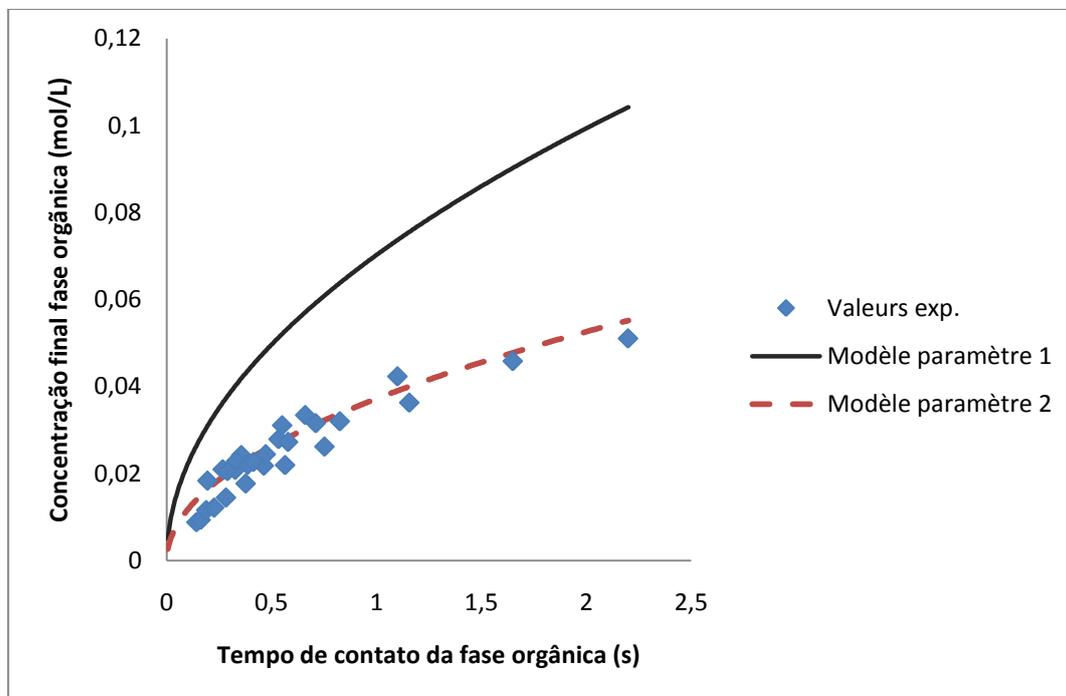


Figura 6: valores experimentais e calculados para a concentração final em cobre da fase orgânica.

3.3.3 Extração seletiva de lantanídeos

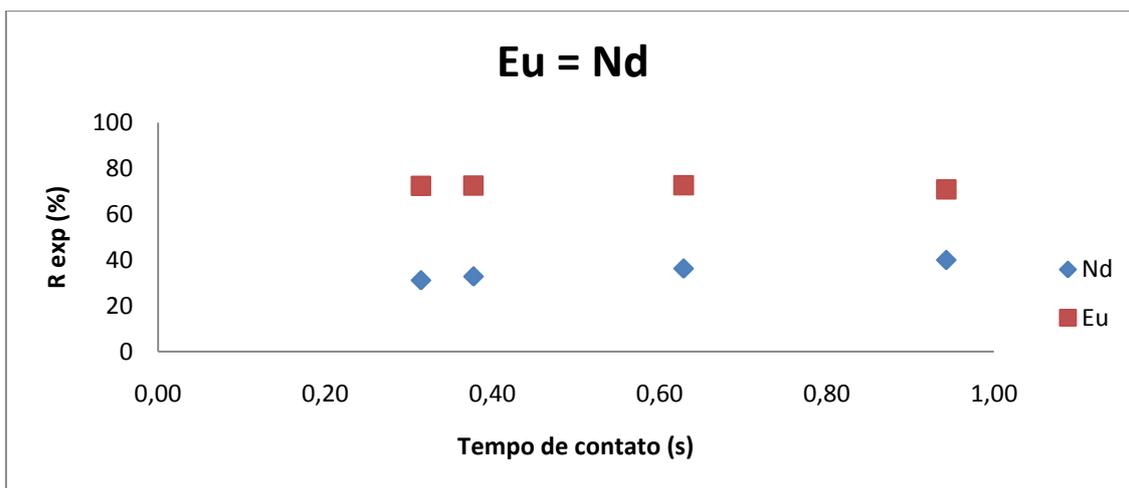
Em um processo de extração seletiva, tem-se uma mistura de íons na fase inicial e um destes é preferencialmente extraído para a fase orgânica. Após concluir que o sistema de chip microfluidodinâmicos pode ser usado para acompanhar a cinética de um processo de extração, iniciou-se a presente fase do trabalho. Para estudar a extração seletiva de uma mistura de íons, é comum realizar diferentes experimentos de extração onde a concentração total de íons é a mesma, mas a cada experiência varia-se a proporção entre esses íons na mistura.

