

21  
1

HELENO SIQUEIRA CORRÊA

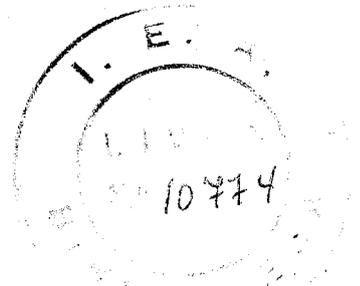
ESTUDOS DE DESCONTAMINAÇÃO ZIRCÔNIO - HÁFNIO POR PARTIÇÃO  
NO SISTEMA TRI-*n*-BUTILFOSFATO - VARSOL - ÁCIDO NÍTRICO - ÁGUA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA  
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE  
SÃO PAULO PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE " MESTRE EM CIÊNCIAS "

ORIENTADOR :

PROF. DR. EDUARDO CALMON COSTA

AGOSTO, 1970



*Aos meus pais*

### Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos ao Dr. Eduardo Calmon Costa, Chefe de Pesquisas da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, que atuando como orientador, demonstrou sempre profundo interesse e incentivo, além de contribuir com valiosas sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Eng. Luis de Oliveira Castro da Divisão de Matérias Primas do Instituto de Pesquisas Radioativas, Belo Horizonte, Minas Gerais, expreso meus agradecimentos pela efetiva participação com a realização de todo o trabalho analítico, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Sr. Lauro Nakagami, Assistente de Laboratório da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, minha gratidão pela colaboração prestada na escrita das legendas das figuras.

Em nome do Químico Alcídio Abrão, Chefe da Divisão de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, agradeço aos colegas que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Atenciosamente, agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, a quem expreso meus protestos de estima e consideração, pelas possibilidades a mim oferecidas, para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Foi estudada a descontaminação zircônio-háfio por partição no sistema tri-n-butilfosfato - Varsol - ácido nítrico - água, usando-se um contactador descontínuo. A metodologia de experimentação empregada constou de programações estatísticas fatoriais e da busca gráfica, teórica e experimental, de níveis otimizados das variáveis independentes. As observações experimentais foram feitas através de determinações do fator de separação zircônio-háfio e de um fator de otimização usado como medida de desempenho.

Polinômios quadráticos representativos das respostas do sistema, foram obtidos de uma programação fatorial completa com expansão composta com ponto central e ajustados pelo método dos quadrados mínimos. As variáveis independentes estudadas foram as concentrações iniciais de zircônio e de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação e de TBP na fase orgânica. As concentrações iniciais de ácido nítrico na fase aquosa e de TBP na fase orgânica, sobressaíram-se em sua importância, notando-se ser pequena a influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação sobre as variáveis de resposta, na região de experimentação considerada.

Obedecendo às restrições impostas ao sistema, com respeito à temperatura constante de 35 °C em equilíbrio, à agitação constante de 960 rpm, a uma razão volumétrica entre as fases constante e igual a 1, e ao equipamento experimental, obteve-se valores de até 6,7 para o fator de separação Zr-Hf, correspondendo a um fator de otimização de 10,2  $\text{seg}^{-1}$  para contactações descontínuas em 1 estágio.

ÍNDICE

|   |      |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS                                      | 11.  |
| RESUMO  | 111. |
| 1. INTRODUÇÃO                                       | 1    |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS                             | 7    |
| 2.1 Química dos Processos                           | 7    |
| 2.2 Variáveis Independentes e Variáveis de Resposta | 10   |
| 2.3 Metodologia de Experimentação                   | 18   |
| 3. TRABALHO EXPERIMENTAL                            | 24   |
| 3.1 Equipamento Experimental                        | 24   |
| 3.2 Reagentes                                       | 27   |
| 3.3 Procedimento                                    | 28   |
| 3.4 Método Analítico                                | 28   |
| 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE               | 29   |
| 4.1 Primeira Programação                            | 30   |
| 4.2 Segunda Programação                             | 41   |
| 4.3 Busca de Condições Otimizadas                   | 52   |
| 4.4 Considerações Gerais                            | 88   |
| 5. CONCLUSÕES                                       | 90   |
| 6. NOMENCLATURA                                     | 92   |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS                       | 95   |
| 8. APÊNDICE   | 98   |
| 8.1 Dados Experimentais                             | 99   |
| 8.2 Método dos Quadrados Mínimos                    | 102  |
| 8.3 Método da Redução de Gauss                      | 108  |

## 1. INTRODUÇÃO

O progressivo consumo do zircônio na indústria química após o desenvolvimento do processo de redução de Kroll <sup>(1)</sup> em 1947, e a expansão de suas aplicações à indústria nuclear, originou nos últimos anos volumosa quantidade de investigações sobre métodos de purificação desse elemento. A aplicação do zircônio e suas ligas na indústria química <sup>(2, 3, 4)</sup> na construção de equipamentos, tais como trocadores de calor, reatores químicos, bombas, válvulas e outros componentes, resulta principalmente da sua elevada resistência à corrosão à altas temperaturas e pressões. Na indústria nuclear, sua baixa secção de choque para neutrons térmicos ( $\sigma = 0,18$  barn) aliada às suas propriedades de resistência em condições severas de corrosão, garantem a sua aplicação como elemento estrutural em reatores nucleares e no revestimento de elementos combustíveis, sendo a atual demanda do zircônio grandemente atribuída à crescente implantação de novas usinas nucleares, acrescida ao fato de que uma substituição anual de 25% a 35% dos elementos combustíveis se faz necessária <sup>(5)</sup>.

Rígidas especificações de pureza são atribuídas ao zircônio para uso nuclear, destacando-se o teor de háfnio, elemento quimicamente análogo ao zircônio, mas de alta secção de choque para neutrons térmicos ( $\sigma = 115$  barn), que, via de regra ocorre com o zircônio numa relação Hf/Zr de aproximadamente 0,020. Há, portanto, nos processos de purificação, necessidade de redução do conteúdo de háfnio a

baixos níveis, em geral < 100 ppm, de acordo com as especificações usuais de pureza nuclear para o zircônio.

O háfnio, por sua vez, que resulta dos processos de purificação do zircônio, encontra aplicações como material refratário, catalizador químico e outras aplicações na indústria química e eletrônica. Por outro lado, a sua elevada seção de choque para neutrons térmicos, lhe reserva um lugar de destaque na indústria nuclear, em aplicações tais como barras de controle.

Um dos primeiros levantamentos bibliográficos sobre a separação zircônio-háfnio foi feito por Hudswell (6) em 1949. Mais recentemente, Albert (7), analisou uma série de métodos de separação, entre os quais a destilação fracionada de tetracloretos de Zr e Hf, a cristalização fracionada de hexafluoretos de potássio (ou amônia) e zircônio (háfnio) ou de oxicloretos de Zr e de Hf, a precipitação fracionada de fosfatos e hidróxidos, a decomposição fracionada de complexos fluorfosfóricos, sulfúricos e outros, a adsorção em sílica gel, a separação por troca iônica e por solventes, e métodos eletrolíticos.

Um estudo semelhante efetuado por Hudswell e Hutcheon (8), onde foram comparados os métodos existentes de separação zircônio-háfnio de interesse industrial, levou-os a concluir que a extração por solventes e troca iônica conduziam a maiores fatores de separação (da ordem de 4), além de apresentar vantagens com relação à pureza dos produtos, e menores problemas operacionais. Moore (9) comparando os dois métodos concluiu que a extração por solventes é o processo de maiores possibilidades de êxito industrial, devido a fatores como : fácil recuperação de extratantes; elevados fatores de separação; aparelhagem de simples operação; fluxos elevados e ausência de desprendimentos tóxicos.

Diferentes sistemas têm sido estudados para a extração seletiva do zircônio por solventes, seja do tipo associação de íons em sistemas fluoretos, nitratos, tiocianícos, álcool fosfóricos ou do tipo de coordenação com  $\beta$ -dicetonas, quinalizarina, oxina, aminas de cadeias longas ou ramificadas, e ésteres organofosforados. Dêstes sistemas sômente a extração de complexos tiocianícos é de interêsse industrial, tendo sido inicialmente proposta por Fischer e Chalibaeus <sup>(10)</sup> e utilizada a seguir em estudos de desenvolvimento de processos nos laboratórios de Oak Ridge, EUA. A extração dos complexos formados com o tri-n-butilfosfato (TBP), é o pro-ceso mais difundido, sendo atualmente usado na França, Inglaterra, Canadá, Japão e Estados Unidos da América do Norte.

Segundo Albert <sup>(7)</sup>, a escolha do TBP como agente extratante, além de seu baixo custo e pronta disponibilidade no mercado internacional, permite uma maior pureza do produto final, e, ao contrário dos complexos tiocianícos, sem os inconvenientes da ocorrência de desprendi-mentos tóxicos. A elevada densidade e viscosidade do TBP, por sua vez, determinam a necessidade de adição de solventes inertes como o éter butílico, o éter de petróleo, o xileno, o tetracloreto de carbono, o n-heptano, o que-rosene e outros, com a finalidade de diminuir sua densidade e viscosidade, a fim de permitir uma separação mais rápida entre as fases aquosa e orgânica.

Os pioneiros no uso do TBP na descontaminação Zr-Hf foram Beyer e Peterson <sup>(11)</sup> e Kerrigan <sup>(12)</sup> em 1951. Beyer e Peterson, utilizando uma bateria de misturadores-decantadores de 7 estágios, obtiveram um produto final com menos de 100 ppm de Hf. Kerrigan investigou a influência das concentrações de TBP, do ácido nítrico e do cloreto de cálcio sôbre a extração do zircônio, concluindo que uma fase aquosa de alimentação consti-tuida de 0,55M  $ZrOCl_2$ , 5M  $HNO_3$  e 1,66M  $CaCl_2$  e igual volume da mistura orgânica 60% TBP - 40% éter butílico, permitiam um alto fator de separação Zr-Hf.

Partindo de uma fase aquosa de alimentação composta de 12,3 g/l de  $ZrO_2$ , contendo 2,5% de Hf e 7 M  $HNO_3$  e uma fase orgânica com 60% TBP em n-heptano, Beyer e Cox (13) conseguiram recuperações de até 98,7 % do Zr e 99 % do Hf, por extração em uma bateria de misturadores-decantadores com 12 estágios teóricos.

Os trabalhos de Beyer, Peterson e Cox (14), conduziram ao processo americano " Nitrophos " que Keller e Zonis (15) desenvolveram em escala semi-industrial usando uma coluna com pratos giratórios. As fases de alimentação eram compostas de soluções 1 M em nitrato de zircônio, 3 M em ácido nítrico, e 50% TBP - 50% n-hexano saturada com ácido nítrico 8 M. A razão fase orgânica / fase aquosa foi de 5/1, sendo que as soluções de nitrato de zircônio da re-extração continham menos de 60 ppm de Hf e os efluentes de nitrato de háfnio, teores de 90% a 95% de Hf.

Os estudos de Huré e Saint-James (16) sobre a influência das concentrações do ácido nítrico, do zircônio e a utilização do nitrato de sódio como agente salino, conduziram a um processo francês semi-industrial, utilizando baterias de misturadores-decantadores de 9 estágios. As soluções de alimentação consistiram de 30 g/l de Zr, 3 M em  $HNO_3$ , 3,5 M em  $NaNO_3$  e 60% TBP - 40% " white spirit " (fração de petróleo destilada entre 140 °C e 190 °C), sendo obtida uma fase aquosa final com menos de 200 ppm de Hf.

Sanchez (17) usando uma razão 1/1 entre as fases orgânica e aquosa, verificou que a contactação em uma bateria de misturadores-decantadores de uma solução a 20 g/l de Zr, 3 M  $HNO_3$ , 3,5 M em  $NaNO_3$  e 50% TBP - 50% querosene, permitia a obtenção de uma fase orgânica com cerca de 0,1% de Hf, e que aumentando a concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação para 25 g/l acarretava a formação de uma terceira fase rica no diluente, indicando uma baixa solubilidade do complexo no querosene.

Hudswell e Hutcheon (8) obtiveram 90% de rendimento na extração do Zr em 8 estágios e um teor de Hf da ordem de 400 ppm na fase aquosa de re-extração (3 estágios), utilizando uma coluna alimentada continuamente com 20% TBP - 80% querosene, 15 g/l de Zr e 8 M em  $\text{HNO}_3$ . A baixa solubilidade do complexo formado pelo TBP e Zr no querosene, foi novamente constatada pelo aparecimento da terceira fase rica no diluente. A substituição do querosene pelo xileno, mantendo-se o TBP nas mesmas proporções, permitiu o aumento da concentração de zircônio para 80 g/l na fase aquosa de alimentação.

Rosen, Reznik e colaboradores (18) investigaram as influências das concentrações de  $\text{HNO}_3$  e HCl isolada e conjuntamente, e as concentrações de Zr e de Hf nas fases aquosas de alimentação, sobre os coeficientes de distribuição do Zr e do Hf e sobre os fatores de separação Zr-Hf. Estes investigadores verificaram que o aumento das concentrações iniciais de Zr e de Hf, principalmente para altas concentrações nítricas, implicavam na diminuição dos coeficientes de distribuição e que estes aumentavam, passando por um máximo, quando da substituição do meio nítrico pelo clorídrico.

Os processos atualmente empregados para a descontaminação Zr-Hf por meio de extração com solventes, utilizam unidades operando continuamente tanto na etapa de extração como na de re-extração, sendo que as condições operacionais utilizadas são na sua grande maioria, provenientes da extrapolação de resultados obtidos em operações descontínuas em 1 estágio. O presente trabalho é mais uma colaboração nesse sentido, tendo como objetivo maior a tentativa do estabelecimento de condições maximizadas para a descontaminação Zr-Hf por extração no sistema TBP-Varsol -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , em 1 estágio descontínuo, por unidade de tempo, destacando-se sobremaneira a técnica experimental empregada.

No desenvolvimento desta pesquisa, foi realizado inicialmente um conjunto de experiências exploratórias, constituído de uma programação fatorial fracional  $2^3$  em 4 variáveis, seguindo-se então o cálculo de um caminho de descontaminações crescentes pelo método de Ascensão Rápida desenvolvido por Box e Wilson (19). A investigação preliminar conduziu a uma segunda programação composta e finalmente à busca de condições otimizadas por meio de uma técnica de exploração gráfica. Esta metodologia de experimentação tem sido aplicada na resolução de grande número de problemas, quer sejam de caráter experimental, quer de caráter industrial (20), porém com um objetivo comum : maximização dos ganhos e minimização das perdas dos processos. Os trabalhos citados anteriormente sobre descontaminação Zr-Hf por extração com solventes, utilizam em geral, a técnica convencional de variação individual de cada parâmetro e fixação dos demais, que de acordo com Himsworth (21), quando corretamente utilizada, resulta em um procedimento laborioso devido à necessidade de repetição do ciclo experimental inúmeras vezes, antes que uma solução estável seja alcançada.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No estudo de sistemas de extração pode-se, de um modo geral, destacar duas fases principais, que são : 1) o estudo da interação entre as espécies extraíveis e o extratante, e 2) o estabelecimento de condições operacionais otimizadas. Nesta seção, após revisar-se a natureza dos íons de zircônio e háfnio provavelmente presentes nas fases aquosas iniciais e as suas formas de interação com o meio orgânico, procede-se à descrição dos fundamentos matemáticos da metodologia de experimentação utilizada no estabelecimento de níveis otimizados das variáveis do processo.

### 2.1 Química dos Processos

O sistema  $ZrO_2-HNO_3-H_2O$  foi estudado por Falinski (22) para altas concentrações de ácido nítrico (59% a 87%). Um diagrama de fases elaborado por esse investigador indicou a ocorrência de vários compostos de zircônio, dependendo da razão  $HNO_3/ZrO_2$ . Por exemplo para concentrações de zircônio entre 15 e 25%, forma-se em 60% de  $HNO_3$  o nitrato de zircônio hexahidratado,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 6 H_2O$ . Para uma faixa de 60% a 70% de  $HNO_3$  há a predominância do nitrato de zircônio pentahidratado,  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5 H_2O$ , sendo que concentrações superiores a 70% em  $HNO_3$  favorecem o aparecimento do sal ácido  $H_2Zr(NO_3)_6 \cdot 4 H_2O$ .

Linster e McDonald (23) investigaram a natureza dos possíveis íons e moléculas que podem existir em meio nítrico, relacionando as cargas iônicas do meio com a relação  $NO_3^-/Zr$ . Segundo esses investigadores, o íon  $[Zr(NO_3)_6]^{2-}$  pode ocorrer para uma relação  $NO_3^-/Zr$  de

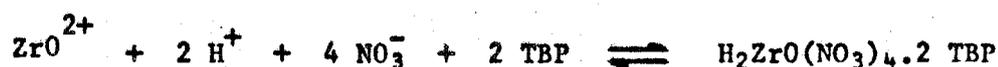
6 e se esta for de 4 poderá aparecer o íon  $|\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4|^{2-}$  ou a molécula  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ . Dois íons,  $|\text{Zr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2|^{+}$  e  $|\text{Zr}(\text{NO}_3)_2|^{2+}$  e uma molécula  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$  podem existir para uma relação nitrato/zircônio de 2 e, finalmente, se a razão for 1 os íons  $|\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)|^{+}$  e  $|\text{Zr}(\text{OH})(\text{NO}_3)|^{2+}$  ou a molécula  $(\text{O}=\text{ZrNO}_3)_2=\text{O}$ , podem existir.

Estas diferentes possíveis formas dos compostos de zircônio em meio nítrico, são de importância fundamental para o estudo da extração por solventes, visto que, a extração se processa pela formação de um complexo entre o zircônio e o agente extratante.

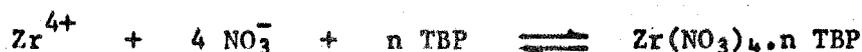
Dos compostos de zircônio em meio nítrico, o nitrato de zircônio pentahidratado,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  e o nitrato de zirconila  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  são os geralmente considerados nos trabalhos de extração por solventes. O nitrato pentahidratado sofre hidrólise dando o nitrato de zirconila que por sua vez, segundo Chauvenet e Nicole (24) sofre hidrólise final, dando um produto com a fórmula  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . O háfnio, segundo Albert (7), por ser quimicamente análogo ao zircônio, comporta-se também de modo semelhante quando em meio nítrico.

O nitrato de zircônio pentahidratado e o nitrato de zirconila possuem grande afinidade pelo tri-n-butilfosfato, havendo formação de complexos neutros na extração. A forma dos complexos, bem como os seus mecanismos de extração tem sido objetivo de muitas investigações, porém, sem alcançarem um resultado comum, justificando desta forma o comportamento químico complexo do zircônio e do háfnio quando em meio nítrico.

Sinegribova (25) e Nibitina (26) consideraram o seguinte mecanismo na extração do zircônio pelo TBP em meio nítrico :



Murbach e McVey (27) estudando o mecanismo



deduziram as seguintes relações empíricas :

$$K_{eq} = \frac{|\text{Zr}(\text{NO}_3)_{4.n} \text{TBP}|}{|\text{Zr}^{4+}| |\text{NO}_3^-|^4 |\text{TBP}|^n}$$

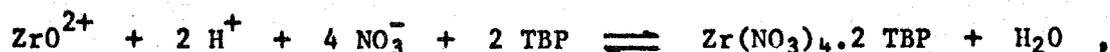
e

$$K_{Zr} = \frac{|\text{Zr}(\text{NO}_3)_{4.n} \text{TBP}|}{|\text{Zr}^{4+}|}$$

onde,  $K_{eq}$  : constante de equilíbrio  
 $K_{Zr}$  : coeficiente de distribuição do zircônio  
 $|i|$  : concentração molar da espécie i

Combinando as duas relações acima, gráficos de  $\log K_{Zr}/|\text{TBP}|^n$  vs.  $\log |\text{NO}_3^-|$  para diferentes concentrações de ácido nítrico, conduziram ao valor 3 para n e portanto a um complexo  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_{4.3} \text{TBP}$  que se forma quando da extração do zircônio pelo TBP em meio nítrico.

Hudswell e Hutcheon (8), Sanchez (17) e Korovin (28) atribuem à extração do Zr pelo TBP em meio nítrico o mecanismo :



sendo que Hudswell e Hutcheon deduziram uma expressão empírica relacionando o coeficiente de distribuição do zircônio com as concentrações dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{NO}_3^-$  e com a concentração de TBP livre, como segue,

$$K_{Zr} = (K/G) |\text{H}^+|^2 |\text{NO}_3^-|^4 |\text{TBP}|^2 , \text{ onde}$$

- $K$  : constante de equilíbrio  
 $K_{Zr}$  : coeficiente de distribuição do zircônio  
 $G$  : variável proporcional aos coeficientes de atividade das espécies iônicas que intervêm na reação  
 $|i|$  : concentração molar da espécie  $i$ .

Esta expressão mostra que o coeficiente de distribuição do zircônio aumenta diretamente com o aumento da concentração do íon  $H^+$  à segunda potência. A concentração dos íons nitrato afeta o coeficiente de distribuição à quarta potência, daí o uso de nitratos como agentes salinos para o aumento de  $K_{Zr}$ . Alguns pesquisadores preferem, no entanto o uso do ácido nítrico como agente salino, principalmente pela facilidade de recuperação do  $HNO_3$  dos efluentes (7, 8, 15).

Algumas observações ainda com relação à extração do zircônio em meio nítrico devem ser feitas. O zircônio quando em altas concentrações com relação ao háfnio, é extraído preferencialmente, ocorrendo, no entanto, uma competição entre os complexos de zircônio e o ácido nítrico, em vista de que os coeficientes de distribuição dessas espécies são da mesma ordem de grandeza. Quando a fase orgânica é previamente saturada com ácido nítrico até atingir uma concentração de equilíbrio com a fase aquosa, não ocorre mais a extração do ácido nítrico, havendo então uma separação mais acentuada entre o zircônio e o háfnio.

## 2.2 Variáveis Independentes e Variáveis de Resposta

O comportamento de um sistema de extração, assim como o de muitos outros sistemas experimentais, pode em geral ser representado por uma correlação genérica da forma (29)

$$P_1 = f_1(X_1, Y_j) \dots\dots\dots 2.1$$

onde

- $P_1$  : é uma medida de desempenho do sistema, ou variável de resposta,
- $X_1$  : são variáveis controláveis, ou independentes,
- $Y_j$  : são parâmetros fixos do sistema (função do aparelho ou inerentes à própria natureza do sistema), e
- $f_1$  : é uma correlação funcional entre as variáveis independentes e os parâmetros fixos, e a variável de resposta.

As variáveis  $X_1$  e  $Y_j$  podem, em geral, ser associadas em um sistema genérico, aos comportamentos qualitativos e quantitativos que se observa, p.ex. a variação qualitativa do fator de extração de uma determinada espécie química numa dada operação é função dos níveis das variáveis independentes ( $X_1$ ), mas a ordem de grandeza (valor quantitativo) dos valores dos fatores de extração obtidos na operação é função dos parâmetros do sistema ( $Y_j$ ). Em sistemas químicos, os parâmetros fixos ( $Y_j$ ) intervêm geralmente como constantes que somente alteram o nível da variável de resposta  $P_1$ , sem alteração da forma qualitativa das observações (30). De modo que, no estudo de tais sistemas, as conclusões tiradas pela observação dos fenômenos em um determinado aparelho experimental de laboratório, devem, em princípio, ser passíveis de extrapolação direta para escalas maiores de trabalho, ou aparelhos de extração com diferentes características de construção. Assim sendo, o fenômeno de extração, como se estuda usualmente em investigações de laboratório, é descrito por uma equação da forma

$$P_2 = f_2(X_1) \dots\dots\dots 2.2$$

onde

$$P_2 = P_1 - f(Y_j) \dots\dots\dots 2.3$$

Uma vez fixados os parâmetros experimentais do problema de extração (sistema químico e aparelho de extração), o comportamento do sistema de extração em equilíbrio é geralmente uma função das seguintes variáveis :

$x_{E1,i}^a, x_{E2,i}^a, \dots, x_{En,i}^a$  : concentrações das espécies iônicas extraíveis na fase aquosa inicial (\*)

$x_{A,i}^a$  : concentração na fase aquosa inicial do ácido de ânion comum com o das espécies extraíveis,

$x_{AS,i}^a$  : concentração de agentes salinos na fase aquosa inicial,

$x_S^o$  : concentração do agente extratante na fase orgânica,

$x_P^o$  : concentração de promotores ou coadjuvantes de extração na fase orgânica,

$R_a^o$  : razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa,

$t^o$  : temperatura das fases em equilíbrio.

Portanto, a correlação funcional genérica entre P e  $X_1$  para tais sistemas é da forma

$$P = f(x_{E1,i}^a, x_{E2,i}^a, \dots, x_{En,i}^a, x_{A,i}^a, x_{AS,i}^a, x_S^o, x_P^o, R_a^o, t^o) \dots\dots 2.4$$

---

(\*) Assumindo-se um problema de extração consistindo da transferência de espécies de uma fase aquosa inicial para uma fase orgânica extratante.

Após o relacionamento das variáveis independentes que intervêm no processo de extração, a escolha da variável de resposta adequada para a medida da observação que se visa definirá finalmente a correlação funcional da Equação 2.4. A multiplicidade de variáveis de resposta de um sistema de extração requer, entretanto, uma escolha cuidadosa, a fim de que se possa estabelecer os níveis das variáveis independentes que produzam os efeitos desejados.

Em problemas de extração, várias medidas de desempenho têm sido utilizadas no estudo de sistemas em equilíbrio. A medida de maior aplicação e de uso universal é o coeficiente de distribuição, usualmente designado  $K_E$ , e definido como a razão entre a concentração do elemento extraível E na fase extratante para a concentração desse elemento na fase de alimentação, em equilíbrio, ou seja

$$K_E = x_E^o / x_E^a \dots\dots\dots 2.5$$

Outras medidas de comportamento, são também utilizadas para sistemas em equilíbrio, tais como o fator de extração  $E_a^o$ , definido como

$$E_a^o = (x_E^o v^o) / (x_E^a v^a) \dots\dots\dots 2.6$$

ou a porcentagem de extração,  $D_a^o$ ,

$$D_a^o = 100 \cdot (x_E^o v^o) / (x_E^o v^o + x_E^a v^a) \dots\dots\dots 2.7$$

Na extração de sistemas binários ou de multi-componentes, é rotineiro o uso do fator de separação, ou fator de descontaminação,  $\alpha_{E1-E2}$ , definido pela razão entre os coeficientes de distribuição dos dois elementos E1 e E2, i.e.,

$$\alpha_{E1-E2} = K_{E1} / K_{E2} \dots\dots\dots 2.8$$

A definição e escolha de variáveis de resposta para sistemas contínuos é um pouco mais complexa, não se podendo utilizar as variáveis definidas pelas Equações 2.5 e 2.8, porque os sistemas contínuos reais operam raramente em equilíbrio. Portanto, na interpretação de dados obtidos em observações experimentais em equilíbrio em sistemas descontínuos, a variável de resposta deve ser comum ou aplicável a regimes transientes, ou aparelhos contínuos de extração, de modo que as conclusões obtidas possam ser extrapoladas para esses últimos casos.

Diversas medidas de desempenho têm sido utilizadas no passado no estudo de sistemas contínuos de extração, as quais podem, quando corretamente interpretadas, efetivamente conduzir ao estabelecimento de níveis das variáveis independentes que otimizam o desempenho, entretanto, em geral, nem as medidas utilizadas em sistemas contínuos, nem as utilizadas em sistemas descontínuos são intercambiáveis. Este problema foi estudado por Ikuta e Costa (30), que concluíram que uma medida de desempenho adequada à busca de condições de otimização de efeitos em problemas de extração, era um fator denominado fator de otimização, definido pela relação

$$F_{opt} = \frac{(\text{nível de ganho})}{(\text{nível de perda})} \cdot (\text{nível de produção}) \dots\dots 2.9$$

A forma da expressão do fator varia com o problema de extração específico, mas a sua aplicação na extrapolação de conclusões obtidas em sistemas descontínuos para sistemas contínuos foi demonstrada na determinação de níveis das variáveis independentes ( $X_i$  variável,  $Y_j$  constante) e na comparação entre arranjos experimentais de extração ( $X_i$  constante,  $Y_j$  variado). No estudo de problemas de extração de somente uma espécie extraível (fatores de descontaminação elevados) em aparelhos descontínuos, tais como o aparelho empregado no presente estudo, o fator de otimização é definido como

$$F_{\text{opt}} = \frac{(x^{\circ} V^{\circ})}{(x^{\text{a}} V^{\text{a}})} \cdot \frac{(x^{\vee} V^{\vee})}{t_{\text{dec}}} \dots\dots\dots 2.10$$

ou

$$F_{\text{opt}} = E_a^{\circ} (x^{\circ} V^{\circ}) / t_{\text{dec}} \dots\dots\dots 2.11$$

Em estudos de descontaminação, a forma d'êste fator deve ser modificada, pois o problema não se trata sômente da maximização da massa de uma espécie extraída por unidade de tempo, mas da maximização da massa de uma espécie extraída e descontaminada por unidade de tempo (minimização da massa de impurezas extraídas). Portanto, uma modificação da forma do fator de otimização foi feita no presente estudo para levar em conta as exigências do problema. A forma utilizada foi definida como

$$F_{\text{opt}} = \frac{(x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Zr}} / (x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Hf}}}{(x^{\text{a}} V^{\text{a}})_{\text{Zr}} / (x^{\text{a}} V^{\text{a}})_{\text{Hf}}} \cdot \frac{(x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Zr}} / (x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Hf}}}{t_{\text{dec}}} \dots\dots 2.12$$

ou

$$F_{\text{opt}} = \alpha_{\text{Zr-Hf}} \cdot \frac{(x_{\text{Zr}}^{\circ} / x_{\text{Hf}}^{\circ})}{t_{\text{dec}}} \dots\dots\dots 2.13$$

Os significados físicos dos termos da Equação 2.12, podem ser escritos como segue

$\{(x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Zr}} / (x^{\circ} V^{\circ})_{\text{Hf}}\} \cdot 1/t_{\text{dec}}$  : velocidade de ganho da razão massa Zr/ massa Hf na fase orgânica.

$\{(x^{aV^a})_{Zr}/(x^{aV^a})_{Hf}\} \cdot 1/t_{dec}$  : velocidade de perda da razão massa Zr/  
massa Hf na fase aquosa.

O fator definido pela Equação 2.13 foi denominado fator de otimização para a descontaminação,  $F_{opt}$ , possuindo uma unidade de  $(tempo)^{-1}$ .

A forma geral da correlação entre  $F_{opt}$  e  $X_i$  pode agora ser escrita, considerando-se a Equação 2.4 e as restrições impostas ao sistema experimental. No presente estudo, as seguintes hipóteses foram feitas "a priori" :

1) em toda a região experimental, a espécie iônica do zircônio (ou do háfnio) extraído da fase aquosa e a forma do complexo Zr-TBP (ou Hf-TBP) na fase orgânica são constantes para as soluções puras utilizadas, portanto

$$x_{Zr,i}^a = x_{El,i}^a, \quad x_{Hf,i}^a = x_{E2,i}^a \quad e \quad x_{E3,i}^a, \dots, x_{En,i}^a = 0 \quad ;$$

2) não existem agentes salinos no meio de extração além do próprio ácido nítrico, portanto  $x_{AS,i}^a = 0$  e  $x_{HNO_3,i}^a = x_{A,i}^a$  ;

3) a fase orgânica consiste somente de um agente extratante, o tri-n-butilfosfato, e de um diluente inerte, o Varsol, não havendo promotores ou coadjuvantes, portanto  $x_p^o = 0$  e  $x_{TBP}^o = x_s^o$  ;

4) a temperatura e a relação volumétrica entre as fases têm pouca influência sobre o comportamento qualitativo das variáveis de resposta na zona de maximização, portanto  $R_a^o$  e  $t^o$  são mantidos constantes nessa zona.

Pode-se então escrever a função geral de resposta para o sistema experimental, observando-se as restrições impostas, como segue

$$F_{opt} = f(x_{Zr,i}^a, x_{Hf,i}^a, x_{HNO_3,i}^a, x_{TBP}^o) \dots\dots\dots 2.14$$

Esta equação pode ser ainda simplificada, considerando-se a relação  $x_{Zr,i}^a/x_{Hf,i}^a$  constante na fase aquosa de alimentação, assim

$$F_{opt} = f( x_{Zr,i}^a, x_{HNO_3,i}^a, x_{TBP}^o ) \dots\dots\dots 2.15$$

A Equação 2.15 é a função geral de resposta para  $F_{opt}$  utilizada na interpretação dos dados de resposta da programação experimental. A forma análoga do fator de separação.

$$\alpha_{Zr-Hf} = f( x_{Zr,i}^a, x_{HNO_3,i}^a, x_{TBP}^o ) \dots\dots\dots 2.16$$

foi também usada na interpretação dos dados experimentais (Cp. Seções 4.1 e 4.2).

A região de experimentação para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$  é em princípio, definida pelos limites

$$0 < x_{Zr,i}^a < x_{Zr,max}^a \quad (*)$$

$$0 < x_{HNO_3,i}^a < 15 \text{ M} \quad (**)$$

$$0 < x_{TBP}^o < 100 \%$$

Na prática, entretanto, restrições adicionais são impostas pela própria natureza do sistema, tais como precipitação de um nitrato de zircônio nas altas concentrações ácidas, ou a formação de fortes emulsões de fase orgânica contínua nas altas concentrações de TBP.

A técnica de maximização das funções definidas pelas Equações 2.15 e 2.16 é descrita na seção seguinte.

(\*) solubilidade do nitrato de zircônio na fase aquosa nítrica a 35 °C.

(\*\*) concentração aproximada do ácido nítrico, puro, a 35 °C.

### 2.3 Metodologia de Experimentação

O problema de maximização das funções  $\alpha_{Zr-IIf}$  e  $F_{opt}$ , definidas na seção precedente, consiste essencialmente da busca de uma combinação de níveis tais das variáveis independentes, que conduza a máximos naquelas funções, dentro das restrições operacionais e limites da zona de experimentação. Diversas técnicas, gráficas e matemáticas, têm sido usadas em estudos desta natureza (21, 31, 32, 33), mas na interpretação dos resultados experimentais optou-se por uma técnica conjunta de descrição matemática seguida de exploração gráfica da função de resposta, para melhor visualização dos problemas.

O trabalho pioneiro de Box e Wilson (19) de desenvolvimento do método de ascensão rápida, originou a partir de 1951 o aparecimento de grande número de técnicas de maximização de funções experimentais. Entre os métodos mais interessantes, pode-se citar o "método de busca ao acaso", sugerido por Spendley, Hext e Himsworth (31). Neste método os pontos são escolhidos ao acaso dentro da zona de experimentação, utilizando-se sempre os pontos que conduzam a valores maiores para a resposta como uma nova base de exploração. Muitos outros métodos têm sido descritos (21, 32, 33), mas a simplicidade do método de ascensão rápida é ainda insuperada no estabelecimento de zonas experimentais de respostas quase-estacionárias, tendo sido usado neste trabalho somente na primeira programação experimental, em virtude das fortes interações binárias que observou-se em grande parte da região experimental (Seção 2.2).

A sistemática de experimentação adotada, constou de 1) uma primeira programação fatorial fracional, seguida de 2) aplicação do método de ascensão rápida, 3) uma segunda programação (fatorial completa, com expansão composta com ponto central), 4) determinação da função quadrática de

resposta, 5) busca do centro do sistema por técnicas matemáticas e gráficas, e 6) verificação das conclusões teóricas por experimentação em torno de condições otimizadas. Os fundamentos teóricos destas etapas serão descritos a seguir.

Programações Fatoriais. As programações fatoriais têm sido descritas na literatura desde longa data e são assunto corrente de inúmeros compêndios clássicos de estatística aplicada à experimentação (34, 36, 37, 38). Esta classe de programações é frequentemente utilizada no estudo de sistemas de multi-variáveis, quando diversas variáveis são investigadas simultaneamente, para aumentar-se a eficiência das investigações. Nestas programações as  $n$  variáveis independentes são variadas, em geral, em somente dois níveis distintos, sendo uma programação fatorial completa constituída por um conjunto de  $2^n$  experimentos. A programação em três níveis distintos de cada variável é também frequentemente usada em experimentações, mas as programações em quatro ou mais níveis são de raras aplicações. Frequentemente, quando o número de variáveis é superior a 3, utiliza-se somente uma parte da programação fatorial completa, denominando-se o bloco experimental uma programação fatorial fracional. Em programações fatoriais em dois níveis e três níveis das variáveis independentes, utilizam-se programações padronizadas ortogonais (Veja Ref. 34, p. 625) que permitem a avaliação simples e rápida dos efeitos principais e das interações entre as diversas variáveis. Nestas tabelas os níveis são normalizados por meio da seguinte fórmula

$$x_i = \frac{X_i - \text{base}}{\text{unidade}} \dots\dots\dots 2.17$$

onde

$x_i$  : variável normalizada

$X_i$  : variável nas unidades originais

base : média aritmética entre os valores atribuídos para os níveis máximo e mínimo da variável,

unidade : distância da base a qualquer dos níveis extremos, expressa em termos das unidades de  $X_i$ .

Os resultados obtidos por programações fatoriais prestam-se prontamente para a análise qualitativa e quantitativa dos efeitos das diversas variáveis. A análise qualitativa é feita por inspeção visual da tabela de resultados, sendo geralmente utilizada quando o efeito medido consiste de observações qualitativas (p.ex. Ref. 39), enquanto que a análise quantitativa é feita através de uma análise de variância (34, 40) onde os efeitos principais são avaliados separadamente. As interações são analisadas ou através da análise de variância ou por meio de quadros de interações binárias (34). A comparação entre as ordens de magnitude dos efeitos principais e as interações, indica ao investigador se a sua região de experimentação (sub-região experimental) situa-se próxima a um máximo da superfície de resposta (ordens de grandeza iguais ou menores para os efeitos principais do que para as interações), ou se a região de experimentação encontra-se longe de um máximo da função (efeitos principais maiores do que os das interações). Se a sub-região de experimentação encontra-se longe de máximos, a próxima etapa de investigação é a utilização de uma estratégia adequada que possa mover o investigador para uma nova base de observação, onde as respostas sejam quase-estacionárias. Isto é, em geral, feito pelo método de ascensão rápida, mas ainda neste caso as restrições operacionais devem ser mantidas.

Método de Ascensão Rápida. Uma vez obtidos dos experimentais por meio de uma programação adequada, em uma sub-região experimental longe de máximos ou de regiões de respostas estacionárias, pode-se estabelecer um caminho de ganho de resposta, movendo-se em uma

direção perpendicular às linhas de contorno da superfície nessa região. No método de ascensão rápida isto é feito, assumindo-se uma correlação linear entre a resposta do sistema e as variáveis independentes do processo do tipo

$$y = \sum_{i=0}^n b_i x_i \dots\dots\dots 2,18$$

Este polinômio linear é então ajustado aos dados experimentais por uma análise de regressão, determinando-se as inclinações ( $b_i$ ) dos planos nos eixos das diversas variáveis ( $x_i$ ) a partir da base de experimentação ( $b_0$ ). A variável  $x_0$  é fictícia, fixando-se o seu valor em 1. A análise de regressão é feita muito rapidamente quando se utilizam programações fatoriais ortogonais padronizadas (Veja Ref. 34, p. 495). Após a determinação completa dos coeficientes do polinômio linear de regressão (Eq. 2.18), um caminho de valores crescentes da resposta  $y$  é calculado, movendo-se sempre nas direções indicadas pelos coeficientes  $b_i$ . Experiências ao longo deste caminho de respostas crescentes indicam, em geral, que existe uma zona a partir da qual as previsões teóricas começam a divergir dos dados experimentais. Isto ocorre em virtude da linearidade do polinômio de regressão, que não pode descrever a curvatura da superfície de resposta próxima a uma zona estacionária. Este é em síntese, o método de ascensão rápida conforme a publicação original de Box e Wilson. Neste estudo, o método foi aplicado somente aos dados da primeira programação (Seção 4.1), mas não foram feitas experiências ao longo do caminho teórico, em virtude da ocorrência de fortes interações na região de experimentação.

Exploração de Regiões Quase-Estacionárias. Após o estabelecimento de uma zona de respostas quase-estacionárias pelo método de ascensão rápida, ou quando a região de experimentação ocorre em tais zonas, a exploração da superfície de resposta não pode mais ser feita por

meio de polinômios lineares. Nestes casos, um polinômio quadrático é geralmente utilizado e definido como

$$y = \sum_{i=0}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (*) \quad \dots\dots\dots 2.19$$

A determinação dos coeficientes é feita, como anteriormente ajustando-se o polinômio a dados experimentais por uma análise de regressão, mas as programações fatoriais, somente, também não são mais satisfatórias para o cálculo dos coeficientes, porque o número de incógnitas ( $b_i$ 's,  $b_{ii}$ 's e  $b_{ij}$ 's) é maior do que o número de observações ( $y_i$ 's). As programações fatoriais são então expandidas por meio de pontos adicionais em torno da base de experimentação, incluindo-se um ponto central (programação composta com ponto central). Os coeficientes dos termos lineares ( $b_i$ 's) e os das interações

---

(\*) Os coeficientes  $b_i$  são uma medida dos efeitos primários, enquanto que  $b_{ij}$  são uma medida das interações binárias entre as variáveis  $x_i$  e  $x_j$ . Os coeficientes  $b_{ii}$  não têm significado físico bem definido. Uma outra interpretação dos coeficientes poderia ser dada através da comparação com uma expansão de Taylor em torno da base de experimentação ; neste caso

$$b_i = \left. \frac{\partial y}{\partial x_i} \right|_{x_1 = \dots = x_n = 0} \quad ; \quad b_{ii} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 y}{\partial x_i^2} \right|_{x_1 = \dots = x_n = 0}$$

$$b_{ij} = \left. \frac{\partial^2 y}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_1 = \dots = x_n = 0} \quad e \quad b_0 = y \Big|_{x_1 = \dots = x_n = 0}$$

(  $b_{ij}$ 's ) são prontamente calculados a partir dos dados experimentais (Veja Seções 4.1 e 4.2), mas os coeficientes dos termos quadráticos (  $b_{ii}$ 's ) são calculados pela resolução simultânea de um conjunto de equações algébricas resultantes da aplicação do método dos quadrados mínimos. Determinando-se os coeficientes, define-se a função de resposta na região de experimentação. A extrapolação da função para fora da região de experimentação pode ser feita, mas deve-se ser cauteloso, em vista da possibilidade de ocorrência de fenômenos inesperados (frequentes em sistemas químicos) que não são considerados pela função. Como uma regra geral, pode-se dizer que quanto maior a complexidade do comportamento do sistema experimental na região de experimentação, menores devem ser as distâncias extrapoladas nos eixos das variáveis independentes.

Busca do Centro do Sistema. Quando a região de experimentação situa-se em zonas próximas a máximos (ou mínimos) locais ou absolutos, as coordenadas do ponto máximo (ou mínimo) podem ser determinadas por resolução das equações obtidas pela derivação parcial da função de resposta com relação às diversas variáveis, igualando-se a zero as equações resultantes (19). Esta técnica é satisfatória somente no caso de superfícies contínuas, sem restrições ou descontinuidades operacionais. Quando existem restrições operacionais, ou quando a sub-região experimental situa-se próxima a um mini-max, uma análise da forma canônica da superfície quadrática, ou uma exploração gráfica da superfície nos diversos planos, são recomendadas. Neste estudo utilizou-se uma técnica de exploração gráfica para melhor visualização desses problemas, o que facilitou sobremaneira a interpretação dos mini-max's observados, tanto na função  $\alpha_{Zr-Hf}$ , quanto na função  $F_{opt}$  (Veja Seção 4.3).

### 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

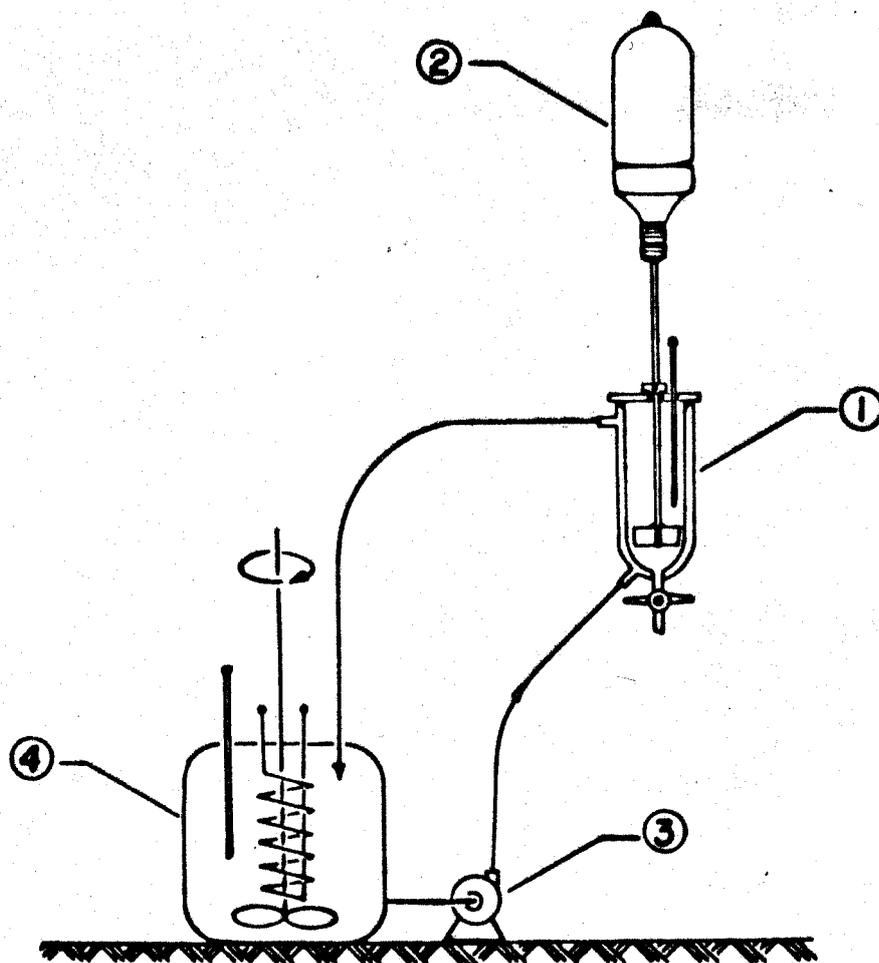
Os estudos de descontaminação zircônio-háfnio por extração com solventes, foram conduzidos, contactando-se fases aquosas nítricas ricas em zircônio, possuindo uma razão constante de  $Hf/Zr = 0,022$ , com fases orgânicas constituídas de soluções do tri-n-butilfosfato em Varsol. As concentrações de Zr e de Hf nos efluentes foram determinadas por fluorescência de raios-X (\*).

#### 3.1 Equipamento Experimental

O equipamento experimental ( Fig. 1 ) consistiu essencialmente de 1) um contactador do tipo descontínuo, 2) um sistema de agitação e de 3) um banho termostático. O corpo do contactador (Fig. 2) constituído de um tubo de vidro de 3,8 cm de diâmetro interno com uma altura de trabalho de 9 cm, possuía uma camisa de aquecimento, alimentada continuamente com água na temperatura desejada, proveniente do banho termostático. A temperatura dos líquidos era indicada pelo termômetro no interior do contactador. Uma agitação uniforme e constante em todas as experiências foi mantida ao nível de 960 rpm por controle com regulador de voltagem.

---

(\*) Todas as análises foram efetuadas pela equipe da Divisão de Matérias Primas do Instituto de Pesquisas Radioativas, Belo Horizonte, MG.



① Contactador

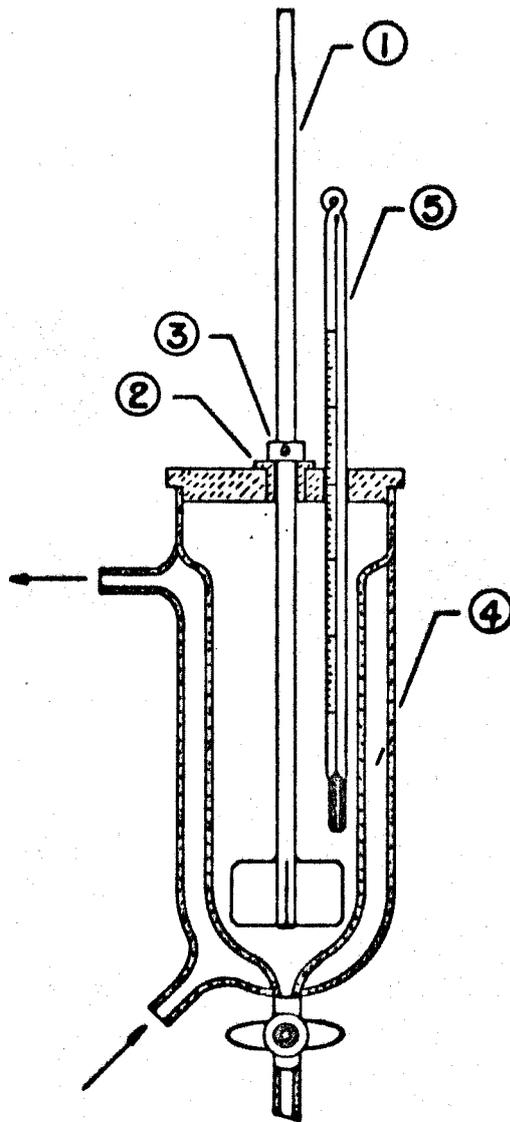
② Motor do Agitador

③ Bomba de Circulação

④ Banho Termostático

FIG. 1

EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL



- |                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| ① Agitador               | ④ Camisa de Aquecimento |
| ② Bucha de Teflon        | ⑤ Termômetro            |
| ③ Anel de Posicionamento |                         |

FIG. 2

DETALHES DO CONTACTADOR.

### 3.2 Reagentes

As soluções estoques de nitrato de zircônio, contendo háfnio, foram obtidas pela dissolução do nitrato de zircônio pentahidratado, de pureza química, fornecido pela A. D. McKay, Inc., N. Y., EUA. A análise espectrográfica deste nitrato forneceu um teor de 42,6 % em  $ZrO_2$  e 0,83% em  $HfO_2$ , correspondendo respectivamente a 31,5% de Zr e 0,70% de Hf.

O ácido nítrico, de pureza P.A., utilizado na acidificação das soluções neutras de nitrato de zircônio e também funcionando como agente salino no processo de extração, foi adquirido da J.T. Baker Produtos Químicos, São Paulo.

O tri-n-butilfosfato (TBP) utilizado como agente extratante, foi fornecido pela Commercial Solvents Corporation, Industrial Chemical Division, N.Y., EUA, possuindo a 25 °C uma densidade de 0,973 g/ml uma viscosidade de 33,2 cp e uma solubilidade em água de 0,39 g/l. Seu ponto de ebulição é de 289 °C e o de fulgor de 146 °C.

A escolha do Varsol como diluente para o TBP além de sua pronta disponibilidade no mercado e baixo custo, foi devida, principalmente, ao seu alto teor em hidrocarbonetos saturados (83,7 %) assegurando um comportamento químico inerte durante o processo de extração. Consiste este diluente de uma fração de petróleo destilada entre 161 °C e 189 °C, possuindo além do teor de hidrocarbonetos saturados acima citado, 16,2 % de hidrocarbonetos aromáticos e 0,1 % de olefinas, tendo uma densidade relativa de 0,793, uma viscosidade a 25 °C de 0,956 cp e um ponto de fulgor de 42 °C,

### 3.3 Procedimento

As fases aquosas de alimentação, constituídas de nitrato de zircônio e de ácido nítrico, bem como as fases orgânicas iniciais (TBP-Varsol) foram preparadas usando-se pipetas, buretas e balões volumétricos para limitação do erro experimental. Após carregar o contactador com as duas fases e aquecê-las à temperatura de trabalho de 35 °C, iniciava-se a agitação constante e controlada. De tempos em tempos, o processo era interrompido, e cronometrava-se o tempo de decantação até que houvesse separação completa entre as fases. Este procedimento era repetido até a estabilização do tempo de decantação, indicando então o atingimento do equilíbrio e portanto, o final do processo de extração. A seguir era efetuada a amostragem, filtrando-se ambas as fases em lâ de vidro a fim de limitar o arraste de partículas de uma fase para outra. Finda a amostragem, o contactador era devidamente limpo e secado, e, só então era iniciada nova experiência.

### 3.4 Método Analítico

As concentrações de Zr e de Hf foram determinadas por fluorescência de raios-X. Outras técnicas foram testadas, mas optou-se por essa, pela facilidade, rapidez e precisão das determinações. O erro analítico foi estimado em  $\pm 3\%$  para o Zr e  $\pm 5\%$  para o Hf. O teor de háfnio no nitrato de zircônio original foi determinado espectrograficamente.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

A metodologia de experimentação usada neste estudo conforme anteriormente mencionado (Seção 2.3), consistiu de três etapas principais: uma programação fatorial fracional, uma programação fatorial composta e uma busca teórica de condições otimizadas, seguida de experiências de confirmação das previsões.

Tôdas as experiências foram conduzidas mantendo-se constantes a temperatura de equilíbrio em 35 °C, a velocidade de agitação em 960 rpm e as razões entre as concentrações iniciais de háfnio e zircônio na fase aquosa de alimentação,  $x_{\text{Hf},i}^a/x_{\text{Zr},i}^a$ , igual a 0,022. A ausência de agentes promotores e coadjuvantes na fase orgânica e de agentes salinos outros que não o próprio ácido nítrico da fase aquosa, foi mantida em tôdas as experiências. Volumes de 30 ml de fase aquosa, foram usados em tôdas as experiências. Os volumes de fase orgânica obedeceram à razão volumétrica de cada experiência.

O complexo comportamento químico do zircônio (háfnio) em meio nítrico foi notado pela ocorrência de hidrólise tanto na fase aquosa inicial, principalmente para concentrações elevadas de ácido nítrico, quanto nas fases aquosas finais de baixa acidez. A formação de uma terceira fase rica no diluente, frequente nos processos de extração com solventes, não foi observada, indicando ser o Varsol um diluente satisfatório para o TBP. As experiências de confirmação das previsões teóricas na zona de maximização, caracterizaram-se pelos elevados tempos de atingimento do equilíbrio entre as fases, principalmente para as concentrações elevadas de TBP, havendo um aumento

concomitante dos tempos de decantação, mais acentuado para concentrações mais elevadas de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação.