Assim iniciou-se o estudo com a extração realizada em frascos, de maneira a obter dados de extração em equilíbrio termodinâmico. Foram utilizadas misturas de sais de neodímio e európio, utilizando uma razão de 10 entre o volume da fase aquosa e o volume da fase orgânica. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

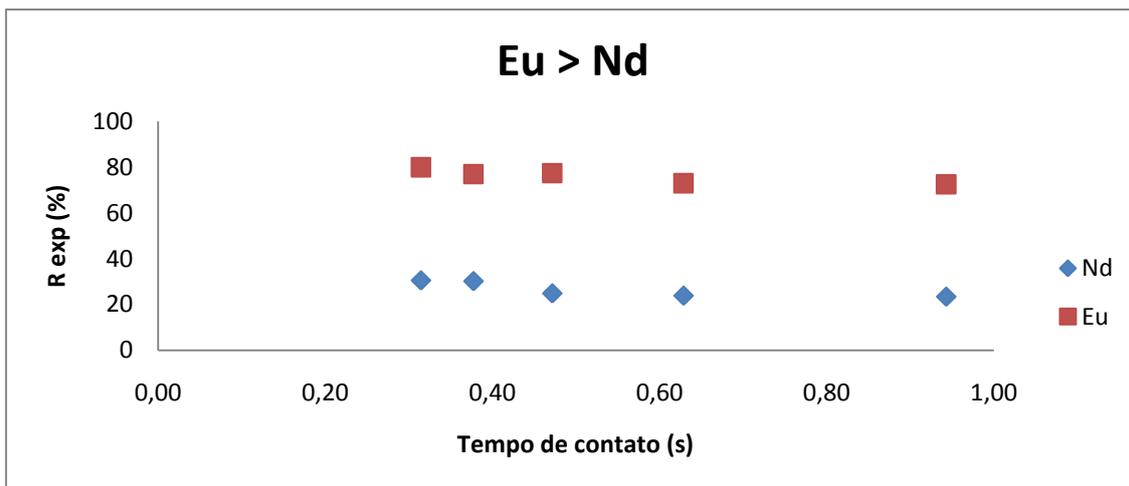
	[] aq. inicial (μM)	[] aq. final (μM)	R (%)
[Eu] = [Nd]			
Eu	34,135	2,3837	93,017
Nd	54,343	9,7025	82,146
[Eu] = 3[Nd]			
Eu	69,659	6,8146	90,218
Nd	30,541	7,0038	77,067
3[Eu] = [Nd]			
Eu	21,119	3,3846	83,974
Nd	69,229	2,3391	66,212

Tabela 3: Extração em equilíbrio termodinâmico para misturas de európio e neodímio.

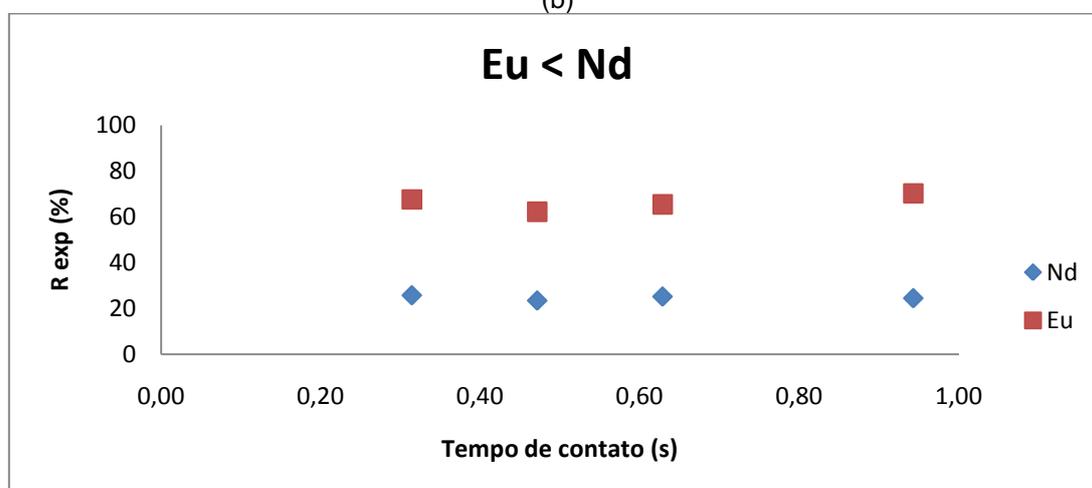
Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que em todos os casos o európio foi mais bem extraído, embora a diferença entre a taxa de extração de európio e neodímio não seja muito expressiva. Para investigar se existe uma seletividade em tempos menores de contato entre as fases, as mesmas soluções foram postas em contato em um chip microfluidodinâmico de comprimento 2 cm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7.