#### 4.1 Primeira Programação

Nesta primeira etapa das investigações, procurou-se observar a influência das variáveis independentes (concentração do TBP na fase orgânica, concentrações iniciais de zircônio e ácido nítrico na fase aquosa de alimentação e razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa) sobre as variáveis de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . Dois níveis de cada uma das variáveis independentes foram usados, correlacionando-os pelo uso de uma programação estatística fatorial fracional  $2^3$  em 4 variáveis. A tabela 4.1.1 mostra os níveis das diversas variáveis, juntamente com os valores das bases e das unidades, conforme as suas definições dadas na Seção 2.3. A programação utilizada e os resultados experimentais para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$  são dados na Tabela 4.1.2. A normalização das variáveis foi feita segundo a relação 2.17 (Seção 2.3, p. 19), como segue

$$x_1 = \frac{x_{TBP}^o - 30}{20} \dots\dots\dots 4.1$$

$$x_2 = \frac{x_{Zr,1}^a - 28,5}{21,5} \dots\dots\dots 4.2$$

$$x_3 = \frac{x_{HNO_3,1}^a - 3}{2} \dots\dots\dots 4.3$$

$$x_4 = \frac{R_a^o - 1,5}{0,5} \dots\dots\dots 4.4$$

TABELA 4.1.1 Níveis dos Fatores da Primeira Programação

| Fator               | Nível |    | Base | Unidade |
|---------------------|-------|----|------|---------|
|                     | -     | +  |      |         |
| $x_{TBP}^o$ , %     | 10    | 50 | 30   | 20      |
| $x_{Zr,1}^a$ , g/l  | 7     | 50 | 28,5 | 21,5    |
| $x_{HNO_3,1}^a$ , M | 1     | 5  | 3    | 2       |
| $R_a^o$ , ml/ml     | 1     | 2  | 1,5  | 0,5     |

TABELA 4.1.2 Primeira Programação e Resultados

| EXP. | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $\alpha_{Zr-Hf}$ | $F_{opt}$<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|------|-------|-------|-------|-------|------------------|-----------------------------------|
| A.1  | -1    | -1    | -1    | -1    | 0,054            | 0,005                             |
| A.2  | +1    | -1    | -1    | +1    | 0,194            | 0,047                             |
| A.3  | -1    | -1    | +1    | +1    | 0,430            | 0,355                             |
| A.4  | +1    | -1    | +1    | -1    | 0,710            | 0,696                             |
| A.5  | -1    | +1    | -1    | +1    | 0,067            | 0,017                             |
| A.6  | +1    | +1    | -1    | -1    | 0,029            | 0,001                             |
| A.7  | -1    | +1    | +1    | -1    | 0,392            | 0,259                             |
| A.8  | +1    | +1    | +1    | +1    | 0,990            | 1,48                              |

Contrastes de Definição : 1,  $x_1 x_2 x_3 x_4$

TABELA 4.1.3 Resultados experimentais e calculados da Primeira Programação

| EXP. | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $R_a^o$<br>(ml/ml) | $K_{Zr}$ | $K_{Hf}$ | $\alpha_{Zr-Hf}$ | $t_{dec}$<br>(seg) | $F_{opt}$<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|------|-----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|----------|----------|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| A.1  | 7                     | 1                      | 10                 | 1                  | 0,012    | 0,215    | 0,054            | 29,7               | 0,005                             |
| A.2  | 7                     | 1                      | 50                 | 2                  | 0,015    | 0,077    | 0,194            | 41,1               | 0,047                             |
| A.3  | 7                     | 5                      | 10                 | 2                  | 0,031    | 0,071    | 0,430            | 24,2               | 0,355                             |
| A.4  | 7                     | 5                      | 50                 | 1                  | 0,082    | 0,115    | 0,710            | 34,0               | 0,696                             |
| A.5  | 50                    | 1                      | 10                 | 2                  | 0,001    | 0,016    | 0,067            | 12,8               | 0,017                             |
| A.6  | 50                    | 1                      | 50                 | 1                  | 0,0006   | 0,020    | 0,029            | 33,4               | 0,001                             |
| A.7  | 50                    | 5                      | 10                 | 1                  | 0,012    | 0,031    | 0,392            | 30,2               | 0,259                             |
| A.8  | 50                    | 5                      | 50                 | 2                  | 0,0208   | 0,021    | 0,990            | 34,2               | 1,48                              |

Os valores de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e de  $F_{opt}$  foram calculados utilizando-se as concentrações de equilíbrio de Zr e de Hf (Apêndice 8.1, Tabela 8.1.1) pelas relações :

$$\alpha_{Zr-Hf} = \frac{(x^o/x^a)_{Zr}}{(x^o/x^a)_{Hf}} = \frac{K_{Zr}}{K_{Hf}} \dots\dots\dots 2.8$$

e

$$F_{opt} = \alpha_{Zr-Hf} \cdot \frac{x_{Zr}^o/x_{Hf}^o}{t_{dec}} \dots\dots\dots 2.13$$

A tabela 4.1.3 mostra as concentrações iniciais das variáveis independentes, bem como os resultados obtidos para os coeficientes de distribuição do zircônio e do háfnio, fatores de separação e fatores de otimização. Por observação destes resultados, nota-se imediatamente que as experiências A.4 e A.8 foram as que maiores valores forneceram para as variáveis de resposta, correspondendo a combinações dos níveis superiores de TBP e de HNO<sub>3</sub> em ambos os casos, indicando a importância destas duas variáveis na sub-região experimental estudada. A análise qualitativa destes resultados foi então feita pelo estudo das interações binárias entre os fatores, ressaltando-se o contraste de definição da programação usada, que indica confusão dos efeitos binários  $x_1x_2$  com  $x_3x_4$ ,  $x_1x_3$  com  $x_2x_4$  e  $x_1x_4$  com  $x_2x_3$  e o efeito ternário  $x_4 = x_1x_2x_3$ . Os quadros de 1 a 6 mostram as interações binárias para o fator de separação, notando-se que os efeitos apresentam o mesmo sentido de variação, sendo em todos os casos, no sentido de aumentar as bases das variáveis independentes. As interações para o fator de otimização (Quadros de 7 a 12) se comportam de modo análogo. Nota-se que as interações  $x_1x_3$  apresentam um sentido de aumento bem definido, indicando serem estas variáveis, as de maior importância na região de experimentação estudada.

Quadros de Interações para  $\alpha_{Zr-Hf}$

| QUADRO 1 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_1$    | $x_2$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,242 | 0,229 |
| +        | 0,452 | 0,510 |

| QUADRO 2 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_3$    | $x_4$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,042 | 0,130 |
| +        | 0,551 | 0,710 |

| QUADRO 3 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_1$    | $x_3$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,060 | 0,411 |
| +        | 0,112 | 0,850 |

| QUADRO 4 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_2$    | $x_4$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,382 | 0,312 |
| +        | 0,210 | 0,529 |

| QUADRO 5 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_1$    | $x_4$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,223 | 0,248 |
| +        | 0,370 | 0,592 |

| QUADRO 6 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_2$    | $x_3$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,124 | 0,570 |
| +        | 0,048 | 0,691 |

Quadros de Interações para  $F_{opt}$

| QUADRO 7 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_1$    | $x_2$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,180 | 0,138 |
| +        | 0,372 | 0,739 |

| QUADRO 8 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_3$    | $x_4$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,003 | 0,032 |
| +        | 0,478 | 0,916 |

| QUADRO 9 |       |       |
|----------|-------|-------|
| $x_1$    | $x_3$ |       |
|          | -     | +     |
| -        | 0,011 | 0,307 |
| +        | 0,024 | 1,09  |

| QUADRO 10 |       |       |
|-----------|-------|-------|
| $x_2$     | $x_4$ |       |
|           | -     | +     |
| -         | 0,351 | 0,201 |
| +         | 0,130 | 0,747 |

| QUADRO 11 |       |       |
|-----------|-------|-------|
| $x_1$     | $x_4$ |       |
|           | -     | +     |
| -         | 0,132 | 0,186 |
| +         | 0,349 | 0,762 |

| QUADRO 12 |       |       |
|-----------|-------|-------|
| $x_2$     | $x_3$ |       |
|           | -     | +     |
| -         | 0,026 | 0,526 |
| +         | 0,009 | 0,868 |

Como foi visto na Seção 2.2, a função de resposta poderia ser representada genericamente por um polinômio quadrático da forma :

$$y = \sum_{i=0}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \dots\dots\dots 2.19$$

sendo que os coeficientes  $b_i$  representam uma medida dos efeitos primários e  $b_{ij}$  uma medida das interações. Assumindo-se uma correlação linear entre a variável de resposta e as variáveis independentes, o polinômio de resposta teria a seguinte forma :

$$y = \sum_{i=0}^n b_i x_i \dots\dots\dots 2.18$$

onde n representa o número de variáveis independentes usadas no estudo, ou sejam, 4 variáveis. Os coeficientes  $b_i$ ,  $b_{ij}$  e  $b_{ii}$  das Equações 2.18 e 2.19 são obtidos pela aplicação do método dos quadrados mínimos (Apêndice 8.2) às observações experimentais. Nesta primeira programação, os coeficientes foram calculados pelo uso das seguintes relações, tendo-se em vista a ortogonalidade da programação :

$$b_0 = \sum_{\ell=1}^k y_{\ell} / k \quad (*) \dots\dots\dots 4.5$$

$$b_i = \sum_{\ell=1}^k y_{\ell} (x_i)_{\ell} / \sum_{\ell=1}^k (x_i^2)_{\ell} \dots\dots\dots 4.6$$

$$b_{ij} = \sum_{\ell=1}^k y_{\ell} (x_i x_j)_{\ell} / \sum_{\ell=1}^k (x_i^2 x_j^2)_{\ell} \dots\dots\dots 4.7$$

---

(\*) k representa o número de observações experimentais, neste caso k = 8.

Como as interações  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$  e  $x_1x_4$  são confundidas com as interações  $x_3x_4$ ,  $x_2x_4$  e  $x_2x_3$  respectivamente, os coeficientes  $b_{12}$ ,  $b_{13}$  e  $b_{14}$  possuem o mesmo valor numérico que os respectivos coeficientes  $b_{34}$ ,  $b_{24}$  e  $b_{23}$ . As expansões da Equação 2.18 para as duas variáveis de resposta terão as seguintes formas :

$$\alpha_{Zr-Hf} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad \dots\dots 4.8$$

e

$$F_{opt} = b'_0 + b'_1x_1 + b'_2x_2 + b'_3x_3 + b'_4x_4 \quad \dots\dots 4.9$$

uma vez que a variável  $x_0$  é fictícia possuindo o valor 1. Aplicando-se as Equações 4.5, 4.6 e 4.7 para o cálculo dos coeficientes dos polinômios aos dados da Tabela 4.1.2 obtêm-se os seguintes resultados :

| <u>Coefficientes</u> | <u><math>\alpha_{Zr-Hf}</math></u> | <u><math>F_{opt}</math></u> |
|----------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| $b_0$                | 0,358                              | 0,357                       |
| $b_1$                | 0,123                              | 0,198                       |
| $b_2$                | 0,011                              | 0,081                       |
| $b_3$                | 0,272                              | 0,340                       |
| $b_4$                | 0,062                              | 0,117                       |
| $b_{12}+b_{34}$      | 0,018                              | 0,102                       |
| $b_{13}+b_{24}$      | 0,097                              | 0,192                       |
| $b_{14}+b_{23}$      | 0,049                              | 0,089                       |

Os coeficientes  $b_0$  e  $b'_0$  representam os valores de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , respectivamente, quando  $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = 0$ , isto é, no centro da sub-região experimental. Substituindo-se esses coeficientes nas expressões de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , obtêm-se

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 0,358 + 0,123x_1 + 0,011x_2 + 0,272x_3 + 0,062x_4 \quad \dots\dots 4.10$$

e

$$F_{\text{opt}} = 0,357 + 0,198x_1 + 0,081x_2 + 0,340x_3 + 0,117x_4 \quad \dots\dots 4.11$$

As Equações 4.10 e 4.11 indicam que o aumento dos níveis das variáveis independentes aumenta os níveis das variáveis de resposta, devido ao fato de que todos os coeficientes apresentam sinais positivos. Observa-se também que os coeficientes das variáveis  $x_1$  e  $x_3$  são os que possuem os maiores valores numéricos, indicando serem estas as variáveis mais importantes na região de experimentação estudada. Os coeficientes das variáveis  $x_2$  e  $x_4$  possuem as mesmas ordens de grandezas das interações binárias, com exceção da interação  $b_{13}$  ( $b'_{13}$ ) que possui ordem de grandeza igual a dos efeitos principais, indicando forte interação entre estas duas variáveis. O efeito da variável  $x_4$ , isto é, da razão volumétrica entre as fases,  $R_a^0$ , nesta programação foi confundido com a interação ternária  $x_1x_2x_3$  e seu valor numérico é pequeno com relação aos demais efeitos, indicando ser esta variável sem importância na zona experimental estudada, podendo ser então considerado como uma medida do erro experimental.

Utilizando-se as Equações 4.10 e 4.11 respectivamente para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ , calculou-se um caminho de valores crescentes para as respostas, variando-se  $x_{\text{TBP}}^0$  em intervalos de 5 %. Estes dados são apresentados nas Tabelas 4.1.4 e 4.1.5. Nenhuma experiência foi realizada ao longo dos caminhos teóricos, porém os níveis das diversas variáveis serviram de base para a elaboração da segunda programação.

Esta primeira programação não permitiu portanto uma maximização das variáveis estudadas, porém forneceu informações valiosas com respeito aos problemas químicos e também indicou estar a região experimental

TABELA 4.1.4 Caminho de Descontaminações Crescentes

|                                   | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $R_a^o$<br>(ml/ml) | $\alpha_{Zr-Hf}$<br>teórico |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------------|
| Nível da base                     | 30                 | 28,5                  | 3                      | 1,5                |                             |
| Unidade                           | 20                 | 21,5                  | 2                      | 0,5                |                             |
| Inclinação, $b_1$                 | 0,123              | 0,011                 | 0,272                  | 0,062              |                             |
| Unidade x $b_1$                   | 2,45               | 0,241                 | 0,544                  | 0,031              |                             |
| Variação de 5 %<br>em $x_{TBP}^o$ | 5                  | 0,491                 | 1,11                   | 0,063              |                             |
| Caminho de subida                 | 30                 | 28,5                  | 3                      | 1,5                | 0,358                       |
| ↓                                 | 35                 | 28,99                 | 4,11                   | 1,563              | 0,548                       |
|                                   | 40                 | 29,48                 | 5,22                   | 1,626              | 0,738                       |
|                                   | 45                 | 29,97                 | 6,33                   | 1,689              | 0,927                       |
|                                   | 50                 | 30,46                 | 7,44                   | 1,752              | 1,117                       |

TABELA 4.1.5 Caminho de Fatores de Otimização Crescentes

|                                   | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $R_a^o$<br>(ml/ml) | $F_{opt}$<br>teórico<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|--|
| Nível da base                     | 30                 | 28,5                  | 3                      | 1,5                |  |
| Unidade                           | 20                 | 21,5                  | 2                      | 0,5                |  |
| Inclinação, $b_1$                 | 0,198              | 0,081                 | 0,339                  | 0,117              |  |
| Unidade x $b_1$                   | 3,96               | 1,75                  | 0,679                  | 0,058              |  |
| Variação de 5 %<br>em $x_{TBP}^o$ | 5                  | 2,20                  | 0,862                  | 0,074              |  |
| Caminho de subida                 | 30                 | 28,5                  | 3                      | 1,5                | 0,357  |
| ↓                                 | 35                 | 30,7                  | 3,862                  | 1,574              | 0,578  |
|                                   | 40                 | 32,9                  | 4,724                  | 1,648              | 0,799  |
|                                   | 45                 | 35,1                  | 5,586                  | 1,722              | 1,021  |
|                                   | 50                 | 37,3                  | 6,448                  | 1,796              | 1,243  |

numa zona de fortes interações binárias, destacando-se a interação entre as concentrações de TBP e  $\text{HNO}_3$ . Mostrou também ser pequena a influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação, na região de experimentação estudada, que segundo Davies (Veja Ref. 34, p. 515) pode ser causada por um dos seguintes motivos :

- (i) o nível da base escolhido para  $x_{\text{Zr},1}^a$  se encontra perto de um máximo condicional (\*);
- (ii) a unidade adotada para  $x_{\text{Zr},1}^a$  foi desproporcionalmente pequena ;
- (iii) o sistema é independente do nível desta variável.

A confirmação destas hipóteses é feita variando-se a base do fator considerado para longe de seu valor original e então (iii) será verdadeira se novamente o fator não intervir na zona de experimentação em estudo, e (i) e (ii) serão reais se for encontrado um efeito real desta variável na nova região de experimentação. A hipótese (ii), que diz respeito à unidade de  $x_{\text{Zr},1}^a$  é imediatamente eliminada, visto que seu valor nesta primeira programação foi de 28,5 g/l. Desta forma restou as hipóteses (i) e (iii) que serão verificadas na segunda programação.

---

(\*) Máximo condicional é o máximo em uma das variáveis, diferente do máximo real em todas as variáveis independentes estudadas.

#### 4.2 Segunda Programação

A escolha dos níveis e novas unidades das variáveis independentes para esta segunda etapa de investigações, foi efetuada levando-se em consideração as conclusões obtidas na primeira programação. Viu-se que as concentrações de TBP na fase orgânica de alimentação e de  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa inicial de alimentação eram os fatores mais influentes sobre as variáveis de resposta,  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ , existindo entre eles forte interação. Nesta nova programação, limitou-se a zona de experimentação do TBP por diminuição de sua unidade, ao passo que para o  $\text{HNO}_3$  fez-se um aumento na sua base. O abandono da razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa,  $R_a^0$ , foi justificado pela programação anterior, mantendo-a constante e igual a 1 nesta programação e nas demais experiências realizadas. Para a concentração de zircônio na fase aquosa inicial de alimentação, que na programação anterior mostrou-se sem grande influência nas variáveis de resposta, foi efetuado um aumento acentuado na sua base e diminuição da unidade a fim de confirmar ou não as hipóteses citadas anteriormente (Seção 4.1, p. 40). Na Tabela 4.2.1 encontram-se os novos níveis e unidades para as variáveis independentes usadas na segunda programação.

A forte interação entre as variáveis, observadas na primeira programação, indicou a necessidade de se usar um polinômio quadrático da forma

$$y = \sum_{i=0}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad \dots\dots\dots 2.19$$

na definição das superfícies de resposta consideradas,  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ . Uma programação fatorial fracional (ou completa), no entanto não é suficiente para a determinação de todos os coeficientes, uma vez que o número de

TABELA 4,2,1 Níveis dos Fatores da Segunda Programação

| Fator               | Nível |      | Base | Unidade |
|---------------------|-------|------|------|---------|
|                     | -     | +    |      |         |
| $x_{TBP}^o$ , %     | 5     | 25   | 15   | 10, ..  |
| $x_{Zr,i}^a$ , g/l  | 40,5  | 50,5 | 45,5 | 5       |
| $x_{HNO_3,i}^a$ , M | 4     | 7    | 5,5  | 1,5     |

TABELA 4,2,2 Segunda Programação e Resultados

| EXP. | $x_1$  | $x_2$  | $x_3$  | $a_{Zr-Hf}$ | $F_{opt}$<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|------|--------|--------|--------|-------------|-----------------------------------|
| B.1  | -1     | -1     | -1     | 0,026       | 0,001                             |
| B.2  | +1     | -1     | -1     | 0,543       | 0,439                             |
| B.3  | -1     | -1     | +1     | 0,331       | 0,156                             |
| B.4  | +1     | -1     | +1     | 1,74        | 3,65                              |
| B.5  | -1     | +1     | -1     | 0,034       | 0,002                             |
| B.6  | +1     | +1     | -1     | 0,675       | 0,591                             |
| B.7  | -1     | +1     | +1     | 0,478       | 0,330                             |
| B.8  | +1     | +1     | +1     | 1,68        | 3,43                              |
| B.9  | $-a_1$ | o      | o      | 0,025       | 0,001                             |
| B.10 | $+a_1$ | o      | o      | 1,47        | 2,93                              |
| B.11 | o      | $-a_2$ | o      | 0,654       | 0,723                             |
| B.12 | o      | $+a_2$ | o      | 0,767       | 0,923                             |
| B.13 | o      | o      | $-a_3$ | 0,035       | 0,002                             |
| B.14 | o      | o      | $+a_3$ | 0,641       | 0,629                             |
| B.15 | o      | o      | o      | 1,09        | 2,16                              |

incógnitas da Equação 2.19 é maior que o número de experimentações (8 experiências e 11 incógnitas). Foi feita então uma expansão da região de experimentação utilizando-se pontos adicionais equidistantes em torno da base e um ponto central. Portanto utilizou-se uma programação fatorial completa  $2^3$  adicionada de mais 7 experiências constituídas de 6 pontos em torno da base e um no centro da programação. A Tabela 4.2.2 mostra a nova programação fatorial (Exp. B.1 a B.8), os pontos em torno do centro (B.9 a B.14) e a experiência no centro, isto é, com  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  na base. Esta programação pode ser melhor visualizada considerando-se o sistema como se fosse um cubo (Veja página 44) onde os vértices correspondem aos níveis inferiores e superiores das variáveis, distando 1 unidade da base ( $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ). Os pontos adicionais em torno da base correspondem à variação de uma variável ao longo de seu eixo, com as demais no centro. As distâncias  $\pm a_1$ ,  $\pm a_2$  e  $\pm a_3$  dos pontos adicionais, atribuiu-se valores iguais de  $\pm 1,25$  ou seja, distantes 1,25 unidades do centro do cubo e portanto 0,25 unidades distantes das arestas correspondentes. O esquema mostrado (página 44) indica a localização de cada experiência com relação ao centro do sistema. O valor das variáveis nas unidades originais, para as experiências adicionais é dado pela relação :

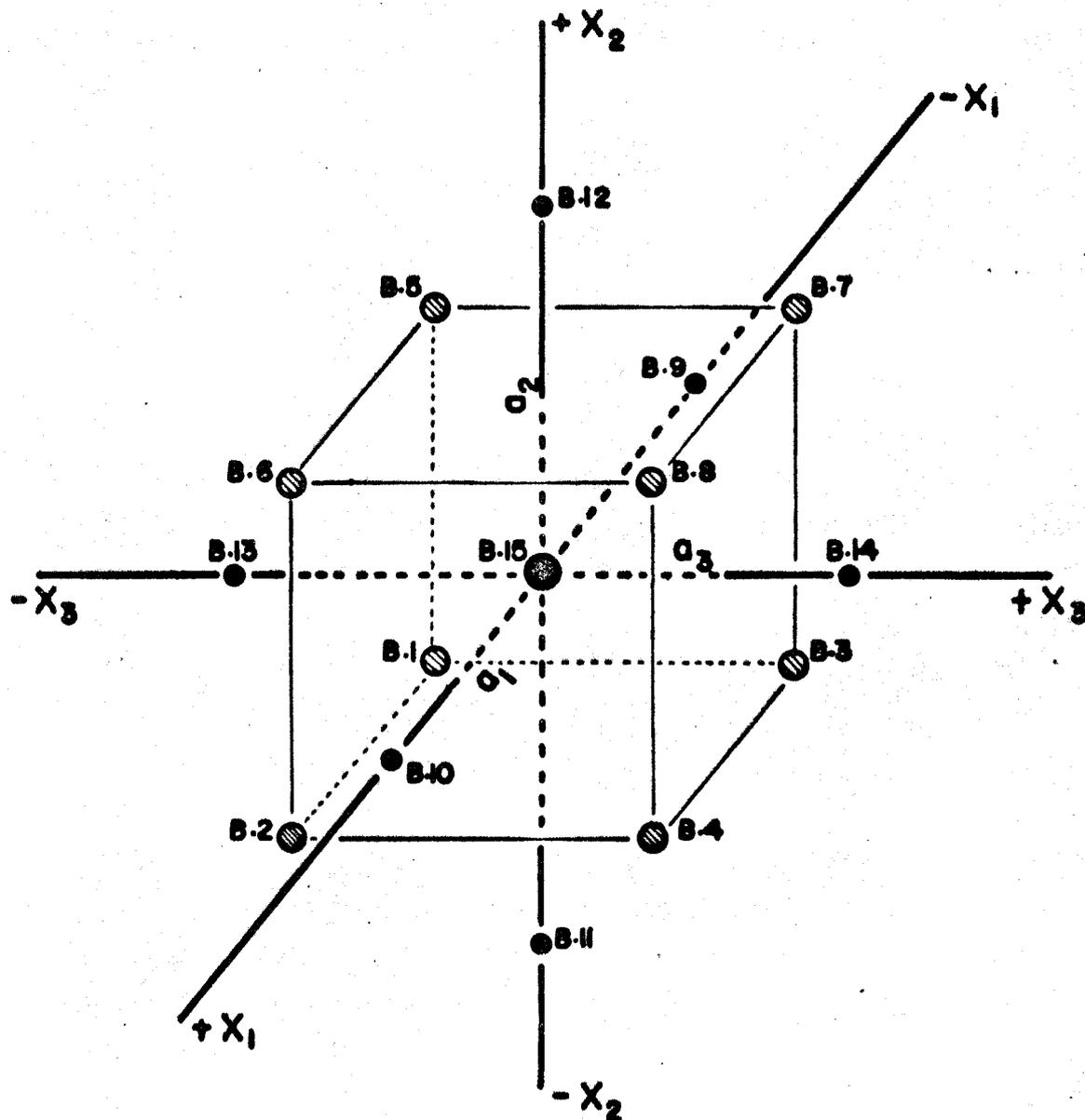
$$x_1 = \pm 1,25 \text{ Unidade} + \text{Base} \dots\dots\dots 4.2.1$$

Por exemplo, na experiência B.10, a concentração de TBP usada foi de :

$$x_{TBP}^0 = (1,25)(10) + 15 = 27,5 \%$$

Da mesma forma que na primeira programação, a normalização das variáveis é feita usando-se as seguintes relações :

$$x_1 = \frac{x_{TBP}^0 - 15}{\dots\dots\dots} \dots\dots\dots 4.2.2$$



- experiência no centro do sistema
- experiências afastadas do centro de  $\pm 1,25 [a_1 = a_2 = a_3]$
- ⊗ experiências da programação fatorial completa  $2^3$

TABELA 4.2.3 Resultados experimentais e calculados da Segunda Programação

| EXP. | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $K_{Zr}$ | $K_{Hf}$ | $\alpha_{Zr-Hf}$ | $t_{dec}$<br>(seg) | $F_{opt}$<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|------|-----------------------|------------------------|--------------------|----------|----------|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| B.1  | 40,5                  | 4                      | 5                  | 0,002    | 0,067    | 0,026            | 29,2               | 0,001                             |
| B.2  | 40,5                  | 4                      | 25                 | 0,016    | 0,029    | 0,543            | 33,5               | 0,439                             |
| B.3  | 40,5                  | 7                      | 5                  | 0,023    | 0,068    | 0,331            | 35,4               | 0,156                             |
| B.4  | 40,5                  | 7                      | 25                 | 0,136    | 0,078    | 1,74             | 36,6               | 3,65                              |
| B.5  | 50,5                  | 4                      | 5                  | 0,002    | 0,048    | 0,034            | 29,8               | 0,002                             |
| B.6  | 50,5                  | 4                      | 25                 | 0,015    | 0,023    | 0,675            | 36,0               | 0,591                             |
| B.7  | 50,5                  | 7                      | 5                  | 0,026    | 0,055    | 0,478            | 36,2               | 0,330                             |
| B.8  | 50,5                  | 7                      | 25                 | 0,125    | 0,074    | 1,68             | 36,6               | 3,43                              |
| B.9  | 45,5                  | 5,5                    | 2,5                | 0,001    | 0,062    | 0,025            | 29,0               | 0,001                             |
| B.10 | 45,5                  | 5,5                    | 27,5               | 0,056    | 0,062    | 1,47             | 34,0               | 2,93                              |
| B.11 | 39,3                  | 5,5                    | 15                 | 0,027    | 0,041    | 0,654            | 27,7               | 0,723                             |
| B.12 | 51,7                  | 5,5                    | 15                 | 0,024    | 0,031    | 0,767            | 30,2               | 0,923                             |
| B.13 | 45,5                  | 3,63                   | 15                 | 0,003    | 0,094    | 0,035            | 33,4               | 0,002                             |
| B.14 | 45,5                  | 7,38                   | 15                 | 0,054    | 0,085    | 0,641            | 30,4               | 0,629                             |
| B.15 | 45,5                  | 5,5                    | 15                 | 0,046    | 0,043    | 1,09             | 25,6               | 2,16                              |

$$x_2 = \frac{x_{Zr,1}^a - 45,5}{5} \dots\dots\dots 4.2.3$$

$$x_3 = \frac{x_{HNO_3,1}^a - 5,5}{1,5} \dots\dots\dots 4.2.4$$

A Tabela 4.2.3 apresenta os níveis das variáveis utilizados nas unidades originais e os resultados obtidos para os coeficientes de distribuição do Zr e do Hf e para os fatores de separação e de otimização. Os dados de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , foram calculados como anteriormente por meio das Equações 2.8 e 2.13 respectivamente.

Por observação dos resultados de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$  verifica-se que as experiências B.4 e B.8 foram as que forneceram melhores resultados, sendo estas feitas nos níveis mais elevados de  $x_{TBP}^o$  e  $x_{HNO_3,1}^a$ , notando-se também que a concentração de zircônio na fase aquosa inicial de alimentação não influenciou na ordem de grandeza dos resultados. Para as experiências adicionais, nota-se que trabalhando-se também em níveis mais elevados de  $x_{TBP}^o$  e  $x_{HNO_3,1}^a$ , obtém-se valores mais elevados para as variáveis de resposta. Os tempos de decantação, como se pode observar na Tabela 4.2.3, não variam muito de experiência para experiência, sendo que o tempo de atingimento do equilíbrio não ultrapassou 90 minutos em nenhuma experiência.

A análise qualitativa dos resultados desta segunda programação, foi também feita pelo estudo das interações binárias entre as variáveis independentes normalizadas. Nota-se nos quadros de interações (Quadros de 13 a 18) que existe concordância no sentido de variação das interações  $x_1x_2$ ,  $x_1x_3$  e  $x_2x_3$  para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . Os Quadros 13 e 16 das interações  $x_1x_2$ , indicam a pequena influência da variação da concentração de Zr na fase aquosa inicial de alimentação, sobre as variáveis de resposta, notando-se no entanto a necessidade de se trabalhar com níveis mais

Quadros de Interações para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$

$\alpha_{Zr-Hf}$

| QUADRO 13 |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $x_1$     | $x_2$      |            |
|           | -          | +          |
| -         | 0,174<br>↓ | 0,256<br>↓ |
| +         | 1,14       | 1,18       |

$F_{opt}$

| QUADRO 16 |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $x_1$     | $x_2$      |            |
|           | -          | +          |
| -         | 0,078<br>↓ | 0,166<br>↓ |
| +         | 2,04       | 2,01       |

| QUADRO 14 |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $x_1$     | $x_3$      |            |
|           | -          | +          |
| -         | 0,178<br>↘ | 0,029<br>↓ |
| +         | 0,609<br>→ | 1,71       |

| QUADRO 17 |            |            |
|-----------|------------|------------|
| $x_1$     | $x_3$      |            |
|           | -          | +          |
| -         | 0,001<br>↘ | 0,243<br>↓ |
| +         | 0,515<br>→ | 3,54       |

| QUADRO 15 |            |      |
|-----------|------------|------|
| $x_2$     | $x_3$      |      |
|           | -          | +    |
| -         | 0,284<br>→ | 1,04 |
| +         | 0,354<br>→ | 1,08 |

| QUADRO 18 |            |      |
|-----------|------------|------|
| $x_2$     | $x_3$      |      |
|           | -          | +    |
| -         | 0,220<br>→ | 1,90 |
| +         | 0,296<br>→ | 1,88 |

elevados de  $x_1$ . Análogamente, as interações  $x_2x_3$  (Quadros 15 e 18) indicam por sua vez que os níveis elevados de  $\text{HNO}_3$  são mais favoráveis. Tanto as interações  $x_1x_2$  quanto  $x_2x_3$  são desprezíveis na sub-região experimental estudada, porém isto não ocorre com as interações  $x_1x_3$  (Quadros 14 e 17) onde se nota a necessidade de se trabalhar em níveis mais elevados de ambas as variáveis, indicando uma forte interação entre elas. Isto foi também notado durante a primeira programação, além de concordar com as previsões dos quadros de interações  $x_1x_2$  e  $x_2x_3$  nesta programação.

A influência individual de cada uma das variáveis, bem como das interações entre elas, sobre as funções de resposta, pode ser evidenciada pelo conhecimento dos coeficientes do polinômio quadrático representativo das superfícies de resposta, que conforme a Equação 2.19, apresenta-se com as seguintes formas para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ :

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zr-Hf}} = & b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + \\ & + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + \\ & + b_{23} x_2 x_3 \dots\dots\dots 4.2.5 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} F_{\text{opt}} = & b'_0 + b'_1 x_1 + b'_2 x_2 + b'_3 x_3 + b'_{11} x_1^2 + \\ & + b'_{22} x_2^2 + b'_{33} x_3^2 + b'_{12} x_1 x_2 + b'_{13} x_1 x_3 + \\ & + b'_{23} x_2 x_3 \dots\dots\dots 4.2.6 \end{aligned}$$

A aplicação do método dos quadrados mínimos (Apêndice 8.2) aos dados da programação ortogonal permite uma rápida determinação dos coeficientes  $b_{ij}$  e  $b'_{ij}$  como anteriormente (Equações 4.5, 4.6 e 4.7). Os coeficientes  $b'_{11}$  são calculados pela resolução simultânea de um conjunto

de equações algébricas obtidas também pelo método dos quadrados mínimos (Apêndice 8.2) possuindo a seguinte forma :

$$b_0 k + b_{11} \sum_{\ell=1}^k (x_1^2)_\ell + b_{22} \sum_{\ell=1}^k (x_2^2)_\ell + b_{33} \sum_{\ell=1}^k (x_3^2)_\ell = \sum_{\ell=1}^k y_\ell \dots\dots\dots 4.2.7$$

$$b_0 \sum_{\ell=1}^k (x_1^2)_\ell + b_{11} \sum_{\ell=1}^k (x_1^4)_\ell + b_{22} \sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_2^2)_\ell + b_{33} \sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_3^2)_\ell = \sum_{\ell=1}^k y_\ell (x_1^2)_\ell \dots\dots\dots 4.2.8$$

$$b_0 \sum_{\ell=1}^k (x_2^2)_\ell + b_{11} \sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_2^2)_\ell + b_{22} \sum_{\ell=1}^k (x_2^4)_\ell + b_{33} \sum_{\ell=1}^k (x_2^2 x_3^2)_\ell = \sum_{\ell=1}^k y_\ell (x_2^2)_\ell \dots\dots\dots 4.2.9$$

$$b_0 \sum_{\ell=1}^k (x_3^2)_\ell + b_{11} \sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_3^2)_\ell + b_{22} \sum_{\ell=1}^k (x_2^2 x_3^2)_\ell + b_{33} \sum_{\ell=1}^k (x_3^4)_\ell = \sum_{\ell=1}^k y_\ell (x_3^2)_\ell \dots\dots\dots 4.2.10$$

Nestas Equações tem-se, de acôrdo com a Tabela 4.2.2

$k = 15$  (número de experiências)

$$\sum_{\ell=1}^k (x_1^2)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_2^2)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_3^2)_{\ell} = 8 + (1,25)^2 + (-1,25)^2 = 11,125$$

$$\sum_{\ell=1}^k (x_1^4)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_2^4)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_3^4)_{\ell} = 8 + (1,25)^4 + (-1,25)^4 = 12,8828$$

$$\sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_2^2)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_1^2 x_3^2)_{\ell} = \sum_{\ell=1}^k (x_2^2 x_3^2)_{\ell} = 8$$

Os coeficientes dos polinômios de regressão obtidos pela aplicação do método dos quadrados mínimos aos dados da Tabela 4.2.2 foram os seguintes :

| <u>Coeficientes</u> | <u><math>\alpha_{Zr-Hf}</math></u> | <u><math>F_{opt}</math></u> |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| $b_0$               | 0,774                              | 1,35                        |
| $b_1$               | 0,503                              | 0,848                       |
| $b_2$               | 0,033                              | 0,023                       |
| $b_3$               | 0,334                              | 0,655                       |
| $b_{12}$            | -0,0105                            | -0,029                      |
| $b_{13}$            | 0,183                              | 0,696                       |
| $b_{23}$            | -0,0066                            | -0,024                      |
| $b_{11}$            | 0,053                              | 0,252                       |
| $b_{22}$            | 0,029                              | -0,165                      |
| $b_{33}$            | -0,209                             | -0,481                      |
| $b_{123}$           | -0,042                             | -0,067                      |

Os coeficientes  $b_{123}$  das interações ternárias representam uma estimativa do erro experimental. Os polinômios de regressão para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$  de

acôrdo com as Equações 4.2.5 e 4.2.6 respectivamente, terão portanto, a seguinte forma :

$$\begin{aligned} \alpha_{Zr-Hf} = & 0,774 + 0,503 x_1 + 0,033 x_2 + 0,334 x_3 + \\ & + 0,053 x_1^2 + 0,029 x_2^2 - 0,209 x_3^2 - 0,0105 x_1 x_2 + \\ & + 0,183 x_1 x_3 - 0,0066 x_2 x_3 \dots\dots\dots 4.2.11 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} F_{opt} = & 1,35 + 0,848 x_1 + 0,023 x_2 + 0,655 x_3 + \\ & + 0,252 x_1^2 - 0,165 x_2^2 - 0,481 x_3^2 - 0,029 x_1 x_2 + \\ & + 0,696 x_1 x_3 - 0,024 x_2 x_3 \dots\dots\dots 4.2.12 \end{aligned}$$

Nota-se que, para o fator de separação, o coeficiente  $b_2$  correspondente ao efeito principal  $x_2$ , possui um valor numérico inferior à estimativa do erro experimental  $b_{123}$ , indicando então, que a concentração do zircônio na fase aquosa inicial de alimentação, não afeta o fator de separação  $\alpha_{Zr-Hf}$  na sub-região experimental estudada. As interações  $b_{12}$  e  $b_{23}$  possuem também valor numérico absoluto inferior ao erro experimental, significando dizer que elas são desprezíveis na região considerada. Os coeficientes  $b_1$  e  $b_3$  possuem alto valor numérico, próximo ao valor de  $b_0$ , indicando a grande importância das concentrações de TBP na fase orgânica e de  $HNO_3$  na fase aquosa de alimentação. Nota-se também que existe forte interação entre  $x_1$  e  $x_3$  pois a interação  $b_{13}$  possui ordem de grandeza igual a dos efeitos principais. Estas observações concordam e completam aquelas observadas pela análise dos quadros de interações. Comportamento análogo pode-se notar para o fator de otimização  $F_{opt}$ , que mostra serem  $x_1$  e  $x_3$  as variáveis mais importantes, existindo entre elas forte interação, e que  $x_2$

não apresenta influência apreciável na região experimental estudada. Os sinais negativos dos coeficientes indicam o sentido em que se deve variar as variáveis de modo a se aumentar os níveis de resposta.

Esta programação permitiu então a obtenção de polinômios quadráticos para as funções de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , além de evidenciar a importância das concentrações iniciais de TBP e  $HNO_3$ , mostrando existir forte interação entre essas duas variáveis, e também comprovar que a influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação é desprezível na região de experimentação considerada.

De posse das equações que descrevem o comportamento de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , partiu-se em seguida à busca do centro do sistema (máximo da região experimental) ou (na ausência de máximos) ao estabelecimento de condições operacionais otimizadas. Isto será descrito a seguir.

#### 4.3 Busca de Condições Otimizadas

Na busca de condições otimizadas das variáveis independentes,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , tentou-se inicialmente determinar a ocorrência de máximos em  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , por derivação parcial dos polinômios de resposta obtidos na segunda programação (Equações 4.2.11 e 4.2.12), isto é, fazendo-se,

$$\left[ \frac{\partial \alpha_{Zr-Hf}}{\partial x_i} \right]_{x_j, x_k} = 0 \quad \dots\dots\dots 4.3.1$$

e

$$\left[ \frac{\partial F_{opt}}{\partial x_i} \right]_{x_j, x_k} = 0 \quad \dots\dots\dots 4.3.2$$

Estas derivações conduziram a dois sistemas de 3 equações a 3 incógnitas, um para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e outro para  $F_{opt}$ , que resolvidos pelo método de Redução de Gauss (Apêndice 8.3), forneceram os seguintes valores para as variáveis independentes :

- Para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}$  :

$$x_1 = -3,59 \quad (-20,9 \% \text{ TBP})$$

$$x_2 = -1,29 \quad (39,03 \text{ g/l Zr})$$

$$x_3 = -0,76 \quad (4,38 \text{ M HNO}_3)$$

- Para a função de resposta  $F_{opt}$  :

$$x_1 = -1,30 \quad (2 \% \text{ TBP})$$

$$x_2 = 0,21 \quad (46,5 \text{ g/l Zr})$$

$$x_3 = -0,27 \quad (5,1 \text{ M HNO}_3)$$

Os resultados absurdos acima citados, indicam que as superfícies de resposta têm uma natureza complexa, não se podendo, portanto, usar a técnica de derivação na busca de máximos. Segundo Davies (Veja Ref. 34, p.503) a ocorrência de fenômenos inesperados na busca do centro do sistema, indica provavelmente a ocorrência de um Mini-Max, isto é, a resposta do sistema é mínima em um sentido e máxima no outro. Isto originou a necessidade do emprego de uma nova técnica exploratória das superfícies de resposta. Usou-se então uma técnica gráfica, consistindo da análise das variações das funções de resposta ao longo do eixo de cada uma das variáveis independentes. Esta extrapolação gráfica foi feita, extrapolando-se as variáveis independentes, fora dos níveis usados na segunda programação, isto é, fora do intervalo

$$-1,25 \leq x_1 \leq +1,25,$$

obedecendo no entanto às restrições químicas em cada eixo (Veja Seção 2.2, p. 17) e também às observações com respeito à importância individual e

conjunta das variáveis independentes, provenientes das programações anteriores.

Inicialmente foi investigada a função  $\alpha_{Zr-Hf}$ , observando-se sua variação ao longo dos eixos  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ . A Figura 3 se refere a variação de  $\alpha_{Zr-Hf}$  ao longo de  $x_3$ , sendo que as curvas foram obtidas introduzindo-se na equação quadrática do fator de separação (Equação 4.2.11) diferentes valores de  $x_1$ , para  $x_2$  na base, isto é, com  $x_{Zr,1}^a = 45,5$  g/l. Em todas as curvas ocorreram máximos em  $\alpha_{Zr-Hf}$ . As equações dessas curvas e os valores de  $x_3$  que forneceram máximos em  $\alpha_{Zr-Hf}$  são :

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 0,774 + 0,334 x_3 - 0,209 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 0,80 \text{ (6,7 M HNO}_3\text{)}$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 1,99 + 0,868 x_3 - 0,209 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 2 \text{ (8,5 M HNO}_3\text{)}$$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 3,17 + 1,14 x_3 - 0,209 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 2,7 \text{ (9,55 M HNO}_3\text{)}$$

Observa-se ainda nessas curvas, que uma pequena variação em  $x_3$  próxima ao máximo, não causa variação considerável em  $\alpha_{Zr-Hf}$ .

Em seguida, com os valores de  $x_3$  que apresentaram valores máximos para o fator de separação, e, com  $x_2 = 0$ , procurou-se investigar a influência da concentração normalizada de TBP sobre  $\alpha_{Zr-Hf}$  como visto

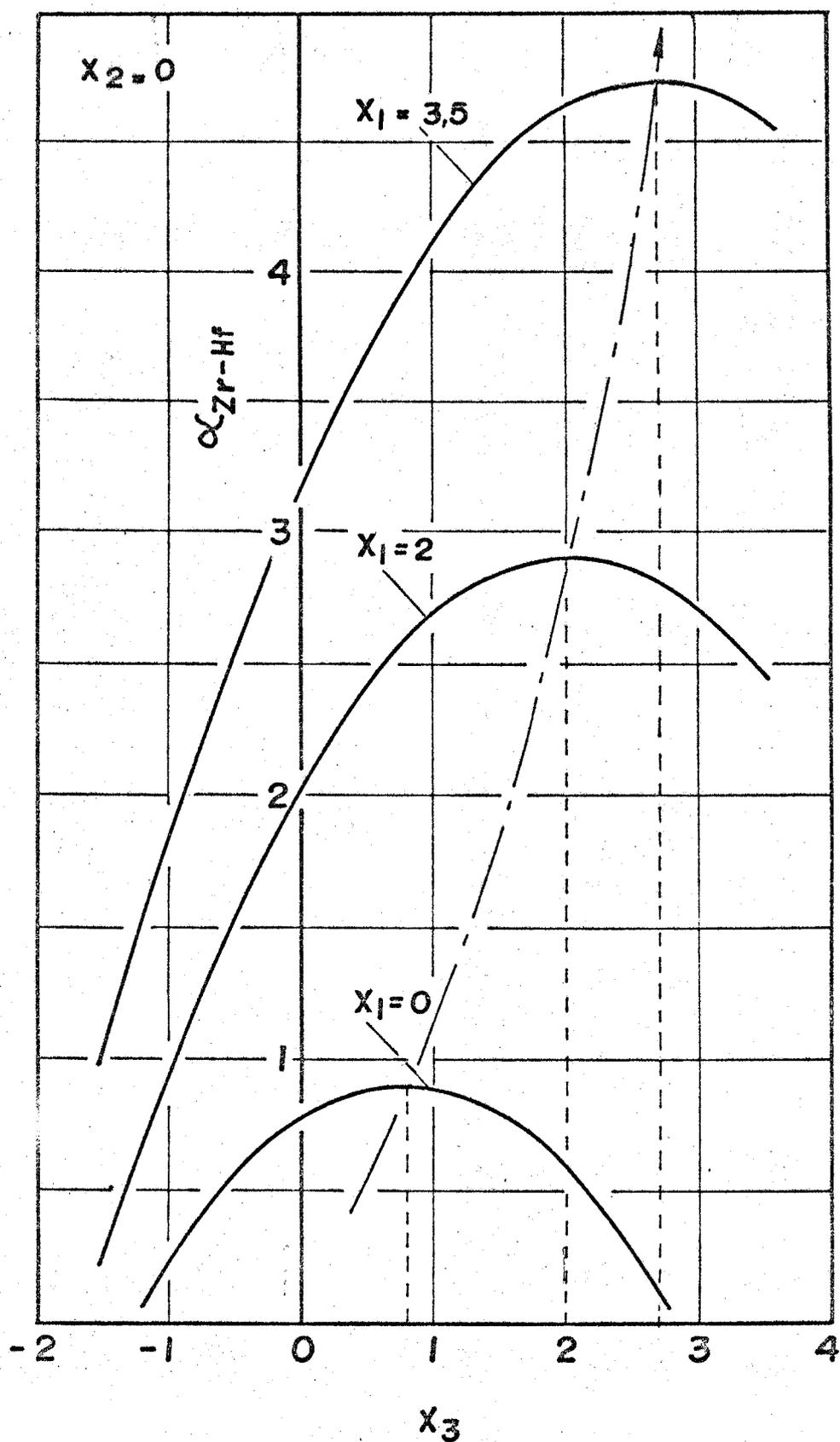


FIG. 3 VARIACÃO DE  $\alpha_{Zr-Hf}$  NO EIXO  $x_3$ .

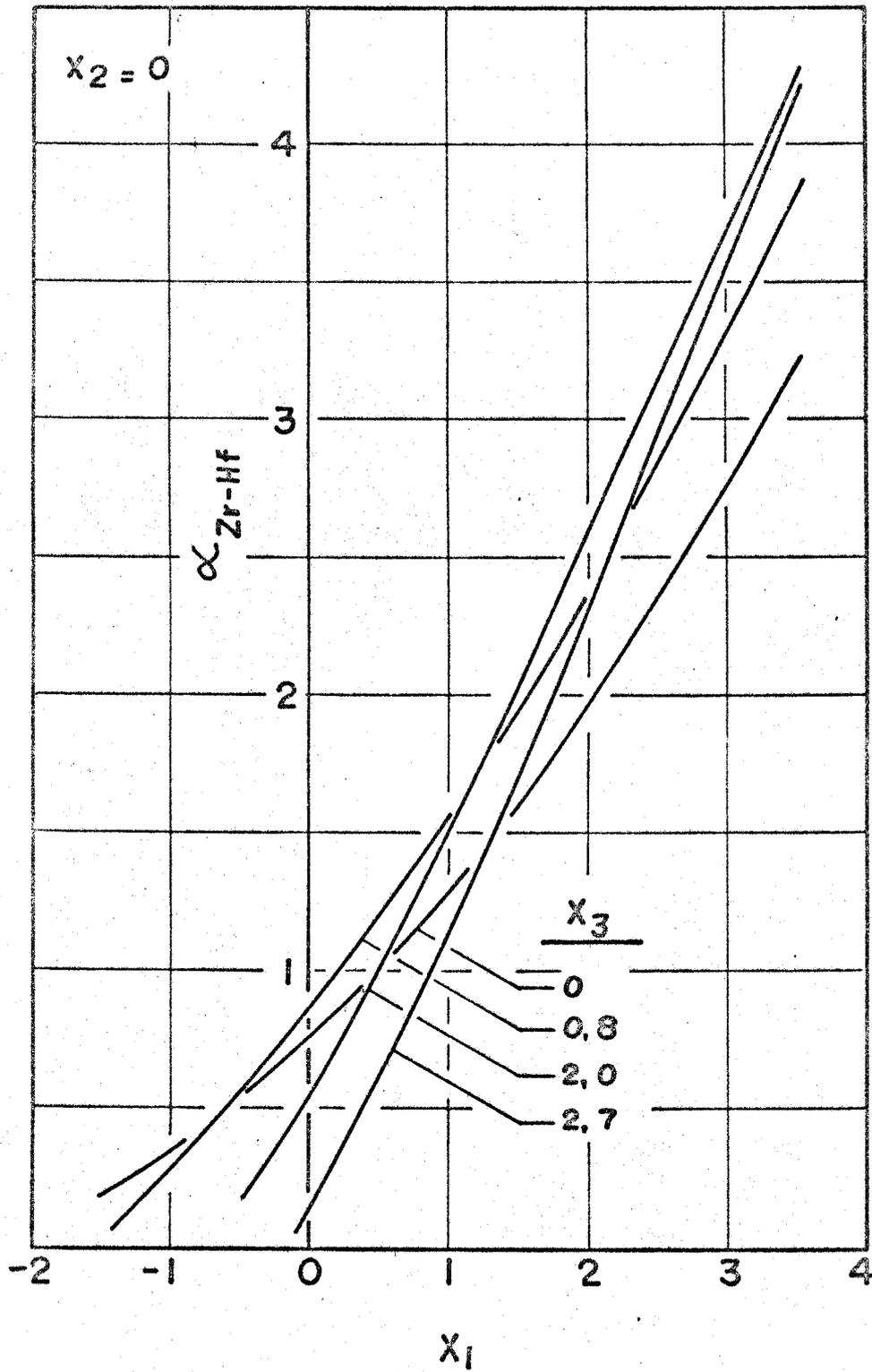


FIG. 4 VARIACÃO DE  $\alpha_{Zr-Hf}$  NO EIXO  $x_1$

na Figura 4. As novas curvas são descritas pelas seguintes equações :

Para  $x_3 = 0$  (5,5 M HNO<sub>3</sub>)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 0,774 + 0,503 x_1 + 0,053 x_1^2$$

Para  $x_3 = 0,80$  (6,7 M HNO<sub>3</sub>)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 0,907 + 0,649 x_1 + 0,053 x_1^2$$

Para  $x_3 = 2$  (8,5 M HNO<sub>3</sub>)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 0,605 + 0,867 x_1 + 0,053 x_1^2$$

Para  $x_3 = 2,7$  (9,55 M HNO<sub>3</sub>)

$$\alpha_{Zr-Hf} = 0,157 + 0,995 x_1 + 0,053 x_1^2$$

Como era de se esperar, não houve máximos em  $\alpha_{Zr-Hf}$  pois o aumento da concentração de TBP na fase orgânica de alimentação favorece o fator de separação. Nota-se, no entanto, que a variação de  $x_3$  de 2 a 2,7 para concentrações mais elevadas de TBP, pouco afeta o fator de separação. Existe, todavia, um limite natural para  $x_1$ , igual a 8,5, correspondendo a 100 % TBP, onde provavelmente o valor de  $\alpha_{Zr-Hf}$  seria máximo, porém problemas tais como altos tempos de atingimento de equilíbrio e elevados tempos de decantação, eliminam a possibilidade de se trabalhar com esse nível de TBP.

Finalmente, a influência da concentração normalizada de zircônio na fase aquosa de alimentação,  $x_2$ , sobre o fator de separação é mostrada na Figura 5. Esta figura apresenta uma série de curvas obtidas pela associação dos níveis de  $x_1$  e  $x_3$  que indicaram as maiores influências

sobre o fator de separação (Figuras 3 e 4). As diversas curvas são descritas pelas seguintes equações :

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP) e  $x_3 = 0$  (5,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 0,774 + 0,033 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP) e  $x_3 = 0,80$  (6,7 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 0,907 + 0,028 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP) e  $x_3 = 0,80$  (6,7 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 2,42 + 0,007 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP) e  $x_3 = 2$  (8,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 2,55 + 0,002 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP) e  $x_3 = 2,7$  (9,55 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 2,35 - 0,006 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP) e  $x_3 = 0,80$  (6,7 M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 3,83 - 0,009 x_2 + 0,029 x_2^2$$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP) e  $x_3 = 2$  (8,5 M  $\text{HNO}_3$ ) ou  $2,7$  (9,55M  $\text{HNO}_3$ )

$$\alpha_{\text{Zr-Hf}} = 4,29 - 0,017 x_2 + 0,029 x_2^2$$

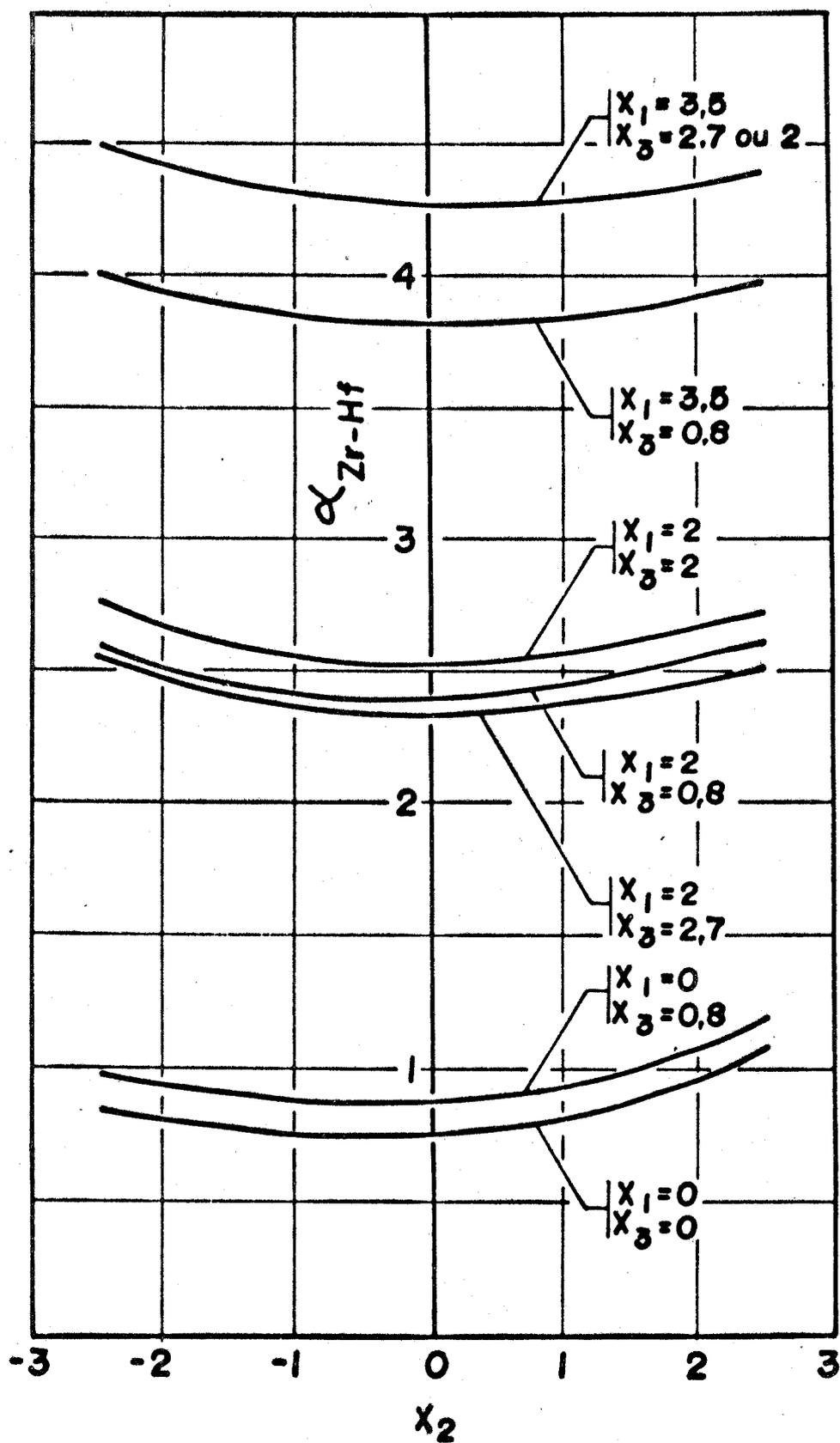


FIG. 5 VARIAÇÃO DE  $\alpha_{Zr-Hf}$  NO EIXO  $x_2$

Observa-se na Figura 5 que o fator de separação aumenta com o aumento dos níveis das variáveis  $x_1$  e  $x_3$ , sendo que a variação de  $\alpha_{Zr-Hf}$  com  $x_2$  para uma dada associação  $x_1-x_3$  é desprezível na região considerada.

As Figuras 3, 4 e 5 evidenciaram claramente a natureza complexa da superfície  $\alpha_{Zr-Hf}$ , havendo a ocorrência de mini-max em vários níveis de  $\alpha_{Zr-Hf}$ . Na Figura 3, observa-se que para  $x_1 = 3,5$  e  $x_3 = 2,7$  com  $x_2$  na base, obtem-se um máximo local, porém a Figura 4 evidencia que pode-se usar tanto 2, quanto 2,7 para  $x_3$ , sem alterar apreciavelmente os valores de  $\alpha_{Zr-Hf}$ . Isto é confirmado na Figura 5, onde vê-se que as curvas para  $x_1 = 3,5$  com  $x_3 = 2$  e  $x_3 = 2,7$  são coincidentes. A escolha dos níveis para as variáveis independentes,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  deve satisfazer também à função de resposta  $F_{opt}$ , principalmente com relação à concentração de TBP na fase orgânica. No caso de  $\alpha_{Zr-Hf}$  o aumento de  $x_{TBP}^0$  favorece à resposta, ao passo que para  $F_{opt}$  existe o problema do tempo de decantação entre as fases, que é função da concentração do TBP, como será visto mais adiante.