(a)



(b)



(c)

Figura 7 : Cinética de extração em microfluidodinâmica para misturas de európio e neodímio. (a) $[Eu] = [Nd]$, (b) $[Eu] = 3[Nd]$ et (c) $3[Eu] = [Nd]$.

Nos experimentos realizados, não foi observada uma diferença significativa na taxa de extração em função do tempo de contato. As taxas de extração para o neodímio variaram entre 23,3 e 39,9 e para o európio de 62,2 a 79,9, ou seja, em microfluidodinâmica foi observada uma seletividade mais expressiva que aquela observada anteriormente em equilíbrio termodinâmico.

Os resultados obtidos não são muito esclarecedores, mas apresentam um importante passo dado na pesquisa. É necessário dar seguimento a esta utilizando chips de outros comprimentos, pois a gama de tempos de contato obtidas nos resultados apresentados é muito pequena.

Em ensaios preliminares realizados no laboratório, utilizando um solvente de organização supramolecular diferente (tetradecano), obteve-se seletividade mais

expressiva para a extração dos mesmos íons em frasco. Porém a utilização de alcanos como solventes na extração em chips requer um desenvolvimento tecnológico mais avançado, pois tais solventes não podem ser utilizados em chips de PDMS (polímero), pois ocorre interação do solvente com o polímero obstruindo os microcanais. O desenvolvimento de chips em vidro de paredes funcionalizadas é uma possibilidade a ser desenvolvida.

3.4 Conclusões obtidas no trabalho de pesquisa

Nos estudos desenvolvidos ao longo do estágio, o objetivo foi acompanhar a cinética de um processo de extração líquido-líquido utilizando chips microfluidodinâmicos. Primeiramente, foi utilizado um sistema modelo de extração de íons de cobre para validar o sistema. Os estudos realizados mostraram que o sistema de chips desenvolvidos para o presente trabalho é um sistema robusto, pois mesmo utilizando diferentes chips, tem-se uma cinética de pontos contínuos que vão desde uma cinética de variação da taxa de extração com o tempo de contato até uma fase final onde se atinge o equilíbrio termodinâmico.

Após obter uma grande gama de resultados para a cinética de extração, tentou-se modelar os dados de acordo com uma equação proposta na literatura. Concluiu-se que a equação utilizada não ajusta os pontos experimentais, pois no presente sistema tem-se uma reação interfacial cuja contribuição é importante para a cinética global do processo. Será dada continuidade ao trabalho no laboratório no sentido de modelar o sistema utilizando ferramentas 3D.

A extração de cobre não foi nada mais que um modelo inicial escolhido para compreender o mecanismo de extração de íons em chips microfluidodinâmicos. O objetivo principal deste projeto é a compreensão do mecanismo de extração de íons de interesse para o tratamento de dejetos nucleares. Assim, foram realizados experimentos de extração competitiva de európio e neodímio em meio microfluidodinâmico.

Misturas de íons de európio e neodímio foram submetidas a extração em frasco e em meio microfluidodinâmico. Os resultados obtidos são consistentes, porém não foi observada variação da seletividade de extração em função do tempo. O Európio é sempre melhor extraído que o neodímio.

Embora a compreensão mais consistente da cinética de extração requer estudos mais aprofundados, foi mostrado que a tecnologia de microfluidodinâmica é válida para estes estudos.

Os resultados obtidos ao longo do estágio são promissores, pois mostraram a viabilidade de obter-se uma cinética de um processo de extração líquido-líquido através da técnica de microfluídica. Aprofundar a modelagem do processo e utilizar um segundo solvente, de estrutura supramolecular diferente, são algumas das perspectivas para este estudo, que terá continuidade no laboratório.

4 - CONCLUSÃO

Quando decidi fazer um intercâmbio na França, achei bastante interessante a proposta do *Master Recherche* na *École des Mines*, pois além de haver a possibilidade de receber um diploma de uma escola francesa, a escola também tem muito prestígio na França. Como o programa do *master recherche* prevê a realização de um estágio em pesquisa na indústria eu concentrei minha busca por um estágio em pesquisa na indústria de alimentos. No entanto, ao conversar com uma colega que já havia feito um intercâmbio na França recebi a sugestão de pesquisar vagas de estágio na CEA, que segundo esta colega era uma empresa multidisciplinar com ofertas de estágio ligadas a área de engenharia de processos.