Uma exploração análoga foi feita considerando-se a função de resposta  $F_{opt}$  (Equação 4.2.12), como pode ser visto nas Figuras 6, 7 e 8. A Figura 6 mostra a variação de  $F_{opt}$  ao longo do eixo  $x_3$ , e como no caso de  $\alpha_{Zr-Hf}$  ocorreram máximos no fator de otimização. As curvas são descritas pelas seguintes equações :

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP)

$$F_{opt} = 1,36 + 0,655 x_3 - 0,481 x_3^3$$

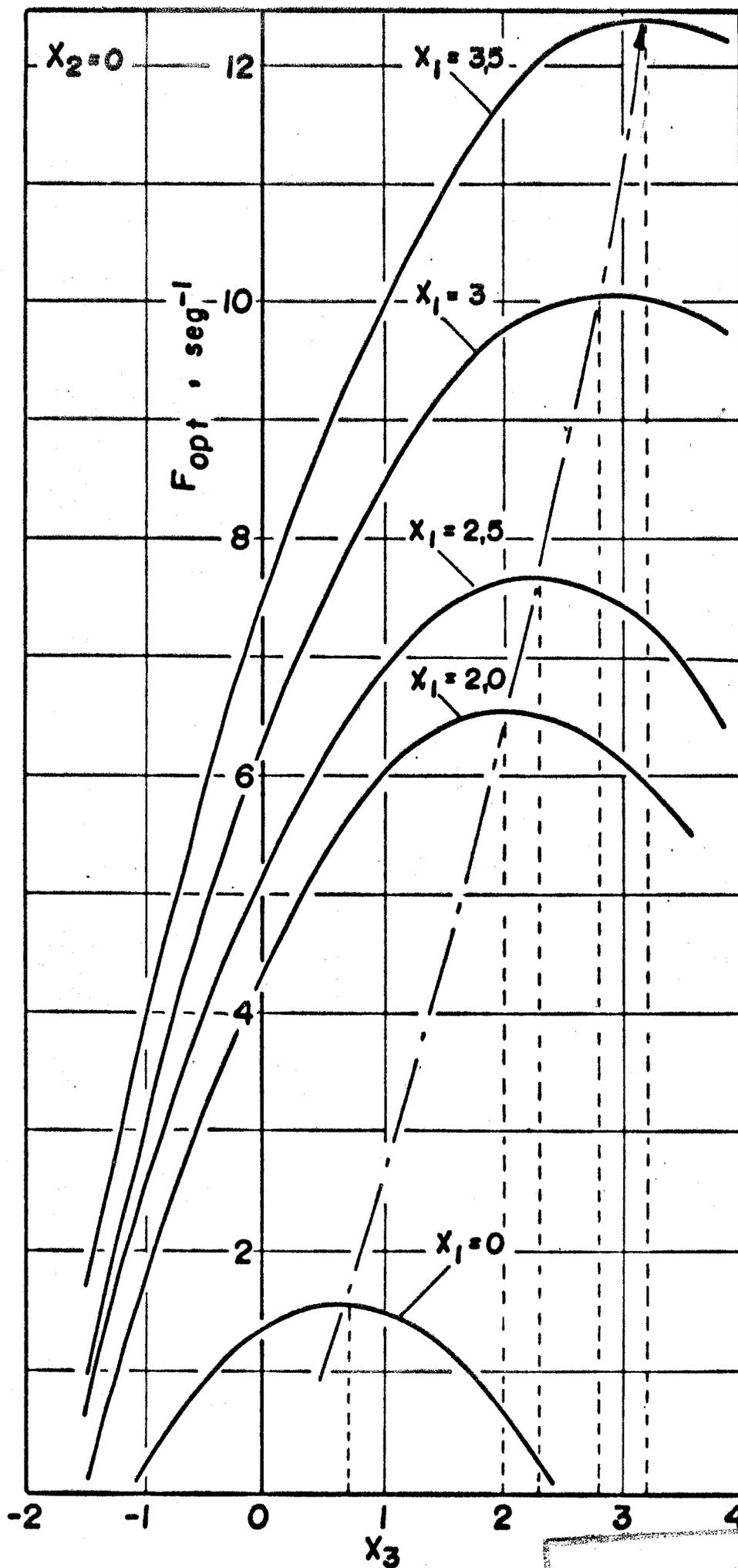
$$\text{Máximo em } x_3 = 0,70 \text{ (6,5 M HNO}_3\text{)}$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP)

$$F_{opt} = 4,33 + 2,05 x_3 - 0,481 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 2 \text{ (8,5 M HNO}_3\text{)}$$

|            |         |           |
|------------|---------|-----------|
| 210 000    | 1000    | 32.000    |
| 2 100 000  | 10000   | 320 000   |
| 21 000 000 | 100 000 | 3 200 000 |



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

**FIG. 6** VARIAÇÃO DE  $F_{opt}$  NO EIXO  $x_3$

Para  $x_1 = 2,5$  (40% TBP)

$$F_{opt} = 5,12 + 2,23 x_3 - 0,481 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 2,3 \text{ (8,95 M HNO}_3\text{)}$$

Para  $x_1 = 3$  (45% TBP)

$$F_{opt} = 6,17 + 2,74 x_3 - 0,481 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 2,8 \text{ (9,8 M HNO}_3\text{)}$$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP)

$$F_{opt} = 7,41 + 3,09 x_3 - 0,481 x_3^2$$

$$\text{Máximo em } x_3 = 3,2 \text{ (10,3 M HNO}_3\text{)}$$

Mantendo-se a concentração de zircônio ao nível da base, e utilizando-se os valores de  $x_3$  que forneceram máximos em  $F_{opt}$  na Figura 6, construiu-se curvas (Figura 7), que mostram a variação do fator de otimização ao longo do eixo das concentrações de TBP,  $x_1$ . As curvas possuem as seguintes equações :

Para  $x_3 = 0$  (5,5 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = 1,36 + 0,848 x_1 + 0,252 x_1^2$$

Para  $x_3 = 0,70$  (6,5 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = 1,58 + 1,34 x_1 + 0,252 x_1^2$$

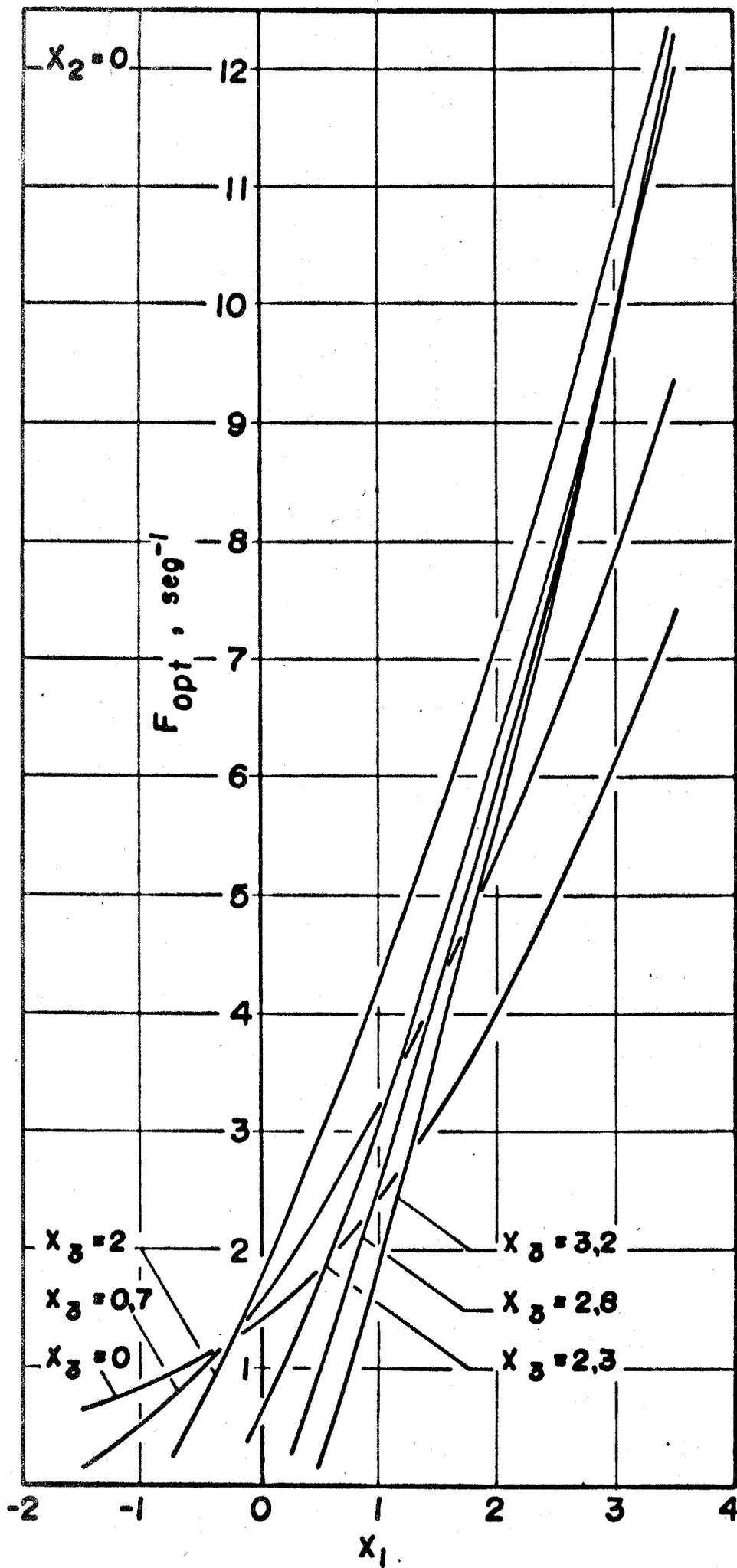


FIG.7 VARIAÇÃO DE  $F_{opt}$  NO EIXO  $X_1$

Para  $x_3 = 2$  (8,5 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = 1,70 + 2,24 x_1 + 0,252 x_1^2$$

Para  $x_3 = 2,3$  (8,95 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = 0,321 + 2,45 x_1 + 0,252 x_1^2$$

Para  $x_3 = 2,8$  (9,8 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = -0,58 + 2,80 x_1 + 0,252 x_1^2$$

Para  $x_3 = 3,2$  (10,3 M HNO<sub>3</sub>)

$$F_{opt} = -1,47 + 3,07 x_1 + 0,252 x_1^2$$

Observa-se, como no caso do fator de separação, que para valores de  $x_3$  superiores a 2 e para os níveis mais elevados de  $x_1$ , as curvas são aproximadamente coincidentes. No caso do fator de otimização, essas curvas deveriam passar por um máximo, uma vez que o fator de otimização é inversamente proporcional ao tempo de decantação, e para as concentrações mais elevadas de TBP, os tempos de decantação têm maior influência do que o fator de separação na equação de definição de  $F_{opt}$  (Equação 2.13). Esses máximos porém não ocorreram nas curvas extrapoladas, uma vez que o polinômio de resposta para  $F_{opt}$  não leva em consideração o  $t_{dec}$ , que é uma variável de resposta, sendo uma observação no final de cada experiência. Espera-se que nas experiências de confirmação dessas previsões teóricas, que a influência do tempo de decantação sobre o fator de otimização se faça notar.

Finalmente, na Figura 8, encontram-se as curvas de variação de  $F_{opt}$  ao longo do eixo  $x_2$ , obtidas com as seguintes combinações

entre as variáveis normalizadas  $x_1$  e  $x_3$  :

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP) e  $x_3 = 0$  (5,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 1,36 + 0,023 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 0$  (15% TBP) e  $x_3 = 0,70$  (6,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 1,58 + 0,006 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP) e  $x_3 = 0,70$  (6,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 5,26 - 0,053 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2$  (35% TBP) e  $x_3 = 2$  (8,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 6,21 - 0,084 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 2,5$  (40% TBP) e  $x_3 = 2,3$  (8,95 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 8,01 - 0,106 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 3$  (45% TBP) e  $x_3 = 2,8$  (9,8 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 10,1 - 0,133 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP) e  $x_3 = 0,80$  (6,5 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 9,34 - 0,098 x_2 - 0,165 x_2^2$$

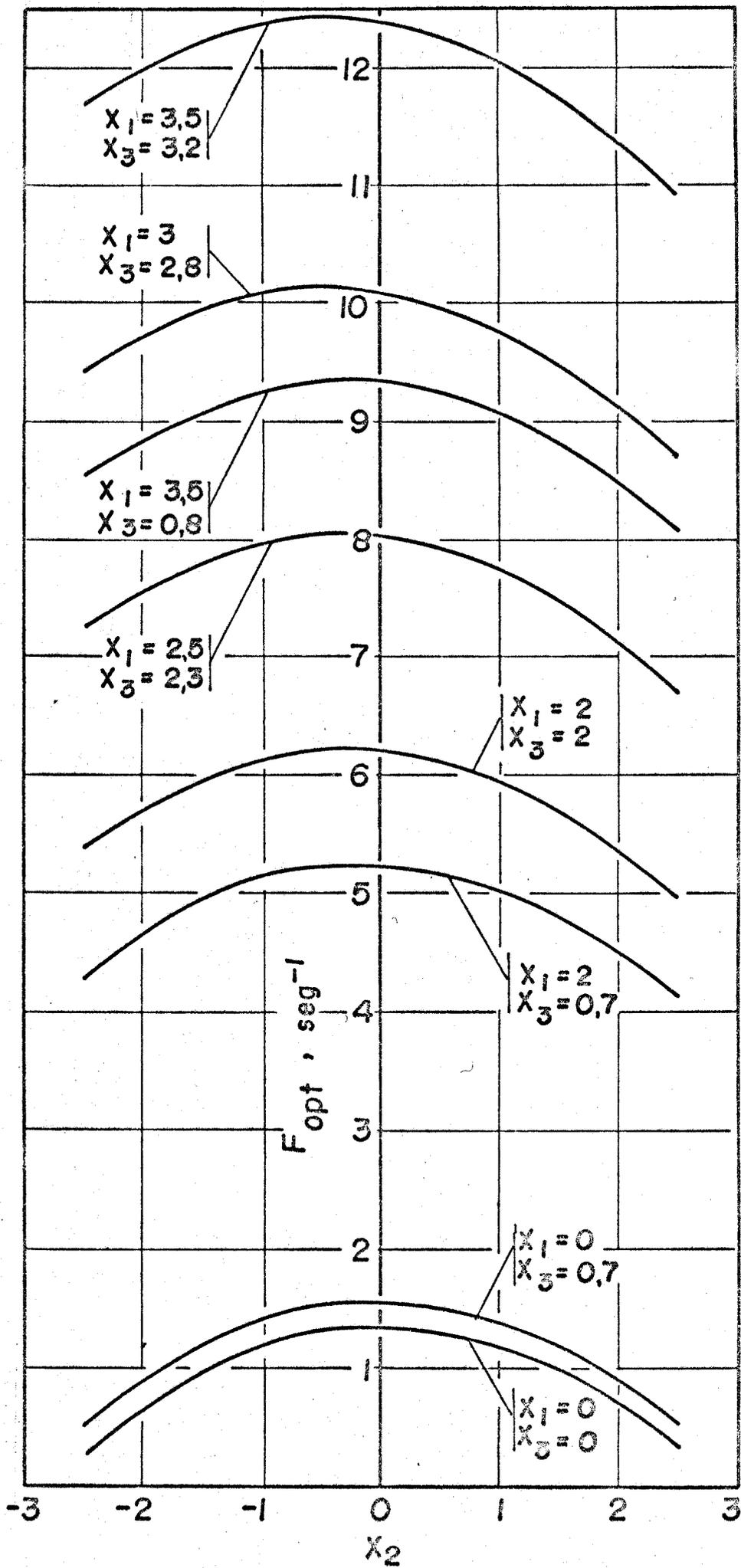


FIG. 8. VARIACÃO DE  $F_{opt}$  NO FIXO  $X_0$

Para  $x_1 = 3,5$  (50% TBP) e  $x_3 = 3,2$  (10,3 M  $\text{HNO}_3$ )

$$F_{\text{opt}} = 12,4 - 0,158 x_2 - 0,165 x_2^2$$

Na Figura 8 nota-se que uma pequena variação em  $x_2$  em torno da base, para uma determinada associação entre  $x_1$  e  $x_3$ , pouco altera o fator de otimização e que este cresce com o aumento das concentrações de TBP na fase orgânica de alimentação e de  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa de alimentação.

Portanto, as curvas teóricas de variação dos fatores de separação e otimização ao longo dos eixos das variáveis independentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , mostram um mesmo sentido de variação para os níveis dessas variáveis no sentido do aumento dos níveis de resposta. No entanto, deve-se ressaltar que essa extrapolação para longe das condições experimentais da segunda programação, pode levar à conclusões errôneas, uma vez que ela não tem meios de considerar fenômenos químicos inesperados, frequentes em processos de extração dessa natureza. Isto se faz notar principalmente no caso da variação do fator de otimização com a concentração de TBP, onde as curvas deveriam passar por um valor máximo nas altas concentrações de TBP, pois nesses casos os elevados tempos de decantação motivariam o decréscimo em  $F_{\text{opt}}$ , porém na extrapolação teórica eles não são considerados pelo polinômio de resposta para o fator de otimização (Equação 4.2.12).

A fim de se verificar a validade das extrapolações e conclusões teóricas, programou-se um novo conjunto de experiências. Nestas experiências, os níveis experimentais para as variáveis independentes foram escolhidos próximos daqueles que apresentaram valores máximos para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ , acompanhando as curvas teóricas na região dos máximos. Experiências também foram feitas variando-se  $x_{\text{Zr},i}^a$ , usando-se para  $x_{\text{TBP}}^o$  e  $x_{\text{HNO}_3,i}^a$ , os valores que melhores resultados forneceram para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$ .

TABELA 4.3.1 Resultados experimentais e calculados na Região de Maximização

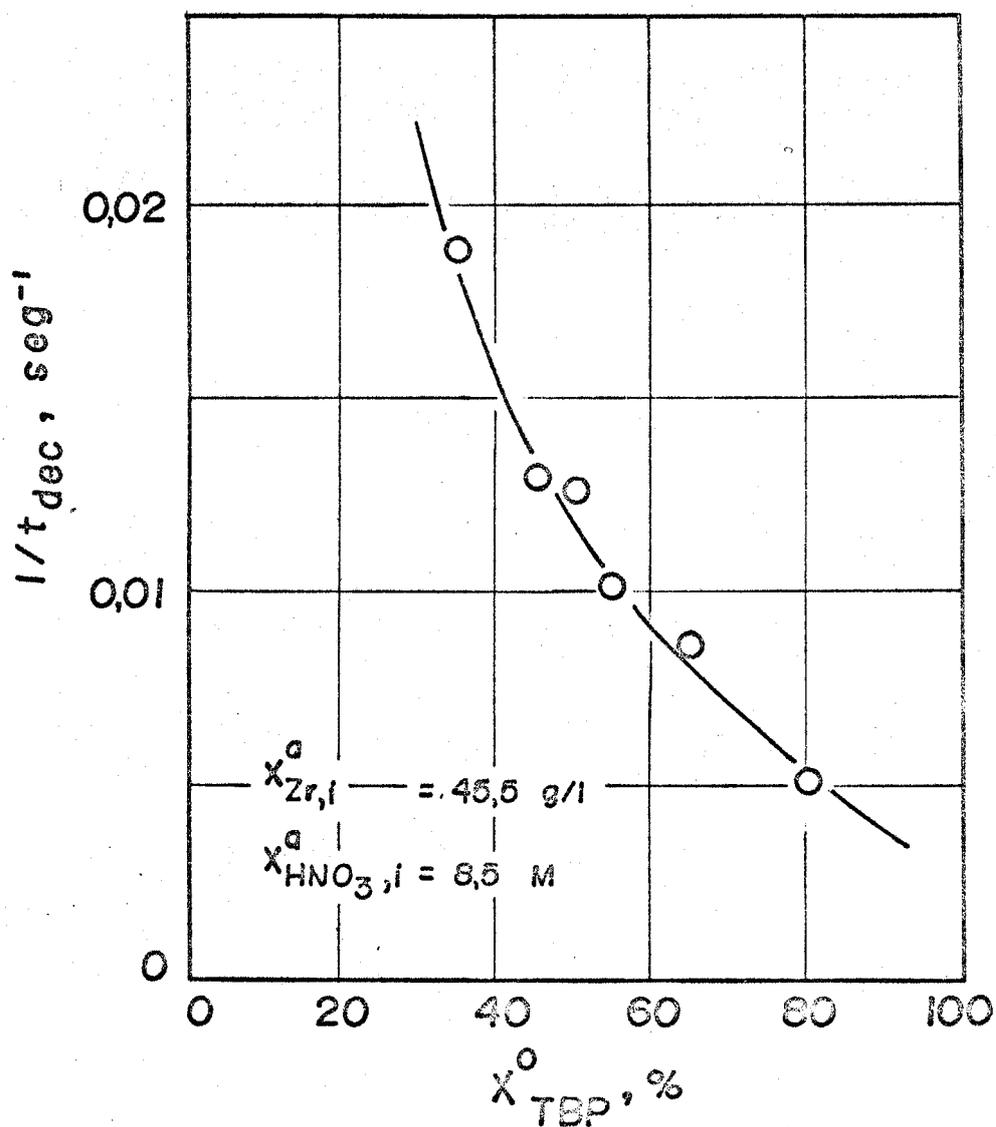
| EXP. | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $K_{Zr}$ | $K_{Hf}$ | $K_{HNO_3}$ | $\alpha_{Zr-Hf}$ | $t_{eq}$<br>(min) | $t_{dec}$<br>(seg) | $F_{opt}$<br>(seg <sup>-1</sup> ) |
|------|-----------------------|------------------------|--------------------|----------|----------|-------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| C.1  | 45,5                  | 7                      | 50                 | 0,141    | 0,053    | 0,707       | 2,59             | 60                | 60,2               | 4,82                              |
| C.2  | 45,5                  | 8,5                    | 50                 | 1,76     | 0,316    | 0,288       | 5,78             | 70                | 78,4               | 8,91                              |
| C.3  | 45,5                  | 9,55                   | 50                 | 1,92     | 0,286    | 0,436       | 6,73             | 90                | 89,6               | 10,2                              |
| C.4  | 45,5                  | 10,3                   | 50                 | 1,11     | 0,253    | 0,471       | 4,37             | 160               | 91,2               | 5,72                              |
| D.1  | 45,5                  | 8,5                    | 35                 | 0,640    | 0,218    | 0,206       | 2,76             | 50                | 54,2               | 5,30                              |
| D.2  | 45,5                  | 8,5                    | 45                 | 1,26     | 0,253    | 0,269       | 4,99             | 90                | 76,9               | 8,24                              |
| D.3  | 45,5                  | 8,5                    | 55                 | 1,58     | 0,247    | 0,308       | 6,35             | 100               | 98,2               | 9,06                              |
| D.4  | 45,5                  | 8,5                    | 65                 | 1,73     | 0,250    | 0,349       | 6,93             | 150               | 115,3              | 7,70                              |
| D.5  | 45,5                  | 8,5                    | 80                 | 2,86     | 0,380    | 0,288       | 7,63             | 480               | 198,2              | 4,76                              |
| E.1  | 30,5                  | 8,5                    | 50                 | 0,95     | 0,164    | 0,545       | 5,80             | 50                | 99,6               | 8,76                              |
| E.2  | 60,5                  | 8,5                    | 50                 | 0,53     | 0,090    | 0,574       | 5,89             | 90                | 128,2              | 8,72                              |

A tabela 4.3.1 mostra os níveis de  $x_{Zr,1}^a$ ,  $x_{HNO_3,1}^a$  e  $x_{TBP}^o$  e também os resultados obtidos para  $K_{Zr}$ ,  $K_{Hf}$ ,  $K_{HNO_3}$ ,  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . Os dados de equilíbrio são relacionados na Tabela 8.1.3, Apêndice 8.1. Uma rápida análise dos resultados indica um aumento acentuado nos níveis das variáveis de resposta, conseguindo-se valores de até 7,63 para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e de  $10,2 \text{ seg}^{-1}$  para  $F_{opt}$ .

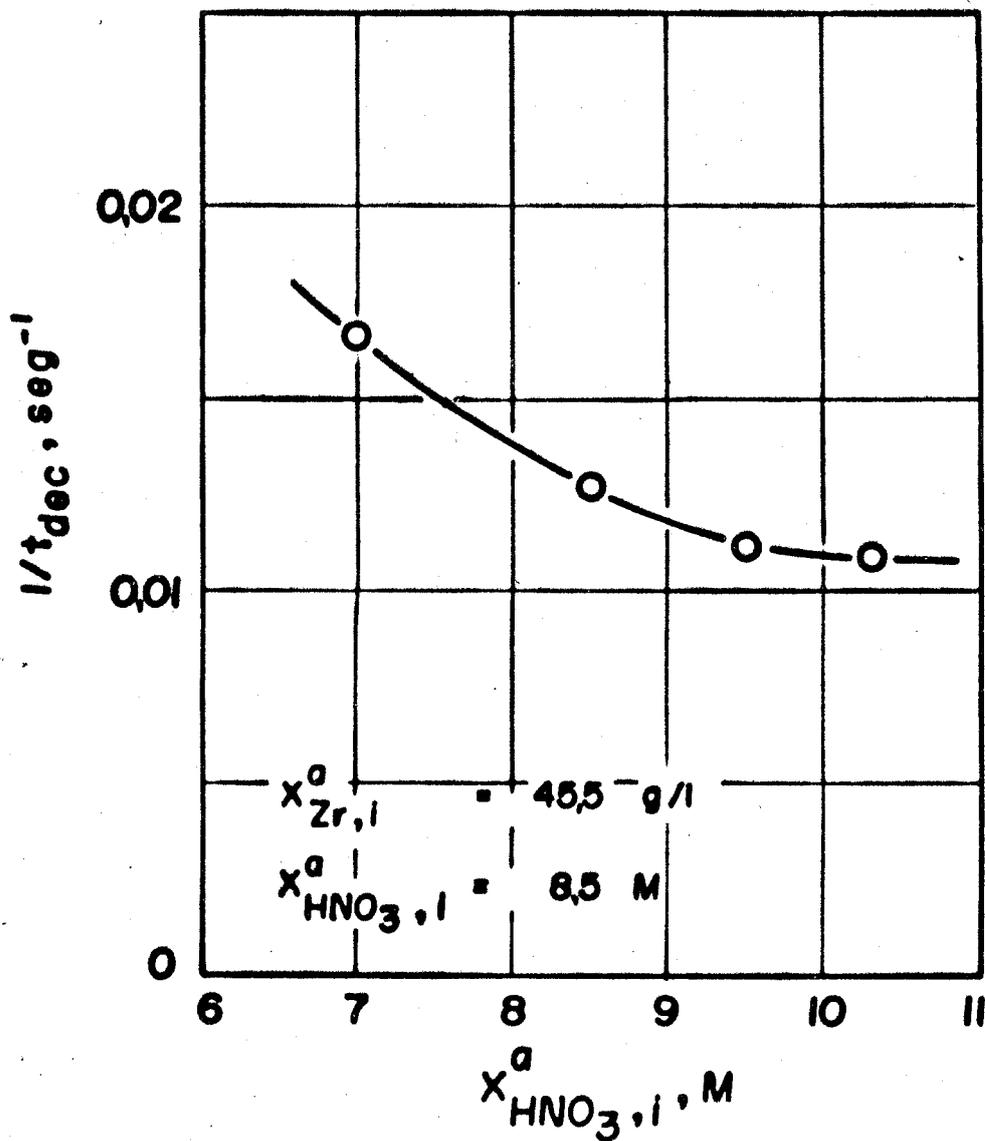
Com os dados da Tabela 4.3.1, uma série de gráficos foi construída, relacionando não só as variáveis de resposta com as variáveis independentes, mas também comparando os efeitos teóricos e experimentais de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . Inicialmente (Figuras 9 e 10), verificou-se as influências das concentrações de alimentação do TBP e do  $HNO_3$  sobre o tempo de decantação, observando-se em ambos os casos que aumentando-se os níveis dessas variáveis, tempos de decantação mais longos ocorreriam, com tendência à estabilização para os níveis mais elevados.

A Figura 11 mostra a influência da concentração do TBP na fase orgânica de alimentação sobre o coeficiente de distribuição do  $HNO_3$  e sobre a concentração em equilíbrio do ácido nítrico na fase aquosa final da extração. Para uma concentração de 65% de TBP verifica-se um máximo em  $K_{HNO_3}$ , coerente com o mínimo observado em  $x_{HNO_3}^a$ . Acima desta concentração de TBP, então, há uma diminuição de  $K_{HNO_3}$  com um consequente aumento de  $x_{HNO_3}^a$ .