Candidatei-me em algumas vagas que julguei interessante e recebi uma proposta para este estágio no LIONS, que julguei interessante por combinar tópicos que aprendi na *École des Mines* como ciclo do combustível nuclear, reatores nucleares e mecanismo de reações heterogêneas, e também tópicos que fazem parte da formação que tive na UFSC, como operações unitárias de transferência de calor e massa, onde estudamos extração líquido-líquido, além de conteúdos estudados em fenômenos de transferência.

Acredito ter feito uma boa escolha, pois tive uma ótima experiência nesse estágio, foi absolutamente gratificante e tive a sorte de encontrar pessoas nesse caminho que enriqueceram muito meu trajeto tanto pessoal como profissional.

A CEA é muito bem estruturada para receber seus estagiários, tive bastante orientação durante todo o estágio. Meus tutores sempre se mostraram bastante preocupados comigo, procurando saber se eu estava bem acomodada e me adaptando bem à nova cidade, além de estarem sempre disponíveis para os momentos de dúvidas em relação ao estágio. A infraestrutura do laboratório em que trabalhei era excelente, nunca faltaram os materiais adequados para a execução de minhas atividades, além do laboratório contar com químicos analistas especialistas em análises de precisão à disposição.

Considero muito gratificante a experiência de ter trabalhado em uma equipe multidisciplinar. Meus tutores Florent Malloggi e Fabienne Testard têm formação em Física e Química, respectivamente. Por vezes em meio à discussão de resultados e planejamento de novas etapas nos deparávamos com opiniões completamente diferentes que eram discutidas até chegarmos ao consenso. Particularmente, considerei esse ponto do estágio muito enriquecedor.

O constante contato com franceses e a necessidade de me comunicar e escrever em francês fez com que eu adquirisse fluência no idioma. O contato com estudantes de outras origens que não falavam a língua francesa fez também com que eu aprimorasse meu inglês. Enfim, acredito que os constantes obstáculos que temos que enfrentar quando estamos em outro país me fizeram amadurecer bastante pessoalmente e profissionalmente.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Younas, S. Droun-Bocquet, J. Sanchez. Experimental and theoretical mass transfer transient analysis of copper extraction using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* 382, 70-81, 2001.
- [2] J.P. Simonin, H. Herndrawan, F. Dardoize, G. Clodic. Study of salt effects on the kinetics of extraction of cobalt (II) and zinc (II) at trace level by D2EHPA in n-dodecane. *Hydrometallurgy* 69, 23-28, 2003.
- [3] K.P. Nichols, R.R. Pompano, L. Li, A. V. Gelis, R. F. Ismagilov. Toward Mechanistic Understanding of Nuclear Reprocessing chemistries by Quantifying Lanthanide Solvent Extraction Kinetics via Microfluidics with Constant Interfacial Area and Rapid Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 2011.
- [4] A. S. Suneesh, J. Ravi, K. A. Venkatesan, M. P. Antony, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao. Lanthanide-actinide separation by bis-2-ethylhexylphosphoric acid from citric acid-nitric acid medium. *J Radioanal Nucl Chem*, 653-658, 2010.
- [5] – X. Huang, J. Li, Z. Long, Y. Zhang, X. Xue, Z. Zhaowu. Synergistic extraction of rare earth by mixtures of 2-ethylhexyl phosphoric acid, mono-2-ethylhexyl ester and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from sulfuric acid medium. *Journal of rare earths*, vol. 26, n. 3, p. 410, 2008.
- [6] – G. K. Ananthasureshi, S. Chakraborty. Micromechanics of engineered and biological systems. *Indian Academy of Sciences*. 83-91, 2011.
- [7] – Z. Wu, N. T. Nguyen. Convective–diffusive transport in parallel lamination micromixers. *Microfluid Nanofluid*, 1: 208–21, 2010.

[8] – D. Ciceri, J. M. Perera, G. W. Stevens. A study of molecular diffusion across a water/oil interface in a Y-Y shaped microfluidic device. *Microfluid Nanofluid.* 593-600, 2011.

[9] – D. Ciceri, J. M. Perera, G. W. Stevens. Extraction of Co(II) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in a microfluidic device. Actes du 19th International Solvent Extraction Conference (chapter 4). 3 à 7 October 2011, Santiago – Chile.

[10] Handbook of Chemistry and Physics. Disponível em <http://www.hbcpnetbase.com/>

[11] P. Guillot, P. Panizza, J-B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin. Viscosimeter on a Microfluidic Chip. *Langmuir* 22, 6438-6445, 2006.

[12] – J. K. McCulloch, E. D. Kelly, J. M. Perera, L. R. White, G. W. Stevens, F. Grieser. Direct Spectroscopic Measurement and Theoretical Modeling of the Diffusion of a Single Species in a Two-Phase Unstirred System. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, 399-405, 1996.