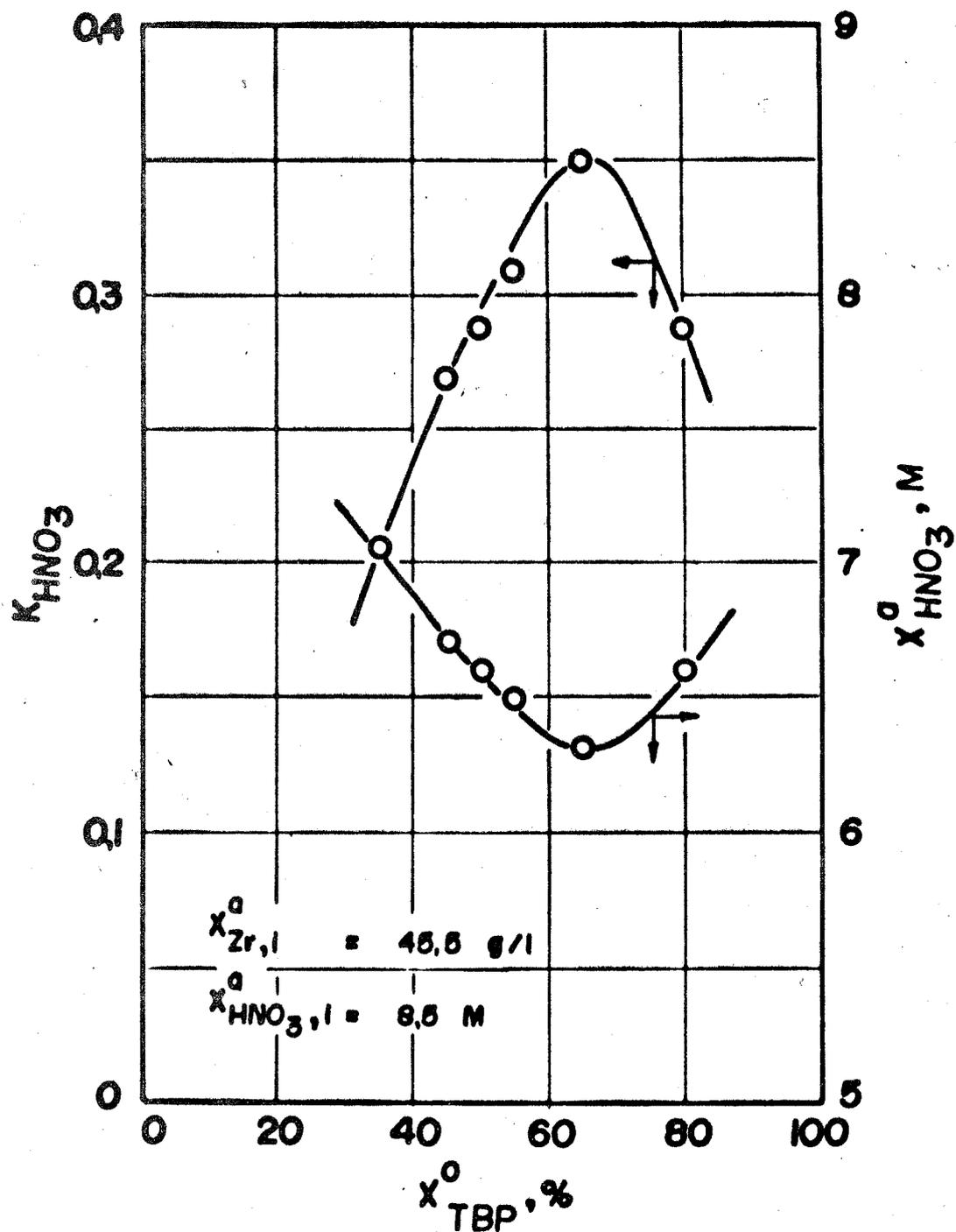
Na Figura 12, observa-se a influência da concentração inicial de ácido nítrico na fase aquosa sobre o seu coeficiente de distribuição e sobre a sua concentração na fase aquosa final da extração. O mínimo observado em  $K_{HNO_3}$  resulta de que à medida que se aumenta a concentração de  $HNO_3$ , a extração do zircônio é aumentada, diminuindo a concentração dos íons nitrato na fase aquosa o que acarreta por sua vez, uma diminuição no  $K_{HNO_3}$  em virtude do efeito do íon comum do nitrato de zircônio



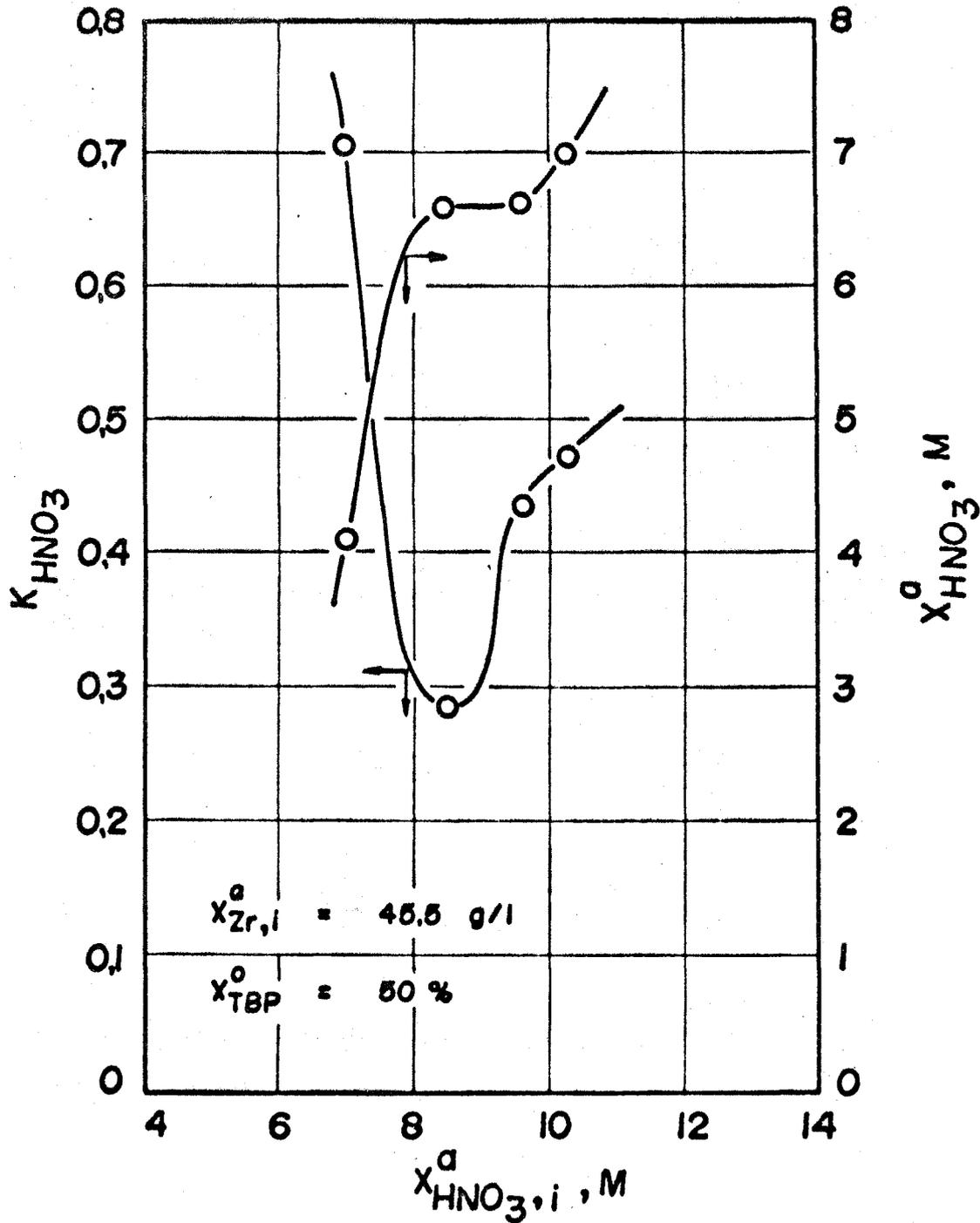
**FIG. 9** VARIAÇÃO DO TEMPO DE DECANTAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE TBP NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.



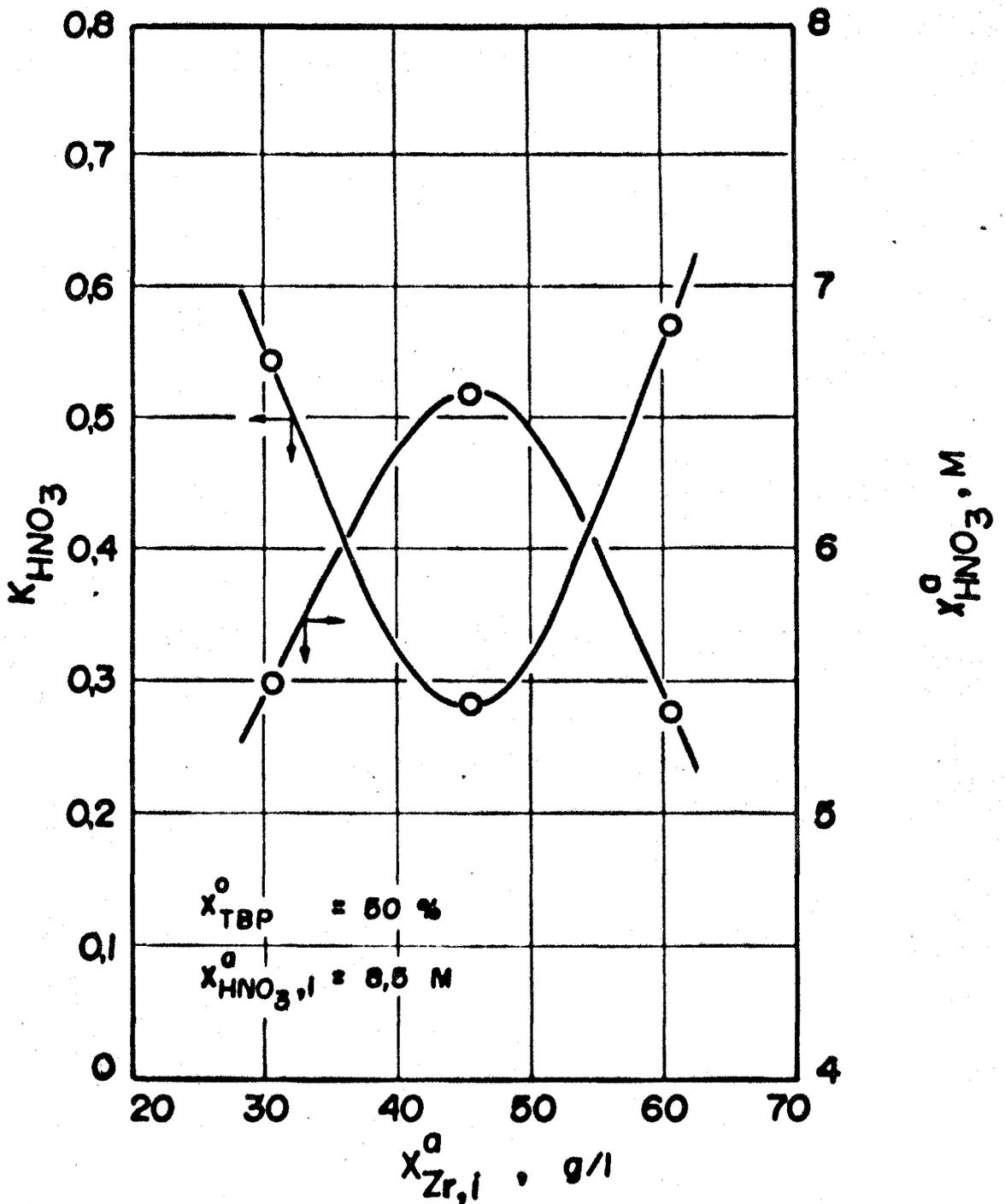
**FIG. 10** VARIAÇÃO DO TEMPO DE DECANTAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE  $HNO_3$  NA FASE AQUOSA NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.



**FIG. II** VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO  $HNO_3$  COM A CONCENTRAÇÃO DE TBP NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.



**FIG.12** VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO  $HNO_3$  COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE  $HNO_3$  NA FASE AQUOSA NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.



**FIG. 13** VARIACÃO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO  $HNO_3$  COM A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Zr NA FASE AQUOSA NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.

extraído. Assim sendo, êsse mínimo deverá significar um máximo para o gráfico  $K_{Zr}$  vs.  $x_{HNO_3,1}^a$  (Figura 18) como será visto mais adiante.

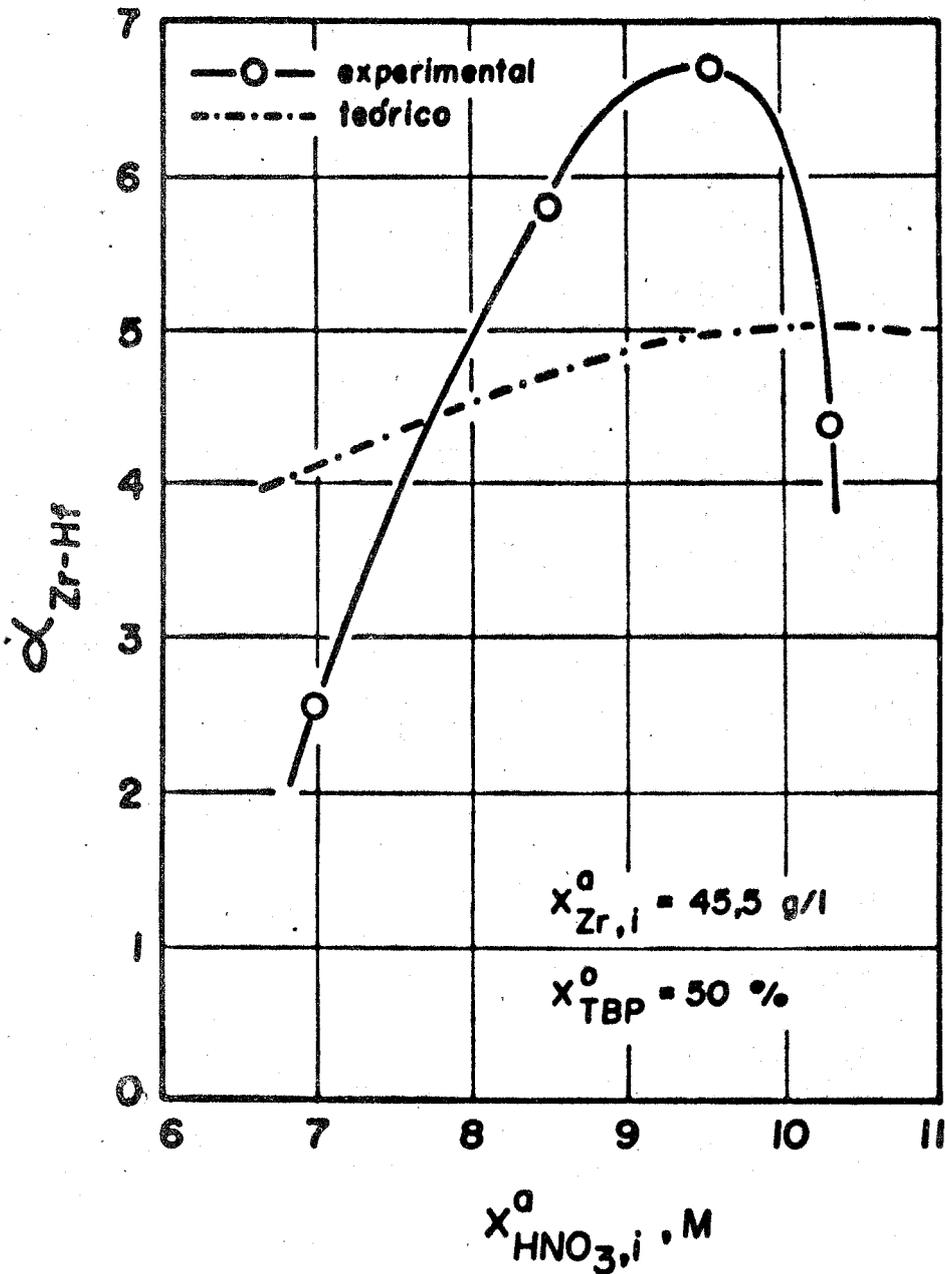
Da variação do coeficiente de distribuição do ácido nítrico, e da concentração do ácido nítrico na fase aquosa final, com a concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação (Figura 13), observa-se que com  $x_{Zr,1}^a = 45,5$  g/l, isto é, na base ( $x_2 = 0$ ), ocorre um mínimo para  $K_{HNO_3}$  concordante com o máximo em  $x_{HNO_3}^a$ , indicando que deverá ocorrer um máximo correspondente no gráfico de  $K_{Zr}$  vs.  $x_{Zr,1}^a$  (Figura 19).

A comparação entre os valores teóricos e experi - mentais, foi feita por meio de gráficos de variação do fator de separação em função das concentrações iniciais de ácido nítrico (Figura 14), de TBP (Figura 15) e de zircônio (Figura 16). As curvas teóricas corresponden - tes foram obtidas pela extrapolação do polinômio de resposta para  $\alpha_{Zr-Hf}$  (Equação 4.2.11). Em todos os casos os dados experimentais superaram as previsões teóricas. Na Figura 14, nota-se a ocorrência de um máximo acen - tuado em  $\alpha_{Zr-Hf}$ , para concentrações de ácido nítrico entre 9 e 10 M.

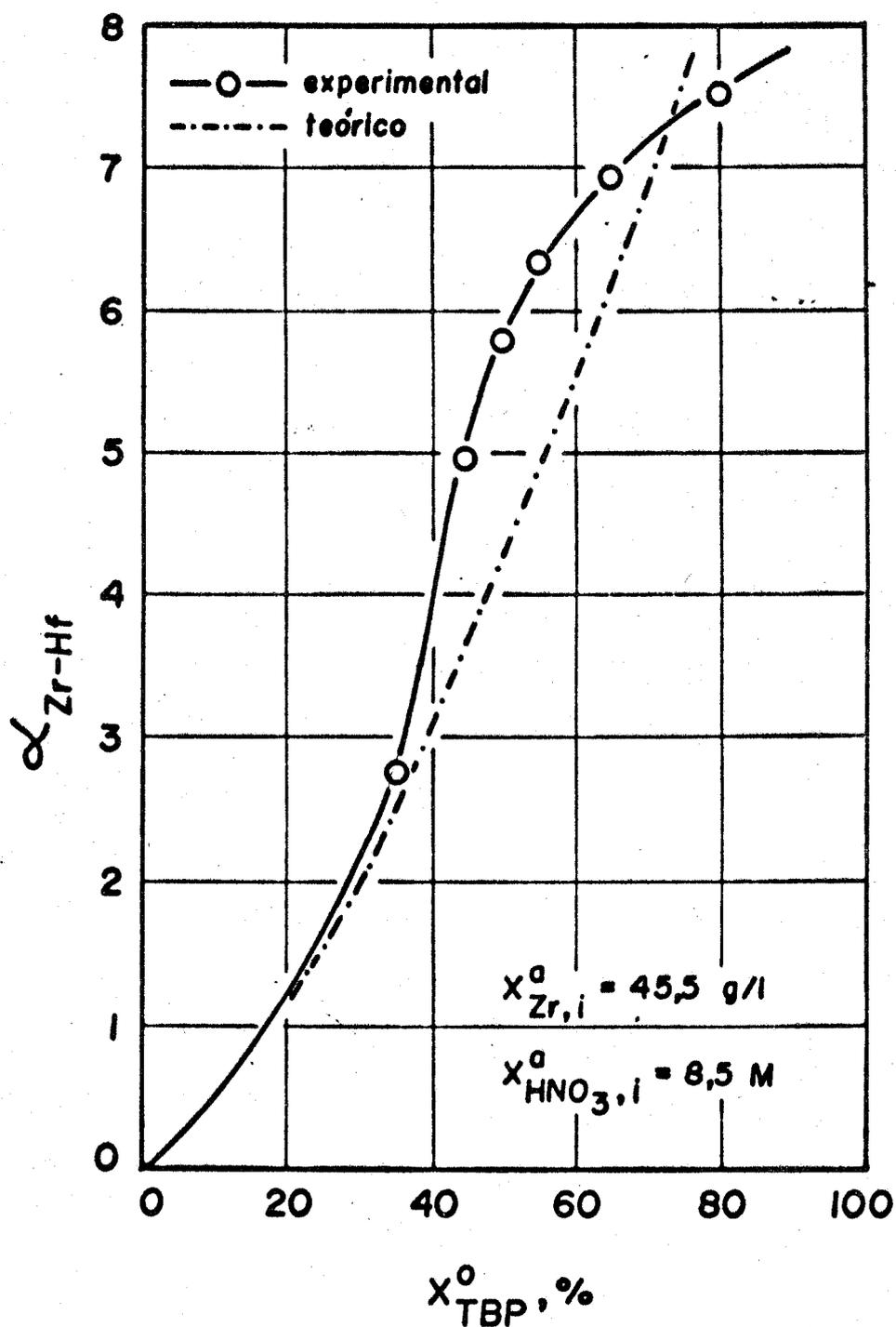
A variação do fator de separação com a concentra - ção de TBP (Figura 15), indicou uma concordância razoável com a curva teó - rica da Figura 4, mostrando que para concentrações mais elevadas de TBP, e xiste uma tendência de estabilização dos valores de  $\alpha_{Zr-Hf}$ .

A correlação entre  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $x_{Zr,1}^a$  (Figura 16), confirmou as previsões anteriores com respeito a pequena influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação sobre o fator de se - paração, na região de experimentação considerada.

Houve portanto, na comparação entre os fatores de separação teóricos e experimentais uma concordância qualitativa satisfató - ria, sendo que os desvios quantitativos entre as curvas, possivelmente são



**FIG. 14** COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE SEPARAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS



**FIG.15** COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE SEPARAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

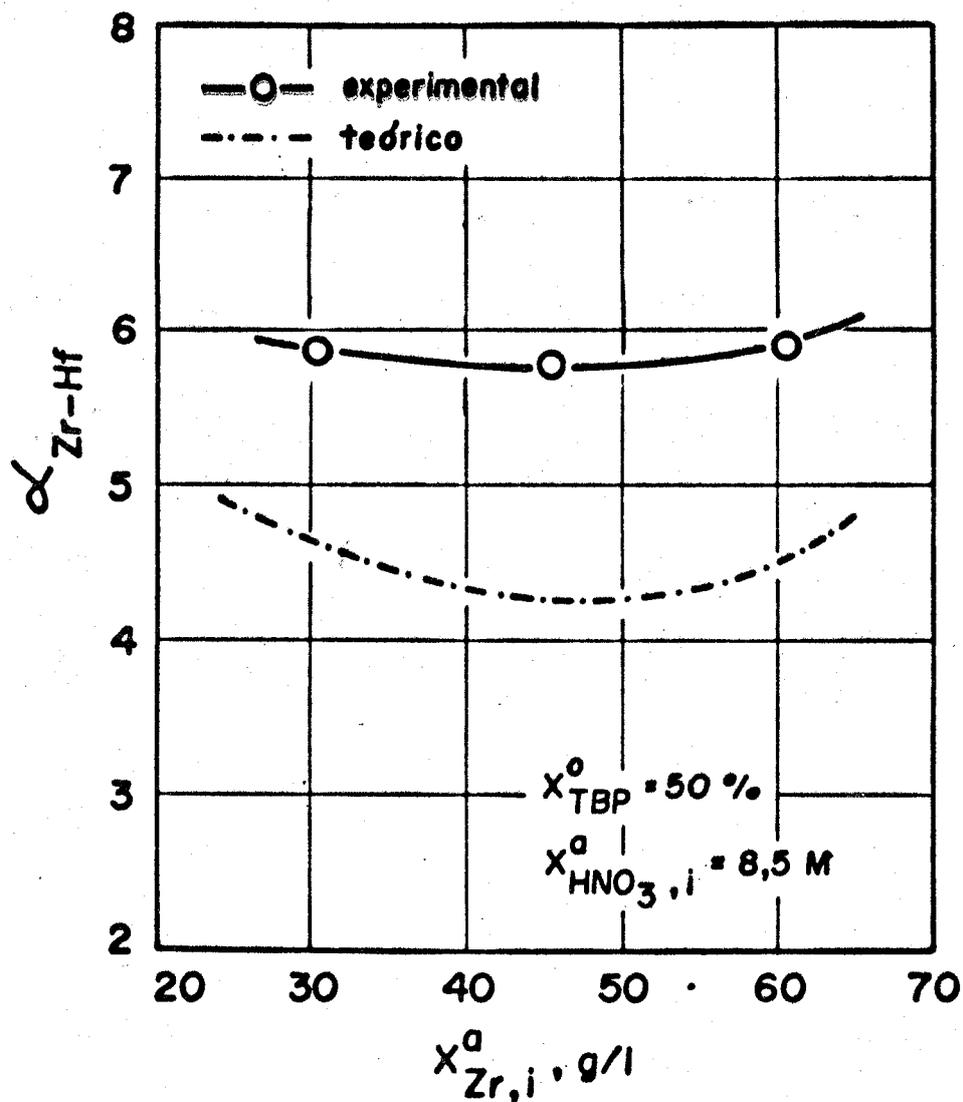


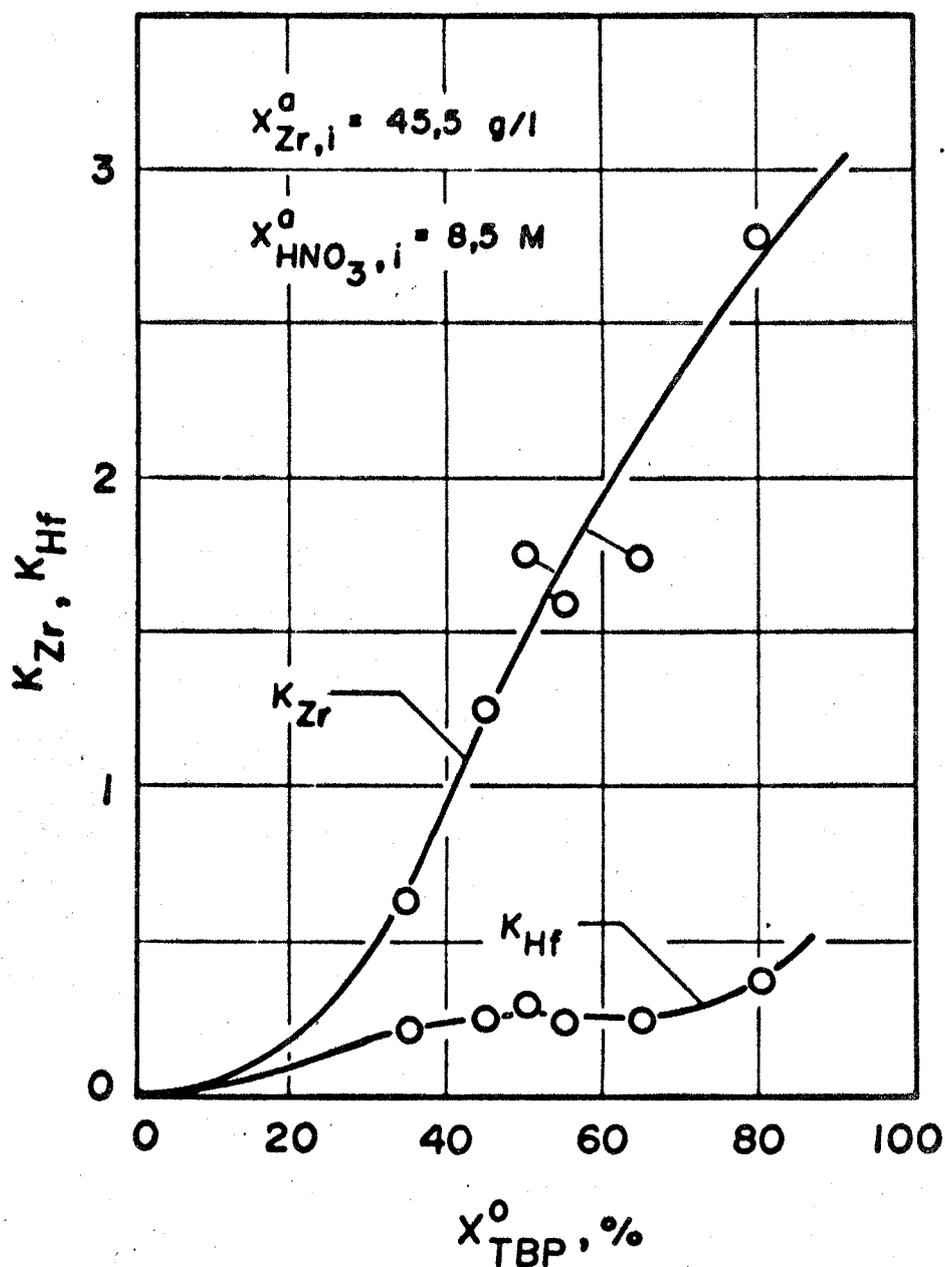
FIG. 16

COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE SEPARAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

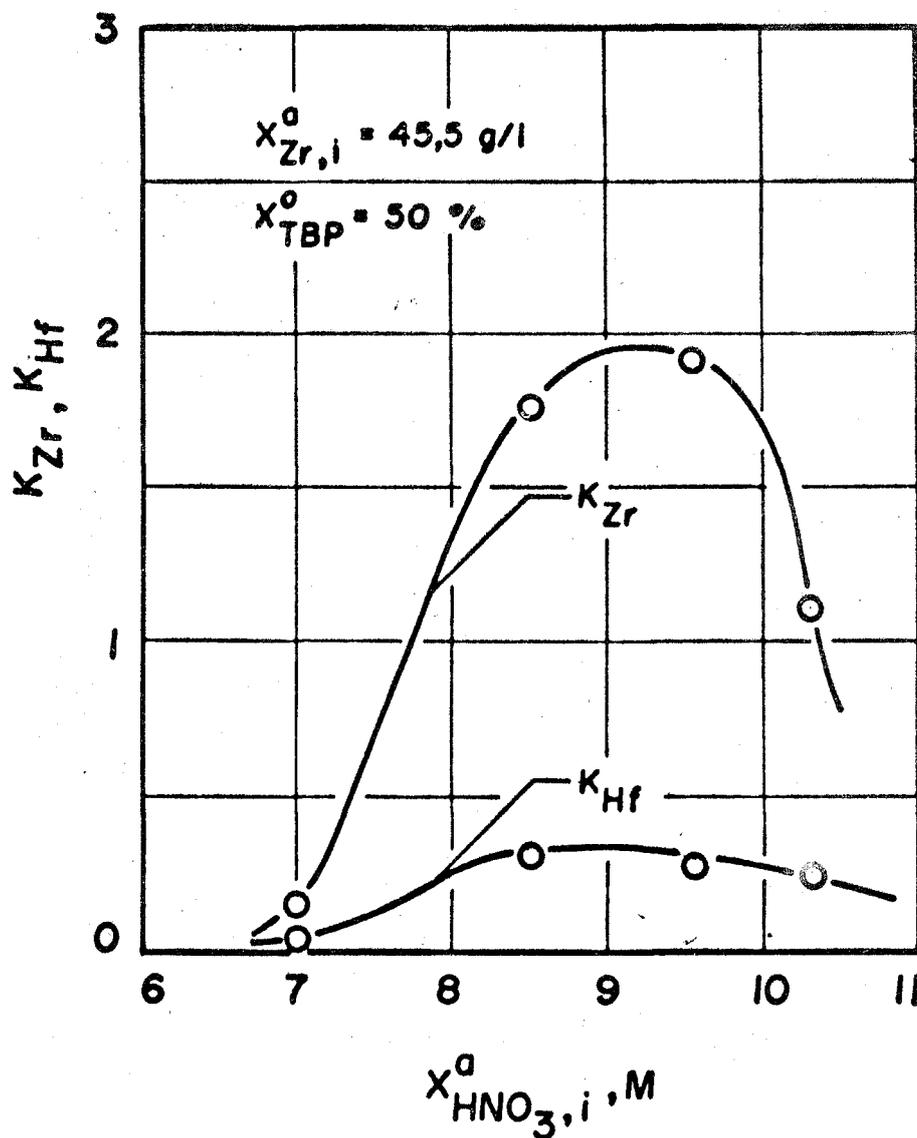
devidos à extrapolação do polinômio quadrático para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}$  (Equação 4.2.11) para uma zona bastante afastada daquela usada na segunda programação. Conforme já mencionado, há necessidade de uma certa cautela na extrapolação de funções experimentais, devido à possibilidade de ocorrência de fenômenos inesperados, tais como o comportamento anômalo de  $K_{HNO_3}$  indicado na Figura 12.

As Figuras 17, 18 e 19 referem-se às variações dos coeficientes de distribuição do zircônio e do háfnio, com as concentrações iniciais de TBP, de  $HNO_3$ , e de Zr, respectivamente. Na Figura 17, observa-se um aumento no  $K_{Zr}$  com o aumento de  $x_{TBP}^0$ , sendo que o  $K_{Hf}$  não sofre influência considerável com o aumento da concentração de TBP. A Figura 18 indica a existência de um máximo para o coeficiente de distribuição do zircônio para concentrações de ácido nítrico entre 8,5 M e 9,5 M, concordando com as observações feitas na análise da Figura 12 da variação do coeficiente de distribuição do ácido nítrico com  $x_{HNO_3,1}^a$ . Nota-se que a influência da concentração de ácido nítrico sobre o coeficiente de distribuição do háfnio é desprezível acima de 8,5 M em  $HNO_3$ . A Figura 19 apresenta a influência da concentração do zircônio na fase aquosa de alimentação, sobre os coeficientes de distribuição do Zr e do Hf. Para uma concentração de 45,5 g/l Zr observa-se um máximo em  $K_{Zr}$ , que concorda plenamente com o mínimo ocorrido para o  $K_{HNO_3}$  no gráfico  $K_{HNO_3}$  vs.  $x_{Zr,1}^a$  (Figura 13).

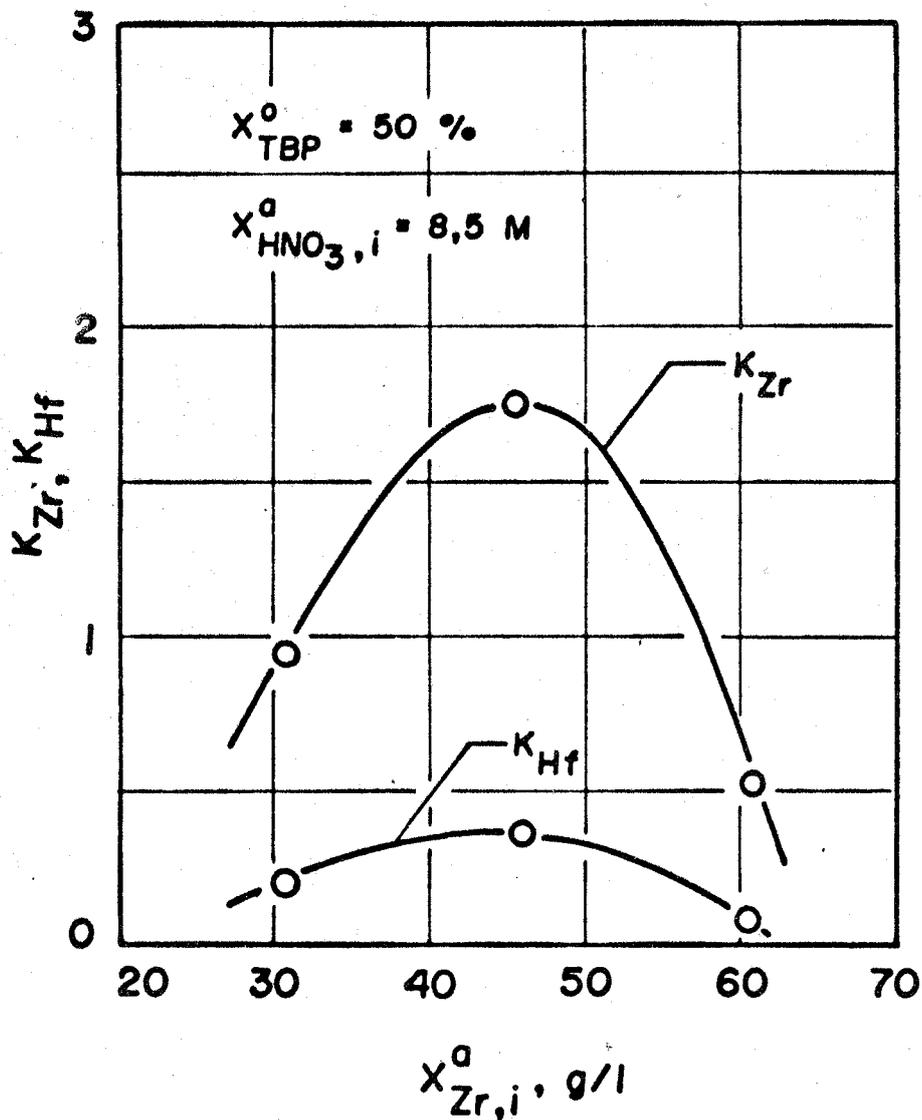
Finalmente, as Figuras 20, 21 e 22 apresentam as variações experimentais e teóricas do fator de otimização com as concentrações iniciais de  $HNO_3$ , de TBP e de Zr, respectivamente. As curvas teóricas foram obtidas pela extrapolação do polinômio de resposta em  $F_{opt}$  (Equação 4.2.12). A Figura 20 mostra um máximo na curva experimental de  $F_{opt}$  para uma concentração de  $HNO_3$  da ordem de 9,55 M, seguindo-se uma



**FIG. 17** COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DO Zr E DO Hf EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TBP NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO



**FIG. 18** COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DO Zr E DO Hf EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE  $HNO_3$  NA FASE AQUOSA NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.



**FIG.19**

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DO Zr E DO Hf EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE Zr NA FASE AQUOSA NA REGIÃO DE MAXIMIZAÇÃO.

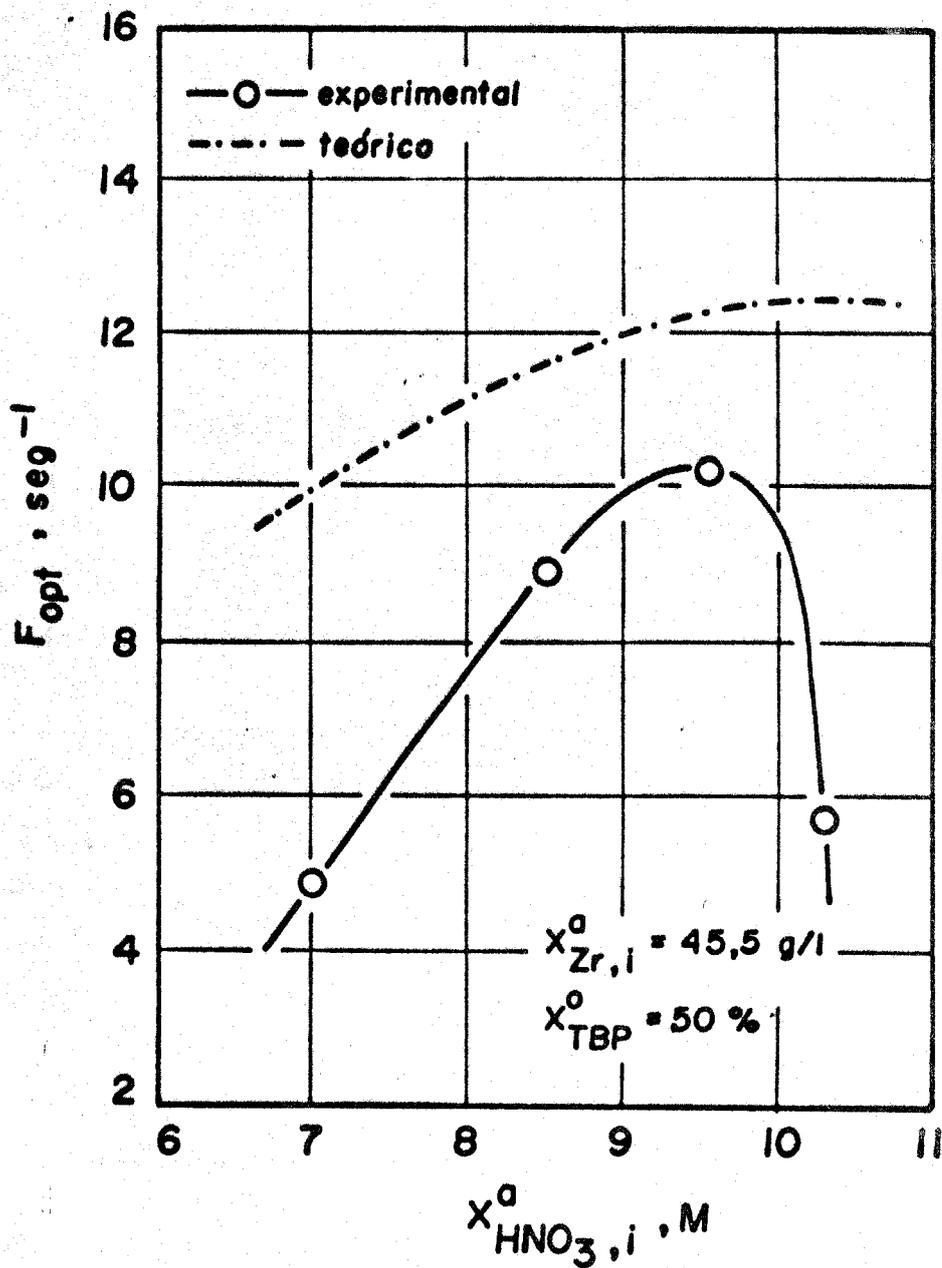
queda brusca neste fator. A curva teórica não apresentou essa queda, pois o polinômio quadrático para  $F_{opt}$  não previa a modificação do comportamento do zircônio na extração.

A Figura 21, indica um valor máximo em  $F_{opt}$  para uma concentração de TBP da ordem de 55%, concordando com as observações feitas quando da análise da Figura 7 ( $F_{opt}$  vs.  $x_1$ ). Isto foi devido aos elevados tempos de decantação observados com o aumento das concentrações de TBP (Tabela 4.3.1).

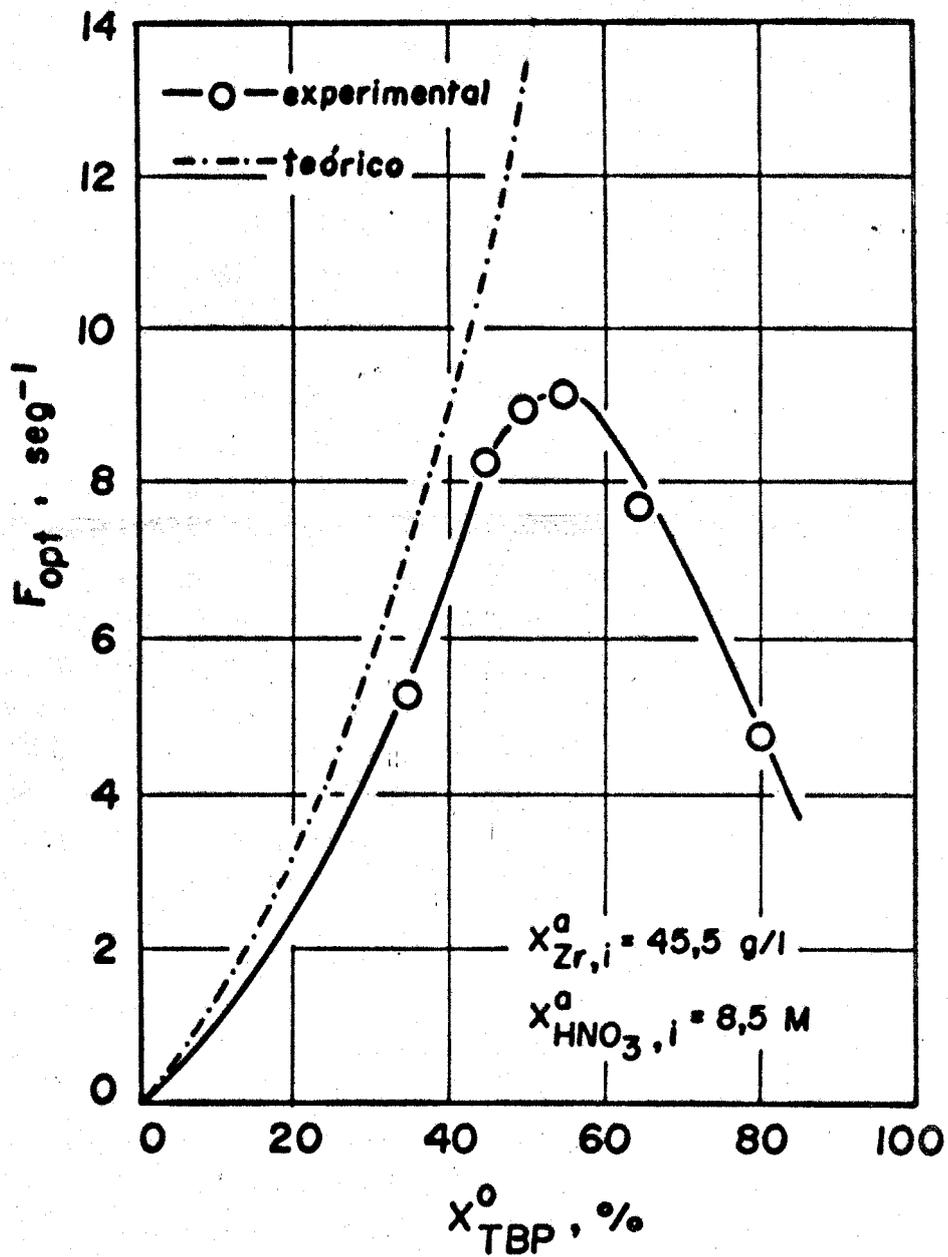
Finalmente, a pequena influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação, sobre o fator de otimização, é destacada na Figura 22.

Notou-se, portanto, que no caso do fator de otimização, as previsões teóricas obtidas pela extrapolação do polinômio de resposta para  $F_{opt}$  (Equação 4.2.12) concordaram somente qualitativamente com os resultados experimentais obtidos. A discordância quantitativa foi justificada pela não consideração no polinômio de resposta de fenômenos químicos imprevistos, tais como o aparecimento de um hidrolizado nas altas concentrações de  $HNO_3$  e do aumento do tempo de decantação com o aumento da concentração de TBP.

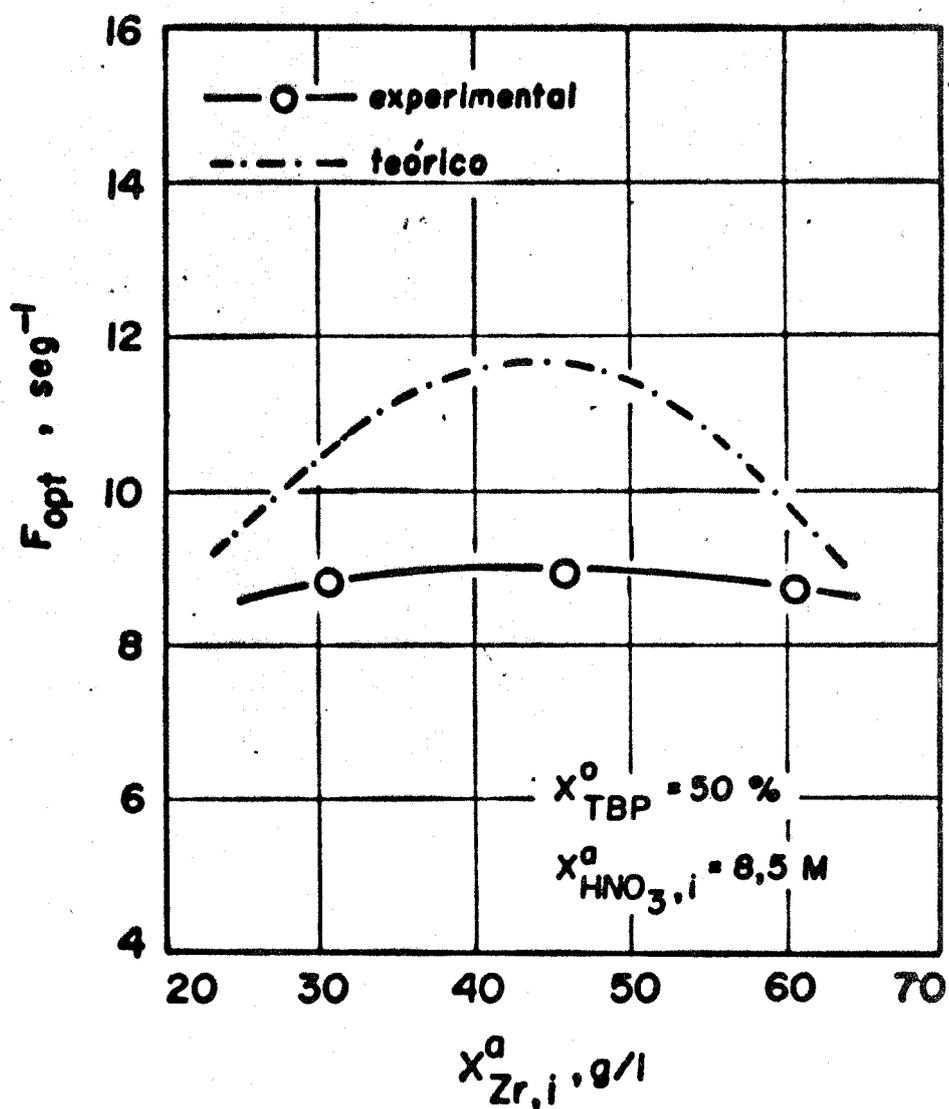
A busca das condições maximizadas para as variáveis independentes, por comparação entre os resultados experimentais e teóricos, indicam ainda que na região de experimentação estudada, a concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação exerce pouca influência sobre as variáveis de resposta, o mesmo não acontecendo com as concentrações de alimentação de TBP na fase orgânica e de  $HNO_3$  na fase aquosa. A concentração inicial de ácido nítrico afeta igualmente as funções de resposta, ocasionando o aparecimento de máximos nessas funções para uma concentração de 9,55 M em  $HNO_3$ . Por outro lado, o aumento de  $x_{TBP}^0$  aumenta o fator de separação, ao



**FIG. 20** COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE OTIMIZAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS



**FIG. 21** COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE OTIMIZAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS.



**FIG. 22** COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE OTIMIZAÇÃO TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS.

passo que  $F_{opt}$  passa por um valor máximo, decrescendo acentuadamente para concentrações de TBP acima de 55% devido aos elevados tempos de decantação observados. Nos níveis mais elevados de TBP e de  $HNO_3$ , observou-se também elevados tempos de atingimento de equilíbrio, além dos elevados tempos de decantação (Tabela 4.3.1). Por observação das Figuras 14, 15 e 16, pode-se concluir que existem condições otimizadas locais para  $\alpha_{Zr-Hf}$  definidas pela seguinte região :

$$\begin{aligned} 30 &< x_{Zr,1}^a < 60 \text{ g/l} \\ 8,50 &< x_{HNO_3,1}^a < 9,55 \text{ M} \\ x_{TBP}^o &> 80 \% \end{aligned}$$

Analogamente, das Figuras 20, 21 e 22 conclui-se que existem condições otimizadas para  $F_{opt}$  na seguinte região :

$$\begin{aligned} 30 &< x_{Zr,1}^a < 60 \text{ g/l} \\ x_{HNO_3,1}^a &= 9,55 \text{ M} \\ x_{TBP}^o &= 55 \% \end{aligned}$$

Portanto, dependendo dos objetivos que se tiver em mente nas aplicações, usar-se-ão condições experimentais definidas por uma ou outra das regiões acima. No caso de aplicações que visem a produção do zircônio descontaminado, as condições operacionais seriam aquelas definidas por  $F_{opt}$ . Pela comparação dos níveis das variáveis nas duas regiões, conclui-se que os valores da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação, de 30 a 60 g/l e o nível de  $x_{HNO_3,1}^a = 9,55 \text{ M}$  são comuns. A diferença reside, portanto, principalmente no valor de  $x_{TBP}^o$ . A utilização dos elevados níveis de  $x_{TBP}^o$  indicados para a função  $\alpha_{Zr-Hf}$ , seria desastrosa em um processo de produção, em virtude dos elevados tempos de atingimento do equilíbrio e de decantação que seriam obtidos. Como ilustração, na experiência D.5, com uma solução aquosa

contendo 45,5 g/l de Zr e 8,5 M de  $\text{HNO}_3$ , para igual volume de uma fase orgânica com 80% TBP - 20% Varsol, foram necessárias cerca de 8 horas para o atingimento do equilíbrio, além de um tempo de decantação médio de 198,2 segundos, ao passo que para uma mesma fase aquosa e uma fase orgânica constituída de 55% TBP e 45% de Varsol (Exp. D.3) o equilíbrio foi atingido em cerca de 100 minutos, com um tempo de decantação entre as fases de 98,2 segundos, com uma diferença de apenas 1,18 unidades no fator de separação. A operação na região de otimização de  $F_{\text{opt}}$ , fornece valores para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e  $F_{\text{opt}}$  de aproximadamente 6,7 e  $10,2 \text{ seg}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.4 Considerações Gerais

A metodologia de experimentação constou de quatro etapas principais : 1) uma programação fatorial fracional  $2^3$  em 4 variáveis; 2) uma programação fatorial completa com expansão composta com ponto central; 3) uma busca teórica de condições otimizadas e 4) experiências de confirmação das previsões teóricas.

A primeira programação situou o problema, indicando a importância individual e conjunta das variáveis independentes, mostrando que na região de experimentação considerada, fortes interações binárias ocorriam entre as variáveis, principalmente entre as concentrações iniciais de TBP na fase orgânica e  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa. A utilização de um polinômio linear de regressão seguido do cálculo do caminho de respostas crescentes pelo método de Ascensão Rápida de Box e Wilson <sup>(19)</sup>, possibilitou a escolha das novas variáveis e dos novos níveis e unidades para a segunda programação. Após a segunda programação, novamente ficou constatada a importância da associação entre os níveis das concentrações de alimentação de TBP e  $\text{HNO}_3$ , e a

pequena influência da concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação. A utilização do método dos quadrados mínimos, mais uma vez possibilitou o desenvolvimento de polinômios quadráticos para as funções de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . A extrapolação desses polinômios para fora da região de experimentação da segunda programação, variando-se as funções de resposta ao longo dos eixos das variáveis independentes, permitiu a elaboração de gráficos teóricos que indicaram então os níveis das variáveis independentes para uma nova série de experiências confirmatórias das previsões teóricas. Observou-se então, uma concordância qualitativa satisfatória entre as previsões teóricas e experimentais, porém com alguns desvios quantitativos, devido à extrapolação dos polinômios de resposta para muito longe das condições experimentais da segunda programação, penetrando em uma zona de fenômenos químicos inesperados, não considerados pelos polinômios. A escolha dos níveis maximizados das variáveis independentes foi feita tanto para  $\alpha_{Zr-Hf}$  como para  $F_{opt}$ , uma vez que as concentrações de alimentação de TBP não coincidiam na zona de maximização. Deve-se ressaltar que existem erros inerentes às conclusões, em virtude dos erros analíticos e dos erros experimentais, não só aqueles devido ao operador como também aos sistemáticos provenientes dos equipamentos usados nas preparações das soluções de alimentação. Junta-se a essa relatividade das conclusões, os erros inevitáveis provenientes da complexidade do comportamento do zircônio em meio nítrico e dos problemas de hidrólise ocorridos nas altas concentrações nítricas. Apesar disso os resultados obtidos para  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$  foram bastante satisfatórios levando-se em consideração que a descontaminação foi feita em 1 estágio descontínuo.

## 5. CONCLUSÕES

A técnica experimental utilizada neste estudo mostrou-se bastante eficiente, pois, inicialmente, na primeira programação, conseguiu-se apenas valores máximos de 1,00 para o fator de separação e de 1,48  $\text{seg}^{-1}$  para o fator de otimização. Já na segunda etapa de investigações, a segunda programação, obteve-se 1,74 para  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  e 3,65  $\text{seg}^{-1}$  para  $F_{\text{opt}}$ . As experiências de confirmação das previsões teóricas pela extrapolação dos polinômios de resposta, conduziram a fatores de separação de até 7,63 e fatores de otimização da ordem de 10,2  $\text{seg}^{-1}$ .

Por sua vez, o uso do fator de otimização,  $F_{\text{opt}}$ , como uma medida de desempenho do sistema foi de grande eficiência na interpretação dos resultados e também na escolha das condições ótimas para as variáveis independentes, pois além de levar em consideração a descontaminação, considera também a produção da espécie química extraída e descontaminada, por unidade de tempo. O fator de otimização mostrou a sua eficiência principal - mente na escolha do nível de concentração de TBP na fase orgânica de alimentação.

As condições otimizadas para as variáveis independentes foram as seguintes :

- concentração de zircônio na fase aquosa de alimentação,  $x_{\text{Zr},1}^a$ , situada entre 30 g/l e 60 g/l .
- concentração de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação,  $x_{\text{HNO}_3,1}^a$ , de 9,55 M
- concentração de tri-n-butilfosfato na fase orgânica de alimentação,  $x_{\text{TBP}}^o$ , de 55%

- razão volumétrica entre as fases,  $R_a^0$ , fixada em 1/1 de acordo com resultados qualitativos da primeira programação.

Estes níveis permitiram a obtenção de fatores de descontaminação de 6,7 e fatores de otimização de  $10,2 \text{ seg}^{-1}$ , referindo-se às restrições iniciais impostas ao sistema, ou sejam, uma temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  entre as fases em equilíbrio, uma agitação de 960 rpm e um determinado tipo de contactador descontínuo de 1 estágio.

## 6. NOMENCLATURA

- $b_0$  ( $b'_0$ ) - estimativa do coeficiente da variável fictícia  $x_0$  ( $x'_0$ ) correspondente ao centro do sistema de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_1$  ( $b'_1$ ) - estimativa do coeficiente da variável  $x_1$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_2$  ( $b'_2$ ) - estimativa do coeficiente da variável  $x_2$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_3$  ( $b'_3$ ) - estimativa do coeficiente da variável  $x_3$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_4$  ( $b'_4$ ) - estimativa do coeficiente da variável  $x_4$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{12}$  ( $b'_{12}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_1$  e  $x_2$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{13}$  ( $b'_{13}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_1$  e  $x_3$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{14}$  ( $b'_{14}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_1$  e  $x_4$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{23}$  ( $b'_{23}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_2$  e  $x_3$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{24}$  ( $b'_{24}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_2$  e  $x_4$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $b_{34}$  ( $b'_{34}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_3$  e  $x_4$  para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .

- $b_{123}$  ( $b'_{123}$ ) - estimativa da interação entre as variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , uma estimativa do erro experimental, para a função de resposta  $\alpha_{Zr-Hf}(F_{opt})$ .
- $F_{opt}$  - fator de otimização de um processo de extração com solventes em um estágio descontínuo,  $seg^{-1}$ .
- $K$ ,  $K_{eq}$  - constante química de equilíbrio.
- $K_{Hf}$  - coeficiente de distribuição do háfnio.
- $K_{HNO_3}$  - coeficiente de distribuição do ácido nítrico.
- $K_{Zr}$  - coeficiente de distribuição do zircônio.
- $k$  - número de experiências.
- $n$  - número de variáveis independentes.
- $R_a^o$  - razão volumétrica entre as fases orgânica e aquosa de alimentação, v/v %.
- $t^o$  - temperatura das fases aquosa e orgânica em equilíbrio,  $^oC$ .
- $t_{dec}$  - tempo de decantação, seg.
- $t_{eq}$  - tempo de equilíbrio, mín.
- $x_1$  - concentração normalizada de tri-n-butilfosfato (TBP) na fase orgânica de alimentação.
- $x_2$  - concentração normalizada de zircônio na fase aquosa de alimentação.
- $x_3$  - concentração normalizada de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação.
- $x_4$  - razão volumétrica normalizada entre as fases orgânica e aquosa de alimentação.

- $x_{\text{Hf},1}^a$  - concentração inicial de háfnio na fase aquosa de alimentação, g/l .
- $x_{\text{HNO}_3,1}^a$  - concentração inicial de ácido nítrico na fase aquosa de alimentação, M.
- $x_{\text{Zr},1}^a$  - concentração inicial de zircônio na fase aquosa de alimentação, g/l .
- $x_{\text{Hf}}^a$  - concentração de háfnio na fase aquosa efluente da extração, g/l .
- $x_{\text{HNO}_3}^a$  - concentração de ácido nítrico na fase aquosa efluente da extração, M.
- $x_{\text{Zr}}^a$  - concentração de zircônio na fase aquosa efluente da extração, g/l .
- $x_{\text{Hf}}^o$  - concentração de háfnio na fase orgânica efluente da extração, g/l .
- $x_{\text{HNO}_3}^o$  - concentração de ácido nítrico na fase orgânica efluente da extração, M.
- $x_{\text{Zr}}^o$  - concentração de zircônio na fase orgânica efluente da extração, g/l .
- $x_{\text{TBP}}^o$  - concentração de tri-n-butilfosfato (TBP) na fase orgânica de alimentação, v/v %.
- $\gamma$  ( $\gamma'$ ) - função de resposta genérica correspondendo a  $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  ( $F_{\text{opt}}$ ).
- $\alpha_{\text{Zr-Hf}}$  - fator de descontaminação entre o zircônio e o háfnio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Kroll, W.J., Trans. Electrochem. Soc. 92, 99 (1947)
- (2) Blumenthal, W.B., "Zirconium Chemistry in Industry", J.Chem. Educ. 39, 604-10 (dezembro, 1962)
- (3) Schemel, J.H., "Now you can use Zirconium for Chemical Plant Service", Mater. Protect 1, Nº 7, 20-6 (julho, 1962)
- (4) "The use of Zirconium and its Compounds in Industry"  
Academy of Sciences, Ukranian SSR Publishing House, Kiev 1962
- (5) Engineering and Mining Journal, 160 F (março, 1969)
- (6) Hudswell, F., "Separation of Zirconium from Hafnium"  
A.E.R.E. Rept. Nº C/R - 381, Harwell, 1949
- (7) Albert, P., "Separation du Hafnium et du Zirconium"  
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", P. Pascal, Masson et Cie., Ed.,  
1963, Tome IX, p. 774-824
- (8) Hudswell, F. e Hutcheon, J.M., "Methods of Separating Zirconium from Hafnium", Proc. Int. Conf., Geneva, 1955, Vol. VIII, p. 563
- (9) Moore, F.L., "Liquid-Liquid Extraction with High-molecular-weight Amines"  
NAS-NS 3101, Dezembro 15, 1960
- (10) Fischer, W., Chalybaeus, W., e Zumbusch, M., Z.Anorg.Chem. 255, 277  
(1948)
- (11) Beyer, G.H., e Peterson, H.C., USAEC Rept. ISC-182, dez. 1951
- (12) Kerrigan, J.V., Wilhelm, H.A., e Walsh, K.A., U.S.Patent Nº 2.753.250,  
julho 1956

- (13) Beyer, G.H. e Cox, R.P., USAEC Rept. ISC-682, dez. 1955 ;  
A.I.Ch. E. Journal 2, 38 (1956)
- (14) Beyer, G.H., Cox, R.P. e Peterson, H.C., Ind.Eng.Chem. 50, 141 (1958)
- (15) Keller, W.H., e Zonis, I.S., Nuclear Eng. 55, 27 (1960)
- (16) Huré, J., e Saint-James, R., Proc.Int.Conf., Genebra, 1955, Vol. VIII,  
p. 551.
- (17) Sanchez, R.R. et al., Relatório J.E.N. 99 - DQ/130, Madrid 1962
- (18) Rosen, A.M., Reznik, A.N., Korovin, S.S. e Apreskin, J.A., "The  
Extraction of Zr and Hf from Solutions containing Nitric and Hydro  
chloric Acids", Doklady Akad. Nauk. SSR, 143, 1413, abril 1962
- (19) Box, G.E.P., e Wilson, K.B., "On the Experimental Attainment of  
Optimum Conditions", Jour. Roy. Stat. Soc., B, 13, 1 (1951)
- (20) "Experimental Statistics" por N. Natrella, Handbook 91, National  
Bureau of Standards, agosto 1, 1963
- (21) Himsforth, F.R., "Empirical Methods of Optimization", Third Congress  
of European Federation of Chemical Engineering, Symposium on Process  
Optimization, Londres, 26 junho, 1962
- (22) Falinski, M., Ann. Chim. 11, 16-306 (1941)
- (23) Linster, B.A.J. e McDonald, L.A., J.Chem.Soc., 4315 (1952).
- (24) Chauvenet, E. e Nocolle, L., Rel. CEA- C.R. 166-781 e 821-1918
- (25) Sinegribova, O.A., e Yagodin, G.A., "Zirconium and Hafnium Separation  
by Liquid-Liquid Extraction", At.Energy Review 33, 106 (1966)
- (26) Nibitina, G.P. e Pushlenka, M.F., Radiokhimiya 42, 137 (1962)
- (27) Murbach, E.W., e McVey, W.H., USAEC Rept. NQ LRL-115 (abril 1954)

- (28) Korovin, S.S., Dubrovskaya, V.V., Berezhko, P.G., e Aprenskin, J.A., "Composition of Zirconium Solvate with TBP", Zh. Neorg. Khim. 12 , 3128-31, nov. 1967
- (29) Ackoff, R.L., "Scientific Methods", John Wiley & Sons, Inc., N.York, 1962
- (30) Ikuta, A. e Costa, E.C., "An Experimental Approach to the Optimization of Solvent Extraction Processes", II-Inter-American Conference on Material Technology, Cidade do Mexico, 24-27 agosto, 1970
- (31) Spendley, W., Hext, G.R., e Himsforth, F.R., Technometrics, Nov. 1962 T.B.P.
- (32) Buehler, R.J., Shah, B.V. e Kempthorne, O., Chem.Eng.Progr.Symposium Series, Nº 50, Vol. 60, p. 1, 1964
- (33) Hoerl, E.A., Ibidem, p. 67
- (34) Davies, O.W., "The Design and Analysis of Industrial Experiments", Oliver and Boyd (Publisher), Londres, 1956, Capítulos 7, 8, 9 e 10
- (35) Cochran, W.G. e Cox, G.M., "Experimental Designs", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950, Capítulos 5, 6, 7 e 8
- (36) Federer, W.T., "Experimental Design", The MacMillan Company of Canada Ltd., Toronto, 1955, Capítulos 7, 8, 9 e 10
- (37) Winer, B.J., "Statistical Principles in Experimental Design", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1962, Capítulos 5, 6, 7 e 8
- (38) Johnson, N.L. e Leone, F.C., "Statistical and Experimental Design in Engineering and the Physical Sciences", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964, Capítulo 15
- (39) Hunter, W.G., Ind. and Eng. Chem. 59 (3), 43 (1967)
- (40) Yates, F., "Design and Analysis of Factorial Experiments", Imperial Bureau of Soil Science, Londres, 1937.

## 8. APÊNDICE

### 8.1 Dados Experimentais.

TABELA 8.1.1 Dados Experimentais da Primeira Programação

TABELA 8.1.2 Dados Experimentais da Segunda Programação

TABELA 8.1.3 Dados Experimentais na Zona de Maximização

### 8.2 Método dos Quadrados Mínimos.

### 8.3 Método de Redução de Gauss.

**TABELA 8.1.1** Dados Experimentais da Primeira Programação

| EXP. | $x_{\text{HNO}_3,1}^a$<br>(M) | $x_{\text{TBP}}^o$<br>(%) | $x_{\text{Zr},1}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf},1}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Zr}}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf}}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Zr}}^o$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf}}^o$<br>(g/l) |
|------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| A.1  | 1                             | 10                        | 7                            | 0,155                        | 6,80                       | 0,130                      | 0,080                      | 0,028                      |
| A.2  | 1                             | 50                        | 7                            | 0,155                        | 6,70                       | 0,130                      | 0,100                      | 0,010                      |
| A.3  | 5                             | 10                        | 7                            | 0,155                        | 6,50                       | 0,140                      | 0,200                      | 0,010                      |
| A.4  | 5                             | 50                        | 7                            | 0,155                        | 6,10                       | 0,130                      | 0,500                      | 0,015                      |
| A.5  | 1                             | 10                        | 50                           | 1,11                         | 49,3                       | 0,960                      | 0,050                      | 0,020                      |
| A.6  | 1                             | 50                        | 50                           | 1,11                         | 49,2                       | 0,980                      | 0,030                      | 0,030                      |
| A.7  | 5                             | 10                        | 50                           | 1,11                         | 49,3                       | 0,970                      | 0,600                      | 0,030                      |
| A.8  | 5                             | 50                        | 50                           | 1,11                         | 48,9                       | 0,950                      | 1,02                       | 0,020                      |

APENDICE 8.1

**TABELA 8.1.2** Dados Experimentais da Segunda Programação

| EXP. | $x_{\text{HNO}_3,i}^a$<br>(M) | $x_{\text{TBP}}^o$<br>(%) | $x_{\text{Zr},i}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf},i}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Zr}}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf}}^a$<br>(g/l) | $x_{\text{Zr}}^o$<br>(g/l) | $x_{\text{Hf}}^o$<br>(g/l) |
|------|-------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| B.1  | 4                             | 5                         | 40,5                         | 0,898                        | 40,6                       | 0,81                       | 0,07                       | 0,054                      |
| B.2  | 4                             | 25                        | 40,5                         | 0,898                        | 40,9                       | 0,82                       | 0,65                       | 0,024                      |
| B.3  | 7                             | 5                         | 40,5                         | 0,898                        | 39,8                       | 0,79                       | 0,90                       | 0,054                      |
| B.4  | 7                             | 25                        | 40,5                         | 0,898                        | 36,0                       | 0,82                       | 4,90                       | 0,064                      |
| B.5  | 4                             | 5                         | 50,5                         | 1,12                         | 49,9                       | 1,01                       | 0,08                       | 0,050                      |
| B.6  | 4                             | 25                        | 50,5                         | 1,12                         | 49,3                       | 1,05                       | 0,76                       | 0,024                      |
| B.7  | 7                             | 5                         | 50,5                         | 1,12                         | 49,7                       | 0,95                       | 1,30                       | 0,052                      |
| B.8  | 7                             | 25                        | 50,5                         | 1,12                         | 44,8                       | 1,01                       | 5,60                       | 0,075                      |
| B.9  | 5,5                           | 2,5                       | 45,5                         | 1,01                         | 45,3                       | 0,93                       | 0,07                       | 0,058                      |
| B.10 | 5,5                           | 27,5                      | 45,5                         | 1,01                         | 43,5                       | 0,95                       | 2,43                       | 0,036                      |
| B.11 | 5,5                           | 15                        | 39,3                         | 0,872                        | 38,8                       | 0,83                       | 1,04                       | 0,034                      |
| B.12 | 5,5                           | 15                        | 51,7                         | 1,15                         | 49,8                       | 1,05                       | 1,20                       | 0,033                      |
| B.13 | 3,63                          | 15                        | 45,5                         | 1,01                         | 44,9                       | 0,90                       | 0,15                       | 0,085                      |
| B.14 | 7,38                          | 15                        | 45,5                         | 1,01                         | 42,9                       | 0,92                       | 2,33                       | 0,078                      |
| B.15 | 5,5                           | 15                        | 45,5                         | 1,01                         | 43,9                       | 0,94                       | 2,03                       | 0,040                      |

APENDICE 8.1

**TABELA 8.1.3** Dados Experimentais na Zona de Maximização

| EXP. | $x_{HNO_3,i}^a$<br>(M) | $x_{TBP}^o$<br>(%) | $x_{Zr,i}^a$<br>(g/l) | $x_{Hf,i}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3}^a$<br>(M) | $x_{Zr}^a$<br>(g/l) | $x_{Hf}^a$<br>(g/l) | $x_{HNO_3}^o$<br>(M) | $x_{Zr}^o$<br>(g/l) | $x_{Hf}^o$<br>(g/l) |
|------|------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| C.1  | 7                      | 50                 | 45,5                  | 1,01                  | 4,10                 | 36,9                | 0,95                | 2,90                 | 5,6                 | 0,05                |
| C.2  | 8,5                    | 50                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,60                 | 16,5                | 0,76                | 1,90                 | 29,0                | 0,24                |
| C.3  | 9,55                   | 50                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,65                 | 15,5                | 0,77                | 2,90                 | 29,8                | 0,22                |
| C.4  | 10,3                   | 50                 | 45,5                  | 1,01                  | 7,00                 | 21,6                | 0,79                | 3,30                 | 23,9                | 0,20                |
| D.1  | 8,5                    | 35                 | 45,5                  | 1,01                  | 7,05                 | 27,7                | 0,78                | 1,45                 | 17,7                | 0,17                |
| D.2  | 8,5                    | 45                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,70                 | 20,2                | 0,79                | 1,80                 | 25,4                | 0,20                |
| D.3  | 8,5                    | 55                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,50                 | 17,8                | 0,81                | 2,00                 | 27,9                | 0,20                |
| D.4  | 8,5                    | 65                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,30                 | 16,5                | 0,80                | 2,20                 | 28,6                | 0,20                |
| D.5  | 8,5                    | 80                 | 45,5                  | 1,01                  | 6,60                 | 11,8                | 0,71                | 1,90                 | 33,8                | 0,27                |
| E.1  | 8,5                    | 50                 | 30,5                  | 0,678                 | 5,50                 | 15,3                | 0,59                | 3,00                 | 14,6                | 0,097               |
| E.2  | 8,5                    | 50                 | 60,5                  | 1,34                  | 5,40                 | 39,7                | 1,22                | 3,10                 | 20,9                | 0,11                |

APÊNDICE 8.2MÉTODO DOS QUADRADOS MÍNIMOS

Este método foi usado na determinação dos coeficientes dos polinômios de resposta para as variáveis dependentes  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ . Para efeito de ilustração, consideremos a dependência quadrática de uma variável de resposta  $y$ , com as variáveis independentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , e que  $k$ , sejam as observações nas variáveis independentes. O polinômio de regressão e as equações residuais serão então :

Polinômio de Regressão

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + \\ + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \dots\dots\dots 8.2.1$$

Equações Residuais

$$r_1 = b_0 (x_0)_1 + b_1 (x_1)_1 + b_2 (x_2)_1 + b_3 (x_3)_1 + b_{11} (x_1^2)_1 + \\ + b_{22} (x_2^2)_1 + b_{33} (x_3^2)_1 + b_{12} (x_1 x_2)_1 + b_{13} (x_1 x_3)_1 + \\ + b_{23} (x_2 x_3)_1 - y_1 \dots\dots\dots 8.2.2$$

$$r_2 = b_0 (x_0)_2 + b_1 (x_1)_2 + b_2 (x_2)_2 + b_3 (x_3)_2 + b_{11} (x_1^2)_2 + \\ + b_{22} (x_2^2)_2 + b_{33} (x_3^2)_2 + b_{12} (x_1 x_2)_2 + b_{13} (x_1 x_3)_2 + \\ + b_{23} (x_2 x_3)_2 - y_2 \dots\dots\dots 8.2.3$$

$$\begin{aligned}
 r_k = & b_0(x_0)_k + b_1(x_1)_k + b_2(x_2)_k + b_3(x_3)_k + b_{11}(x_1^2)_k + \\
 & + b_{22}(x_2^2)_k + b_{33}(x_3^2)_k + b_{12}(x_1x_2)_k + b_{13}(x_1x_3)_k + \\
 & + b_{23}(x_2x_3)_k - y_k \quad \dots\dots\dots 8.2.4
 \end{aligned}$$

O princípio dos quadrados mínimos diz que o melhor e mais provável valor da quantidade que se deseja medir é aquele para o qual a soma dos quadrados dos erros é mínima. Portanto teremos :

$$\sum_{l=1}^k r_l^2 = r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_k^2 \quad \dots\dots\dots 8.2.5$$

Para que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima teremos :

$$\frac{\partial \sum_{l=1}^k r_l^2}{\partial b_1} = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.6$$

Substituindo-se as equações residuais na Equação 8.2.5 e aplicando-se a Equação 8.2.6, obtém-se o seguinte sistema de equações, considerando-se que:

$$\sum_{l=1}^k (x_1)_l = \sum x_1$$

$$\sum_{l=1}^k (x_0)_l = k \quad (\text{pois } x_0 \text{ é uma variável fictícia e igual a 1})$$

$$\begin{aligned}
& b_0 k + b_1 \sum x_1 + b_2 \sum x_2 + b_3 \sum x_3 + b_{11} \sum x_1^2 + \\
& + b_{22} \sum x_2^2 + b_{33} \sum x_3^2 - \sum y = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.7
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_1 + b_1 \sum x_1^2 + b_2 \sum x_1 x_2 + b_3 \sum x_1 x_3 + b_{11} \sum x_1^3 + \\
& + b_{22} \sum x_1 x_2^2 + b_{33} \sum x_1 x_3^2 + b_{12} \sum x_1^2 x_2 + b_{13} \sum x_1^2 x_3 + \\
& + b_{23} \sum x_1 x_2 x_3 - \sum y x_1 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.8
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_2 + b_1 \sum x_1 x_2 + b_2 \sum x_2^2 + b_3 \sum x_2 x_3 + b_{11} \sum x_1^2 x_2 + \\
& + b_{22} \sum x_2^3 + b_{33} \sum x_2 x_3^2 + b_{12} \sum x_1 x_2^2 + b_{13} \sum x_1 x_2 x_3 + \\
& + b_{23} \sum x_2^2 x_3 - \sum y x_2 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.9
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_3 + b_1 \sum x_1 x_3 + b_2 \sum x_2 x_3 + b_3 \sum x_3^2 + b_{11} \sum x_1^2 x_3 + \\
& + b_{22} \sum x_2^2 x_3 + b_{33} \sum x_3^3 + b_{12} \sum x_1 x_2 x_3 + b_{13} \sum x_1 x_3^2 + \\
& + b_{23} \sum x_2 x_3^2 - \sum y x_3 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.10
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_1^2 + b_1 \sum x_1^3 + b_2 \sum x_1^2 x_2 + b_3 \sum x_1^2 x_3 + b_{11} \sum x_1^4 + \\
& + b_{22} \sum x_1^2 x_2^2 + b_{33} \sum x_1^2 x_3^2 + b_{12} \sum x_1^3 x_2 + b_{13} \sum x_1^3 x_3 + \\
& + b_{23} \sum x_1^2 x_2 x_3 - \sum y x_1^2 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.11
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_2^2 + b_1 \sum x_1 x_2^2 + b_2 \sum x_2^3 + b_3 \sum x_2^2 x_3 + b_{11} \sum x_1^2 x_2^2 + \\
& + b_{22} \sum x_2^4 + b_{33} \sum x_2^2 x_3^2 + b_{12} \sum x_1 x_2^2 + b_{13} \sum x_1 x_2^2 x_3 + \\
& + b_{23} \sum x_2^3 x_3 - \sum y x_2^2 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.12
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_3^2 + b_1 \sum x_1 x_3^2 + b_2 \sum x_2 x_3^2 + b_3 \sum x_3^3 + b_{11} \sum x_1^2 x_3^2 + \\
& + b_{22} \sum x_2^2 x_3^2 + b_{33} \sum x_3^4 + b_{12} \sum x_1 x_2 x_3^2 + b_{13} \sum x_1 x_3^3 + \\
& + b_{23} \sum x_2 x_3^3 - \sum y x_3^2 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.13
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_1 x_2 + b_1 \sum x_1^2 x_2 + b_2 \sum x_1 x_2^2 + b_3 \sum x_1 x_2 x_3 + b_{11} \sum x_1^3 x_2 + \\
& + b_{22} \sum x_1 x_2^3 + b_{33} \sum x_1 x_2 x_3^2 + b_{12} \sum x_1^2 x_2^2 + b_{13} \sum x_1^2 x_2 x_3 + \\
& + b_{23} \sum x_1 x_2^2 x_3 - \sum y x_1 x_2 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.14
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_1 x_3 + b_1 \sum x_1^2 x_3 + b_2 \sum x_1 x_2 x_3 + b_3 \sum x_1 x_3^2 + b_{11} \sum x_1^3 x_3 + \\
& + b_{22} \sum x_1 x_2^2 x_3 + b_{33} \sum x_1 x_3^3 + b_{12} \sum x_1^2 x_2 x_3 + b_{13} \sum x_1^2 x_3^2 + \\
& + b_{23} \sum x_1 x_2 x_3^2 - \sum y x_1 x_3 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.15
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& b_0 \sum x_2 x_3 + b_1 \sum x_1 x_2 x_3 + b_2 \sum x_2^2 x_3 + b_3 \sum x_2 x_3^2 + b_{11} \sum x_1^2 x_2 x_3 + \\
& + b_{22} \sum x_2^3 x_3 + b_{33} \sum x_2 x_3^3 + b_{12} \sum x_1 x_2^2 x_3 + b_{13} \sum x_1 x_2 x_3^2 + \\
& + b_{23} \sum x_2^2 x_3^2 - \sum y x_2 x_3 = 0 \quad \dots\dots\dots 8.2.16
\end{aligned}$$

Aplicando-se às equações de 8.2.7 a 8.2.16 as propriedades de ortogonalidade inerentes às programações experimentais, isto é

$$\sum x_1^2 \neq 0 \quad ; \quad \sum y x_1 \neq 0$$

$$\sum x_1^4 \neq 0 \quad ; \quad \sum y x_1^2 \neq 0$$

$$\sum x_1^2 x_j^2 \neq 0 \quad ; \quad \sum y x_1^2 x_j^2 \neq 0$$

sendo as demais associações entre as variáveis independentes, nulas, o conjunto de equações simplifica-se consideravelmente, resultando nas seguintes equações :

$$b_1 = \frac{\sum_{l=1}^k y_l(x_1)_l}{\sum_{l=1}^k (x_1^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.17$$

$$b_2 = \frac{\sum_{l=1}^k y_l(x_2)_l}{\sum_{l=1}^k (x_2^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.18$$

$$b_3 = \frac{\sum_{l=1}^k y_l(x_3)_l}{\sum_{l=1}^k (x_3^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.19$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{l=1}^k y_l(x_1 x_2)_l}{\sum_{l=1}^k (x_1^2 x_2^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.20$$

$$b_{13} = \frac{\sum_{l=1}^k y_l (x_1 x_3)_l}{\sum_{l=1}^k (x_1^2 x_3^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.21$$

$$b_{23} = \frac{\sum_{l=1}^k y_l (x_2 x_3)_l}{\sum_{l=1}^k (x_2^2 x_3^2)_l} \dots\dots\dots 8.2.22$$

Os coeficientes  $b_0$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{33}$  são calculados resolvendo-se o sistema de equações :

$$\left| \begin{array}{l} b_0 k + b_{11} \sum x_1^2 + b_{22} \sum x_2^2 + b_{33} \sum x_3^2 = \sum y \\ b_0 \sum x_1^2 + b_{11} \sum x_1^4 + b_{22} \sum x_1^2 x_2^2 + b_{33} \sum x_1^2 x_3^2 = \sum y x_1^2 \\ b_0 \sum x_2^2 + b_{11} \sum x_1^2 x_2^2 + b_{22} \sum x_2^4 + b_{33} \sum x_2^2 x_3^2 = \sum y x_2^2 \\ b_0 \sum x_3^2 + b_{11} \sum x_1^2 x_3^2 + b_{22} \sum x_2^2 x_3^2 + b_{33} \sum x_3^4 = \sum y x_3^2 \end{array} \right.$$

Este sistema de equações foi resolvido em todos os casos, empregando-se o método de Redução de Gauss, como descrito na Apêndice 8.3 .

APÊNDICE 8.3

MÉTODO DE REDUÇÃO DE GAUSS

Este método numérico para resolução de sistemas de equações algébricas lineares, foi usado não só na determinação dos coeficientes  $b_0$  e  $b_{11}$  dos polinômios quadráticos representativos das superfícies de resposta de  $\alpha_{Zr-Hf}$  e  $F_{opt}$ , como também na busca dos centros desses sistemas por derivação parcial (Veja Seção 4.3, p.52).

Como ilustração do método, consideremos o sistema de equações proveniente da busca do centro de  $\alpha_{Zr-Hf}$ , obtido por derivação parcial do polinômio quadrático em  $\alpha_{Zr-Hf}$ , igualando-se a zero as equações resultantes (Seção 4.3, p. 52) :

$$\begin{array}{rcll}
 0,106 x_1 - 0,0105 x_2 + 0,183 x_3 & = & - 0,503 & \dots + 0,106 \\
 0,0105x_1 - 0,058 x_2 + 0,0066x_3 & = & 0,033 & \dots + 0,0105 \\
 0,183 x_1 - 0,0066 x_2 - 0,418 x_3 & = & - 0,334 & \dots + 0,183 \\
 \\ 
 x_1 - 0,099 x_2 + 1,73 x_3 & = & - 4,75 & \dots \quad A \\
 x_1 - 5,52 x_2 + 0,629 x_3 & = & 3,14 & \dots \quad B \\
 x_1 - 0,036 x_2 - 2,29 x_3 & = & - 1,83 & \dots \quad C \\
 \\ 
 x_1 - 0,099 x_2 + 1,73 x_3 & = & - 4,75 & \dots \quad A \\
 & - 5,42 x_2 - 1,10 x_3 & = & 7,89 \quad \dots (B-A) + -5,42 \\
 & 0,063 x_2 - 4,02 x_3 & = & 2,92 \quad \dots (C-A) + 0,063
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcll}
 x_1 - 0,099 x_2 + 1,73 x_3 & = & - 4,75 & \dots A \\
 & & x_2 + 0,203 x_3 & = - 1,46 \quad \dots B' \\
 & & x_2 - 63,8 x_3 & = 46,3 \quad \dots C'
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcll}
 x_1 - 0,099 x_2 + 1,73 x_3 & = & - 4,75 & \dots A \\
 & & x_2 + 0,203 x_3 & = - 1,46 \quad \dots B' \\
 & & - 64,0 x_3 & = 47,8 \quad \dots C'-B'
 \end{array}$$

Virá então :

$$\begin{array}{rcl}
 x_3 & = & - 0,76 \\
 x_2 & = & - 1,29 \\
 x_1 & = & - 3,59
 \end{array}$$